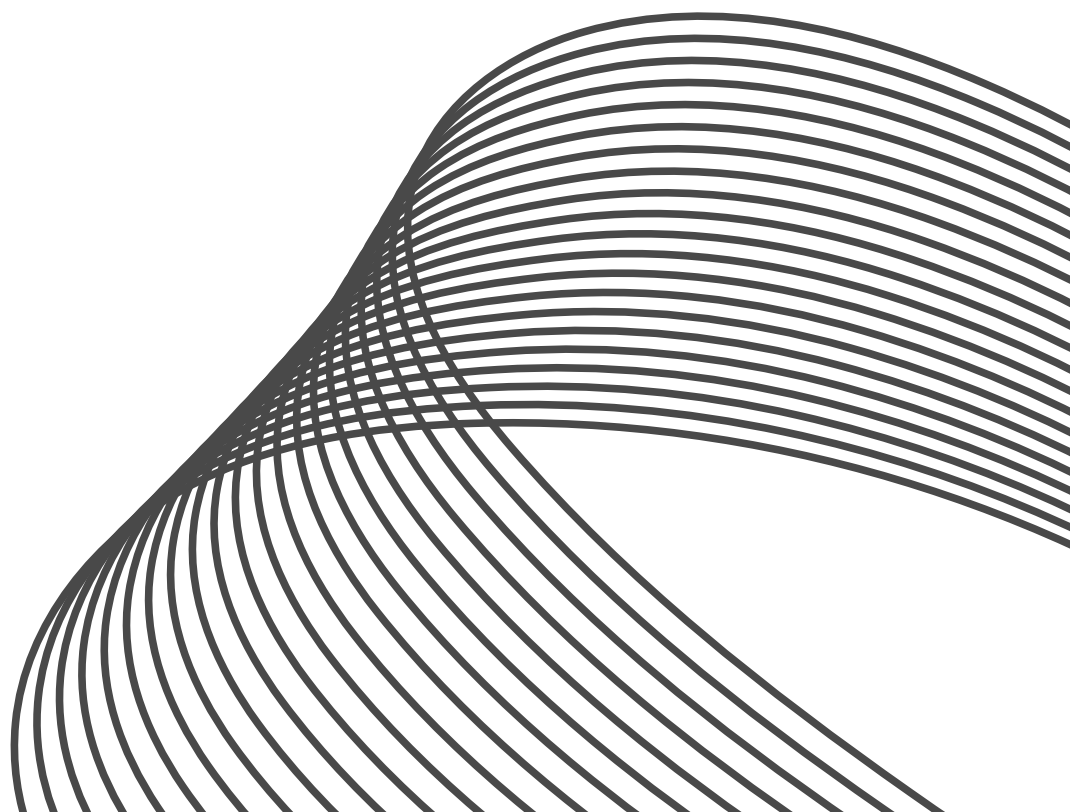


111 學年度  
第1學期  
東海大學應用物理學系

# 研究提案 報告



111 學年度第 1 學期 應用物理學系  
論文專題研究提案

目錄

二維磷化砷半導體薄膜合成與特性研究 (日)物理三 S09210001 馮鈞皓/指導教授：蕭錫鍊	1
利用中子繞射探討 Cu 參雜對 MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 與 FeMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 的磁結構影響 (日)物理三 S09210006 陳冠妤/指導教授：李其紘	10
Supervised machine learning on classification of quantum phases (日)物理三 S09210007 吳軒宇/指導教授：吳桂光	14
By using VQE method to study spin model (日)物理三 S09210009 林峻瑋/指導教授：黃靜瑜	24
Optical gratings with nanostructures (日)物理三 S09210010 陳威儒/指導教授：黃家逸	34
Structural evolution and electric properties of Bi <sub>1-x</sub> Tm <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> (x = 0-0.6) polycrystalline films (日)物理三 S09210017 陳柏軒/指導教授：王昌仁	39
利用中子繞射探討多鐵材料 Mn <sub>2</sub> BO <sub>4</sub> 的磁有序 (日)物理三 S09210025 林丞彥/指導教授：李其紘	48
Multiferroic properties of Bi <sub>0.95</sub> Dy <sub>0.05</sub> FeO <sub>3</sub> polycrystalline films with internal stress (日)物理三 S09210029 吳誠恩/指導教授：王昌仁	51
以 AI 偵測神經細胞影像斷點 (日)物理三 S09210032 劉瑋琪/指導教授：施奇廷	61

Energy storage properties of sputter-prepared ZrO <sub>2</sub> thin films (日)物理三 S09210035 林韋廷/指導教授：王昌仁	64
雷射蒸融製備矽量子點發光特性之研究 (日)物理三 S09210037 洪彥芮/指導教授：蕭錫鍊	74
Self-supervised learning on q-state clock model (日)物理三 S09210039 林淑敏/指導教授：吳桂光	83
微發光二極體顯示器應用之 p 型氧化鋅薄膜研究 (日)物理三 S09210040 吳睿恩/指導教授：蕭錫鍊	87
To study phase transition using neural network (日)物理三 S09210044 吳侑恩/指導教授：黃靜瑜	90
以 AI 拼接 Expansion microscope 超大型影像 (日)物理三 S09210049 柳昶維/指導教授：施奇廷	97
單一螢光奈米鑽石的螢光異向性研究 (日)物理三 S09210051 劉彥柏/指導教授：林宗欣	101
To realize quantum random walk on quantum computer simulator (日)物理三 S09210052 陳柏綦/指導教授：黃靜瑜	108
Three-dimensional lateral wires (日)物理三 S09210055 陳威融/指導教授：黃家逸	113
Thermal stability of Co/MnN/Ta thin films by inserting thin nitrogen gradient thin MnN <sub>x</sub> layers <sup>11</sup> (日)物理三 S09210056 林柏霖/指導教授：王昌仁	120
CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 對磁控濺鍍 ZnO 薄膜特性之影響 (日)物理三 S09210058 呂柏昌/指導教授：蕭錫鍊	130

Classification of phases using autoencoder	134
(日)物理三 S09210061 余彦承/指導教授：吳桂光	
Improvement of Photovoltaic Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells with TiO <sub>2</sub> Grid Structures	138
(日)物理三 S09920008 岳俊豪/指導教授：黃家逸	

# 二維磷化矽半導體薄膜合成與特性研究

馮鈞皓\*

東海大學應用物理系

指導教授：蕭錫鍊 博士

\*Email : [S09210001@thu.edu.tw](mailto:S09210001@thu.edu.tw)

## 摘要

本研究之目的是在於合成二維磷化矽半導體薄膜，並量測其載子遷移率以及能隙。

常見的二維材料有二硫化鉬，二硫化鎢，六方氮化硼等等，其有著各自的特性，例如高載子遷移率，高能隙，非常堅硬等等特性，但是這些二維材料都有著一個很重要的共同的限制，那就是在製程矽的積體電路時，其裡面都摻雜稀有金屬或是硫，而這些是會污染矽積體電路的，稱之為“製程不匹配”。而磷化矽在製程時不會造成矽的積體電路有所污染，且具有高載子遷移率等特性。由於目前國外研究團隊僅合成出三維的磷化矽(正交晶體)，而尚未有研究團隊合成出單層的二維磷化矽薄膜，因此本研究將嘗試合成出二維單層磷化矽並量測其載子遷移率與能隙，並與理論預測值比較。

本實驗將先利用低壓化學氣相沉積法在 20 torr，600 度的高溫通入  $\text{PH}_3$  : 200 sccm、 $\text{SiH}_4$  : 6 sccm 合成出  $\text{SiP}_x$  當成原料，在利用碘催化法將第一區以及第三區加熱到 600 度，第二區加熱到 1000 度的高溫使  $\text{SiP}_x$  與碘產生反應並沈積在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上，先嘗試合成出磷化矽，再利用製程條件控制參數使其長出“二維單層磷化矽”。

目前第一次試做實驗發現原本的製程條件所長出之  $\text{SiP}_x$  原料的量不夠多，因此下次實驗必須在不改變  $\text{PH}_3$  與  $\text{SiH}_4$  的流量之下，調高腔體內的溫度並且延長實驗時間，以增加  $\text{SiP}_x$  原料的產生。

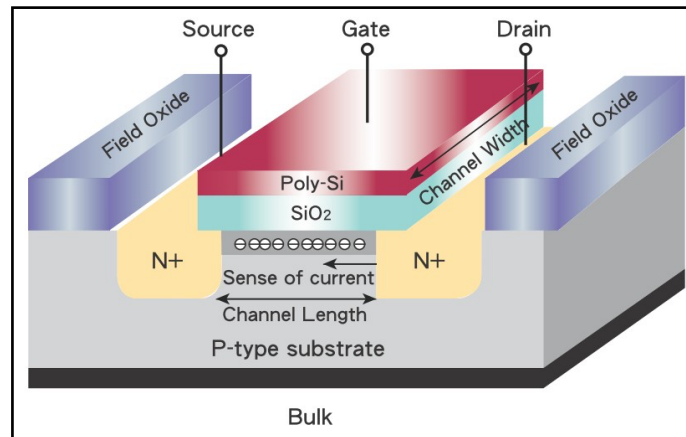
關鍵字：二維單層  $\text{SiP}$ ，載子遷移率，能隙，製程匹配性，積體電路

## 研究計畫內容

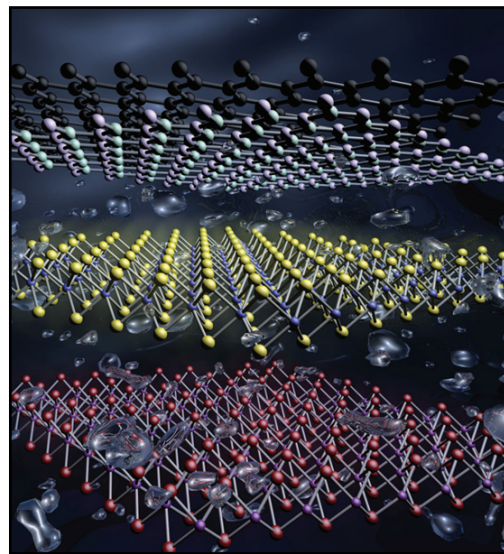
### (一) 研究動機與研究問題

在三維半導體晶體表面，理想單晶的週期性結構被終止，會在能隙中形成局部的態或是產生復合中心，可以形成復合中心的稱懸鍵 (Dangling bond)。

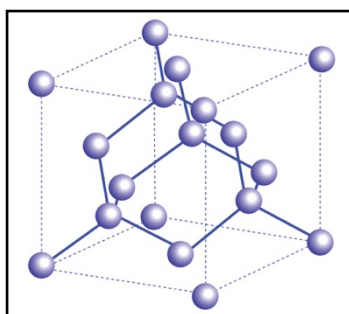
在製作金屬氧化物半導體場效電晶體 (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor, MOSFET) 時，會造成絕緣層與半導體層中間的缺陷態影響到電晶體的載子傳輸以及臨界電壓，所以科學家一直極力想要降低界面缺陷，而早期的方式維透過不同方式鍍氧化層，來降低這個界面缺陷。其中有科學家提出可以解決界面缺陷問題的方法，就是利用二維半導體材料來取代三維半導體材料，因為二維半導體材料在表面的地方不會有鍵結，所以不會因為週期性終止而有懸空鍵 (Dangling bond)。



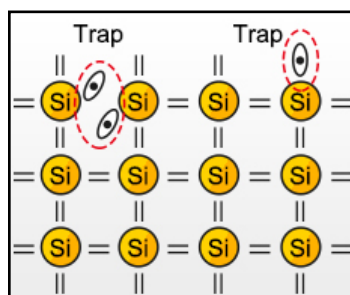
圖一. MOSFET 結構圖



圖二. 二維原子結構圖 (<http://www.nanoer.net>)



圖三. 三維原子結構圖 (<http://www.hyperphysics.net>)



圖四. 懸空鍵圖示 (<https://www.tsecpv.com>)

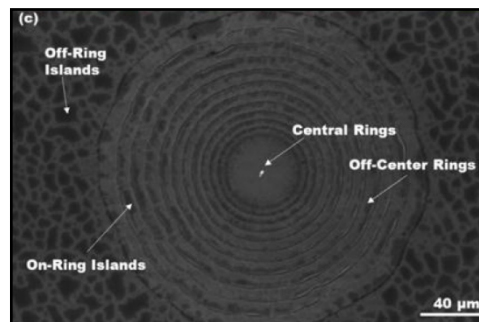
然而，常見的二維材料有二硫化鉬 ( $\text{MoS}_2$ )，二硫化鎢 ( $\text{WS}_2$ )，硬度僅次於金剛石且能隙較大的六方氮化硼 (Alpha-BN)，良好彈性且熱穩定性較佳的矽 (Si) 等等，其載子遷移率以及能隙比較如表一所示，但是這些二維材料都有一個很大的限制，就是他們裡面可能會摻雜硫或是其他稀有金屬，而這些硫跟稀有金屬在目前矽的積體電路製程中是可能會造成污染的，所以我們想要嘗試找出一個是可以和矽積體電路製程相匹配的二維半導體材料，其中磷化矽材料在近年受到了科學家的重視，因為其具有高載子遷移率，高能隙等等，雖然磷化矽受到了重視，但是截至目前為止二維磷化矽的單層薄膜仍然尚未被合成成功，所以我們在這項研究中，首先想要嘗試先合成多層的磷化矽薄膜，然後透過製成控制，嘗試去合成單層的磷化矽二維半導體材料，如果我們成功合成出來之後，會去量測其載子遷移率以及其能隙的特性，並且進一步與理論相互驗證，以確認該材料是否如理論預測所述。

	二維磷化矽	矽	二硫化鎢	二硫化鉬
電子遷移率( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	2860	1350	700	480
電洞遷移率( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	253	480	450	480
能隙(eV)	1.71	1.21	2.0	1.23

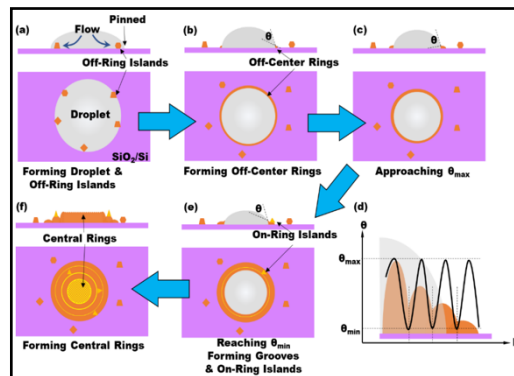
表一. 各二維材料的載子遷移率與能隙比較 [1][2][3]

## (二) 文獻回顧

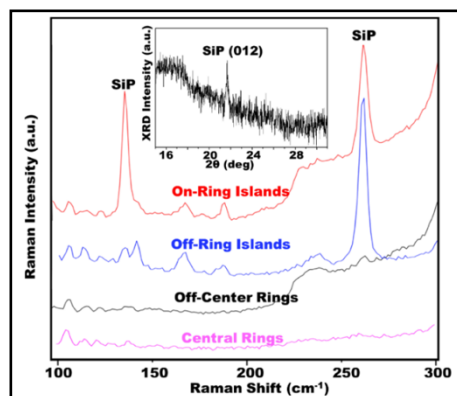
2020 年美國紐約特洛伊理工大學材料科學與工程學系團隊[4]，利用化學蒸氣傳輸法 (transport-agent-assisted chemical vapor) 之”碘催化”的方法在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上合成 SiP。圖五為該團隊利用掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 來觀看其 SiP 的表面形貌，從圖中可以很清楚的看見一圈一圈像年輪般的圖案，而該團隊認為造成該圖案的原因跟“蒸發速率”有關，並且試著規劃出如圖六的四個階段來說明年輪圖案是如何出來的。圖七的插圖為該團隊利用 X 光繞射來看 SiP 的峰值，而圖七為四個區域所打出來的拉曼光譜，作者從中可以得知，不同的結構會造成不同的結晶度，而其排列由大到小為 On-Ring Island > Off-Ring Island > Off-Center Island > Central Rings。



圖五. SiP 的 SEM 圖



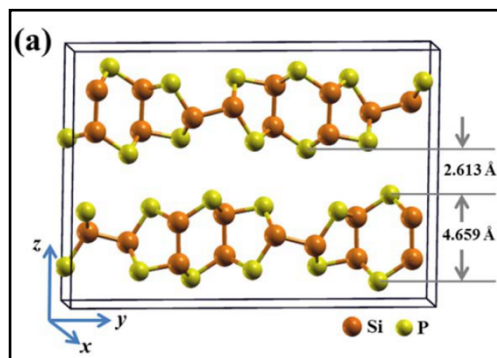
圖六. SiP 的生長模式圖



圖七插圖. SiP 的 X 光繞射圖;圖七. SiP 的拉曼光譜圖



2019 年江蘇科技大學理學院 Huabing Shu[2]。作者利用密度泛函理論 (density-functional theory) 建構出如圖八的 SiP 模型以及預測圖九的彈性模數，有效質量，變形勢常數之數值，並利用載子遷移率公式推得圖九之磷化矽的電洞及電子遷移率。



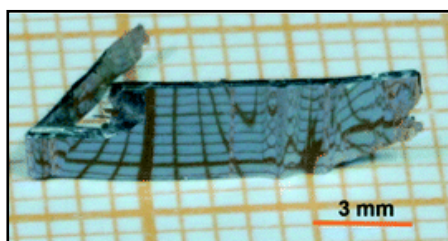
圖八. SiP 模型

**Table 1.** Calculated effective mass  $m^*$  ( $m_0$ ), deformation potential constant  $E_1$  (eV), elastic modulus  $C$  ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ), and electron and hole mobility  $\mu$  ( $\times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) in  $x$  and  $y$  directions for monolayer SiP at 300 K.

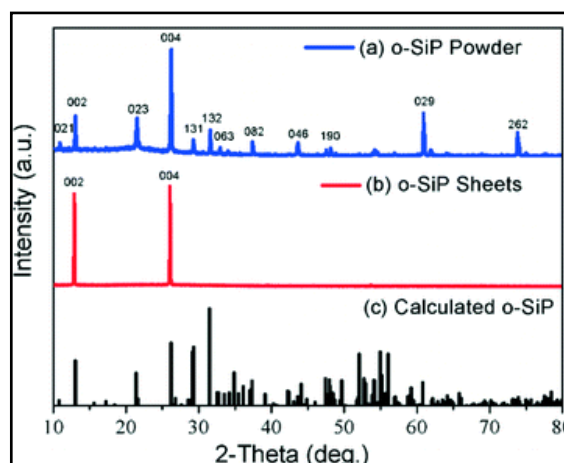
Carrier type	$m^*$		$C$		$E_1$		$\mu$	
	$\Gamma$ -X	$\Gamma$ -Y	$x$	$y$	$x$	$y$	$x$	$y$
Electron	0.172	1.728	107.173	78.241	-9.832	2.814	0.253	0.223
Hole	1.359	0.369	107.173	78.241	0.913	-5.176	2.860	0.238

圖九. 理論預測的各項數值

2017 年濟南山東大學晶體材料實驗室團隊[1]，成功合成出了如圖十的正交晶體之磷化矽 (orthorhombic SiP, o-SiP)，並且利用波長為 1.54056 Angstrom 的 X 光繞射掃描 10~80 度( $2\theta$ )的結果如圖十一所示。



圖十. o-SiP 晶體



圖十一. o-SiP 的 X 光繞射結果

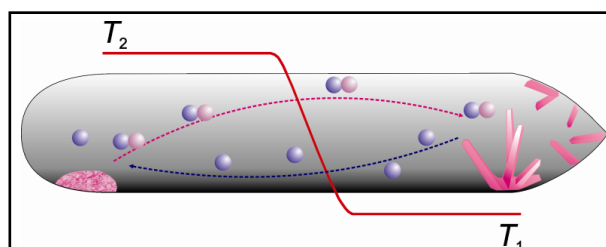
### (三) 研究方法及步驟

#### I. 碘催化反應：

由於碘具有較高的蒸氣壓 (Vapor Pressure)，因此在稍微有溫度的環境下即產生昇華 (sublimation) 現象，在真空的環境之下蒸氣為深藍色。由於碘 (Iodine) 為氧化劑 (oxidant)，因此可與金屬發生反應，如果碘與金屬或非金屬反應，但因為單質碘的氧化能力較不理想，所以必須在較高的溫度下能產生化學反應，例如： $I_{2(g)} + Mn_{(s)} \rightarrow MnI_{2(s)}$ ， $Co_{(s)} + I_{2(g)} \rightarrow CoI_{2(g)}$ 。碘與水發生反應，則碘會發生自身氧化還原反應且略溶於水。

#### II. 化學氣相沉積 (chemical vapor transport)：

理論上，一般分成兩種工作方式，一種是封閉式爐管，另外一種是開放式爐管。一個開放式的爐管為兩個開口皆是由陶瓷或是玻璃所構成的開放式開口，在這種爐管面，保持在一固定溫度，使得運輸劑的連續流動在基板上沉積。一個封閉式的爐管，其運輸劑保持在系統中並且不斷的發生化學反應，而在某些情況下，只要有微量的運輸劑，即可發生反應。在化學氣相傳輸中之反應條件下，所有反應物皆為氣態，因此，必須選擇一個合適的運輸劑並藉由此運輸劑將固態的所有成分轉移到氣相中。在化學反應平衡常數 ( $K_p$ ) 為 1 時的溫度，稱為“最佳傳輸溫度”。



圖十二. 化學氣相沉積之溫度梯度下的固體結晶[5]

#### 鹵素化合物之化學氣相沉積：

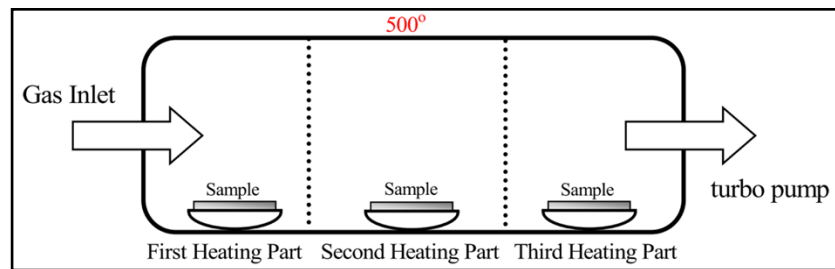
由於鹵素化合物皆具有揮發性，所以通常鹵素化合物與金屬或室非金屬反應時，其皆扮演著重要的角色。所以在化學氣相沉積實驗中，鹵素或是鹵素化合物是很常被用來當運輸劑，其中以氯 ( $Cl_2$ )、溴 ( $Br_2$ )、碘 ( $I_2$ ) 更為常用。

### III. 基板清洗

- 利用丙酮 (Acetone) 超音波震盪清洗至少 10 分鐘，以達到清洗基板的油漬。
- 利用去離子水 (D.I. water) 超音波震盪清洗至少 10 分鐘
- 利用甲醇 (Methonal) 超音波震盪清洗至少 10 分鐘，以達到清洗基板上殘留的丙酮以及有機化合物
- 利用去離子水 (D.I. water) 超音波震盪清洗至少 10 分鐘
- 利用 HF：水比例為 1：10 之超音波震盪浸泡幾秒鐘的時間，以去除基板上的氧化層

### IV. 合成 $\text{SiP}_x$ 原料裝置與條件：

利用低壓化學氣相沉積法 (Low-pressure CVD, LPCVD) 來沉積  $\text{SiP}_x$  當合成  $\text{SiP}$  的原料，實驗裝置如圖十三所示

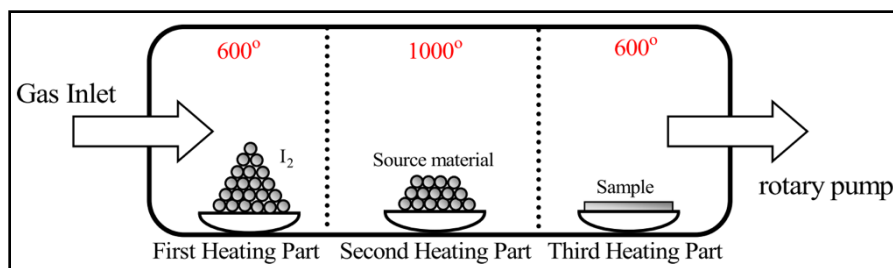


圖十三. 合成矽磷薄膜的方法

其中通入的氣體及其含量分別為  $\text{PH}_3$ ：200 sccm、 $\text{SiH}_4$ ：6 sccm，製程壓力為 20 torr。

### V. 合成 $\text{SiP}$ 裝置與條件：

利用碘催化法來合成  $\text{SiP}$ ，實驗裝置如圖十四所示



圖十四. 合成  $\text{SiP}$  的方法

其中通入的氣體及其含量分別為  $\text{Ar}$ ：100 sccm， $\text{H}_2$ ：100 sccm 製程壓力為 200 torr

#### (四) 結果與討論

目前已經試跑過一次空跑，即按照實驗的所有條件與裝置，但是沒有放入基板。但是由於試跑一次之後發現，長出的原料不如預期的多，如圖十五可以看見爐管依然很乾淨，沒有沈積的任何跡象，因此目前正與老師討論將原本通入 200 sccm 的氫氣移除，以提升腔體內  $\text{PH}_3$  以及  $\text{SiH}_4$  的濃度，希望可以長出夠多的原料來合成  $\text{SiP}$ 。



圖十五. 爐管經過一次空跑之後的樣貌

#### (五) 個人貢獻主要項目及比比重

1. 實驗裝置的設計與安裝 80%
2. 實驗規劃與進行 80%
3. 數據分析與探討 80%

#### (六) 預期結果

1. 合成  $\text{SiP}$
2. 合成二維磷化矽半導體薄膜
3. 量測載子遷移率(電子與電洞)及能隙

#### (七) 結論

本實驗的最終目的是要先合成出  $\text{SiP}$ ，再利用製程控制嘗試合成二維單層的磷化矽半導體薄膜。目前正在合成  $\text{SiP}_x$ ，但由於第一次試做的長的原料不夠，因此正嘗試不同的製程條件，於下次實驗時做修正，若合成的  $\text{SiP}_x$  量夠多，則會進行下一個步驟，即是合成  $\text{SiP}$ 。

(八) 參考資料

- [1] Chunlong Li, Shanpeng Wang, Xixia Zhang, Ning Jia, Tongtong Yu, Min Zhu, Duo Liua and Xutang Tao, **Controllable seeded flux growth and optoelectronic properties of bulk o-SiP crystals**, CrystEngComm, 2017, 19, 6986-6991
- [2] Huabing Shu, **Electronic, transport, and optical properties of atomically thin silicon phosphide: first-principles calculations**, Mater. Res. Express, 2019, 6, 2053-1591
- [3] Shivam Kansara, Prabal Dev Bhuyan, Yogesh Sonvane<sup>1</sup>, and Sanjeev K. **Two-dimensional silicon phosphide: low effective mass and direct band gap for future devices applications**, J Mater Sci (2019) 54:11878–11888
- [4] Zhuoqun Wen, Yiping Wang, Zhizhong Chen, Jian Shi, **Chemical Vapor Growth of Silicon Phosphide Nanostructures**, MRS Advances, 2020, 5, 1653–1660
- [5] Peer Schmidt, Michael Binnewies, Robert Glaum, and Marcus Schmidt, **Chemical Vapor Transport Reactions—Methods, Materials, Modeling**, October 29th, 2012

# 利用中子繞射探討 Cu 參雜對 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 與 FeMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的磁結構影響

作者:陳冠妤(S09210006)\*

指導教師姓名:李其紘

\*Email: S09210006@thu.edu.tw

## 摘要

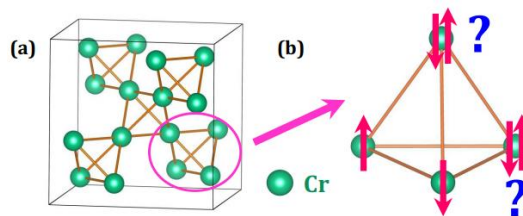
多鐵材料在特定溫度下同時有自發極化和自發磁化。因為同時能夠發生自發磁化和極化，使此材料引起磁電耦合效應。此特殊的物理性質使多鐵材料能在磁場作用的極化下改變方向、誘導鐵磁相變或鐵電相變的感應。[4]中華民國物理學會 The Physical Society of Republic of China

多鐵材料之應用，因為此材料的複合結構，使它被應用於許多實驗儀器中，如濾波器、振盪器和移相器。將具有帶隙結構的多鐵性薄膜利用到太陽能電池中，因為多鐵材料利用鐵電極化使太陽能電池產生光電壓，提高轉換效率。在多鐵性薄膜，共存的有序參量產生的耦合交互作用，使此材料常常被應用於電子元件，像是隧道阻傳感器等。[3] 科學觀察, 2018, 13(2): 45-48 doi: 10.15978/j.cnki.1673-5668.201802004

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

幾何挫折是多鐵材料的一個重要特徵[2] PHYSICAL REVIEW B 90, 184424 (2014)，由於自旋的反對稱平行排列。三個磁性離子之間存在反鐵磁相互作用；為了產生最小的能量，當每個自旋與相鄰自旋相對時，一旦前兩個自旋反平行對齊，第三個自旋就會受挫，因為它對向上和向下提供相同的能量。因此第三個自旋不能同時滿足能量最小化，稱作幾何挫折，如圖一所示。

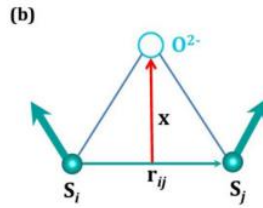


圖一:幾何挫折示意圖

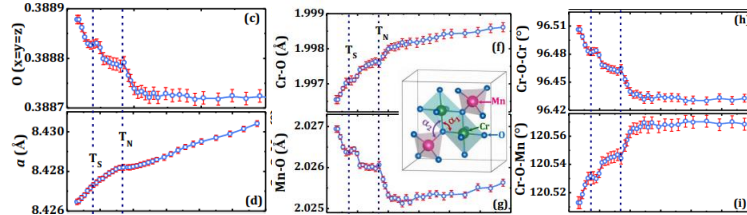
根據  $P = \xi r_{ij} \times S_i \times S_j$  來表示短程螺旋磁序驅動極化方向之關係， $\xi$  為自旋軌道和自旋交換間的比例常數， $r_{ij}$  為相鄰兩離子的距離， $S_i$  和  $S_j$  是自旋矢量，如圖二所示。

在熱變化中，藉由控制  $S_i$  和  $S_j$  的方向，可以改變 O<sub>2</sub> 的位置，由此證明兩離子之間存在磁彈性耦合，左邊插圖中可以清楚看見 O<sub>2</sub> 位移的位置。

如圖三所示。



圖二:由第i個和第j個自旋之間相互作用驅動的O<sub>2</sub>-離子位移的可能方向。

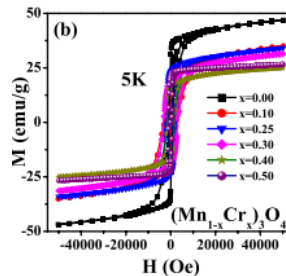


圖三:O<sub>2</sub>位置座標的T變化圖

## (二) 文獻回顧與探討

[1] APPLIED PHYSICS LETTERS 108, 192409(2016), 如圖四所示, 提供5K的外加磁場, 以及改變Cr的參雜量測量磁化值, 其中, 因為Cr<sup>3+</sup>會取代Mn<sup>3+</sup>的特性, 可以發現磁化強度隨著Cr參雜量逐漸增加而減少。

依據尖晶石結構之特性, 假如相同之亞晶格, 則產生鐵磁的相互作用;反之不同的亞晶格結構產生的相互作用為反鐵磁。

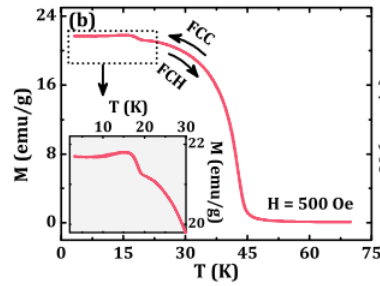


圖四:Cr取代的Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>系統的MH滯後測量

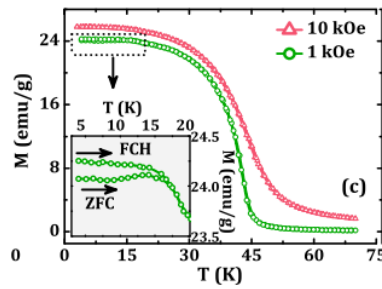
[2] PHYSICAL REVIEW B 90, 184424 (2014), 左下的縮圖顯示, 在零場冷卻(ZFC), 在大約18K時H=0.1 kOe急劇下降;同時, 在場冷卻(FC)發現了H=0.5 kOe的異常狀態, 如圖五所示。

圖六所示磁熱不可逆性隨著H增加而降低, 如插圖所示, 當H ≈ 10 kOe時, 幾乎消失;當H ≈ 1 kOe時, 低於T<sub>S</sub>以下的異常狀態逐漸消失。由此可見磁場影響著磁熱不可逆性。

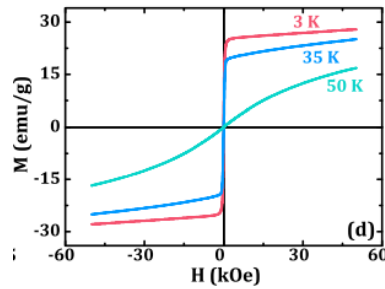
插圖為分別在3K、35K、50K下短程螺旋磁序和外加磁場的關係圖, 可以看出外加磁場控制著短程螺旋磁序, 如圖七所示。



圖五:在500 Oe下測量時磁化的熱滯消失。



圖六:在1 kOe和10 kOe下測得的 ZFC-FC磁化強度的T變化。



圖七:3k、35k和50K時的磁滯迴線

### (三) 研究方法及步驟

將Cu加入到FeMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>或MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的尖晶石結構中，觀察結構變化。觀察摻雜Cu後T<sub>N</sub>的變化。

改變Cu摻雜的比例並觀察飽和度。

理解FeMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>或MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>之間的關係。

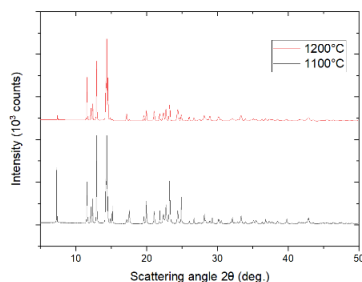
### (四) (現有)結果及討論

sample	temperature	time/h	temperature	time/h
Cu <sub>0.6</sub> Mn <sub>2.4</sub> O <sub>4</sub>	1100	32	1200	24
Cu <sub>0.27</sub> Fe <sub>0.54</sub> Mn <sub>2.18</sub> O <sub>4</sub>	1100	16		
Cu <sub>0.27</sub> Mn <sub>0.54</sub> Fe <sub>2.18</sub> O <sub>4</sub>	1100	16		
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1200	64		

表一:個別樣品之實驗條件

在圖八中發現，改變溫度後較高的溫度有助於樣品結構之雜質減少。





圖八:  $\text{Cu}_{0.6}\text{Mn}_{2.4}\text{O}_4$  改變溫度之結構變化

(五) 個人貢獻主要項目及比重

從備製到分析樣品皆由本人完成，其中還有去國家同步輻射中心量測XRD數據。

(六) 預期結果

參雜Cu後， $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 及 $\text{FeMn}_2\text{O}_4$ 之幾何挫折逐漸變小，使之增加磁彈性耦合的機率，成為更穩定的材料，並透過外加磁場來控制此物質，做更廣泛的應用。

(七) 結論

嘗試改變Cu參雜的比例，並提高溫度，使有更好的晶體結構；隨後利用中子繞射技術量測樣品磁性及給定外加磁場後是否能穩定控制此物質。

(八) 參考文獻

- [1] G. D. Dwivedi, 1 Abhishek Kumar, 2 K. S. Yang, 1 B. Y. Chen, 1 K. W. Liu, 1 Sandip Chatterjee, 2 H. D. Yang, 1 and H. Chou, Appl. Phys. Lett. 108, 192409 (2016)
- [2] K. Dey, S. Majumdar, and S. Giri, 10.1103/PhysRevB.90.184424
- [3] 科學觀察, 2018, 13(2):45-48 doi: 10.15978/j.cnki.1673-5668.201802004
- [4] 中華民國物理學會 The Physical Society of Republic of China

# Supervised machine learning on classification of quantum phases

吳軒宇(S09210007)\*

東海大學應用物理系

指導教授:吳桂光 教授

\*Email:S09210007@thu.edu.tw

## 摘要:

凝態物理學的一項重要任務是表徵物質的不同相以及它們之間的轉變。先前 Landau 的自發對稱性破缺理論中的局部序參數[1]、或其他等方法的主要困難是在我們可以給定的物理系統中識別給定相位之前找到此相的特徵和普遍屬性。相較之下，機器學習(Machine learning)在提供足夠大訓練集的情況下可自動對階段進行分類。與傳統的方法相比，機器學習的分類方面是強而有力的工具。因此想藉由 Machine learning 應用於更為複雜的量子系統分類當中，並探討該類鑑別的作法對於量子系統而言是否有效。結果表明，機器學習確實是有辦法辨別不同的量子態，甚至在”不知情”的情況預測中間態的存在。但由於當中 CNN 的架構 Kernel 會影響預測的結果，所以現階段還處於探尋 Kernel 對於預測結果的影響。但已經可以確定的是，機器學習應用於量子系統是可以有效的辨別相態的。之後會再繼續找出適合的 Kernel 以及其他參數，並有效的辨別不同相位。有機會會再利用機器學習尋找不同態之間的邊界值。

## (一) 研究動機與研究問題

對於低溫的量子系統中，不同的溫度以及其他的參數會對應不同的量子態。而改變參數會使的系統量子態產生相變。又近年 Machine learning 的新起，尤其是 Deep learning，在對於各種分類、鑑別，像是古典物理系統 Ising model 中的相變分類，都有著良好的成效。所以同樣的，也想藉由 Machine learning 應用於更為複雜的量子系統分類當中，並探討該類鑑別的作法對於量子系統而言是否有效。

## (二) 文獻回顧與探討

凝態物理學的一項重要任務是表徵物質的不同相以及它們之間的轉變例如，相可以通過 Landau 的自發對稱性破缺理論中的局部序參數[1]、拓撲相中的拓撲不變量[2]或多體局部相中的動力學特性來表徵[3]。這種方法的主要困難是在我們可以給定的物理系統中識別給定相位之前找到給定相的特徵和普遍屬性。相比之下，機器學習(Machine learning)在提供足夠大訓練集的情況下可自動對階段進行分類。與傳統的方法相比，機器學習是一種強大的工具，並且已經啟發物理學家想出新的方法來辨識各種環境中的相位[4-12]。所以現今，已有許多的物理學家嘗試引入機器學習在各樣的系統中辨別不同的相態，其中也包含了這篇主要討論的低溫量子系統中的量子相變。

### (三) 研究方法及步驟

大致步驟如下：

1. 使用 QMC 產生原始數據並壓縮。
2. 對所取得的數據根據不同的切片數進行切片、壓縮。
3. 輸入進 CNN 進行訓練及預測。
4. 得到不同的量子態的機率觀察準確率如何，並嘗試是否可預測出未經訓練過量子態的存在。

首先，數據主要是使用 Quantum Monte Carlo (QMC)來產生不同狀態的量子態，而使用 QMC 方法是在(d+1)維的配置空間進行。其中 d 為空間，額外的維度是虛時間。且為了檢測量子相變，因此得強烈的抑制熱擾動，因而得將溫度降至足夠低。由於產生數據的大小與  $L^d\beta$  成正比，其中 L 為空間邊長尺寸(數據每邊邊長皆相同)，d 為維度， $\beta$  為虛時間。因此產出的數據十分巨大(對於  $\beta=100$ 、 $t=0.03$ 、 $U=1$  的 Bose-Hubbard 模型， $L_x \times L_y = 144$ ， $N=64$ ，如果使用 20,000 個樣本，總數據大小約為 700 MB。然而，原來壓縮前的配置有大約 50,000 片，並且數據大小約為 500 GB。)如此巨大的數據無法輸入到機器學習當中進行訓練。所以藉由[13]中提及的，由於 QMC 模擬數據的結構與影片數據的結構相似。因此 QMC 中配置空間的每個時間片都可看成影片中的一幀。並藉由影片壓縮的原理，只保留地一幀，隨後皆是幀之間的差異。所以大致構圖如 Figure 1 所示。

將配置空間中的虛時間等間距切成 N 的部分。並指儲存首尾切片的差值，這樣輸入數據的大小就可以有效的控制。在該模型中，有 N+1 個輸入通道，稱為顏色通道。將 QMC 數據壓縮得到的 N+1 個矩陣依次送入這些通道。之後，將所有通道的數據加載至 CNN 中。在此 CNN 中，總共使用了兩層的卷積層。隨後在輸送到 Fully connected 中，最終輸出。其中輸出的數量由 m 決定，其中 m 為輸入數據的不同相位標籤的數量。每個輸出可能的機率為  $P_i$ ，其中  $i=1,2,\dots,m$ 。i 所代表的是其所對應到量子態的機率。其中  $\sum_{i=1}^m P_i=1$ 。而由於一開始輸入進去的只有兩種不同的量子態，所以  $m=2$ 。

考慮三角晶格上擴展硬核的 Bose- Hubbard 模型，

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle} (b_i^\dagger b_j + \text{H.c.}) + V \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j + \mu \sum_i n_i,$$

其中 t 為 Hopping strength，i,j 表示最近鄰的位置點， $b_i$  是建立運算子而  $b_i^\dagger$  是建立消滅運算子，V 代表鄰近位置點的排斥相互作用，硬核意味著只允許佔據  $n_i=0,1$ ，而  $\mu$  為化學勢。

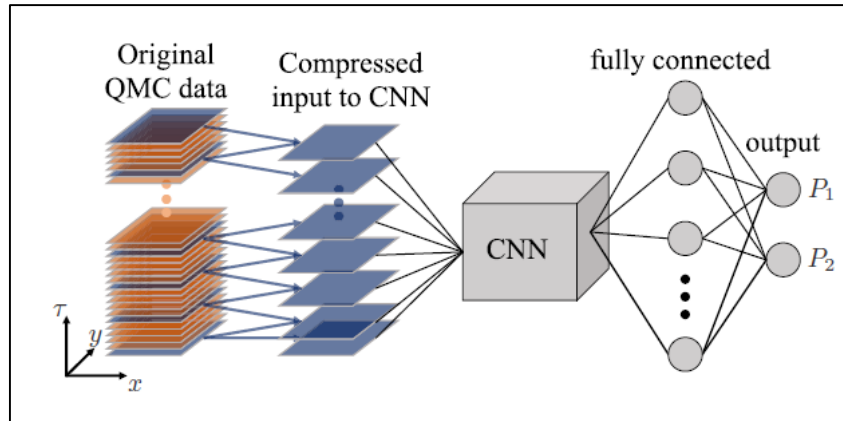


Figure 1，文獻[13]中所提出的數據壓縮過程及神經網路結構示意圖[13]。  
一開始將 QMC 所產生的數據在配置空間中沿著虛時間等間距切成 N 的部分。並壓縮輸入 CNN，再進入全連階層然後輸出。圖片來源:文獻[13]。

其產生的相圖如 Figure 2 所示，其中三角晶格形式如 Figure 3 所示，輸入資料時，我們將 Figure 4 中紅色框框部分變形成矩形再輸入。在 Figure 2 可看到，固體以及超流體中間出現了一個打破對稱性的超固體態。之後用左上角紅色區塊的固體數據以及右下角藍色區塊的超流體數據當作訓練的資料。接著再沿著 Figure 2 當中的虛線部分進行預測，觀察是否可以預測出未經訓練過超固體的狀態。

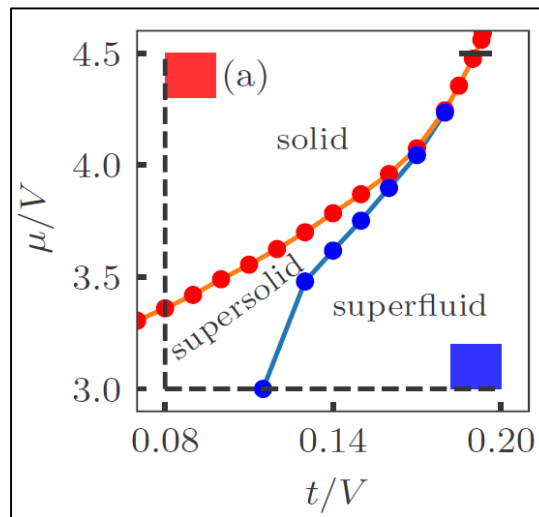


Figure 2，三角晶格上擴展硬核的 Bose- Hubbard 模型所產生相圖[13]。  
使用左上角紅色區塊的固體數據以及右下角藍色區塊的超流體數據當作訓練的資料。圖片來源:文獻[13]。

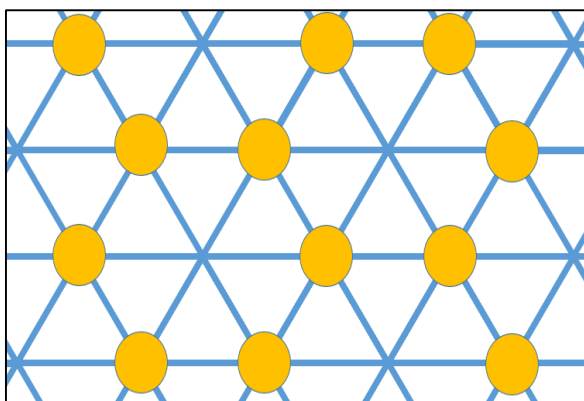


Figure 3，固態三角晶格實際模樣示意圖。

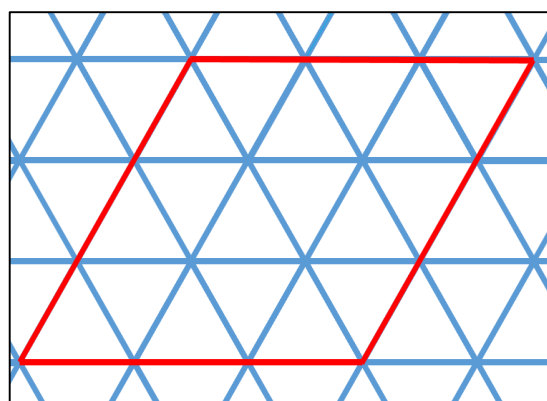


Figure 4，固態三角晶格實際模樣示意圖。將紅框區域形狀從平行四邊形轉為矩形即可得圖 Figure 10 的一部分圖形。

#### (四) (現有)結果及討論

根據上述步驟使用 Figure 2 左上角紅色區塊的固態數據及右下角藍色區塊的超流體數據(每區塊約 20,000 筆資料，共約為 40,000 筆資料。)當作訓練的資料。將 QMC 根據  $N=16, 32, 64$  分割後壓縮並輸入 CNN 當中進行訓練，所訓練出來的模型對於分類固態以及超流體的量子態具有高達 100% 的準確度(對於上述所有的  $N$  值)，如 Figure 5 及 Figure 6。然後再將模型沿著 Figure 2 中的虛線進行預測。所得圖為 Figure 7，其中文獻[13]中所得圖為 Figure 8。Figure 7 及 Figure 8 的橫軸是沿著虛線變化的量子態。縱軸是預測固體的機率。可以看出說大略趨勢是相同的，隨著  $N$  越大下降的趨勢就越趨緩。但還是有著些微的差異。在做的過程中改變 CNN 中兩層 Kernel 會有個奇怪的現象發生。就是在模型訓練中訓練集及測試集的準確度都在 100% 的情況下，理當在超固體及超固體態交界處該下降的機率卻始終維持 1，直至超固體及超流體的交界機率才開始降低，如 Figure 9。

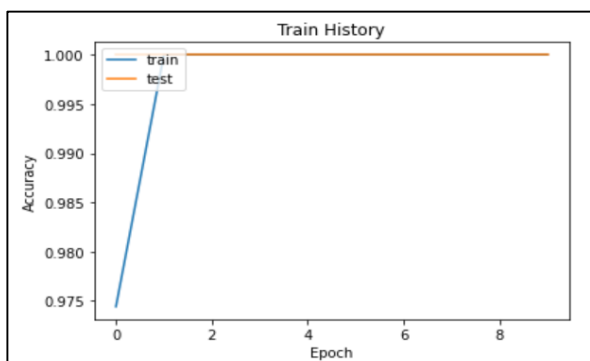


Figure 5，訓練過程中的準確度。

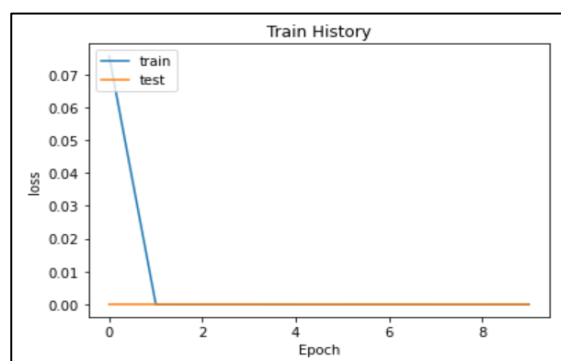


Figure 6，訓練過程中的誤差程度。

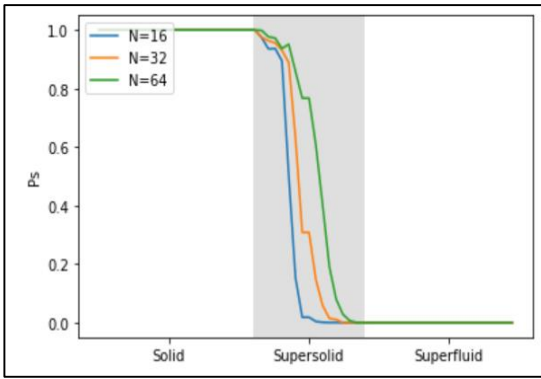


Figure 7，訓練過的模型沿著 Figure 2 虛線的部分進行預測。橫軸為所經過之相態(相態分布以顏色深淺做為區隔)，縱軸為預測為固體態的機率。

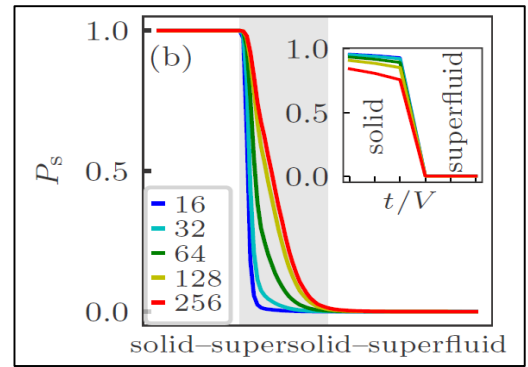


Figure 8，文獻[13]當中所做出來的圖形。其中右上角的小圖為 Figure 2 中沿著右上角的黑線路徑所預測出的機率。

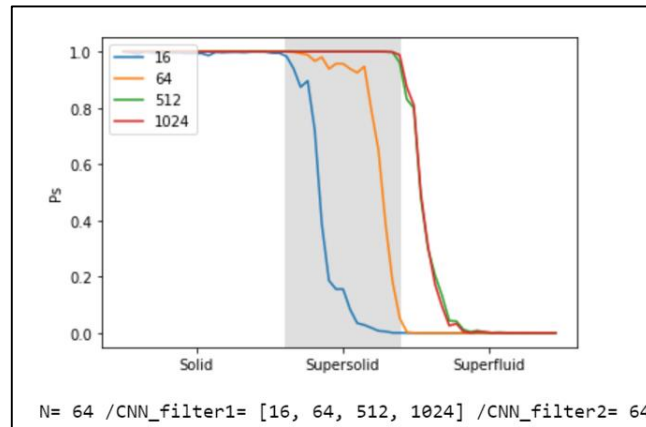


Figure 9，改變 CNN 兩層 Kernel 的訓練後所預測出來的曲線。

左上角的標籤為第一層的 Kernel 數。此圖是在切片為 64，第一層 Kernel 數目為[16,64,512,1024]，第二層 Kernel 為 64 中所預測出的機率曲線。橫軸為所經過之相態(相態分布以顏色深淺做為區隔)，縱軸為預測為固體態的機率。

為了明白為何有此現象，我們將訓練完的模型當中 CNN 的卷積核以及特徵圖找出來觀察，發現了一件與預想截然不同的事。一開始在訓練時是丟入固體及超流體態的圖像特徵，如 Figure 10 及 Figure 12。由於固體相較於超流體態有著明顯規律的特徵，因此自然的會認為機器在訓練過程中會尋找與固體態相關的特徵。但事實顯示，機器”似乎”更容易抓住超流體態這類看似較為不規則狀的特徵，如 Figure 13 至 Figure 18。其中 Figure 13 至 Figure 18 所輸入的 CNN 模型皆設定的層數為，第一層共 8 個卷積核，第二層共 16 層卷積核。Figure 13 為固體態，輸入進模型並經過第一次卷積後的圖如 Figure 15。可觀察到其中只有一張的特徵圖(Feature map)較有反應(有不為零的值)。而再經過一次卷積後得 Figure 16。可看出只有些許張的特徵圖較有反應(有不為零的值)，其餘部分出的

數值大致上接近於零。而 Figure 14 的超流體態輸入進模型並經過第一次卷積後的圖如 Figure 16，可看出雖然個別特徵圖中大多數的數值接近零，但是其中也包含了許多有較大數值的點存在，其特徵圖經過第一次卷積後的反應(有較多不為零的數值)明顯多於固體態經過第一次卷積後的大多數特徵圖。再經過第二次卷積後可觀察到大部分的特徵圖皆有反應(擁有較多不為零的值)。超流體態經過卷積後所輸出的狀態明顯較固體態有反應(有較多的不為零的值)。

隨著切片數 N 越多此類現象為明顯。為了解決此現象，我嘗試在訓練過程中，故意將超流體態數據量減少，讓固體態的數據遠大於超流體態的數據(大約 45 比 1)。但實際訓練完的結果顯示機器還是很容易去抓獲超流體態相關的特徵並且訓練出的準確度還是如 Figure 5 一樣高達 100%。

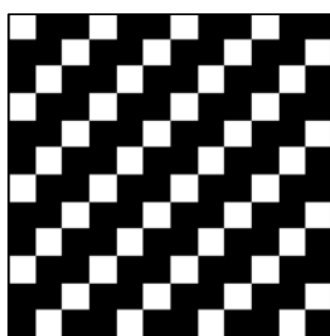


Figure 10, 固體態自旋分布。

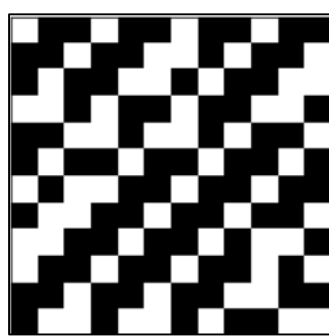


Figure 11, 超固體態自旋分布。

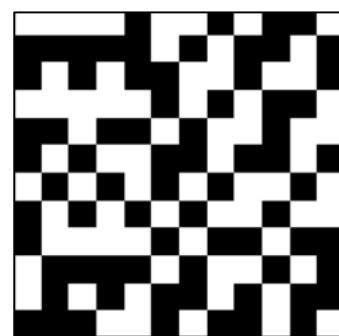


Figure 12, 超流體態自旋分布。

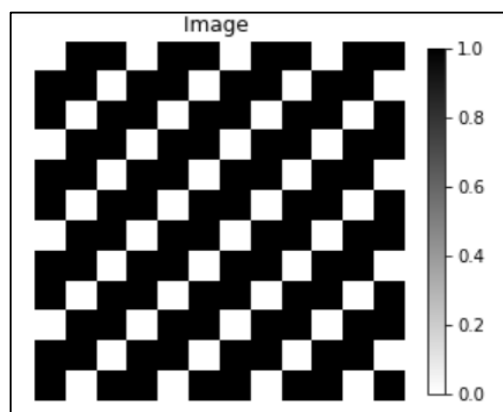


Figure 13, 固體態輸入進模型中第一層切片的圖案。

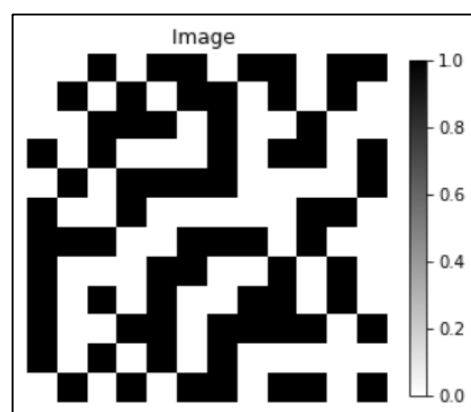


Figure 14, 超流體態輸入進模型中第一層切片的圖案。

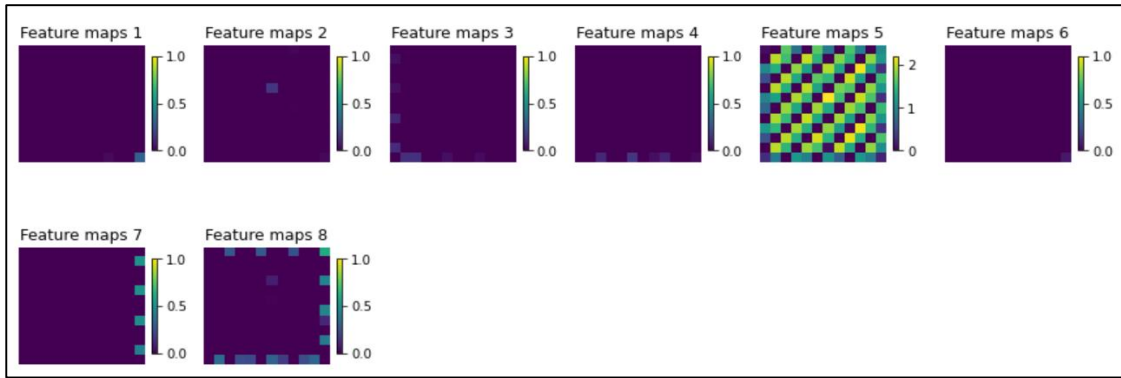


Figure 15, Figure 13(固體態)輸入並卷積後第一層輸出的特徵圖，所設定層數: 第一層共 8 個卷積核，第二層共 16 層卷積核。可看出其中只有一張的特徵圖 (Feature map)較有反應(有不為零的值)。

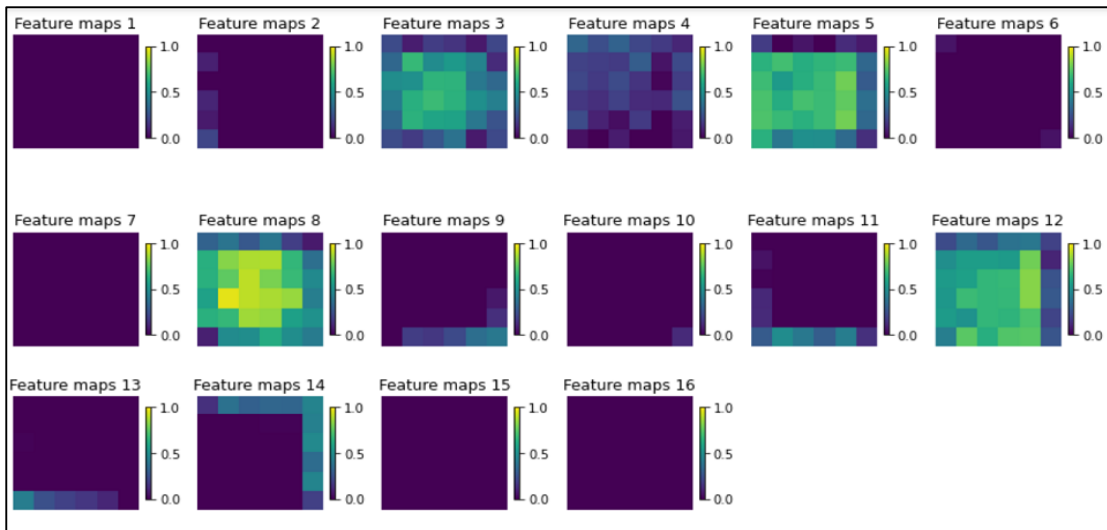


Figure 16, Figure 13(固體態)再卷積後第二層輸出的特徵圖，所設定層數:第一層共 8 個卷積核，第二層共 16 層卷積核。其中只有些許張的特徵圖較有反應 (有不為零的值)，其餘顯示出的數值大致上接近於零。

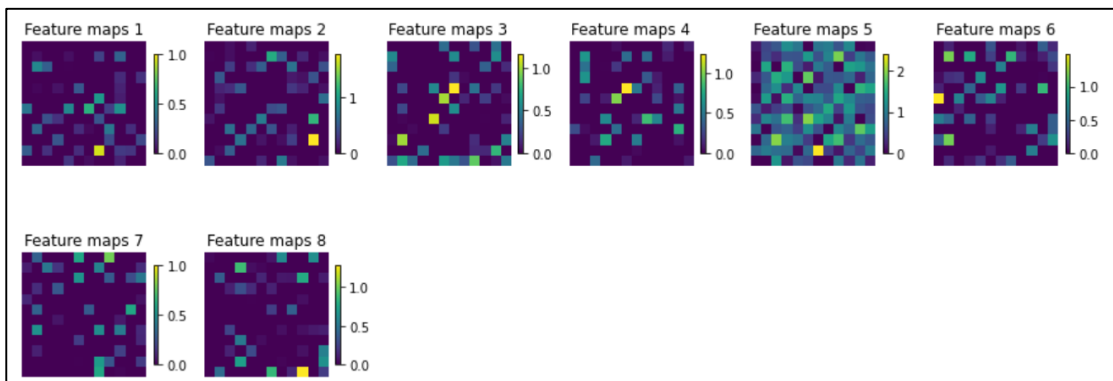


Figure 17, Figure 14(超流體態)輸入並卷積後第一層輸出的特徵圖，所設定層數:第一層共 8 個卷積核，第二層共 16 層卷積核。可看出雖然個別特徵圖中大



多數的數值接近零，但是其中也包含了許多有較大數值的點存在。

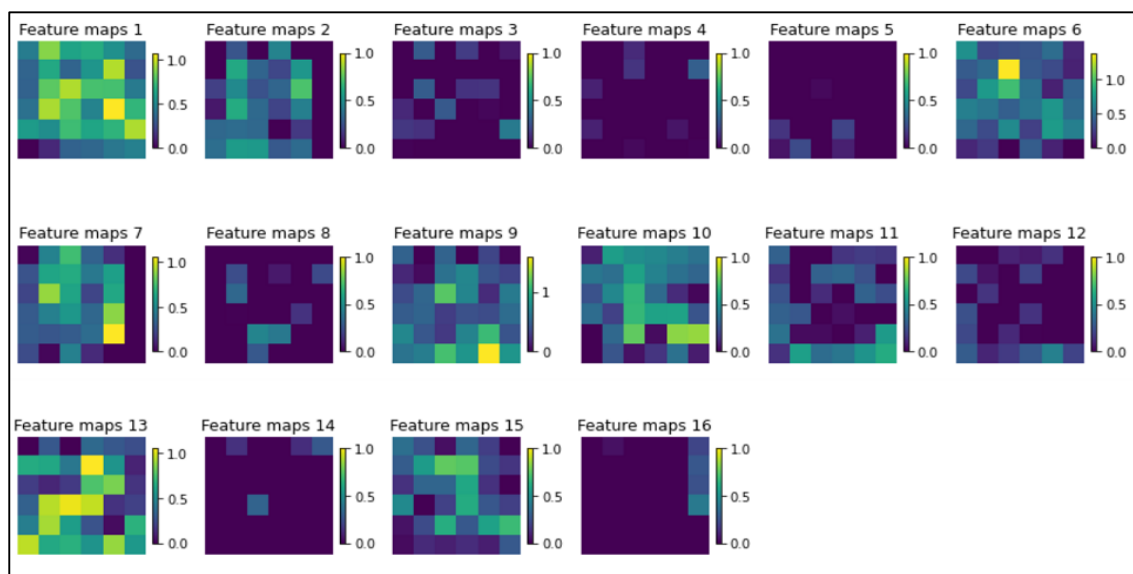


Figure 18，Figure 14(超流體態)再卷積後第二層輸出的特徵圖，所設定層數：第一層共 8 個卷積核，第二層共 16 層卷積核。可看出大部分的特徵圖皆有反應(擁有較多不為零的值)。

為了解決此現象，我們除了嘗試 CNN 的 Kernel 數在多少時最接近我們想要的結果(大約第一層 Kernel 為 16，第二層 Kernel 為 64 時最接近我們想要的結果)。也嘗試著將圖像攤平輸入(使用二維卷積核)，以及使用三維的卷積核(從另一個角度想，由於輸入的資料除了 x-y 平面的自旋分布外，也包含虛時間軸變化的資訊，所以使用三維卷積核才能有效的同時包含這兩者資訊，因此嘗試這樣是否可以改善上述的問題)來訓練，所得出的圖如圖 Figure 19 及 Figure 20。兩者隨著 Kernel 變化的機率曲線皆無太大程度的改變，基本算是貼合在一起。所以大致可確定兩者的方法對於 Kernel 數值無關。接下來看兩者隨著 N 值變化的趨勢，如 Figure 21 及 Figure 22。雖然攤平後所得 Figure 21 這並非文獻[13]中所顯示的結果，但是相較於 Figure 7，Figure 21 的結果大致上是我們可以接受。而使用三維卷積核所得出的 Figure 22 就接近文獻[13]當中所做的 Figure 8。至於實際上為何會有此現象的原因以及為何將數據攤平以及使用三維卷積核可以改善此現象還有待進一步研究。就目前階段還處於探尋 Kernel 對於預測結果的影響，尚未做到將超固體的數據一起放入訓練並預測等，所以下個階段是確定各個模型參數後再試著將超固體態等中間態輸入模型訓練，也可以嘗試對於其他不同相態的預測。但對於使用機器學習辨別量子系統不同相態由現有的結果看來是十分有機會的。

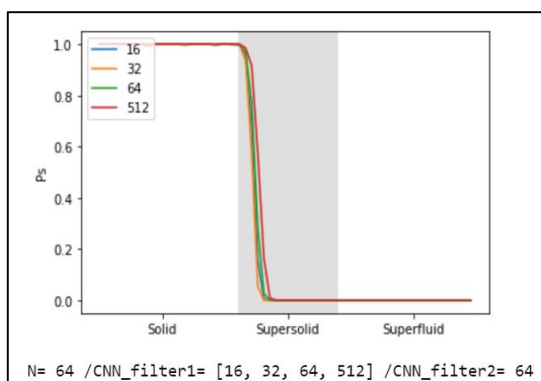


Figure 19，將輸入的切片圖像攤平(使用二維卷積核)成一張後訓練、預測所得的機率曲線。左上角的標籤為第一層 Kernel 的數目。橫軸為所經過之相態(相態分布以顏色深淺做為區隔)，縱軸為預測為固體態的機率。

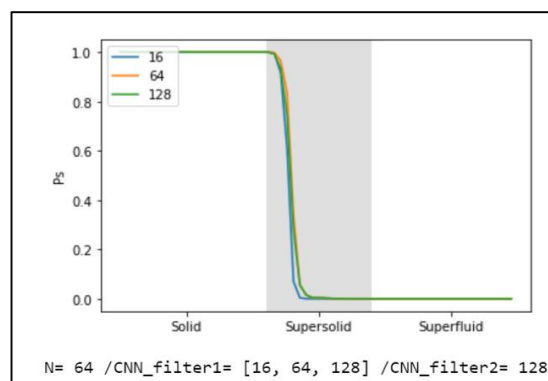


Figure 20，使用三維卷積核後所訓練、預測出來的機率曲線。左上角的標籤為第一層 Kernel 的數目。橫軸為所經過之相態(相態分布以顏色深淺做為區隔)，縱軸為預測為固體態的機率。

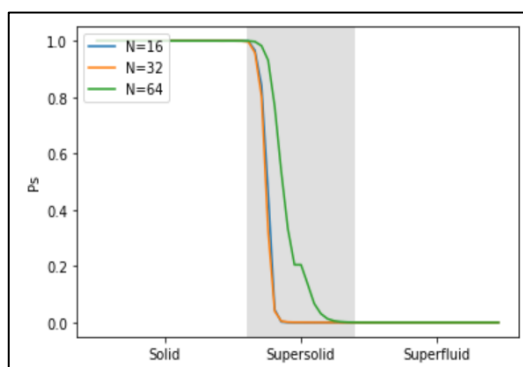


Figure 21，將輸入的切片圖像攤平(使用二維卷積核)成一張後訓練、預測所得的機率曲線。左上角標籤為不同切片數 N。所選取 CNN 的 Kernel 第一層為 16 第二層為 64。縱軸為預測為固體態的機率。

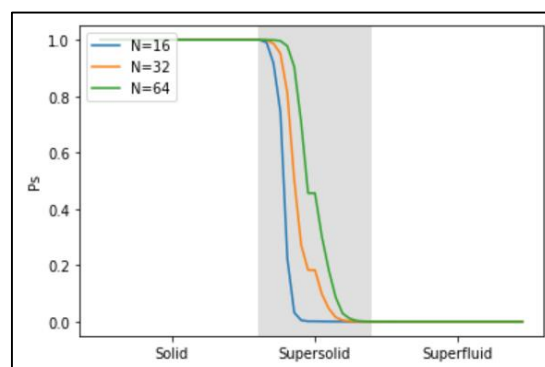


Figure 22，使用三維卷積核後所訓練、預測出來的機率曲線。左上角標籤為不同切片數 N。所選取 CNN 的 Kernel 第一層為 16 第二層為 64。縱軸為預測為固體態的機率。

### (五) 個人貢獻主要項目及比重

此份報告除了QMC數據是由吳桂光教授產生之外，其餘部分皆由主作者一人完成。

### (六) 預期結果

最終預期結果，機器學習確實是有辦法辨別量子系統中不同的相態。且理當能藉由機器學習尋找未經訓練的相態，並在”不知道”的情況發現其存在，且有機會清楚界定不同相態之間的邊界。本次所使用的為 CNN 的模型，之後

也可以嘗試其他的模型，例如 RNN、OrdinalEncoder 等等的模型來判別是否能很有效的判別、預測量子系統的不同相態。

### (七) 結論

由於目前階段還處於探尋 Kernel 對於預測結果的影響，所以尚未做到將超固體的數據一起放入訓練並預測等，因此下個階段是研究為何會有此現象的實際原因以及為何將數據攤平以及使用三維卷積核可以改善此現象。並確定模型當中是否還有其他的最佳參數，使的機器學習在預測上更加的完善。之後再嘗試將超固體態等中間態輸入模型訓練。但是已經可以確定的是，由先前的結果表明，機器學習應用於量子系統中有效的辨別相態是可能的。之後會再繼續找出適合的 Kernel 以及其他參數，並有效的辨別不同相位。有機會會再利用機器學習尋找不同態之間的邊界值。

### (八) 參考文獻

- [1] L. Landau, Phys. Z. Sowjetunion **11**, 26 (1937).
- [2] X.-G. Wen, *Rev. Mod. Phys.* **89**, 041004 (2017).
- [3] D. Basko, I. Aleiner, and B. Altshuler, *Ann. Phys.* **321**, 1126(2006).
- [4] J. Carrasquilla and R. G. Melko, *Nat. Phys.* **13**, 431 (2017).
- [5] L. Wang, *Phys. Rev. B* **94**, 195105 (2016).
- [6] S. J. Wetzel, *Phys. Rev. E* **96**, 022140 (2017).
- [7] W. Hu, R. R. P. Singh, and R. T. Scalettar, *Phys. Rev. E* **95**, 062122 (2017).
- [8] S. J. Wetzel and M. Scherzer, *Phys. Rev. B* **96**, 184410 (2017).
- [9] C. Wang and H. Zhai, *Phys. Rev. B* **96**, 144432 (2017).
- [10] C. Wang and H. Zhai, *Front. Phys.* **13**, 130507 (2018).
- [11] I. Iakovlev, O. Sotnikov, and V. Mazurenko, *Phys. Rev. B* **98**, 174411 (2018).
- [12] D. Kim and D.-H. Kim, *Phys. Rev. E* **98**, 022138 (2018).
- [13] Xiao-Yu Dong, Frank Pollmann, and Xue-Feng Zhang, *Physical Review B* **99**, 121104(R) (2019).

# By using VQE method to study spin model (利用 VQE 方法研究自旋模型)

作者:林峻瑋(s09210009)\*

指導教師:黃靜瑜

\*Email: [jeremyscps3662@gmail.com](mailto:jeremyscps3662@gmail.com)

## 摘要

研究論文為 Scalable Quantum Simulation of Molecular Energies (分子能量的可擴展量子模擬)[1]，主要實現且比較兩種不同的量子計算法，分別為變分量子特徵值求解算法 (Variational-Quantum-Eigensolver，簡稱 VQE)，以及量子相位估計算法 (Quantum-Phase-Estimation-Algorithm，簡稱 PEA)，宗旨在於如何計算出分子系統的哈密頓量 (Hamiltonian)，尋找出最小的能量也就是基態能量 (Ground state energy)，並透過量子電腦建模，模擬出分子的自旋模型 (Spin model)，這個問題包含了量子化學計算和凝聚態物理學的知識。我們選擇先以氫分子的基態能量做為練習，之後再嘗試使用更複雜的分子模擬，因此我們先把重點放在如何計算氫分子的基態能量。使用 VQE 的好處在於結合了古典的計算 (傳統電腦) 和量子邏輯閘，我們可以把猜測的測試波函數，用來呈現在量子電路上，透過輸入參數反覆求解，VQE 只需要較短的狀態準備和測量序列，就能預測其結果。文獻中呈現了在量子計算機上執行的氫分子結構的分析，我們可以從線性代數的角度來理解這個過程，最後即可在 Xmon transmon qubit 中，使用超導量子位陣列，呈現量子線路，進行建模，也就是可以有效的預測分子的解離能，且呈現的結果也能在化學精度範圍內。現今物理系統的模擬和量子計算的合作順利地引起大家的注意，其中分子能量的量子模擬能夠幫助我們對於化學領域的理解上有重大進展。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

大分子的電子結構是複雜的問題，而我們希望可以有效地分析或模擬電子結構的組成，因此此專題題目主要研究如何使用變分量子特徵值求解算法 (VQE)，找出較簡單的分子的哈密頓量 (Hamiltonian) 中的最低能量，也就是基態能量 (Ground state energy)，再透過量子電路模擬 (Quantum simulation) 的方式，呈現出該分子的自旋模型 (Spin Model)。透過物理系統的模擬，以及量子電路的呈現，能夠以簡單明瞭的數字方式去表達出分子的反應速率等等，對於化學領域的研究上可以有很大的幫助，且希望能應用在藥物設計 (藥物分子和生物分子的結合)、材料開發、化學工程應用 (化學、物理特性) 等等的方面上 [2]，也能創造更多的商業價值。在經典的一些比較難處理的分子中，需要相對適量且適當的量子位元數量 (Quantum bit)，隨著量子位元數量的增加，計算出來的希爾伯特空間 (Hilbert space) 也會跟著擴大，而且是指數級的成長，但凡越複雜的分子系統，其分子內的作用力也更多元，例如氫鍵的伸縮、鍵腳的變化，抑或是原子間的凡德瓦力以及庫倫靜電力等等，因此需要借助量子資訊的計算以及模擬的工具，來協助我們處理複雜的計算，以及呈現更多樣的分子模擬狀態。

## (二) 文獻回顧與探討

對於文獻Scalable Quantum Simulation of Molecular Energies(分子能量的可擴展量子模擬)中[1]，先以最簡單的分子，氫分子，作為研究的開端，且使用兩種不同的量子算法來計算分子氫的能量。透過Jordan-Wigner(JW) transformation和Bravyi-Kitaev(BK) transformation，以及數學運算的轉換結果，可以把氫分子的Hamiltonian，表示成自旋模型的狀態，而 $g_0 = -0.4804$ ； $g_1 = +0.3435$ ； $g_2 = -0.4347$ ； $g_3 = +0.5716$ ； $g_4 = +0.0910$ ； $g_5 = +0.0910$ 。代入後即可求解。其中 $[X_i; Z_i; Y_i]$ 是包立矩陣(Pauli matrices)，作用在第*i*個qubit上。

$$H = g_0 \mathbb{1} + g_1 Z_0 + g_2 Z_1 + g_3 Z_0 Z_1 + g_4 Y_0 Y_1 + g_5 X_0 X_1$$

對於VQE的計算，我們可以透過向量 $\theta$ 來參數化一個測試波函數(trial wave function)  $|\varphi(\theta)\rangle$ ，這個測試波函數和Hamiltonian可以計算出期望值，即我們要求的能量 $E$ ，因此可以表示成：

$$\frac{\langle \varphi(\vec{\theta}) | H | \varphi(\vec{\theta}) \rangle}{\langle \varphi(\vec{\theta}) | \varphi(\vec{\theta}) \rangle} \geq E_0,$$

其中 $E_0$ 就是我們要計算的最低能量，可以發現 $E_0$ 會隨著參數 $\theta$ 的不同而改變。在VQE中，波函數 $|\varphi(\theta)\rangle$ 可以透過將量子電路參數化，形成 $U(\theta)$ ，作用在初始狀態(Initial state)  $|\psi\rangle$ 上，因此可以表示成：

$$|\varphi(\theta)\rangle = e^{-i\theta X_0 Y_1} |01\rangle,$$

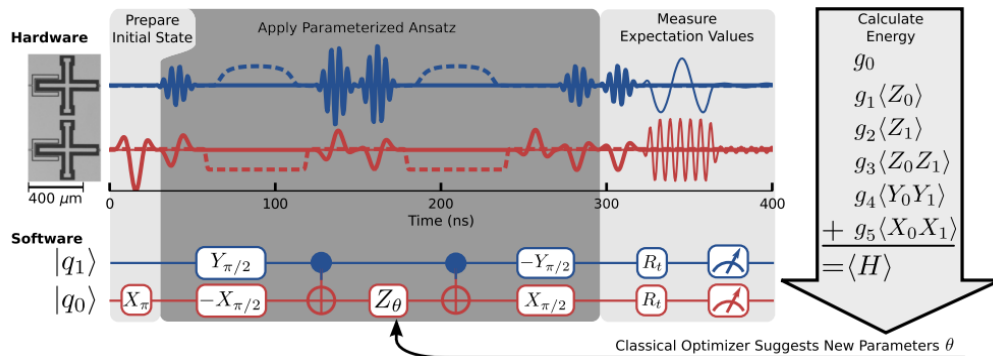
$U(\theta)$ 稱為單一耦合群集(Unitary coupled cluster theory，簡稱UCC)，通常這個UCC是非常難解的，這邊我們先不思考如何求解，因此當波函數隨著參數 $\theta$ 改變時，可以估計出其對應的期望值，而 $|\psi\rangle = |01\rangle$ 是代表氫分子的Hartree-Fock平均場狀態，將Hamiltonian中的每一項期望值加起來可以得到：

$$E(\vec{\theta}) = \sum_{\gamma} g_{\gamma} \langle \varphi(\vec{\theta}) | H_{\gamma} | \varphi(\vec{\theta}) \rangle,$$

$g_r$ 是純量，透過輸入不同的參數 $\theta$ ，氫分子的Hamiltonian中的每一項，會得到不同的期望值，將 $g_r$ 和期望值相乘後，各項加起來即是能量 $E(\theta)$ ，過程中我們會一直重複輸入不同的 $\theta$ ，直到獲得我們需要的最低能量 $E_0$ 。

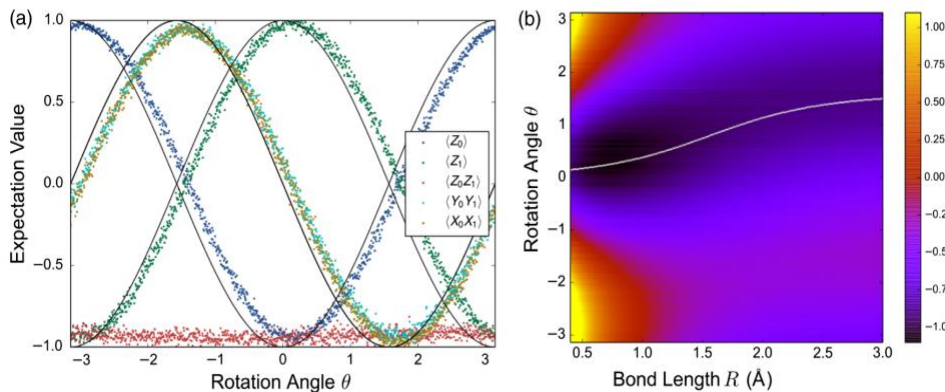
1. 變分量子特徵值求解算法(Variational-Quantum-Eigensolver, 簡稱VQE)

圖(一): 來自參考文獻[1]



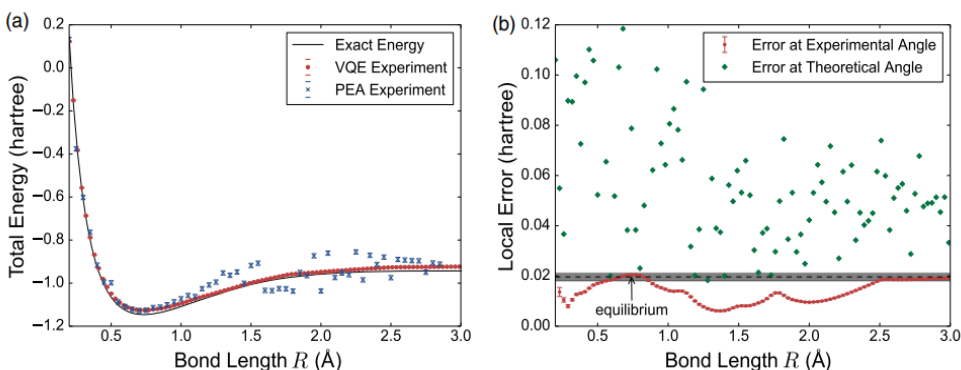
在上圖的量子電路中，給定氫分子的Hamiltonian，輸入不同的參數 $\theta$ ，獲得不同的期望值，反覆執行此動作，直到能找出最小的能量。

圖(二): 來自參考文獻[1]



左圖是針對在不同參數 $\theta$ 下，得到各項的期望值，其中黑線是理論值，可以看到數據和黑線有產生相位差，這種相位差對於PEA來說是很嚴重的，但並不會影響VQE的計算。右圖呈現出針對不同的鍵長，得到最小能量的參數 $\theta$ 也會不同，其中白線代表理論中的最小能量。

圖(三): 來自參考文獻[1]



左圖呈現對於不同鍵長所測試出來的最低能量，能看到最低能量的鍵長約為 $0.75\text{\AA}$ 。右圖灰色帶為化學的精確區域，實驗預測的誤差角度與理論的誤差角度有著很大的差異，在圖(二)a中可以看到這種差異，代表實驗測量的期望值與理論預測有很大偏差。

2. 量子相位估計算法(Quantum Phase Estimation Algorithm, 簡稱PEA)  
(待完成, 尚未研究到此步驟)

雖然PEA在精確度方面比VQE有更好的結果, 但要完整將PEA呈現在量子電路上, 卻需要很長且複雜的邏輯閘組合。

### (三) 研究方法及步驟

1. 將氫分子的Hamiltonian改寫成4x4的矩陣, 將其對角化後找到最小的特徵值, 即為氫分子的基態能量。
2. 找出Ansatz, 使用包立矩陣(Pauli matrices)以及尤拉公式做計算, 整理出Ansatz的矩陣表示方式。
3. 利用邏輯閘(Logic gate)設計量子電路, 將邏輯閘整理成矩陣表示方式, 並驗證是否與Ansatz的矩陣表示相同。
4. 將前面計算好的測試波函數與Hamiltonian結合, 計算出期望值, 透過改變參數 $\theta$ , 觀測能量的變化, 並作圖。
5. 將量子電路結果改寫為程式碼, 再輸入參數 $\theta$ 後, 尋找Hamiltonian中各項的期望值, 直到在某一特定 $\theta$ 後, 產生最低能量, 即得到氫分子的基態能量。
6. 驗證量子相位估計算法(PEA)(待完成, 尚未研究到此步驟)。
7. 變更參考分子, 改為分子結構複雜的大分子, 使用VQE計算出基態能量, 利用量子電路模擬出Spin model(待完成, 尚未研究到此步驟)。

### (四) (現有) 結果及討論

1. 計算氫分子的Hamiltonian:

在參考文獻[1]Variational Quantum Eigensolver(VQE) Example的應用中, 有提及關於Hamiltonian計算的程式碼, 執行結果如下, 但省略許多計算步驟, 因此我首先在Spyder程式中, 利用Python的語法, 實際計算並驗證該算法是否可行。

圖(四): 程式碼來自參考文獻[2]

```
Hmol=  
[[ 0.      +0.j  0.      +0.j  0.      +0.j  0.      +0.j  
 [ 0.      +0.j -1.8302+0.j  0.182 +0.j  0.      +0.j  
 [ 0.      +0.j  0.182 +0.j -0.2738+0.j  0.      +0.j  
 [ 0.      +0.j  0.      +0.j  0.      +0.j  0.1824+0.j]]  
electronic_energy= -1.851199124123644  
nuclear_repulsion= 0.7055696146  
Classical diagonalization= -1.1456295 Eh  
Classical diagonalization= -1.1456295095236442  
Exact (from G16):   -1.1457417 Eh
```

首先我針對省略的計算步驟做驗證，即氫分子的Hamiltonian(H)矩陣做運算，找出特徵值(Eigen values)和特徵向量(Eigen vectors)(P)後，確認特徵向量的反矩陣( $P^{-1}$ )是否存在，確定存在後，即可以得到對角化後的結果 $=PHP^{-1}$ 。被對角化後的矩陣，僅剩主對角線有值，且其值剛好為前面所計算出來的特徵值。

圖(五): Spyder計算基態能量結果

```
Hmo1=
[[ 0.      +0.j  0.      +0.j  0.      +0.j  0.      +0.j]
 [ 0.      +0.j -1.8302+0.j  0.182 +0.j  0.      +0.j]
 [ 0.      +0.j  0.182 +0.j -0.2738+0.j  0.      +0.j]
 [ 0.      +0.j  0.      +0.j  0.      +0.j  0.1824+0.j]]

Eigenvalues= [-0.2528+0.j -1.8512+0.j  0.      +0.j  0.1824+0.j]

Eigenvectors=
[[-0.      +0.j  0.      +0.j  1.      +0.j  0.      +0.j]
 [ 0.1146-0.j  0.9934+0.j  0.      +0.j  0.      +0.j]
 [ 0.9934+0.j -0.1146+0.j  0.      +0.j  0.      +0.j]
 [-0.      +0.j  0.      +0.j  0.      +0.j  1.      +0.j]]

Inverse Eigenvectors=
[[ 0.      +0.j  0.1146+0.j  0.9934+0.j  0.      +0.j]
 [ 0.      +0.j  0.9934+0.j -0.1146+0.j  0.      +0.j]
 [ 1.      +0.j  0.      +0.j  0.      +0.j  0.      +0.j]
 [ 0.      +0.j  0.      +0.j  0.      +0.j  1.      +0.j]]

Diagonalization=
[[-0.2528+0.j  0.      +0.j  0.      +0.j  0.      +0.j]
 [ 0.      +0.j -1.8512+0.j  0.      +0.j  0.      +0.j]
 [ 0.      +0.j  0.      +0.j  0.      +0.j  0.      +0.j]
 [ 0.      +0.j  0.      +0.j  0.      +0.j  0.1824+0.j]]

lowest Eigenvalue= (-1.8511991241236443+0j)
Electronic_Energy= (-1.8511991241236443+0j)
Nuclear_Repulsion= 0.7055696146
Classical diagonalization=
Electronic_Energy+Nuclear_Repulsion= (-1.1456295095236442+0j)
```

因此從結果來看，我們可以確實計算出氫分子Hamiltonian的矩陣，並透過對角化的方式，找出所有的特徵值，選擇最小特徵值作為基態能量，再和原先設定好的核斥能(可透過高斯計算得出)作結合，總能量即為氫分子的基態能量加上核斥能。



2. 找出Ansatz(矩陣表示)

Ansatz著重在測試波函數，也就是 $|\psi(\theta)\rangle = U(\theta)|\varphi\rangle$  中的 $U(\theta)$ ，在論文中 $U(\theta) = e^{-i\theta X_0 Y_1}$ ，指數方面 $X_0 Y_1$ 是包立矩陣 $X$ 直積 $Y$ ，因此透過以下的計算方式，我們可以得到Ansatz為一個 $4 \times 4$ 的矩陣為：

圖(六): Ansatz矩陣表示

$$\text{Ansatz: } U(\theta) = e^{-i\theta X_0 Y_1}$$

$$\Rightarrow X_0 Y_1 = X \otimes Y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 & -\lambda \\ \lambda & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -\lambda \\ 0 & 0 & \lambda & 0 \\ 0 & -\lambda & 0 & 0 \\ \lambda & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = A_{4 \times 4}$$

針對 $A$ 矩陣：

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad V = \begin{pmatrix} -\frac{\lambda}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow AV = V\Lambda \Rightarrow A = V\Lambda V^\dagger \Rightarrow A^n = V\Lambda^n V^\dagger \Rightarrow f(A) = V(g(\Lambda))V^\dagger$$

其中

$$g(\Lambda) = \begin{pmatrix} g(\lambda_1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & g(\lambda_2) & & \\ \vdots & 0 & & \\ 0 & 0 & \dots & g(\lambda_n) \end{pmatrix} \Rightarrow g(x) = e^{-i\theta x}$$

$$\therefore e^{-i\theta X_0 Y_1} = f(A) = V(g(\Lambda))V^\dagger$$

$$\therefore g(\Lambda) = \begin{pmatrix} e^{-i\theta} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\theta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\theta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i\theta} \end{pmatrix}, \quad V^\dagger = \begin{pmatrix} \frac{\lambda}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\therefore e^{-i\theta X_0 Y_1} = V(g(\Lambda))V^\dagger$$

$$= \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & 0 & -\sin\theta \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ \sin\theta & 0 & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \#$$

$$\Rightarrow |\mathcal{F}(\theta)\rangle = U(\theta)|01\rangle = \cos\theta|01\rangle - \sin\theta|10\rangle$$

3. 利用邏輯閘設計量子電路(矩陣表示)

論文中已呈現Ansatz的量子電路，現在將表示Ansatz的各個Gate作整理，可以得到邏輯閘的矩陣表示為：

圖(七): 邏輯閘矩陣表示

Quantum Circuit :

$$R_x(\pi/2) = \begin{pmatrix} \cos 45^\circ & -i \sin 45^\circ \\ -i \sin 45^\circ & \cos 45^\circ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} \\ -i/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}, \quad R_z(\theta) = \begin{pmatrix} e^{-i\theta/2} & 0 \\ 0 & e^{i\theta/2} \end{pmatrix}$$

$$R_y(\pi/2) = \begin{pmatrix} \cos 45^\circ & -\sin 45^\circ \\ \sin 45^\circ & \cos 45^\circ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

$$\textcircled{1} \boxed{-Y_{\pi/2}} \otimes \boxed{X_{\pi/2}} = \begin{pmatrix} 1/2 & i/2 & 1/2 & -i/2 \\ i/2 & 1/2 & -i/2 & 1/2 \\ -1/2 & -i/2 & 1/2 & i/2 \\ i/2 & -1/2 & -i/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

$$\textcircled{2} \boxed{Y_{\pi/2}} \otimes \boxed{-X_{\pi/2}} = \begin{pmatrix} 1/2 & -i/2 & -1/2 & i/2 \\ i/2 & 1/2 & i/2 & 1/2 \\ 1/2 & -i/2 & 1/2 & -i/2 \\ -i/2 & 1/2 & -i/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

$$\textcircled{3} \boxed{Z_\theta} = \mathbb{I} \otimes \begin{pmatrix} e^{-i\theta/2} & 0 \\ 0 & e^{i\theta/2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\theta/2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\theta/2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\theta/2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i\theta/2} \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \text{Circuit} = \textcircled{1} \cdot \text{CNOT} \cdot \boxed{Z_\theta} \cdot \text{CNOT} \cdot \textcircled{2}$$

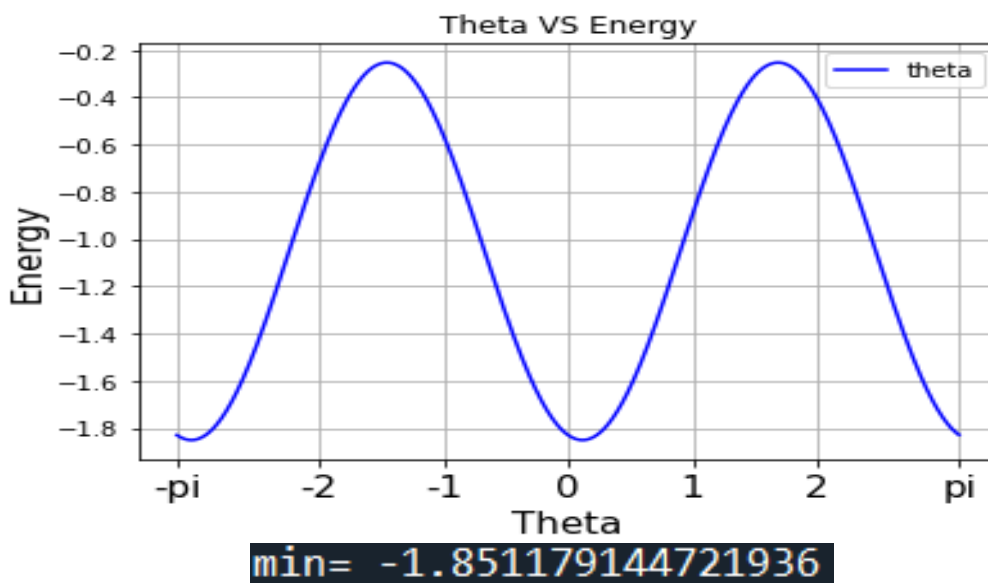
$$= \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & 0 & 0 & -\sin \frac{\theta}{2} \\ 0 & \cos \frac{\theta}{2} & \sin \frac{\theta}{2} & 0 \\ 0 & -\sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} & 0 \\ \sin \frac{\theta}{2} & 0 & 0 & \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad \#$$

4. 列出期望值的表示方式，透過改變參數 $\theta$ ，觀測能量的變化，並作圖。

圖(八): 期望值計算表示

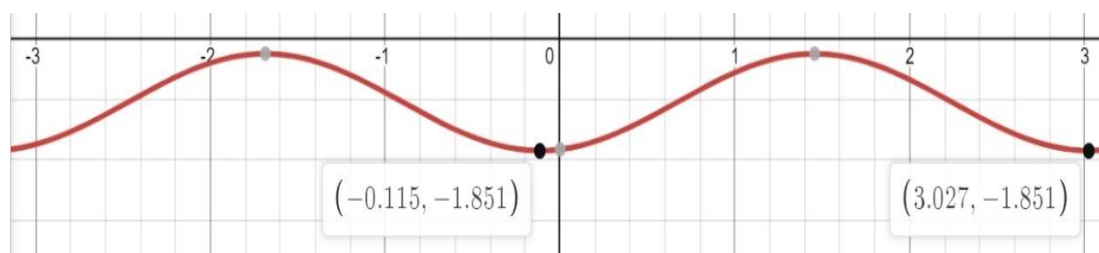
$$\begin{aligned} & \text{期望值 } \langle \Psi(\theta) | H | \Psi(\theta) \rangle \\ & \langle \Psi(\theta) | = (0, \cos\theta, -\sin\theta, 0), \quad H = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1.8302 & 0.182 & 0 \\ 0 & 0.182 & -0.2738 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.1824 \end{pmatrix}, \quad | \Psi(\theta) \rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ \cos\theta \\ -\sin\theta \\ 0 \end{pmatrix} \\ & \therefore \langle \Psi(\theta) | H | \Psi(\theta) \rangle \\ & = (0, \cos\theta, -\sin\theta, 0) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1.8302 & 0.182 & 0 \\ 0 & 0.182 & -0.2738 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \cos\theta \\ -\sin\theta \\ 0 \end{pmatrix} \\ & = (0, -1.8302 \cos\theta - 0.182 \sin\theta, 0.182 \cos\theta + 0.2738 \sin\theta, 0) \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \cos\theta \\ -\sin\theta \\ 0 \end{pmatrix} \\ & = -1.8302 \cos^2\theta - 0.182 \sin\theta \cos\theta - 0.182 \sin\theta \cos\theta - 0.2738 \sin^2\theta \\ & = -0.182 \sin(2\theta) - 1.8302 \cos^2\theta - 0.2738 \sin^2\theta \end{aligned}$$

圖(九): Spyder作圖-Theta VS Energy



參數 $\theta$ 在 $-\pi \sim \pi$ 的情況下， $\theta$ 對基態能量 $E$ 的變化如上圖，可以獲得基態能量為 $-1.851179144721936$ 。

圖(十): Desmos作圖-Theta VS Energy



可以發現在產生基態能量的同時，參數 $\theta$ 大約落在3.027和-0.115左右。其中 $\theta=-0.115$ 是在參考文獻[2]中，對於Ansatz做測試所得到的參數結果，而 $\theta=3.027$ 是在參考文獻[2]中，對於量子電路做測試所得到的參數結果。

- 將量子電路結果改寫為程式碼(參考文獻[2])，再輸入參數 $\theta$ 後，尋找Hamiltonian中各項的期望值，直到在某一特定 $\theta$ 後，產生最低能量，即得到氫分子的基態能量。

圖(十一): 量子電路程式碼(參考文獻[2])

```
psi0 = np.zeros((4,1))
psi0[0] = 1
psi0 = np.dot(np.kron(I,Sx),psi0)

ansatz = lambda theta: (np.dot(np.dot(np.kron(-Ry(np.pi/2),Rx(np.pi/2)),
np.dot(CNOT10,
np.dot(np.kron(I,Rz(theta)),
CNOT10))),
np.kron(Ry(np.pi/2),-Rx(np.pi/2))))

def projective_expected(theta,ansatz,psi0):
    circuit = ansatz(theta[0])
    psi = np.dot(circuit,psi0)

    measureZ = lambda U: np.dot(np.conj(U).T,np.dot(np.kron(Sz,I),U))

    energy = 0.0

    energy += g0

    U = SWAP
    energy += g1*np.dot(psi.conj().T,np.dot(measureZ(U),psi))

    U = np.kron(I,I)
    energy += g2*np.dot(psi.conj().T,np.dot(measureZ(U),psi))

    U = CNOT01
    energy += g3*np.dot(psi.conj().T,np.dot(measureZ(U),psi))

    U = np.dot(CNOT01,np.kron(H,H))
    energy += g4*np.dot(psi.conj().T,np.dot(measureZ(U),psi))

    U = np.dot(CNOT01,np.kron(np.dot(H,S.conj().T),np.dot(H,S.conj().T)))
    energy += g5*np.dot(psi.conj().T,np.dot(measureZ(U),psi))

    return np.real(energy)[0,0]
```

```
Classical diagonalization: -1.1456295 Eh
VQE: |
[+] theta: +2.9118489 deg
[+] energy: -1.1456295 Eh
```

6. 驗證量子相位估計算法(PEA)(待完成，尚未研究到此步驟)
7. 變更參考分子，改為分子結構複雜的大分子，使用VQE計算出基態能量，利用量子電路模擬出Spin model(待完成，尚未研究到此步驟)

#### (五) 個人貢獻主要項目及比重

驗證文獻[1]、[2]在VQE方法中對於氫分子的Hamiltonian的計算，以及量子電路的呈現，針對Hamiltonian計算的部分作呈現，例如對角化矩陣、Ansatz的矩陣表示、邏輯閘的矩陣表示、改變參數 $\theta$ 對能量變化作圖。

#### (六) 預期結果

目前驗證了分子的基態能量可以透過Hamiltonian計算得出，也能使用邏輯閘呈現在量子電路上，接下來的進度將會使用第二種方法，量子相位估計算法(PEA)驗證是否能求出基態能量，並使用邏輯閘編輯成量子電路，當兩種方法都能成功驗證時，將選擇結構複雜的大分子，使用VQE變分法計算基態能量，並模擬出自旋模型。

#### (七) 結論

現階段的處理工作雖然都還只是驗證網路上的文獻資料是否正確，但對於以往的知識求證也是很重要的步驟，也算是在熟悉程式碼的編譯，以及量子電路邏輯閘的排列。無論是透過測試波函數求解Ansatz的結果，或是設計量子電路結果，都能找到基態能量，但使用的方法不同，因此輸入的參數也會不一致。後續將驗證量子相位估計算法(PEA)是否能求出基態能量，並使用邏輯閘編輯成量子電路。最後將選擇結構複雜的大分子，使用VQE變分法計算基態能量，並模擬出自旋模型。

#### (八) 參考文獻

- [1] O'Malley, Peter JJ, et al. "[Scalable quantum simulation of molecular energies.](#)" Physical Review X 6.3 (2016): 031007
- [2] Variational Quantum Eigensolver(VQE) Example  
<https://joshuagoings.com/2020/08/20/VQE/#a-first-attempt-at-a-quantum-circuit>
- [3] 分子模擬的應用  
[https://scitechvista.nat.gov.tw/Article/C000003/detail?ID=7f9\\_9c34a-156e-485f-a9fe-d3ce23f2851d](https://scitechvista.nat.gov.tw/Article/C000003/detail?ID=7f9_9c34a-156e-485f-a9fe-d3ce23f2851d)

# 利用小線寬的 U 型結構製作 MIM 電阻式記憶體

作者:陳威儒(S09210010)\*

指導教師姓名:黃家逸

\*Email: [S09210010@thu.edu.tw](mailto:S09210010@thu.edu.tw)

## 摘要

電阻式記憶體具有讀寫快速、低耗能、結構簡單、資料儲存時間長、重複操作可靠度佳與成本便宜等優勢，本實驗將使用黃光顯影的技術製造出小線寬結構，並利用 PET 基板的特性達到可撓式的特性，最後根據 MIM 結構的金屬-絕緣體-金屬結構，並運用燈絲效應，最後製作 MIM 電阻式記憶體。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

電阻式記憶體最早起源自 1960 年代，電阻式記憶體 (Resistive Random Access Memory, RRAM) 結構為簡單的金屬-絕緣層-金屬 (Metal-Insulator-Metal, MIM)，原理為施加電壓或電流操作，利用物質電阻改變元件的高低電阻狀態，達成數位訊號儲存的效果。

研究學家 Hickmott 發現氧化鋁 ( $\text{AlO}_x$ ) 材料經過電壓或電流操作後，其電阻狀態會因此改變；近年來，研究發現氧化鎳 ( $\text{NiO}$ )、氧化鈦 ( $\text{TiO}_x$ )、氧化鈣 ( $\text{HfO}_x$ ) 等...絕緣體材料，可用於 RRAM 中間的絕緣層。RRAM 利用特定的電壓來讀取不同狀態的電阻值和電流值，從中判斷元件「1」和「0」的邏輯狀態。此外，RRAM 擁有良好的非揮發性記憶特性，訊號儲存狀態可在不施加外在偏壓的情形下，保存至下一次訊號的寫入或消除。

在多樣化的記憶體技術中，電阻式記憶體相對其他記憶體(如：鐵電記憶體 (FRAM)、相變化記憶體 (PRAM)、磁阻式記憶體 (MRAM)) 具有讀寫快速、低耗能、結構簡單、資料儲存的時間長、重複操作可靠性佳與成本便宜等...產品優勢，還有適合應用於類神經仿生運算的電導(電阻)漸變類比特性，被業界認為是最有機會成為下世代通用記憶體的選擇，同時也是目前投入研發廠商最多之技術，每個廠商各別擁有不同的電阻式記憶體技術。

### (二) 研究方法及步驟

燈絲效應：燈絲效應主要是指介電層中形成的缺陷或金屬離子等物質，經由施加電壓使其移動排列，形成可供電子導通的路徑，或是讓路徑斷裂，使其電阻值產生變化，由低阻態和高阻態相互轉換。[1]  
燈絲效應傳導路徑的形成，其中一種為焦耳熱因素，介電層從初始狀態到形成導通路徑的這個過程稱為 Forming。在 Forming 時形成導通路徑後，電場的能量會集中於這個路徑上，使其局部會產生高熱，使局部的路徑變質而造成斷路，此時形成高阻態，只要再次輸入電壓，介電層產生出新的導通路徑就會轉態成低阻態 (見圖 1 [2])。多次操作，介電層內會產生如樹枝狀的 Filament 殘留 (見圖 2 [2])，會影響到元件可靠度的表現。

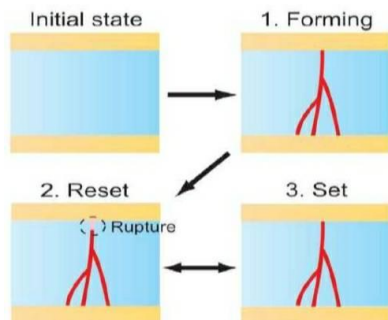


圖1:焦耳熱因素 Filament 形成示意圖

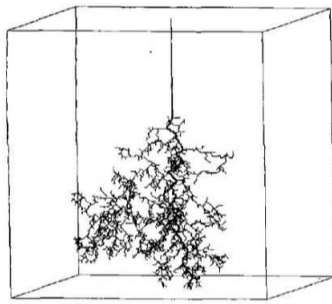


圖2:模擬焦耳熱因素所產生的樹枝狀 Filament

#### 清洗基板

- Step1.將基板使用1:20的清潔劑與水的混和溶液進行清洗
- Step2.放置加熱平台進行10min 110°C 的烘烤

#### 黃光顯影

- Step1. 將基板上滴上光阻
- Step2.再將轉速設定為初轉速600轉10秒，末轉速5000轉40秒
- Step3. 將基板放置在加熱平台進行110度90秒的烘烤
- Step4.使基板放置在曝光機下方，曝光15秒
- Step5.調製顯影劑：AZ400K 20cc加上水40cc
- Step6.進行顯影10~12秒

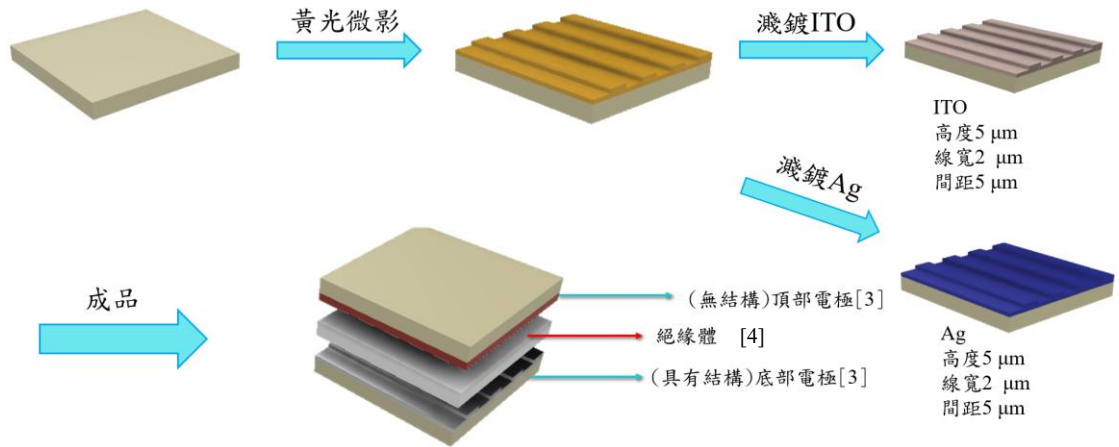
#### 濺鍍 電極和介電層白金 銀[3] High k[4]

- Step1. 將濺鍍機破真空
- Step2.放入樣品，進行粗抽、細抽
- Step3.濺鍍個別電極和介電層的材料
- Step4.在工作壓力 $1.5 \times 10^{-3}$ 進行濺鍍
- Step5.濺鍍完成取出樣品

#### 舉離

- Step1.將樣品放置培養皿中
- Step2.將丙酮倒入培養皿中
- Step3.蓋上蓋子，靜置一天
- Step4.最後用丙酮把結構旁邊的濺鍍材料清洗掉
- Step5.將樣品利用水作最後清潔，吹乾即可完成

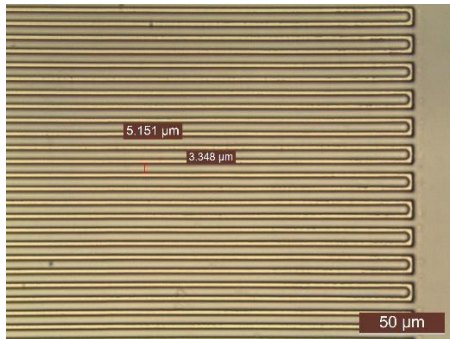
## 製程



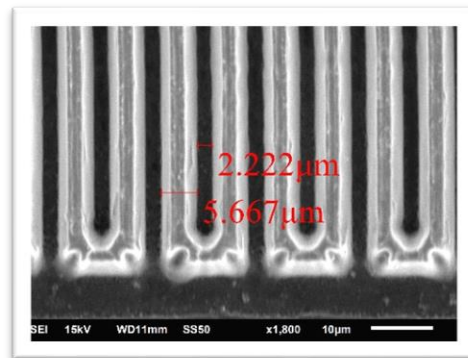
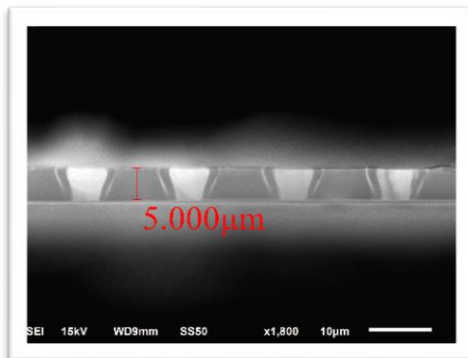
### I-V 特性量測

以V1端(機台右方的探針)做為正電極接在元件頂電極，V2端(機台左方的探針)做為負電極接在元件底電極進行雙極雙掃，正偏壓由 0V 以步階 0.02V 增加至所需電壓後，再以步階-0.02V 降低回 0V，接著負偏壓由 0V 以步階-0.02V 降低至所需電壓後再以步階 0.02V 增加回 0V，來回循環。[5]

### (三) (現有)結果及討論



OM 圖線寬 3 微米，間距 5 微米





SEM 剖面圖，高度 5 微米

SEM 45 度側視圖，線寬 2 微米，間距 5 微米

由上面2張SEM圖圖片可知，在進行黃光顯影時，有些為過顯導製從SEM的剖面圖可看出並不是一個漂亮的U型結構，而是有點像倒梯形的結構，由SEM 45度側視圖可看出在濺鍍過程中，濺鍍的時間太長，導製最後經由舉離，還有許多濺鍍材料在結構中。

#### (四) 個人貢獻主要項目及比重

在本實驗中經由不斷的與老師、學長、學姊討論，最後討論出實驗的製程以及使用電極層和絕緣層應該使用什麼材料，接下來由我親自操作黃光顯影實驗，經由不斷重複練習與操作，不斷的更改自己的實驗參數，最後我找到能製作出小結構的參數分別是使用1:20的清潔劑與水的混和溶液進行清洗基板，之後放置加熱平台進行10min 110°C 的烘烤，再來進行黃光顯影的部分，先將基板上滴上正光阻，再將轉速設定為初轉速600轉10秒，末轉速5000轉40秒，光阻旋塗完後，將基板放置在加熱平台進行110度90秒的烘烤，烘烤結束後使基板放置在曝光機下方，曝光15秒，再將調製好的顯影劑：AZ400K 20cc加上水40cc，將玻璃(PET)基板進行14~16(10~12)秒顯影，結束黃光顯影的部分，馬上將樣品放入濺鍍機，避免樣品放置過久，產生誤差，進行粗抽和細抽，調整ITO(Ag)流量100(50)SLM，通50千瓦交流電(20千瓦直流電)，轉盤轉速10(4)rpm，調整工作壓力到 $2E-3$ ( $1.5E-3$ )torr進行45(120)分鐘的濺鍍，最後進行舉離，將樣品放置培養皿中倒入丙酮蓋上蓋子，靜置一天，最後用丙酮把結構旁邊的濺鍍材料清洗掉將樣品利用水作最後清潔，吹乾即可製作出2、3微米的小線寬結構。

以上實驗參數、實驗製成、2、3微米的小線寬結構皆是我個人貢獻。

#### (五) 預期結果

近期次世代非揮發性記憶體技術已有許多廠商進行研究，其中電阻式記憶體的優勢較為凸出，所以此實驗將製作出小線寬結構，來提升更高儲存空間、和更高的運轉速度、以及低電阻的結果，並使用PET基板達到可彎曲耐衝撞的可撓式狀態，最後製作出可撓式小線寬結構的電阻式記憶體。

#### (六) 結論

初略成形的次世代非揮發性記憶體技術包括鐵電記憶體 (FRAM)、相變化記憶體 (PRAM)、磁阻式記憶體 (MRAM)、以及電阻式記憶體 (RRAM) 等。這些新興技術目前已有許多國家進行開發，其中電阻式記憶體由於相對具有讀寫快速、低耗能、結構簡單、資料儲存時間長、重複操作可靠度佳與成本便宜等產品優勢，我們將製作出小線寬結構可撓式電阻記憶體，利用小線寬結構達成高儲存空間、高的運轉速度、低電阻的結果，並利用可撓式的優點達成可彎曲耐衝撞等優勢製造出更優質的MIM電阻式記憶體。

(七) 參考文獻

- [1] 國立清華大學 碩士論文 介電層和電極材料對ZrTiO<sub>x</sub>電阻式記憶體的影響
- [2] A. Sawa, Mater. Today 11, 28 (2008).
- [3] Nanoscale research letters 15.1 (2020): 1-26
- [4] "A nanoscale point of view using conductive atomic force microscope." Materials 7.3 (2014): 2155-2182.
- [5] 國立暨南國際大學電機工程學系 碩士論文 不同電極材料對於NiO-based RRAM 抗輻射特性之研究

**Bi<sub>1-x</sub>Tm<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 薄膜結構演變和電性之研究(x=0-0.6)**  
**Structural evolution and electric properties of Bi<sub>1-x</sub>Tm<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> films**  
**(x = 0-0.6)**

陳柏軒(S09210017)\*

指導教師: 王昌仁及張晁暉 老師

\*Email: [s09210017@thu.edu.tw](mailto:s09210017@thu.edu.tw)

**摘要**

BiFeO<sub>3</sub> (BFO)由於其優異的鐵電(FE)性能與特殊磁性行為而有高度應用於鐵電記憶體與自旋電子元件之潛能。摻雜稀土(RE)元素會使結構從菱面體扭曲為正交晶系，可使FE轉變為反鐵電 (AFE) 行為。根據第一原理計算，以具高磁矩之Tm參雜的Bi<sub>1-x</sub>Tm<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x=0.3及0.6)呈反鐵電性且可獲良好能量儲存性質。因此，本實驗將研究Bi<sub>1-x</sub>Tm<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (BTFO)多晶薄膜的結構演變和電性，其中x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.3, 0.6。利用脈衝雷射沉積(PLD)在Pt/玻璃基板上製備BTFO薄膜，研究在不同成長溫度和Tm含量對BTFO薄膜的結構、微結構、表面形貌與電性之影響，以期在低Tm參雜量x下獲良好多鐵性，在高x下，獲良好之能量儲存性質。

**研究計畫內容**

**(一) 研究動機與研究問題**

BiFeO<sub>3</sub> (BFO)由於其優異的鐵電(FE)性能與特殊磁性行為而有高度應用於鐵電記憶體與自旋電子元件之潛能。此外，摻雜稀土(RE)元素會使結構從菱面體扭曲變成偽立方、再至正交晶系。此多元相變化可預期有豐富之電性變化：由FE之提升後，在轉變為反鐵電 (AFE) 行為，即雙 P-E 磁滯迴線的特徵。P-E 曲線中的反鐵電行為對於儲能性質 (ES) 應用具有大的潛力，因為它可能在 AFE 狀態下具有較小的剩餘極化 (P<sub>r</sub>)，而在鐵電 (FE) 狀態下具有較大的飽和極化 (P<sub>s</sub>)。

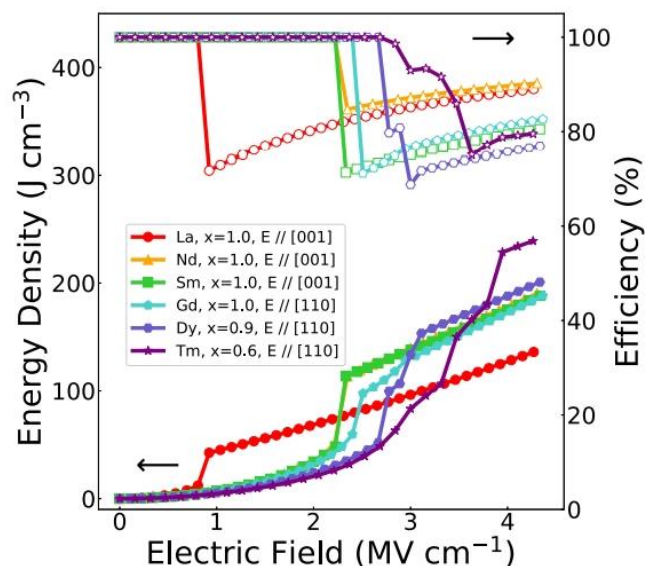
然而，BiFeO<sub>3</sub>具有極高的漏電流，導致在提升電壓的過程中，P-E磁滯曲線提早被破壞，沒有辦法得到很好的鐵電或能量儲存性質。2022年，Zhang團隊[1]以第一原理預測Tm置換Bi於Bi<sub>1-x</sub>Tm<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x=0.3及0.6)中有高能量儲存密度(ESD)。據此，本計畫將以脈衝式雷射沈積法製備Bi<sub>1-x</sub>Tm<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (BTFO)多晶薄膜，其中x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.3, 0.6，並研究其結構和電性演變與關聯。將瞭解不同成長溫度和Tm含量對BTFO薄膜的結構、微結構、表面形貌與電性之影響，以期在低Tm參雜量x下獲良好多鐵性，在高x下，獲良好之能量儲存性質。

**研究問題:**

- (1) BTFO多晶薄膜在不同溫度下生長之結構、微結構、表面形貌與電性: BTFO在450-550°C下生長，研究所生成的晶體結構與電性。
- (2) 探討相變化與電性隨成長溫度之演變機制、
- (3) Tm含量效應對其結構、微結構、表面形貌與電性之影響、
- (4) 於本系列薄膜中獲良好多鐵與能量儲存特性之BTFO膜。

## (二) 文獻回顧與探討

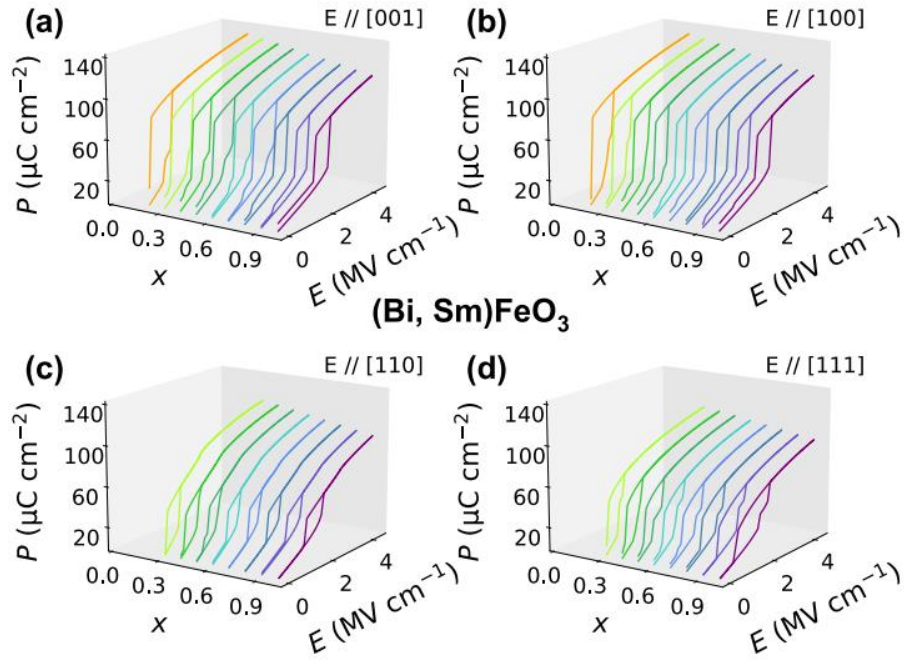
通過將鐵電 $\text{BiFeO}_3$ (BFO)調整為反鐵電或弛豫的設計有很大的應用前景，特別是高電場下的大極化量。Zhang團隊[1]使用第一性原理，預測各種元素和稀土替代含量可系統地調節反鐵電相的穩定性，從而進一步提高能量密度和其效率，其中Tm置換之BTFO的ESD可高達 $239 \text{ J/cm}^3$ ，如圖一所示。稀土從La到Tm和其含量 $x$ 從0.2到1.0的 $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ 的無鉛化合物，可實現高的能量密度。例如，在沿 [110] 方向的電場下  $x=0.6$  的  $(\text{Bi},\text{Tm})\text{FeO}_3$ 之ESD為  $239 \text{ J/cm}^3$ ，主要歸功於AFE到FE和FE到AFE躍遷的可調性、FE狀態下的大電極化量以及相當大的介電常數。



圖(一)  $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  ( $\text{R}=\text{La}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Tm}$ ) 固溶體經第一原理計算之能量密度和效率與外加電場之關係。[1]

使用第一原理的有效哈密頓方法計算P-E曲線，最大施加電場可達 $4.37 \text{ MV/cm}$ 。根據經驗關係和純BFO的實驗帶隙估計之本徵擊穿場而言，此場的大小被證明在BFO薄膜中是可行的。通過新增稀土的原子序數，P-E曲線會發生系統性之變化。以 $(\text{Bi},\text{Sm})\text{FeO}_3$ 為例，如圖(二)所示。此描繪了四種不同電場方向下各種成分的P-E曲線。由於正交(O)相和菱方(R)相在零場下比四方(T)相更穩定，因此在放電過程中，[001]或[100]方位之膜可恢復的AFE狀態可能與[110]和[111]在低成分下不相似，此僅顯示了具有近似可恢復AFE狀態的情況所致。

與其他材料比較，如表(一)所示，每種BRFO固溶體實現的最高能量儲存密度(W)和相應的效率 $\eta$ ，並與其他介電薄膜(包括FE、AFE、弛豫器[2]和超順電弛豫器[3])進行比較。R從La到Tm，趨勢是W增加(從 $136$ 提高到 $239 \text{ J/cm}^3$ )，而相應的 $\eta$ 減少(從 $89\%$ 降低到 $80\%$ )。 $(\text{Bi},\text{Tm})\text{FeO}_3$ 在 $x=0.6$ 和 $E//[110]$ 時的相對低效率仍然與可用的最佳介電薄膜相當。值得注意的是所列情況具有不同的最佳成分和電場方向。例如，當E從[001](或[100])變為[110]時，最佳 $x$ 減小，這意味著這些因素會大幅影響儲能性能。



圖(二)  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  固溶體在不同電場方向下組成範圍在 0.2 和 1.0 之間的單極 P-E 磁滯曲線計算 (a) [001]、(b) [100]、(c) [110]、(d) [111]。

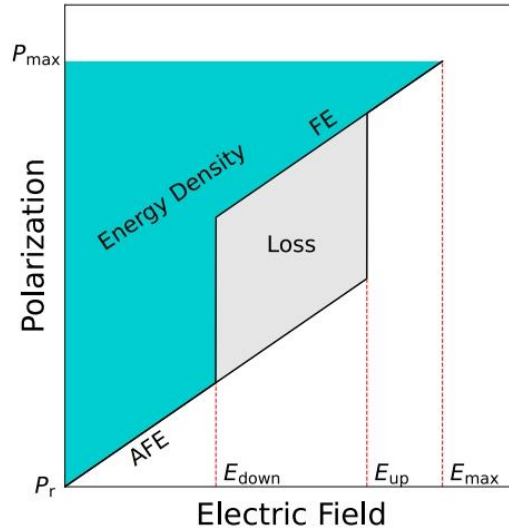
表(一) BRFO 固溶體與其他最佳介電薄膜的儲能性能比較。[1]

	$W$ ( $\text{J cm}^{-3}$ )	$\eta$ (%)	$E_b$ ( $\text{MV cm}^{-1}$ )
PLZST	56	~44	3.7
PLZT	85	65	4.5
$\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$	46	51	4.5
0.25BFO-0.75STO	70	68	4.5
0.25BFO-0.3BTO-0.45STO	112	80	4.9
0.3BSFO-0.7BTO	152	~78	5.2
$(\text{Bi,L a})\text{FeO}_3$ ( $x=1.0$ , $E//[001]$ )	136	89	4.37
$(\text{Bi,N d})\text{FeO}_3$ ( $x=1.0$ , $E//[001]$ )	190	90	4.37
$(\text{Bi,S m})\text{FeO}_3$ ( $x=1.0$ , $E//[001]$ )	188	81	4.37
$(\text{Bi,G d})\text{FeO}_3$ ( $x=1.0$ , $E//[110]$ )	188	83	4.37
$(\text{Bi,D y})\text{FeO}_3$ ( $x=0.9$ , $E//[110]$ )	201	77	4.37
$(\text{Bi,T m})\text{FeO}_3$ ( $x=0.6$ , $E//[110]$ )	239	80	4.37

為理解上述趨勢的起源，簡化公式表示  $W$  和  $\eta$  [4]，假設 AFE 和 FE 狀態的介電常數相同，並且兩種狀態之間的突然轉變，如圖(三)所示，其中  $P_{FE}^0$  是 FE 相位外推到  $E=0$  的剩餘極化， $\chi$  為介電常數， $E_{\text{down}}$ 、 $E_{\text{up}}$  和  $E_{\text{max}}$  分別是 FE 到 AFE、AFE 到 FE 和最大場。 $P_{FE}^0$  和  $\chi$  可以通過二次擬合提取到 FE 狀態的 P-E 曲線(有效哈密頓量預測  $\chi$  的非線性場依賴性)，其中  $P$  隨著  $E$  場逐漸減小。這個公式表明改善  $W$  需要大  $P_{FE}^0$ 、大  $E_{\text{down}}$ 、大  $\chi$ 、高  $E_b$ 。

$$W = P_{FE}^0 E_{down} + \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi E_{max}^2$$

$$\eta = \frac{P_{FE}^0 E_{down} + \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi E_{max}^2}{P_{FE}^0 E_{up} + \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi E_{max}^2}$$



圖(三) 反鐵電體的單極雙磁滯 P-E 曲線示意圖。[1]

此外，在稀土 (RE) 取代的鈣鈦礦  $\text{BiFeO}_3$  中發現，從鐵電菱方相到正交相的結構轉變表現出雙極化滯後曲線和顯著增强的機電效能，這與 RE 摻雜劑種類無關。使用基於第一性原理的計算，可探索  $\text{BiFeO}_3$  的能量密度，並提出雙電滯迴線的起源及伴隨的壓電係數的增強是電場誘導的從順電正交相到極性菱形相的轉變[5]。

### (三) 研究方法及步驟

本實驗主要是將 200nm 厚的  $\text{BiFeO}_3$  (BFO)，參雜不同濃度的 Tm (0-60%) 薄膜，透過脈衝雷射沉積 (PLD) 系統，在各種沉積溫度下，沉積在 Pt (20 nm)/玻璃基板上。接著用 X 光繞射分析儀 (XRD)，對其薄膜晶體結構進行進一步的分析，並觀察多晶薄膜的結構演變。

另外利用磁控濺鍍沉積法，將 Pt 電極濺鍍於 BTFO 樣品薄膜頂部，再利用 TF-2000 進行鐵電性的量測，觀察 P-E 磁滯迴線的特徵，以及分析 P-E 曲線中的儲能 (ES) 性質。

#### 1. 脈衝雷射沉積 (PLD):

高功率雷射對靶材進行轟擊，會將靶材汽化形成電漿罩狀團 (plasma plume)，並沉澱於基板上形成薄膜。

#### 2. X 光繞射分析儀 (X-ray Diffraction):

觀察薄膜的晶體結構。

#### 3. 磁控濺鍍沉積法 (Co-Sputter):

設定濺鍍參數(工作壓力、射頻、瓦數)，沉積薄膜於玻璃基板上。

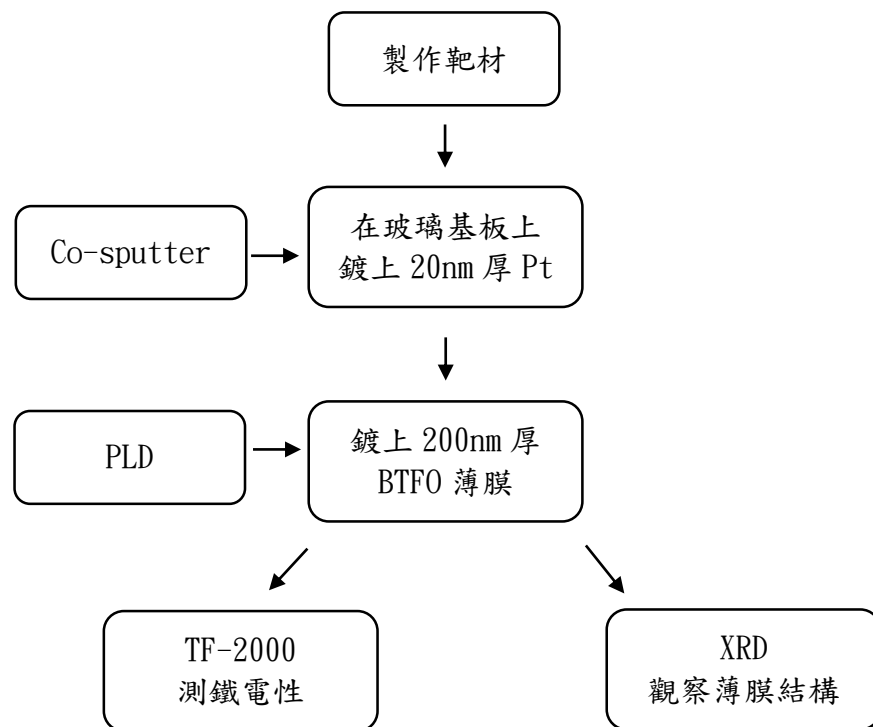
#### 4. 鐵電分析儀(TF-2000):

用於各種鐵電/壓電/熱釋電薄膜、厚膜、體材料和電子陶瓷、鐵電傳感器/執行器/存儲器等領域的研究。

#### 5. 原子力顯微鏡(AFM):

測量膜厚來算出鍍率，以及觀察表面形貌。

#### 實驗步驟:



#### (四) 初步實驗結果及討論

##### 1. $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ ( $x=0-0.6$ ) 靶材之製備與分析

圖4-1為本實驗以高溫爐燒製出的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.3, 0.6$ )不同濃度塊材之XRD圖。由圖可知，其相組成複雜，但由EDX成分分析可知，其成分與其所配製相近，故不會對所致薄膜成分有太大影響。

##### 2. 不同成長溫度性應對 $\text{Bi}_{0.7}\text{Tm}_{0.3}\text{FeO}_3$ 薄膜之影響

圖4-2為 $\text{Bi}_{0.7}\text{Tm}_{0.3}\text{FeO}_3$ 在不同成長溫度下製備的多晶薄膜之XRD圖。由圖可知，可觀察到皆有高度BTFO(110)，其中當溫度為 $550^\circ\text{C}$ 時，此織構較強。此可能對其電性有大的影響。

圖4-3為當 $\text{Bi}_{0.7}\text{Tm}_{0.3}\text{FeO}_3$ 多晶薄膜不同成長溫度之P-E曲線圖。依目前結果來看，此P-E曲線之行為由鐵電與順電疊加而成。且在低E場下即被擊穿。可能與漏電機制有關，將進一步研究。瞭解問題後修改製程參數改善漏電且使其獲反鐵電相才能改善其能量儲存性質。

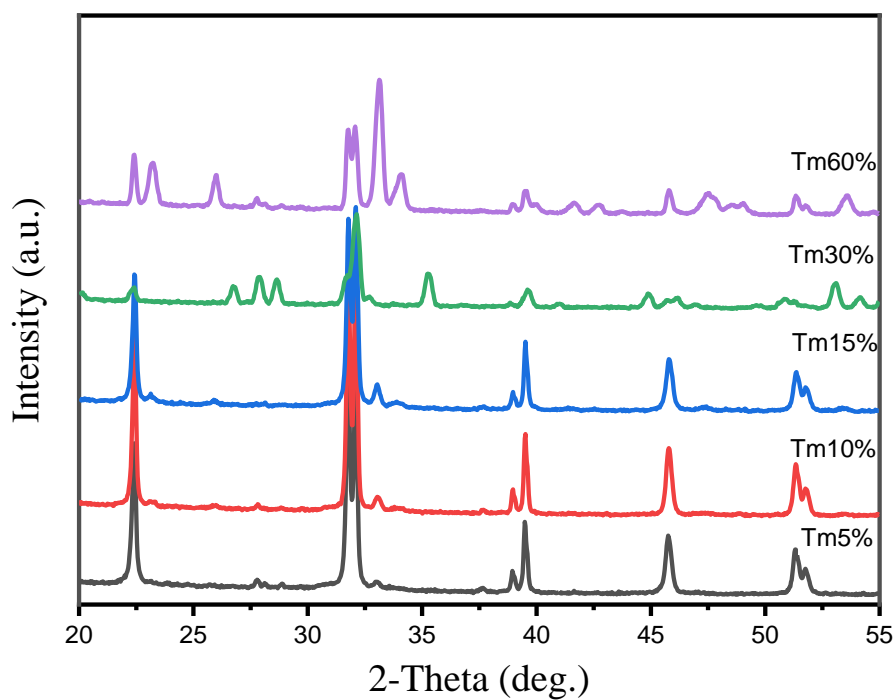


圖4-1  $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0-0.6$ ) 靶材之XRD圖

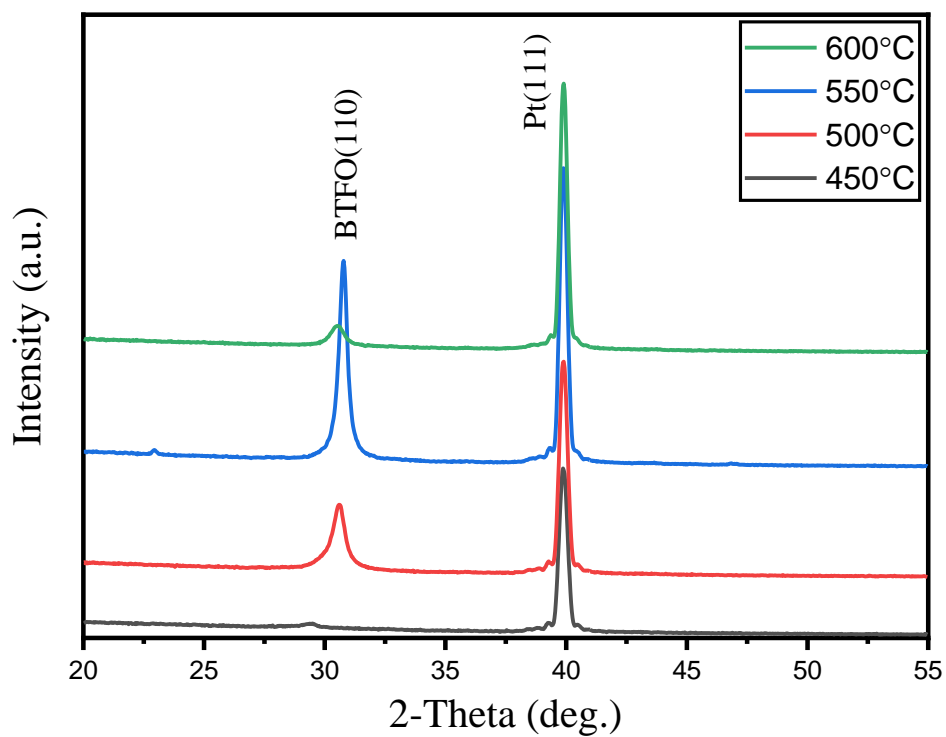


圖4-2  $\text{Bi}_{0.7}\text{Tm}_{0.3}\text{FeO}_3$  多晶薄膜不同成長溫度之XRD圖



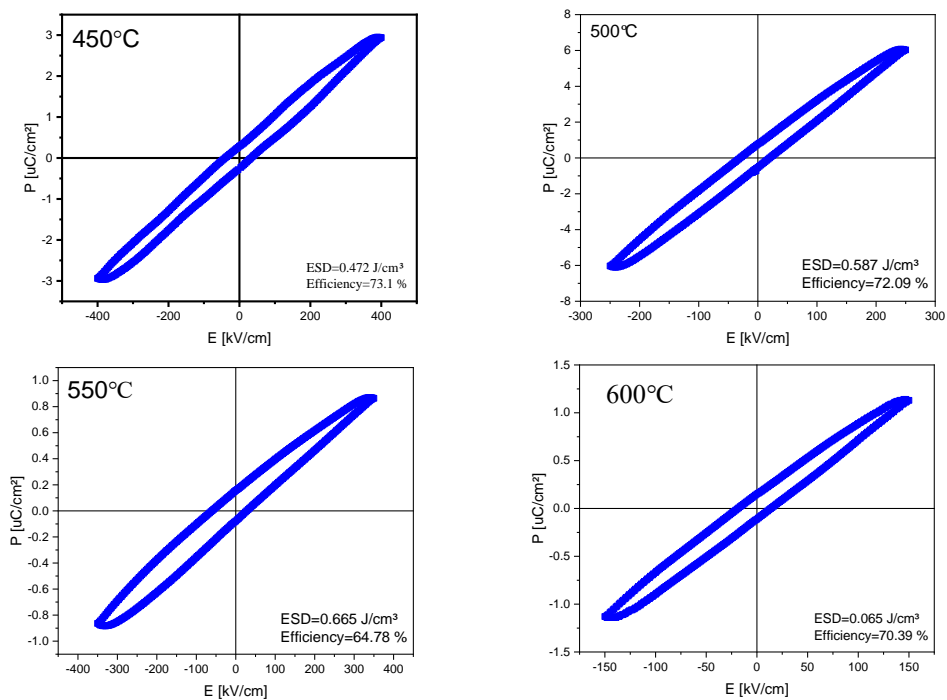


圖4-3  $\text{Bi}_{0.7}\text{Tm}_{0.3}\text{FeO}_3$ 多晶薄膜不同成長溫度之P-E曲線圖

### 3. $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ ( $X=0-0.6$ )薄膜結構與電性之研究

圖4-4為固定溫度 $550^\circ\text{C}$ 下， $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ ( $X=0-0.6$ )薄膜之XRD圖。可以看到當Tm濃度增加後，BTFO(001)和BTFO(002)的強度都跟著減弱，BTFO(110)則增強且向小角度偏移。

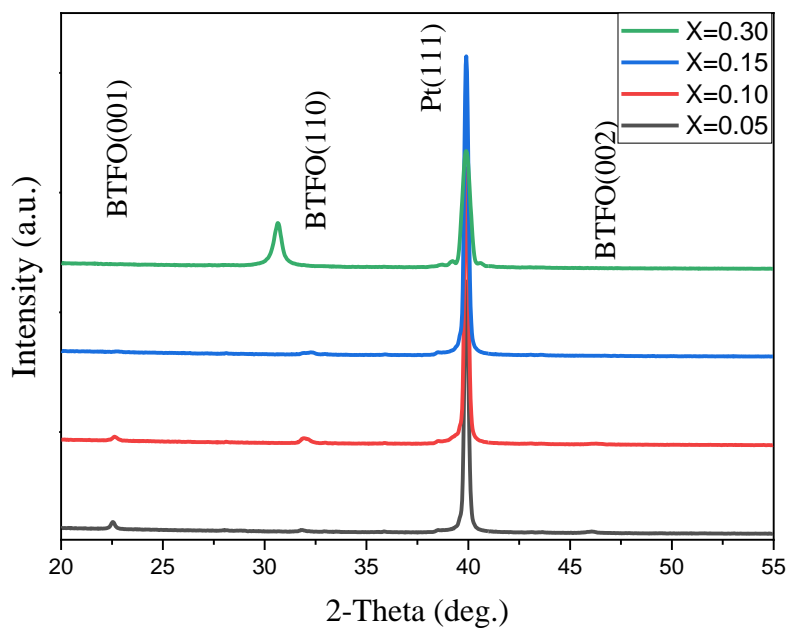


圖4-4  $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ 薄膜之XRD圖

在雷射波長為355nm，成長溫度為550°C，x為0.05-0.3的BTFO薄膜之鐵電性皆不佳，但成長溫度提升至650°C成相較佳，故可得較佳鐵電性，如圖4-5所示。從這三張圖中可以發現，當Tm濃度較低時，其鐵電性較佳，當Tm的濃度為5%時，可以獲得最大的 $2P_r$ 值， $2P_r=105\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

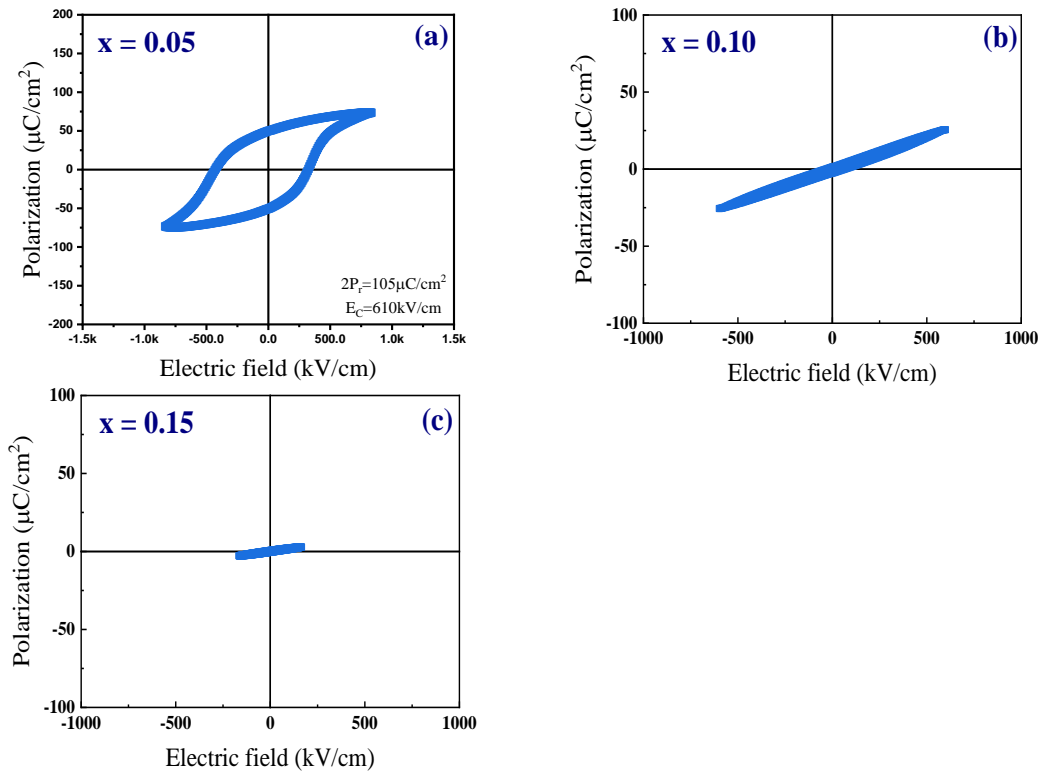


圖4-5 (a)x=0.05、(b)x=0.10、(c)x=0.15之P-E曲線圖

#### (五) 個人貢獻主要項目及比重

我首先使用高溫爐製備 $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0-0.6$ ) 靶材，接著透過脈雷射沉積將200 nm厚的BTFO薄膜，沉積在Pt(20 nm)/玻璃基板上。利用X光繞射儀(XRD)進行多晶薄膜晶體結構之分析，並且使用鐵電分析儀(TF-2000)對薄膜進行了鐵電性的量測。

#### (六) 預期結果:

(1) BTFO多晶薄膜在不同溫度下生長之結構、微結構、表面形貌與電性: BTFO在450-550°C下生長，研究所生成的晶體結構與電性。此可獲得結構隨成長溫度之演變，及最佳之鐵電性或儲能性質。並可了解相變化與電性隨成長溫度之演變機制。

(2) 藉由研究Tm含量效應對其結構、微結構、表面形貌與電性之影響可獲良好多鐵與能量儲存特性之BTFO膜。並可了解其結構隨Tm含量之演變，極其電性轉變之關聯性。

主要可預期當Tm含量較低時，鐵電性可能較好，而當Tm含量提升後，反鐵電之正交相形成，配合成長溫度調控微結構，降低漏電，並增強其介電強度，此時，BTFO薄膜可能有比較好的能量儲存性質。

## (七) 結論

本實驗以研究了不同成長溫度效應與不同Tm含量對 $\text{Bi}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0-0.6$ )薄膜結構與鐵電性之影響。首先，我們把Tm的濃度控制在30%以下，經由改變不同的生長溫度( $T=450^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ )下做測試。結果顯示當生成溫度在 $550^\circ\text{C}$ 時，BTFO(110)相，它的峰值明顯高於其它生成溫度。緊接著在P-E曲線可看到，在低E場下即被擊穿。此可能與漏電機制有關，將進一步研究。改善漏電且使其獲反鐵電相才能改善其能量儲存性質。在鐵電性的部分，由於溫度為 $550^\circ\text{C}$ 的BTFO薄膜之鐵電性皆不佳，但將成長溫度提升至 $650^\circ\text{C}$ 成相較佳，可得較佳鐵電性，而目前最佳的鐵電性是在Tm5%。而有關於漏電流的部分，我們將進一步研究，嘗試在Pt頂極以及BTFO薄膜之間，插入一層絕緣層，來改善漏電且使其獲反鐵電相才能改善其能量儲存性質。

## (八) 參考文獻

- [1] Yehui Zhang , Laurent Bellaiche, Bin Xu, “Ultrahigh energy storage density in lead-free antiferroelectric rare-earth-substituted bismuth ferrite”, *Physical Review Materials* L051401(2022)
- [2] H. Pan, F. Li, Y. Liu, Q. Zhang, M. Wang, S. Lan, Y. Zheng, J. Ma, L. Gu, and Y. Shen, “Ultrahigh-energy density lead-free dielectric films via polymorphic nanodomain design”, *Science* 365578 (2019).
- [3] Daisuke Kan, Lucia Pálová, Varatharajan Anbusathaiah, C. J. Cheng, Shigehiro Fujino, Valanoor Nagarajan, Karin M. Rabe, Ichiro Takeuchi, “Universal Behavior and Electric-Field-Induced Structural Transition in Rare-Earth-Substituted  $\text{BiFeO}_3$ ”, *ADFM*, 200902017 (2010).
- [4] Bin Xu, Jorge Íñiguez & L. Bellaiche, “Designing lead-free antiferroelectrics for energy storage”, *Nature Communications* 15682 (2017)
- [5] B. Ma, Z. Hu, R. E. Koritala, T. H. Lee, S. E. Dorris, and U. Balachandran, “PLZT film capacitors for power electronics and energy storage applications”, *J. Mater. Sci.* 269279 (2015)

# 利用中子繞射探討多鐵材料 $Mn_2BO_4$ 的磁有序

林丞彥(S09210025)\*

指導教師: 李其紘

\*Email: [kennylin0202@gmail.com](mailto:kennylin0202@gmail.com)

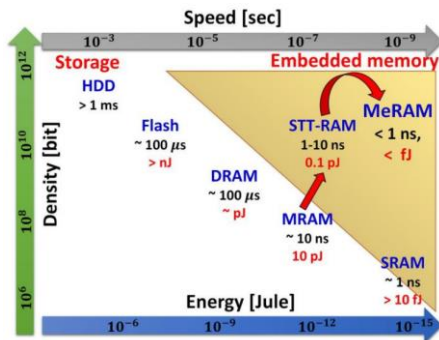
## 摘要

找尋合適的多鐵材料並使用於 MeRam 之中。在不同篇文章中發現到  $Mn_2BO_4$  在低溫時有不同的相變溫度，並決定著手製備  $Mn_2BO_4$  並驗證何者才是正確的相變溫度，未來會運用光學二倍頻來探討  $Mn_2BO_4$  的晶體中心對稱性。

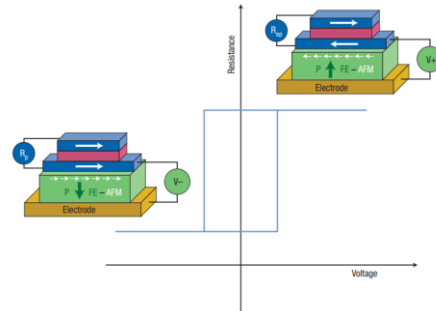
## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

Meganetoelectric RAM (MeRam) 是一種有高速、高密度、且低能量消耗的元件[1]，在 MeRam 的原理中綠色夾層寫入的部分，有運用到鐵電特性的材料[2]。



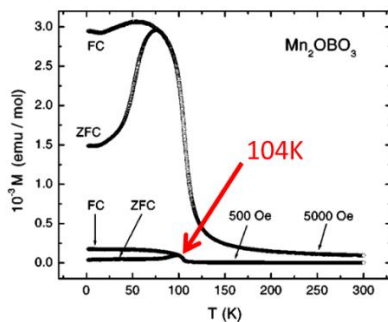
[1]



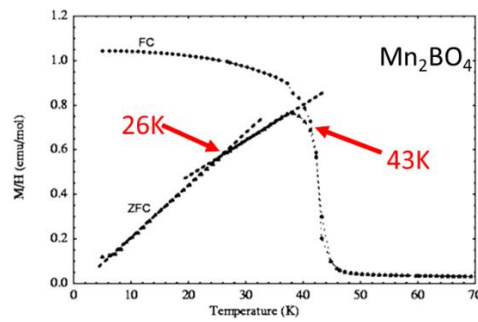
[2]

### (二) 文獻回顧與探討

在[4]文章中提到  $Mn_2BO_4$  的相變溫度出現在 104K，而在[5]中的相變溫度則是出現在 43K 及 26K。

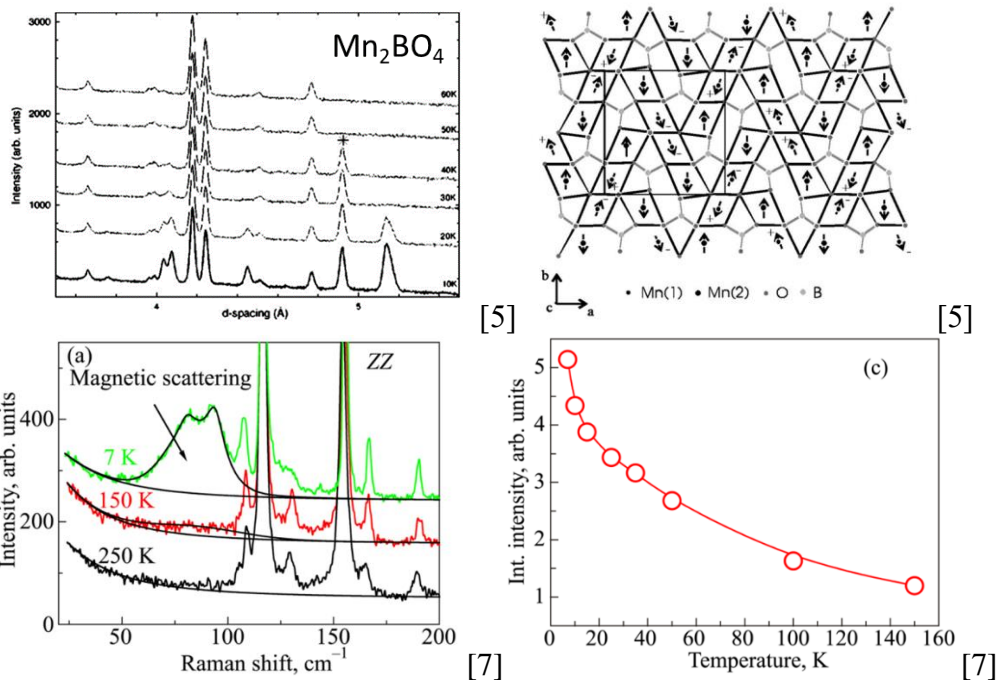


[4]



[5]

根據 2004 年發表的磁結構[5]所計算的 spin wave 磁矩震盪的能量，跟[7]拉曼光譜實驗量到的結果不符合該磁結構會產生的圖。

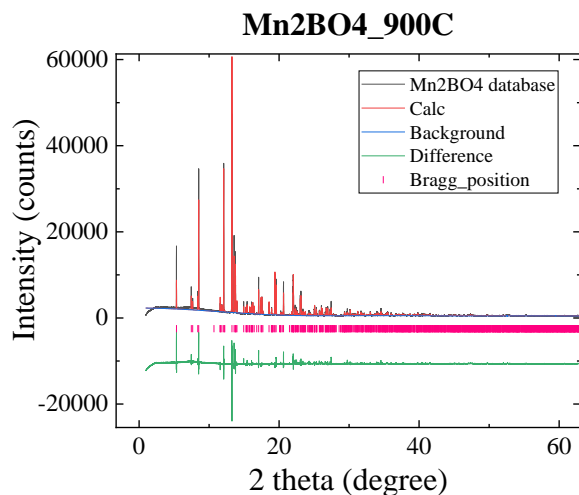


### (三) 研究方法及步驟

1. 使用高溫燒結法製作粉末樣品 $Mn_2BO_4$ 。
2. 取得樣品之中子繞射數據，並分析數據中磁相變的溫度。
3. 利用光學二倍頻來探討 $Mn_2BO_4$ 的空間群中心對稱性。

### (四) (現有)結果及討論

製備樣品 $Mn_2BO_4$ 後取得XRD數據確認無雜質。江晨恩學長製備樣品時，燒結溫度 $700^\circ C$ 、 $800^\circ C$ 導致XRD結果顯示大多是雜質。本人已提高燒結溫度至 $900^\circ C$ 改善，並調高混入之 $H_3BO_3$ 之比例以及將樣品壓錠再進行燒結，用以減少揮發。



### (五) 個人貢獻主要項目及比重

本人參考江晨恩學長的樣品製備溫度及比例調整，改良後製備完成，現階段也完成樣品XRD量測。

(六) 預期結果

預期利用中子繞射量測低溫時磁矩的排序，以及透過光學二倍頻來觀測  $\text{Mn}_2\text{BO}_4$  的晶體是否呈現中心對稱，進而達到確認  $\text{Mn}_2\text{BO}_4$  的磁有序。

(七) 結論

已製備出無雜相的  $\text{Mn}_2\text{BO}_4$ ，後續量測中子繞射以及光學二倍頻。

(八) 參考文獻

- [1] K. L. Wang et. al., Magnetolectric random access memory-based circuit design by using voltage-controlled magnetic anisotropy in magnetic tunnel junctions, *IEEE Trans.Nanotech.* **14**, 992 (2015).
- [2] M. Bibes et. al., Towards a magnetolectric memory, *Nature materials* **7**, 425 (2008).
- [3] N. V. Kazak et. al., Study of mixed-valence  $\text{Mn}_2\text{BO}_4$  using XRD, XPS and XAFS spectroscopies, *Physica B: Condensed Matter* **560**, 228 (2019).
- [4] M. A. Continentino et. al., Specific heat and magnetization studies of  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{OBO}_3$ , and  $\text{MgScOBO}_3$ , *Phys. Rev. B* **64**, 014406 (2001).
- [5] R. J. Goff et. al., Spin, charge, and orbital order in  $\text{Mn}_2\text{OBO}_3$ , *Phys. Rev. B* **70**, 014426 (2004).
- [6] Y. Yamasaki et. al., Magnetic reversal of the ferroelectric polarization in a multiferroic spinel oxide, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207204 (2006).
- [7] V. Gnezdilov et. al., Magnetic and structural correlations in the warwickite  $\text{Mn}_2\text{OBO}_3$ , *Low Temp. Phys.* **45**, 1223 (2019).

## 內應力效應對 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ 多晶薄膜多鐵性之影響

### Multiferroic properties of $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ polycrystalline films with internal stress

吳誠恩(S09210029)\*

指導教師:王昌仁及張晃暉 老師

\*Email: bryanphy910118@gmail.com

#### 摘要

鈣鈦礦結構的 $\text{BiFeO}_3$ (BFO)由於其在室溫(RT)以上之優異多鐵(MF)性而在鐵電隨機存取記憶體、多鐵磁電元件和自旋電子元件的高度潛在應用而受到廣泛研究。在BFO中摻雜稀土元素是降低高漏電流和解決低磁化量的有效方法，尤其是在Dy摻雜的BFO系統中。然而，內應力對BFO多晶薄膜的多鐵性相關報導較少。因此本計畫將研究內應力效應對其多鐵性之影響。薄膜內應力可通過BFO生長參數進行調整。本研究將以脈衝雷射沉積法(PLD)在Pt (20 nm)/玻璃基板上製備200nm厚的 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ 薄膜。將以改變雷射波長、鍍率、基板溫度等調控其內應力，並了解其製程參數與內應力、內應力與其微結構、及內應力與其多鐵性之關聯性。此外，本研究將討論內應力形成及內應力與鐵電、漏電及鐵磁性關聯的機制。

#### 研究計畫內容

##### (一) 研究動機與研究問題

多鐵材料 $\text{BiFeO}_3$  (BFO)擁有良好的鐵磁性及反鐵磁性，在介電性和鐵電性的表現也相當優異，不過較高的漏電流和較低的鐵磁磁化量是 $\text{BiFeO}_3$ 的缺點，然而藉由Dy摻雜可以抑制BFO中具有弱反鐵磁性的鐵氧八面體螺旋自旋[1]，進而使BDFO薄膜轉變為鐵磁性而改善其較弱的鐵磁磁化量。

在過去的研究中，內應力很少被討論，尤其是稀土摻雜的BFO，因為稀土摻雜的BFO已經可以有效提升其鐵磁性、鐵電性和減少漏電流發生，因此想藉由調節不同內應力來探討是否可以得到更佳好的鐵電性、鐵磁性和抑制漏電流。

在本次實驗中，將在不同溫度及不同鍍率下鍍製Dy5%摻雜 $\text{BiFeO}_3$ 的 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ (BDFO)薄膜，來獲得較好的鐵電特性以及改善高漏電流，並且透過在多種不同溫度下利用不同鍍率鍍製樣品，並探討內應力及溫度對BDFO薄膜的晶體結構和鐵電特性的影響。

##### 研究問題

###### 1. 製程參數對內應力之影響:

不同的製程參數皆可能會有不同的內應力產生，本研究透過不同鍍率來分析對薄膜產生的內應力有何趨勢。

###### 2. 內應力對鐵電性之影響:

本研究將探討內應力對稀土摻雜BFO多晶薄膜鐵電性之影響。

### 3. 薄膜結構對鐵電性之影響:

除了應力外，本研究將微結構變化對其鐵電性影響進行探討。

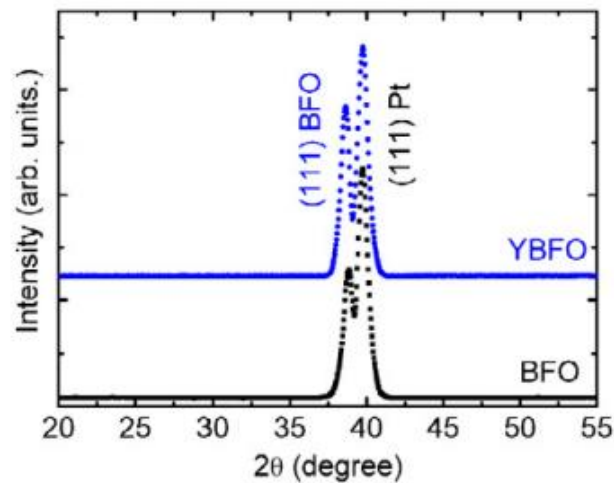
### 4. 雷射波長對薄膜內應力之影響:

不同波長之脈衝雷射打到靶材所激發起之機制不同，進而造成沉積後之薄膜有不同的結構、微結構與內應力，本研究將對不同波段的脈衝雷射所產生的效應對其多鐵性之影響。

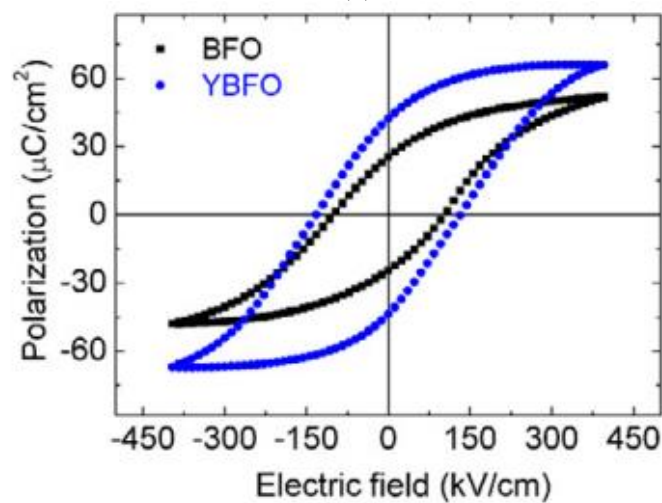
## (二) 文獻回顧與探討

### 1. 稀土置換效應

2019年，Yoonho Ahn等人透過Yb摻雜BFO和純BFO做出薄膜結構及鐵電性的比較。由圖1(a)可看出當BFO摻雜稀土元素時，其(111)結構較純BFO的(111)結構強，而這種結構的增強將使極化量得到明顯的增強。如圖1(b)，Yb摻雜之BFO擁有比純BFO還要大的殘餘極化量 $2P_r$ ，約為 $130(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$ ，而BFO約為 $90(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$ 。此外，Yb摻雜BFO的擊穿電壓場也相較BFO大些，這可以用YBFO相較純BFO有更好的(111)結構來解釋，這也可以抑制漏電流的發生。 [2]



(a)



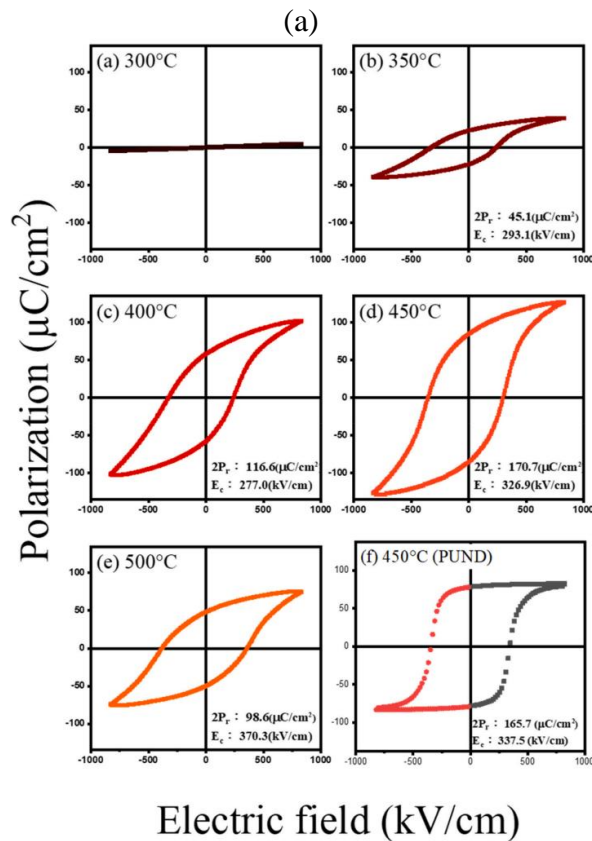
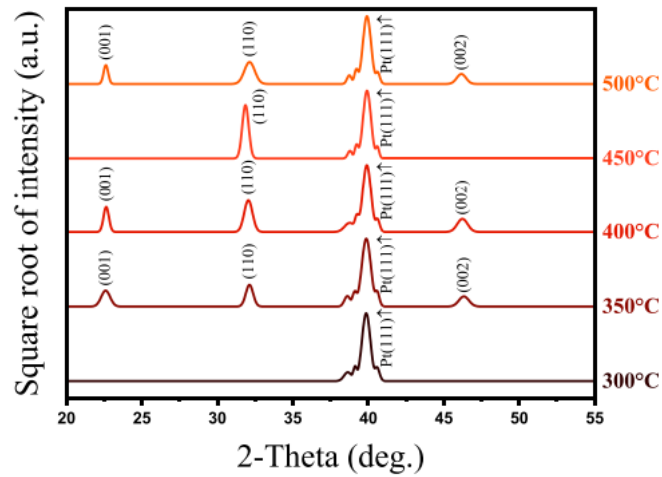
(b)



圖1 BFO和YBFO的(a) XRD圖及(b)電滯曲線圖[2]

在文獻[3]中，XRD結果，如圖2(a)，顯示在低溫300°C時BDFO沒有明顯峰值產生，然而隨著溫度升高BDFO薄膜結構開始產生變化，在350°C及400°C時(001)、(110)及(002)織構開始產生，當溫度來到450°C時薄膜結構則變成以(110)排列為主，而500°C時則回到(001)、(110)及(002)為主，而結構織構與鐵電特性有著密切的關聯性。

圖2(b)的電滯曲線結果顯示300°C時的鐵電特性因其沒成相，因此其極化量幾乎為零，然而隨著溫度提升，由於鈣鈦礦結構形成，鐵電特性也開始出現，鐵電特性最好出現的溫度為450°C，其 $2P_r$ 為 $170.7(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$ ，這原因為在450°C時其(110)織構較其他溫度突出，因此其 $2P_r$ 較高。



(b)

圖2 不同溫度下Bi<sub>0.95</sub>Dy<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub>薄膜之(a)XRD圖及(b)電滯曲線圖 [3]

## 2. 內應力與鐵電性之影響

關於應力影響BFO的文獻中，2008年H. W. Jang等人研究了內應力對磊晶BFO薄膜結構及鐵電性的影響。圖3(a)顯示當BFO(001)磊晶膜的磊晶應力為壓縮時，所對應的殘餘極化量約為70 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )且薄膜結構為單斜體。沒有應力表現時，薄膜結構轉變為菱面體結構，而殘餘極化量約為60( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )。然而當應力變為拉伸時，薄膜結構再次轉變為單斜體，殘餘極化量則剩下約45( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )。圖3(a)中在Si上生長的BFO薄膜其 $2P_r$ 約為100( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )，而在SrTiO<sub>3</sub>生長的BFO薄膜其 $2P_r$ 約為120( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )。[4]由此可知應力對BFO薄膜的結構和鐵電特性有著明顯影響。因此本研究將摻雜Dy並透過調整內應力來探討鐵電和多晶薄膜受內應力的影響。

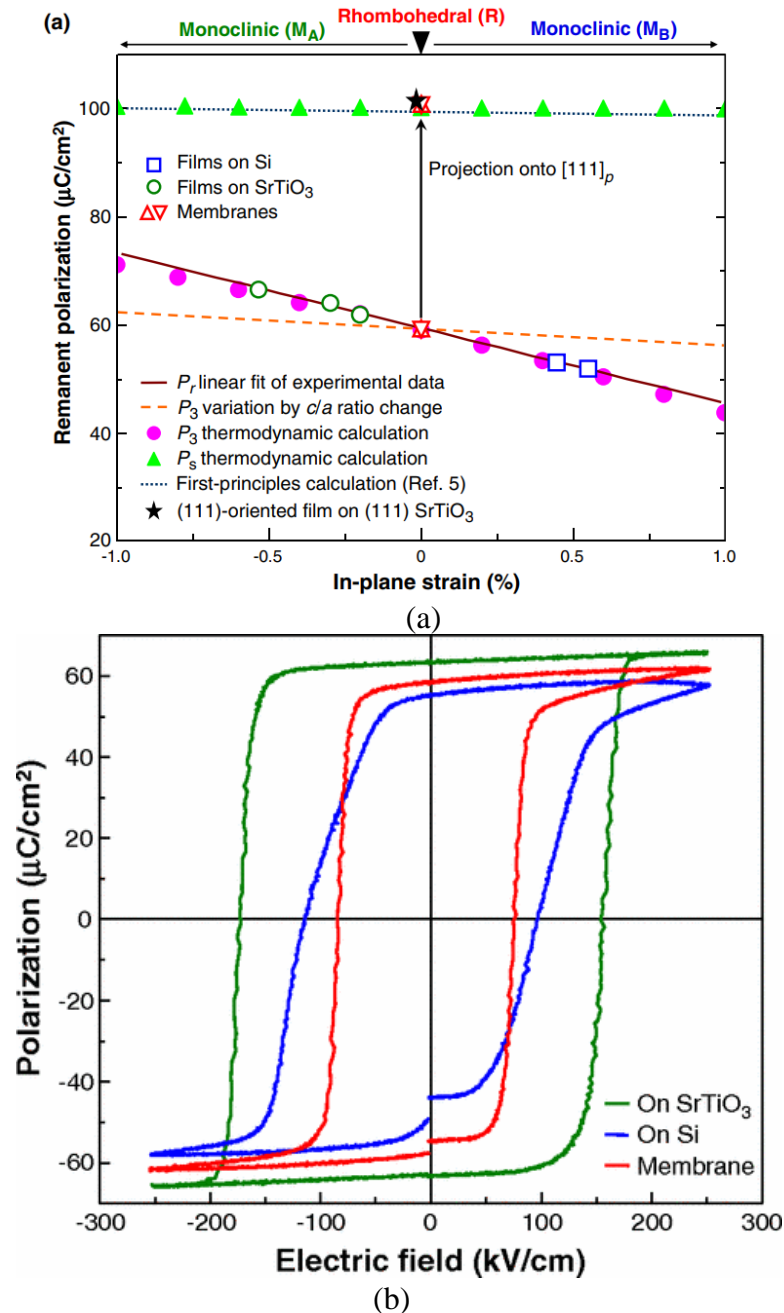


圖3 (a)BFO (001)支構之殘餘極化量與應力關係圖 (b)BFO在SrTiO<sub>3</sub>和Si上之電滯曲線圖 [4]

### (三) 研究方法及步驟

此實驗一開始先使用20nm/Glass作為基板，再利用Dy5%摻雜BiFeO<sub>3</sub>作為靶材，利用脈衝雷射沉積法(PLD)將Bi<sub>0.95</sub>Dy<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub>沉積於20nm厚的Pt基板上，其中工作壓力為 $1.2 \times 10^{-2}$  (mTorr)，通入氣體為O<sub>2</sub>，流量為2.0 (sccm)，並且在450°C、500°C和550°C下，透過調整脈衝雷射功率、雷射發數和鍍製時間來達到固定樣品厚度但不同鍍率的製程(如表1)，三種鍍製鍍率分別為6 nm/min、12 nm/min和18 nm/min 共9片樣品，最後再鍍製50nm厚的Pt頂層電極。

樣品鍍製完成後，首先利用XRD量測晶體結構，並且選定BDFO(002)織構透過轉動 $\Psi$ 角後的XRD圖，藉由每一測量得到的峰值偏移來分析應力。最後再利用頂電極來量測樣品鐵電性。

表1 各鍍率對應雷射功率及雷射發數之值

Deposition rate (nm/min)	Laser energy (mJ)	Pulse count (k)
18	2.9	5
12	2.29	7.5
6	1.46	15

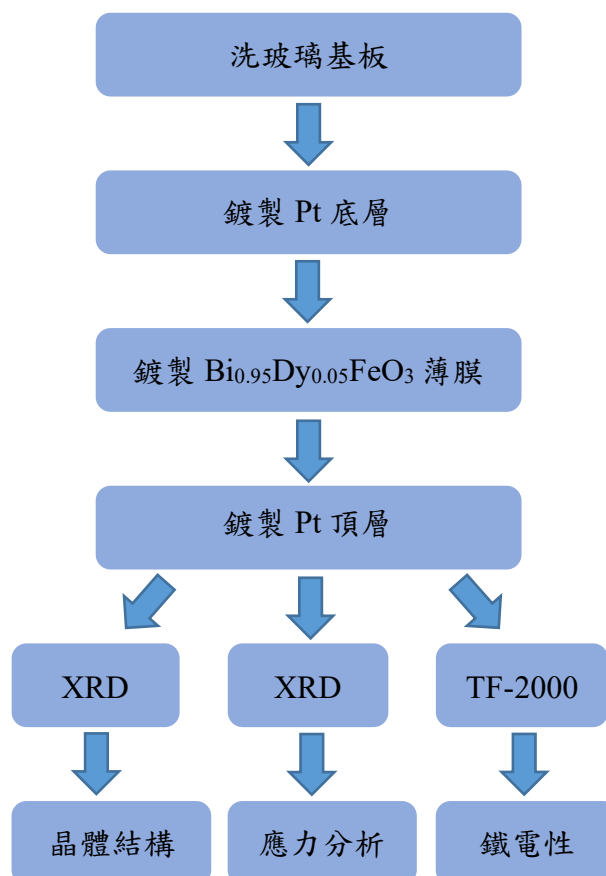


圖4 實驗流程圖

1. **脈衝雷射沉積法(PLD):**  
設定脈衝雷射參數(能量、發數、頻率)以及工作壓力、通入氣體和溫度。
2. **原子力顯微鏡(AFM):**  
用來測量薄膜厚度進而推算出鍍率。
3. **X 光繞射分析儀(X-ray Diffraction):**  
量測薄膜的晶體結構及應力。
4. **鐵電分析儀(TF-2000):**  
分析薄膜的鐵電特性。

#### (四) (現有)結果及討論

由圖5(a)可知，450°C時鍍率慢的薄膜結構以(110)織構，隨著鍍率提升至12(nm/min)後(110)織構有稍微變弱，當鍍率達到18(nm/min)時，薄膜結構完全轉變為(001)織構為主，並且有相對較弱的(002)。在圖5(b)，500°C時，三種鍍率的薄膜結構有一致性，皆為(001)方位優選，及較弱的(002)。最後，在550°C時，鍍率為6(nm/min)與12(nm/min)的薄膜皆為(001)方位優選及較弱的(110)與(002)，然而在鍍率18(nm/min)的薄膜結構為(110)優選。

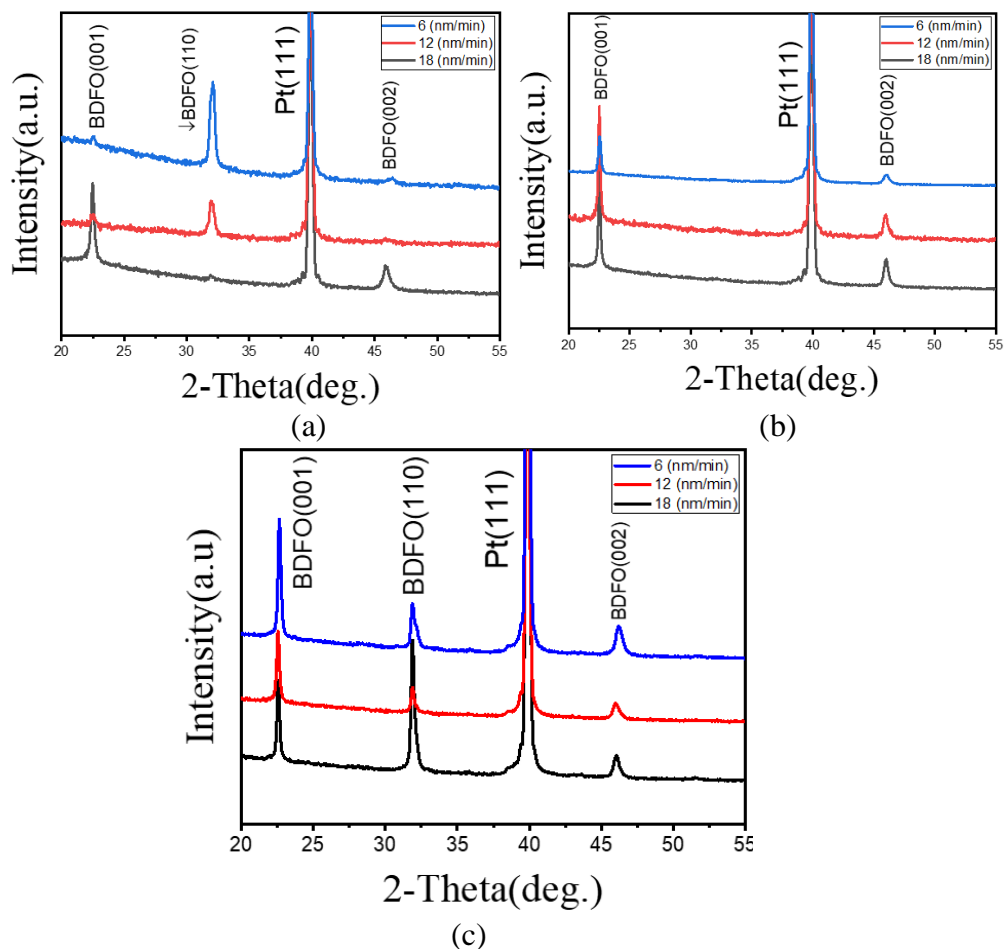


圖5 (a) 450°C (b) 500°C (c) 550°C 三種不同鍍率之XRD圖

從圖6中的結果得知，450°C下，鍍率最快的薄膜內應力為壓縮應力，鍍率12(nm/min)的薄膜同為壓縮應力，但與18(nm/min)之薄膜相比壓縮應力程度較弱，然而鍍率最慢的薄膜則變為拉伸應力。當溫度提升至500°C時，鍍率18(nm/min)、12(nm/min)與6(nm/min)的內應力分析結果分別為壓縮應力、幾乎無應力與拉伸應力。當最高溫度550°C時，三種鍍率的應力均減弱，鍍率由快到慢所對應之內應力分別為幾乎無應力、壓縮應力及拉伸應力。應力效果變弱的原因可以歸咎於基板溫度過高所導致。

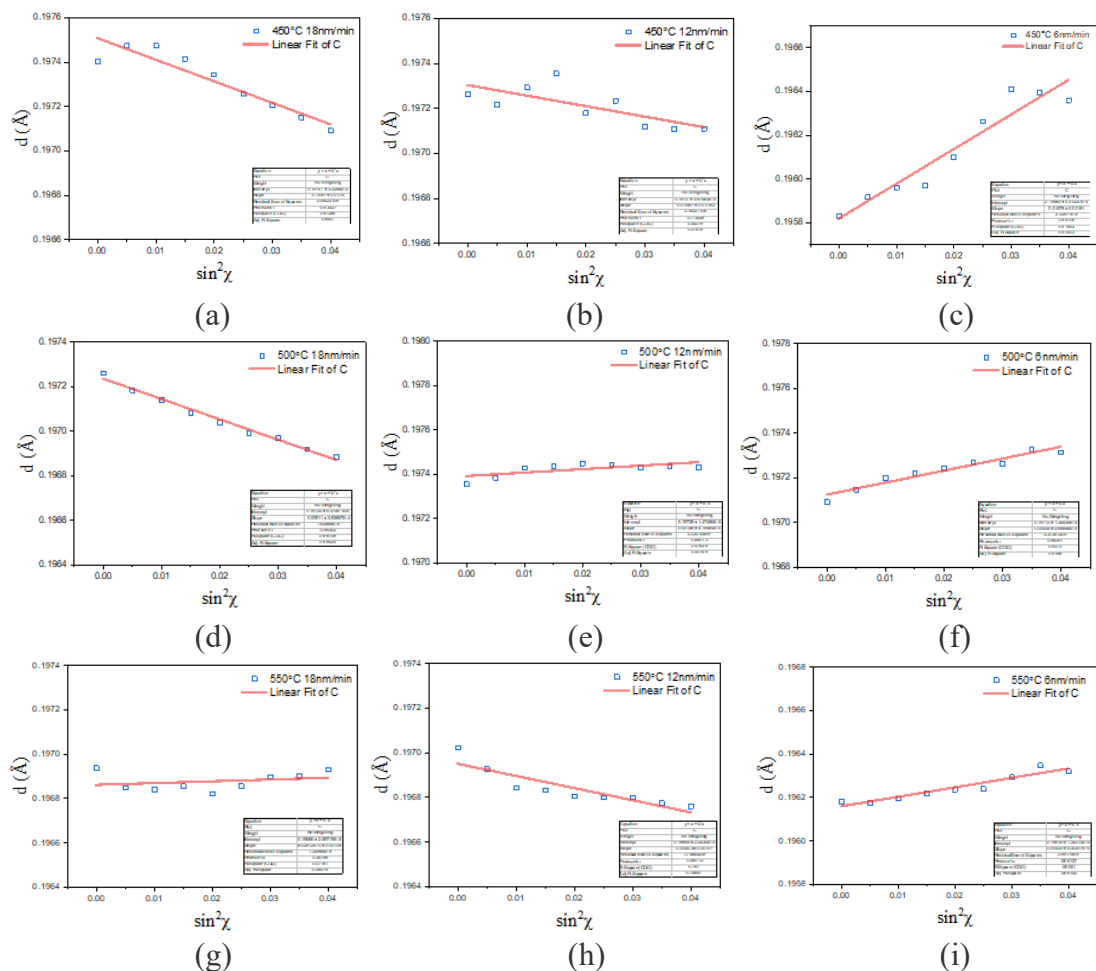


圖6 450°C鍍率(a) 18nm/min(b) 12nm/min(c) 6nm/min、500°C鍍率(d) 18nm/min(e) 12nm/min(f) 6nm/min及550°C鍍率(g) 18nm/min(h) 12nm/min(i) 6nm/min 之應力分析圖

從圖7的結果可以得知，500°C下鍍率最快之薄膜的殘餘極化量( $2P_r$ )值為180( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )，鍍率12(nm/min)之薄膜 $2P_r$ 值為140( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )，鍍率最慢之薄膜 $2P_r$ 值為106( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )。這種鐵電趨勢可以用內應力分析之結果來解釋，由圖6最快鍍率之薄膜內應力為壓縮應力，因此可極化空間較大，而鍍率12(nm/min)與6(nm/min)之應力為無應力與拉伸應力，因此對應之鐵電結果應該為減弱趨勢。

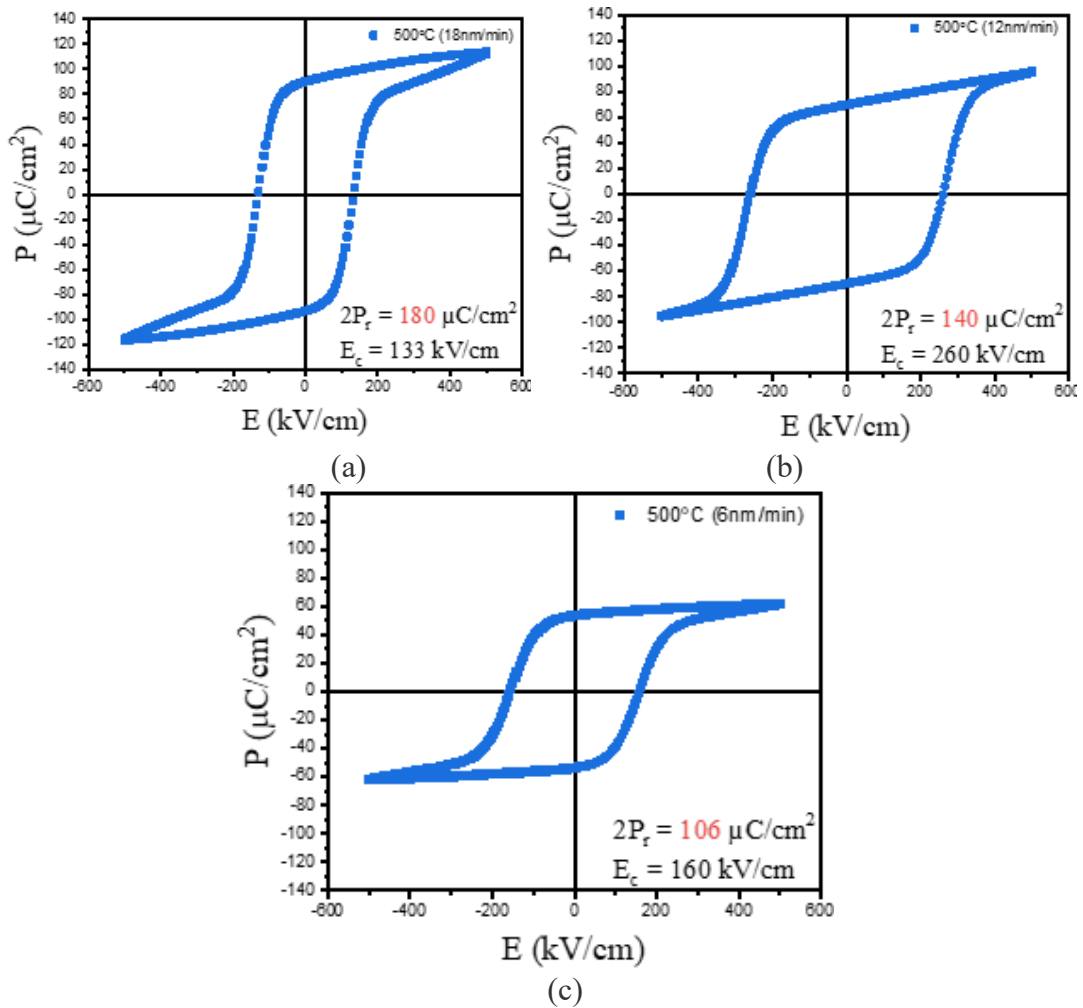


圖7 500°C下鍍率為(a)18nm/min (b)12nm/min (c)6nm/min之電滯曲線圖

表2 內應力與鐵電性一覽表

薄膜樣品	溫度(°C)	鍍率(nm/min)	內應力	內應力分析之斜率	$2P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (kV/cm)
$\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$	500	18	壓縮	-0.00911	180	133
		12	拉伸	0.00156	140	260
		6	拉伸	0.00535	106	160

由表2中，500°C的樣品內應力對應鐵電性得知，當內應力為壓縮應力時，其 $2P_r$ 值最高，而拉伸應力所測得的 $2P_r$ 值則較低，且 $2P_r$ 值隨拉伸應力分析之斜率增加而變小，此趨勢也和文獻[4]中內應力對極化量影響之結果相符，皆為壓縮應力比拉伸應力擁有更好的鐵電性。

#### (五) 個人貢獻主要項目及比重

本人以脈衝雷射沉積法製備 $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ 薄膜，並感謝林韋廷同學協助鍍製20nm厚的白金底層與50nm厚的白金頂電極。鍍製完樣品後，我使用X光繞射分析儀(XRD)分析薄膜的晶體結構及應力，最後再利用鐵電分析儀(TF-2000)分析薄膜的鐵電特性。

## (六) 預期結果

### 1. 製程參數對內應力之影響:

本實驗調整的製程參數為鍍率，調製方法為改變脈衝雷射能量。實驗結果由圖6-8顯示，不同鍍率對內應力確實會有影響，在450°C及500°C時應力會隨度率快到慢由壓縮應力變為拉伸應力，在550°C時則因溫度過高，因此應力效應較不明顯。

### 2. 內應力對鐵電性之影響:

圖9的電滯曲線量測結果和圖7的應力分析結果對應得出，當內應力為壓縮應力時，薄膜的 $2P_r$ 值較大，且會隨壓縮應力轉變為拉伸應力而減小。其他樣品之鐵電性正在量測分析中。

### 3. 薄膜結構對鐵電性之影響:

圖9的 $2P_r$ 除了和內應力有關聯外，也和薄膜結構有關聯，如圖5(b)所示，因為有規則的結構排列使其得到較好的鐵電性。

### 4. 雷射波長對薄膜內應力之影響:

本實驗將進行雷射波長對內應力之影響之研究，但由於脈衝雷射波長和能量有關，因此在所有參數都不變的情況下，不同波長之雷射會有鍍率上的差異，因此推測對薄膜內應力也會有影響，終而影響多鐵特性。

## (七) 結論

本實驗成功驗證了Dy摻雜的BFO多晶薄膜內應力與鐵電性之關聯性。實驗結果與磊晶薄膜結果相符，皆在壓縮應力時，薄膜的 $2P_r$ 會得到明顯的提升，而拉伸應力時，薄膜的 $2P_r$ 確實會有明顯的下降。此外，在XRD圖中也可得出內應力對薄膜結構的影響確實存在，並且透過應力分析結果得出在450°C與500°C時鍍率由快到慢的內應力變化為由壓縮應力至拉伸應力，550°C時的內應力效應則較不明顯。而波長效應對此膜之影響之相關實驗則正在進行中。

## (八) 參考文獻

- [1] Shuxia Zhang, Lei Wang, Yao Chen, Dongliang Wang, Yingbang Yao, and Yanwei Ma, *Journal of Applied Physics* 111, 074105 (2012)
- [2] Yoonho Ahna, Jong Yeog Son, *Physica B: Condensed Matter*, 558 (2019) 24-27
- [3] T.K. Lin, H.W. Chang, C.R. Wang, D.H. Wei, C.S. Tu d., P.Y. Chen, *Surface & Coatings Technology* 435 (2022) 128257
- [4] H. W. Jang, S. H. Baek, D. Ortiz, C. M. Folkman, R. R. Das, Y. H. Chu, P. Shafer, J. X. Zhang, S. Choudhury, V. Vaithyanathan, Y. B. Chen, D. A. Felker, M. D. Biegalski, M. S. Rzchowski, X. Q. Pan, D. G. Schlom, L. Q. Chen, R. Ramesh, and C. B. Eom, *PRL* 101, 107602 (2008)
- [5] Gao, W., Xing, W., Yun, Q., Chen, J., Nie, C., & Zhao, S., *J Mater Sci: Mater Electron*, 26(4), 2127–2133. (2014)
- [6] Huang-Wei Chang, Fu-Te Yuan, Chih-Wei Shih, Ching-Shun Ku, Ping-Han Chen, Chang-Ren Wang, Wen-Cheng Chang, Shien-Uang Jen and Hsin-Yi Lee, *Nanoscale Research Letters* 2012, 7:435

- [7] Sushil K. Singh and Hiroshi Ishiwara, 2006 Jpn. J. Appl. Phys. 45 3194
- [8] Seiji Nakashima, Dan Ricinschi, Jung Min Park, Takeshi Kanashima, Hironori Fujisawa, Masaru Shimizu, and Masanori Okuyama, J. Appl. Phys. 105, 061617 (2009); doi: 10.1063/1.3072375



# 以 AI 偵測神經細胞影像斷點

劉瑋琪(S09210032)\*

施奇廷

\*Email: [S09210032@thu.edu.tw](mailto:S09210032@thu.edu.tw)

## 摘要

當 NR 演算法要從 Raw image 切割出乾淨且單一的神經元時，若遇到體素亮度接近零的影像不連續區(斷點)，便會停止追蹤，因而切割出不完整的神經元。

而本次實驗利用 Python 語法進行，定義三個相鄰 SF code 的體素為一組 codelet，並隨機挑選 codelet，再將單一神經元影像中 codelet 所對應到的位置上之體素影像亮度歸零，製造出人造斷點，並將得到的大量斷點和非斷點資訊給 CNN 進行大量的訓練，讓 AI 能夠進行斷點判斷，進而將斷點的影像亮度補上，使得 NR 演算法遇到斷點也能切割出完整的神經元。

## 研究計畫內容

### (一) 文獻回顧與探討

NeuroRetriever(簡稱為NR演算法)是東海大學施奇廷教授開發出來，可以將充滿雜訊的原始果蠅神經影像(Raw image)中，切割出乾淨單一神經元的全自動神經影像處理演算法(引用第二篇文獻 [2])，在NR發明以前，切割單一神經元都是以人工的方式進行，相當的耗時。

在人工進行神經元的切割時，切割者如果遇到體素亮度接近零的影像不連續區的斷點，但附近有切割者認為是相連的神經時，切割者的腦裡便能自動將體素亮度接近零的影像斷點補上體素亮點，並圈出一個完整的神經元。

NR演算法相較於人工切割節省了很多時間，但在使用NR演算法進行神經元分隔時，如果NR演算法遇到斷點，就無法像人腦一樣，自動補上體素亮點繼續追蹤神經元，因此，NR演算法就會判定斷點為神經元末端端點，切割出不完整的神經(引用第一篇文獻 [1])。

### (二) 研究動機與研究問題

國立交通大學物理研究所的周顯哲已經解決了NR演算法遇到斷點時會停止追蹤，導致切割出不完整神經元的問題，但由於當時畢業在即，除了論文(參考文獻中第一篇文獻 [1])之外，其他相關的研究資料並未留下。因此，現在使用NR演算法遇到斷點時，仍會無法切割出完整神經元影像。

我打算重現參考文獻中第一篇文獻 [1]的演算法，利用卷積神經網路辨識果蠅神經影像中的斷點，並將斷點補上體素亮度，使NR演算法遇到斷點也能夠自動分隔出單一完整神經元。

### (三) 研究方法及步驟

1. 取得Raw image和單一神經元影像。

利用基因工程使得果蠅大腦袋帶有螢光蛋白，並調控果蠅生長的溫度讓特定神經細胞的螢光蛋白能過顯現，並將其解剖出來，最後再經顯微鏡

掃描，形成原始影像(Raw image)。

本次實驗所使用的 Raw image 和將神經進行人工切割出單一神經元影像是由國立清華大學江安世教授實驗室設立的 FlyCircuit 團隊的大量神經影像資訊庫而來。

而這些 Raw image 和單一神經元影像均為三維影像，可以將其儲存為三維陣列，並且最小單位為體積像素(volume pixel)，簡稱為體素(voxel)。

理論上，最完美的卷積神經網路訓練資料是由FlyCircuit團隊中，人工切割出單一神經元的影像上，再進一步經由人工辨識過神經影像的不連續區，但如此一來相當耗費時間，且無法快速得大量產出資料，

若利用NR演算法進行切割，再經過人工驗證後，所得到的神經可以分為三類，分別為Type Matched，Type Broken和Type Tangle。在參考文獻[1]中，所使用的神經為Type Matched。Type Matched這類的神經元，經由NR切割出來的神經影像和實際人工切割出的神經影像長度幾乎一樣長，但NR切割的影像相較於人工切割出的影像粗，但這點對卷積神經網路訓練影響並不大，因此我們使用NR演算法所切割出得神經元影像進行斷點的生成。

## 2. FAST中的Source field code和Branch Id。

Source field (SF) image為Raw image經NR裡的FAST(Fast Automatically Structural Tracing)演算法編號過後的資料，是以體素(voxel)為單位的三維陣列。在陣列內，其數值為FAST追蹤神經細胞到該體素時的編碼。而FAST演算法的編碼過程是以神經元的細胞核(soma)座標為起點(體素被編碼為1)，與編號1相接的體素則被編碼為2，以此類推，直到神經影像上所有的體素都被編碼完成，FAST便會結束追蹤。而這些編號稱為Source field code(以下將簡稱為SF code)。

當FAST進行SF code編碼時，如果遇到神經影像上的分支，便會對該分支上之所有體素進行Branch Id的標記，然後利用Id image的三為陣列來儲存Branch Id，這樣就能利用Branch Id告訴我們空間中不同地方的神經分岔是哪個分支。

## 3. 自動化生成人工斷點和非斷點。

要取得卷積神經網路的訓練資料，需要先將所得到的神經影像進行前處理(本次實驗室利用Python語法進行)，我們定義三個相鄰SF code的體素為一組codelet，並在相同Branch Id上的體素選取SF code夠多的分支，進行隨機挑選codelet，再將單一神經元影像中codelet所對應到的位置上之體素影像亮度歸零，便可在單一神經元影像中製造出一個人造斷點；若不將codelet所對應到的位置上之體素影像亮度歸零，則能獲得非斷點的資訊。

## 4. 訓練卷積神經網路進行辨識果蠅神經影像上的斷點。

要訓練卷積神經網路(簡稱為CNN)，我們將上述方法所取得的資訊給CNN進行大量的資料訓練，讓AI能夠進行斷點判斷的學習。

## 5. 將斷點補上。

將AI判斷為斷點的資料，再回去找出單一神經元影像中對應的位置，並將斷點周圍的體素影像補上，使得其變成完整的神經元，讓NR演算法能夠自動分隔出單一完整的神經元。

## (四) (現有)結果及討論

目前仍在進行自動化生成人工斷點和非斷點資料，因為對Python語法的不熟悉，導致耗費許多時間在語法的理解與處理上。但進度已達到能夠在相同Branch Id上的體素中選取SF code夠多的分支，進行隨機挑選codelet，並比對codelet在單一神經元影像中的位置。

**(五) 個人貢獻主要項目及比重**

主要工作內容閱讀為參考文獻[1]，並利用Python語法重現參考文獻[1]，訓練出能偵測神經細胞影像斷點的AI。

**(六) 預期結果**

訓練出能偵測神經細胞影像斷點，並將其補上體素影像亮度的AI。

**(七) 結論**

若能以AI自動辨識出果蠅神經影像中的斷點，並將斷點補上體素亮度，使得NR演算法不會因影像亮度接近零而中斷、能夠順利的分隔出單一完整的神經元，相信對於後續神經元上的研究有莫大的幫助。

**(八) 參考文獻**

[1]周顯哲, 使用卷積神經網路辨識果蠅神經影像上的斷點, 2020。

[2]Chi-Tin Shih<sup>1</sup>, Nan-Yow Chen, Ting-Yuan Wang, Guan-Wei He, Guo-Tzau Wang, Yen-Jen Lin, Ting-Kuo Lee and Ann-Shyn Chiang<sup>1</sup>, NeuroRetriever:Automatic Neuron Segmentation for Connectome Assembly,2021。

## ZrO<sub>2</sub> 濺鍍薄膜能量儲存性質之研究

### Energy storage properties of ZrO<sub>2</sub> films prepared by sputtering

林韋廷(S09210035)\*

指導教師:王昌仁老師、張晃暉老師

\*Email: [S09210035@thu.edu.tw](mailto:S09210035@thu.edu.tw)

#### 摘要

現今人類對儲能應用的要求越來越高。儘管電化學電容器具有更大的儲能能量，但更高的功率和更長的壽命使靜電電容器更適合儲能應用。反鐵電之(Hf, Zr)O<sub>2</sub> (HZO)薄膜顯示出具吸引人的能量儲存特性，但大多數文獻採用的方法是原子層沉積法(ALD)，此法不利於量產。而業界常用的濺射法製備此薄膜的相關報導很少見。本研究將以濺射法製備原材料更廉價具有反鐵電性之 ZrO<sub>2</sub>，研究不同製程參數、後退火溫度、膜厚與底層效應對其膜相組成、微觀結構與能量儲存性質之影響。期能透過變化濺射參數、厚度和後退火處理條件與底層等調整 ZrO<sub>2</sub> 薄膜中順電性單斜(m)、鐵電性正交(o) 和反鐵電性正方(t)之相比例，而獲良好之能量儲存性質。

#### 研究計畫內容

##### (一) 研究動機與研究問題

近年來，由於電力的需求提高，儲能電容器成為一個很重要的議題。ZrO<sub>2</sub> 材料擁有良好的介電性質以及寬能帶隙(~4.5eV)可以承受較高的擊穿場。與同樣是介電性質的鈣鈦礦材料相比，擁有環保性、熱穩定性，以及在低膜厚下，就能有良好的性能，因此具應用在儲能電容器之潛能。而介電電容的特性是壽命長、功率大、充放電速度快。然而，目前電容最主要的缺點為儲存的總能量不及電化學電容器。在此前提下，要讓介電電容的能量損耗(Efficiency)降到最低，能量儲存密度(Energy Storage Density; ESD)達到最高，包含了低矯頑力(E<sub>C</sub>)、高極化量(P<sub>m</sub>)、低殘餘極化量(P<sub>r</sub>)、高的擊穿電場(E<sub>BD</sub>)以及低漏電流。在目前大部分研究中，研製此樣品的方法以原子層沉積法(ALD)為主，但因為其需高花費、耗時、汙染、需昂貴之前驅

物以及複雜的製程，而不利應用。因此，本研究將使用工業常用之濺鍍法，挑戰研製ZrO<sub>2</sub>薄膜。所要研究的問題如下：

(1)改變濺鍍功率、濺鍍氣體及其氣氛、膜厚對ZrO<sub>2</sub>奈米薄膜結構及鐵電性之影響

(2)改變靶與基板間距，研究不同應力下，薄膜之結晶結構及鐵電性之影響

(3)退火溫度及持溫時間對ZrO<sub>2</sub>薄膜的結構及鐵電特性影響。

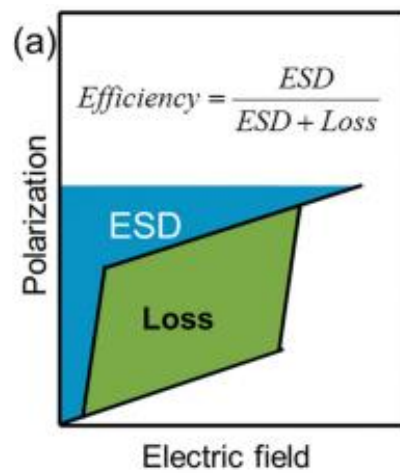
(4)在ZrO<sub>2</sub>薄膜中間再插入一層絕緣層，使薄膜之介電特性更佳，觀察是否對薄膜之結構以及鐵電特性有幫助。

## (二) 文獻回顧與探討

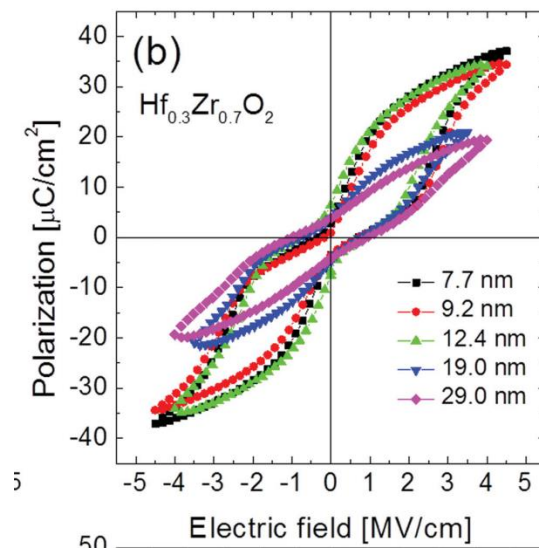
### [1]Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>薄膜：一種用於靜電超級電容器的新型無鉛系統，具有大能量存儲密度和強大的熱穩定性之材料

此文提及電化學電容器單位質量的儲能比靜電電容器大2-3個數量級，但因為電化學電容器的充放電速率較慢，可達到的功率密度比靜電電容器小3-5個數量級，而先前使用PZT材料製備電容，薄膜的ESD值高達10–15 J cm<sup>-3</sup>當施加電場 $\approx 3.5$  MV cm<sup>-1</sup>時，PZT基薄膜的ESD值高達 $\approx 50$  J cm<sup>-3</sup>。然而HZO薄膜的能帶隙較PZT還要寬，導致HZO薄膜的擊穿電場較高，且適當的調控膜厚、比例等等，可使整體性能提高，且HZO的3D結構兼容性使得能量儲存密度更高。在電動車上將會有更好的效用，因此選用HZO薄膜進行研究。**圖一**主要在說明外加電場對應之極化量，快速充放電後的電滯曲線，綠色部分為能量損耗(Loss)，藍色部分為能量儲存密度(ESD)，而能量效率可以用以上兩者求得。從**圖二**可以發現，改變不同薄膜厚度會影響樣品的性能，其圖中最好的性能為7.2 nm膜厚之樣品。**圖三**左圖可以看到經過不同溫度的退火條件下，其電滯曲線幾乎不變，從右圖的點線圖中可以看到ESD及Efficiency損耗不到5%，顯示樣品的熱穩定性。**圖四**左圖，樣品經過多次的充放電循環，最多到10<sup>9</sup>次充放電循環，其電滯曲線幾乎不變，從右圖可以看出其對應之ESD及Efficiency，從圖四中可以看到樣品的電穩定性，其損耗 $< 5\%$ 。**結論**，HZO薄膜不論在熱穩定性及電穩定性下，都能有相當好的表現，然而ZrO<sub>2</sub>薄膜在這方面與HZO薄膜相差不遠(包含能帶隙、環保性，低結晶溫度等等)，只是多參雜了Hf的成分在其中，故在此篇選用ZrO<sub>2</sub>作為研究主

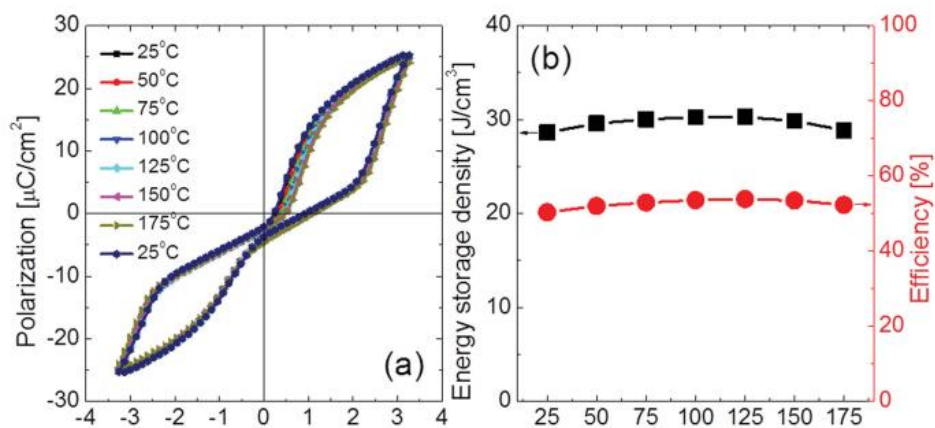
題進行深入探討。



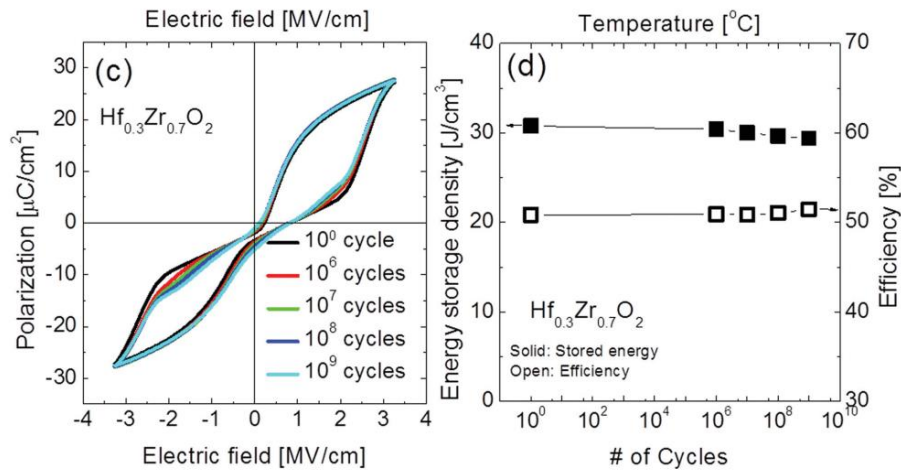
圖一、極化量-電場滯後儲能密度與損耗示意圖。[1]



圖二、改變不同HZO薄膜之厚度對應的電滯曲線。[1]



圖三、左圖為9.2nm膜厚在不同溫度退火條件下的樣品，右圖為顯示樣品經過退火後的能量儲存密度(ESD)及能量效率(Efficiency)。[1]

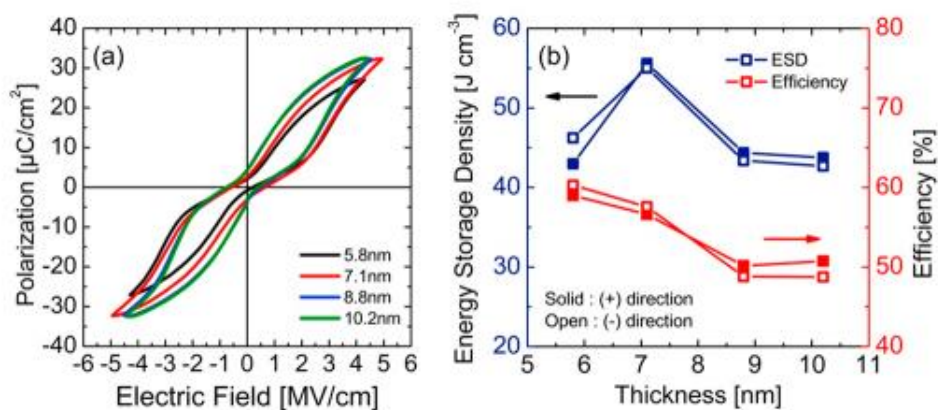


圖四、左圖為9.2nm膜厚經過電循環(疲勞)後的電滯曲線圖，右圖為樣品對應循環數之ESD及Efficiency。[1]

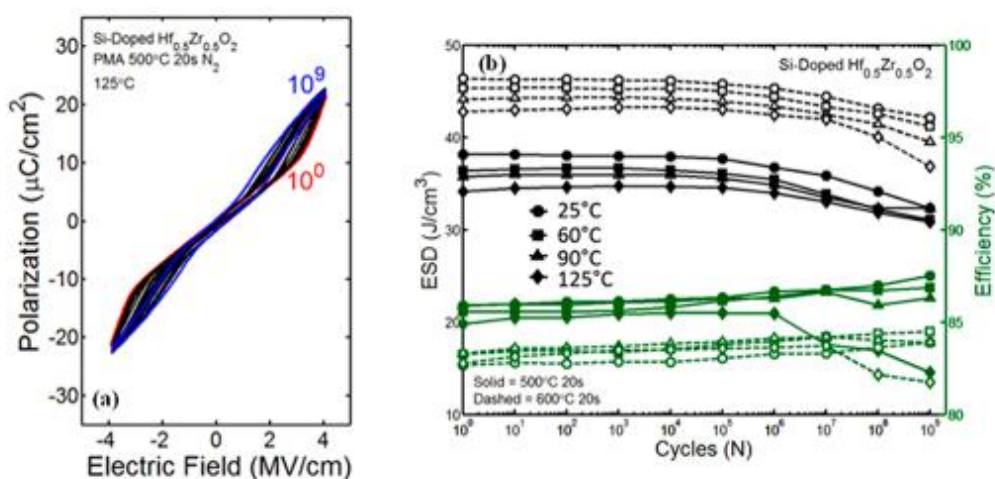
[2]介電薄膜的進展用於儲能效用，揭示了 IV 族二元氧化物的前景。

電介質的ESD最主要由兩個因素決定：由外部電場 (E) 引起的極化 (P) 和電介質中的最高寬能帶隙（也表示為電介質擊穿場， $E_{BD}$ ）[3]。 $\text{HfO}_2$ 和 $\text{ZrO}_2$ 薄膜距離能量儲存應用要求還很遠。為了與最佳RFE(馳豫鐵電體)薄膜競爭，有必要將 ESD 增加  $\sim 50\%$ ，達到  $\sim 100 \text{ J}/\text{cm}^3$ ，同時保持  $\sim 95\%$ 的效率。圖五通過改變不同膜厚的HZO薄膜，其中最好的儲能性能為7.1nm膜厚(ESD $\sim 55 \text{ J}/\text{cm}^3$ ，Efficiency $\sim 57\%$ )，從圖五可以得知，鍍製適當的膜厚才會有好的儲能特性，差一點就會有很大的差別。圖六，展現了HZO薄膜良好的電穩定性，經過 $10^9$ 次的充放電循環，其儲能特性損耗 $<5\%$ ，而圖六右圖，可以看到，經過後退火 $500^\circ\text{C}$ 及 $600^\circ\text{C}$ 的儲能特性，和 $500^\circ\text{C}$ 比較， $600^\circ\text{C}$ 的ESD上升，但其儲能效率也隨之下降，因此可知，經過後退火之薄膜有可能儲能密度變好，但效率會些為降低。也在量測時，加入不同溫度，測試薄膜的熱穩定性，可以看出其損耗不到5%，從此可知薄膜之熱穩定性佳。從以下的圖七及圖八所示，圖七通過參雜La金屬元素，使得HZO薄膜之儲能特性變好，其中參雜2%的La的特性為最佳(ESD $\sim 48 \text{ J}/\text{cm}^3$ ,Efficiency $\sim 73\%$ )，圖八則是在HZO薄膜中插入了一層介電層，使其原先的鐵電特性轉變為反鐵電特性，讓損耗變少，故薄膜之儲能特性變佳，而圖八中最好的結果為插入2nm之 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 介電層(ESD $\sim 50 \text{ J}/\text{cm}^3$  Efficiency $\sim 50\%$ )。結論，由以上的實驗結果可以得知HZO薄膜不論在熱穩定性及電穩定性下，都能有相當好的表現，而再加入了不同的元素或是介電層，像是參雜以及插入，根據不同的方

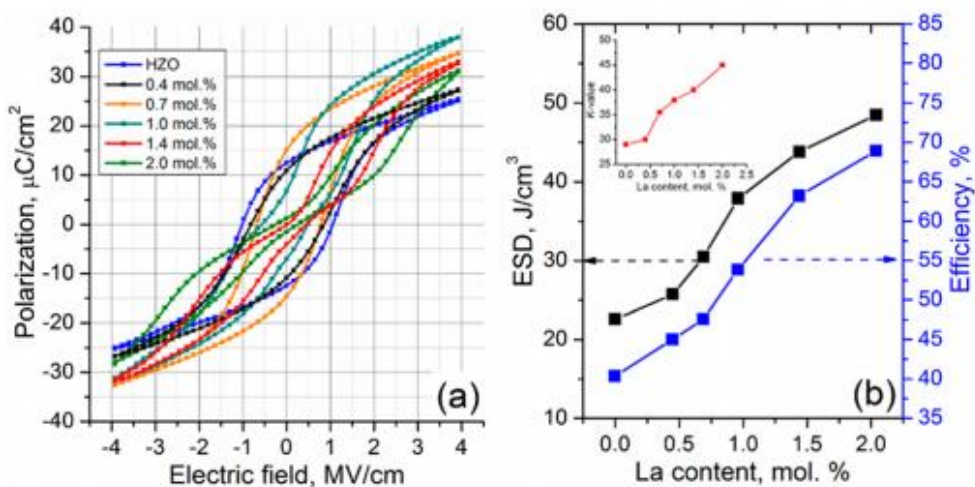
法，都有可能得到更好的結果。



圖五、改變HZO薄膜膜厚，不同膜厚下的ESD及Efficiency。[2]

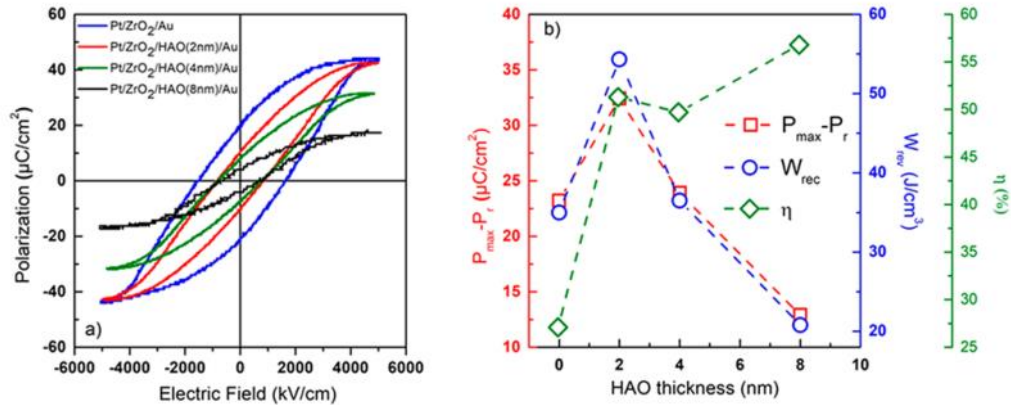


圖六、對HZO薄膜進行電循環(加入不同溫度)的ESD及Efficiency。[2]



圖七、通過參雜不同比例La金屬使樣品之特性更好。[2]

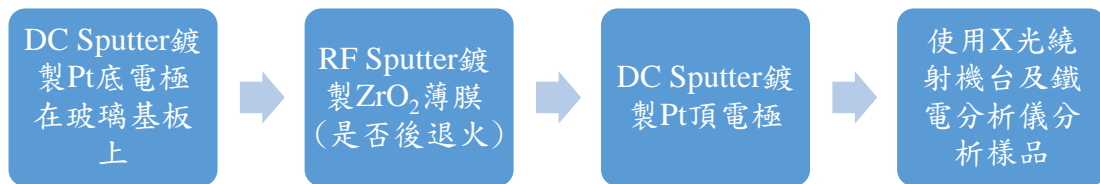




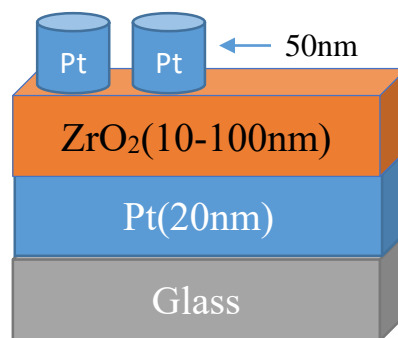
圖八、在HZO薄膜中間插入Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>介電層，已改變HZO之特性，使其性能變佳。[2]

### (三) 研究方法及步驟

本實驗以RF sputtering，改變不同的實驗參數，包含膜厚、濺鍍瓦數、真空度、後退火等製備樣品。而在分析方面，會使用XRD(X光繞射分析儀)分析樣品的結晶性(o相、t相、m相)，使用TF2000鐵電分析儀，觀測其薄膜樣品的電滯曲線，得到以上兩種數據，即可畫圖與其他樣品進行比對。



圖九、實驗流程圖

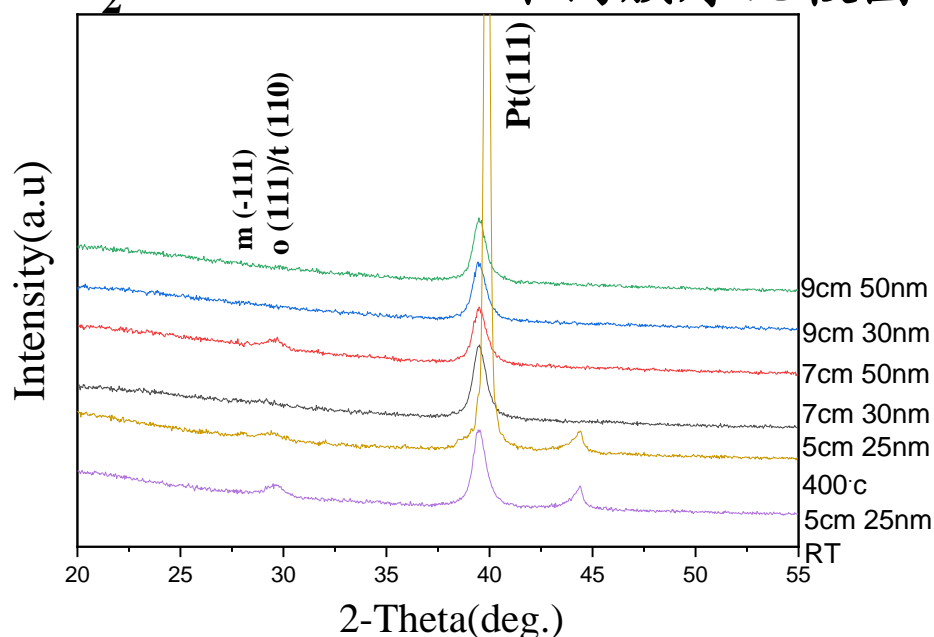


圖十、實驗鍍製膜層圖

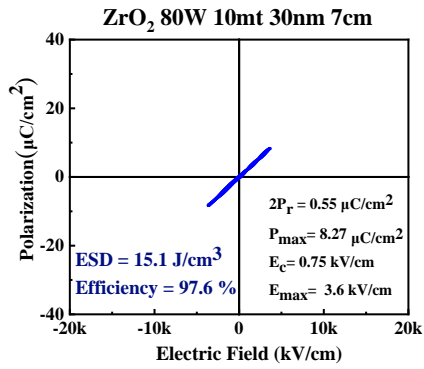
#### (四) (現有)結果及討論

圖十一及圖十二為本研究現有的結果，圖十一之XRD中，單斜m相為順電，正交o/四方(t)相為鐵電/反鐵電相，兩者在XRD中繞射峰角度十分相近，而難以區分。圖十二為給定外加電場而電場被極化產生的極化量。而圖十二中ESD及Efficiency為主要顯示儲能特性之參數，兩者越大則儲能特性越佳。圖十二中右列中 $2P_r$ 為殘餘極化量，意即充放電過程中電場歸零後剩餘之極化量，其殘餘極化量會導致儲能特性變差，因為在薄膜中能量沒有被完全被釋放，還有殘餘的能量存在膜層之中。 $P_{max}$ 是在給定最大電場下，最大之極化量。 $E_c$ 為電場矯頑力，是電場達到飽和時，要使電場歸零時的強度，其值越小越好(歸零)。 $E_{max}$ 為最大擊穿電場，在不同膜厚下給定電場其所能達到的最高電場。從以上論述中，得知，要使儲能特性好，就必須達到以下特性： $2P_r$ 小、 $P_{max}$ 大、 $E_c$ 小、 $E_{max}$ 大。達成以上條件，就是有較佳之儲能特性。

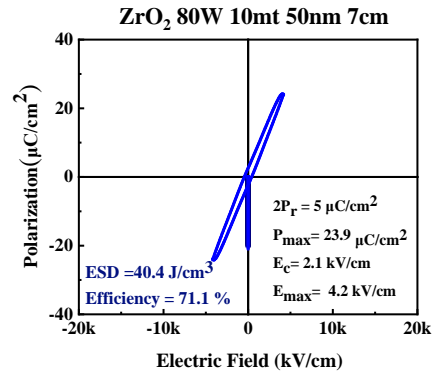
### ZrO<sub>2</sub> 80W 10mtorr 不同膜厚比較圖



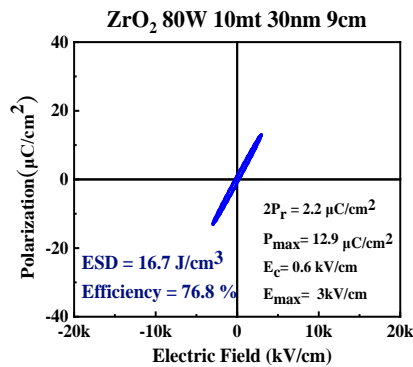
圖十一、不同膜厚及退火後之XRD比較圖



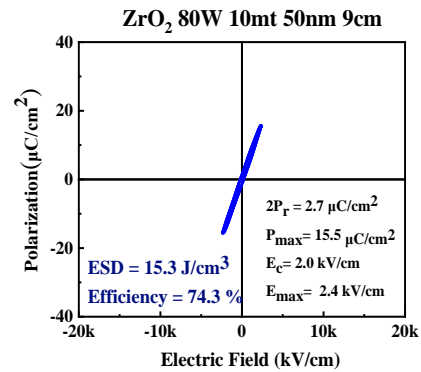
(a)



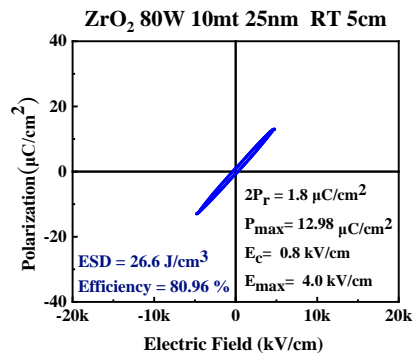
(b)



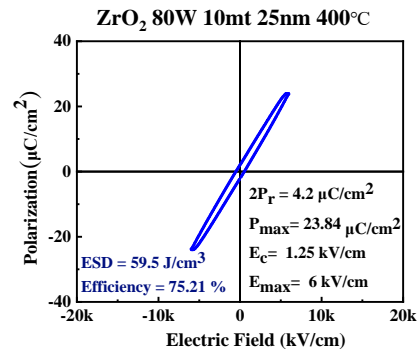
(c)



(d)



(e)



(f)

圖十二、P-E電滯曲線圖

### (五) 個人貢獻主要項目及比重

從製備樣品到分析樣品都由本人完成，數據解讀及題目設計則由老師以及學姐一起討論完成。

## (六) 預期結果

### (1) 改變濺鍍功率、濺鍍氣體及其氣氛、膜厚對ZrO<sub>2</sub>奈米薄膜結構及鐵電性之影響

薄膜膜厚會影響其儲能性能及結晶性，而目前的結果為50nm之薄膜膜厚特性為最佳(圖b)

### (2) 改變靶與基板間距，研究不同應力下，薄膜之結晶結構及鐵電性之影響

調整靶距，使濺鍍在基板上之應力不同，越近越大，靶距短會使薄膜結晶性在室溫下容易形成，但儲能特性並不一定會比較好。而適當靶距會使薄膜更為均勻，雖然在室溫下不容易有結晶形成，但可能有較佳之儲能特性。

### (3) 退火溫度及持溫時間對ZrO<sub>2</sub>薄膜的結構及鐵電特性影響。

薄膜經過後退火，其結晶形成所要之相組成，將有機會使薄膜之儲能特性提升。

### (4) 在ZrO<sub>2</sub>薄膜中間再插入一層絕緣層，使薄膜之介電特性更佳，觀察是否對薄膜之結構以及鐵電特性有幫助。

本實驗將在ZrO<sub>2</sub>中插入介電層例如:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO或MgO，可強化介電強度，而提高其儲能性質。電層會使儲能之損耗減少。

## (七) 結論

本研究通過改變實驗參數，確實會改變其能量儲存密度以及效率，但還需整理實驗數據以得到更好的性能。而目前為止，做出最好的結果為經過後退火處理的25nm膜厚樣品ESD~ 59.5 J/cm<sup>3</sup>, Efficiency~ 75%，之後會繼續尋找不同實驗參數下的結果進行比對，在未來會在薄膜中間插入一層介電層，希望使得樣品有更好的結果。ZrO<sub>2</sub>薄膜的相組成和微觀結構可以通過濺射參數、厚度和後退火條件進行調整。所研究的具有 m、o 和 t 相的 ZrO<sub>2</sub> 薄膜顯示出具有高極化的典型順電行為。實現了 59.5 J/cm<sup>3</sup> 的優化儲能密度 (ESD) 和 75% 的高效率，其中順電行為導致高效率，大極化有助於高 ESD。順電行為是由 m 相引起的，高極化可能與鐵電 o 和反鐵電 t 相有關。該工作的結果表明，可以通過改變濺射和後退火條件來控制相組成和微結構來優化ZrO<sub>2</sub>薄膜的ESD性能，並使其實現應用。

## (八) 參考文獻

- [1] Min Hyuk Park; Han Joon Kim; Yu Jin Kim; Taehwan Moon; Keum Do Kim; Cheol Seong Hwang, Thin  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  Films: A New Lead-Free System for Electrostatic Supercapacitors with Large Energy Storage Density and Robust Thermal Stability, *Adv. Energy Mater.* 2014, 4, 1400610
- [2] Dipjyoti Das; Venkateswarlu Gaddam; Sanghun Jeon, Insertion of Dielectric Interlayer: A New Approach to Enhance Energy Storage in  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  Capacitors, *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, VOL. 42, NO. 3, MARCH 2021.
- [3] José P. B. Silva; Koppole C. Sekhar; Hao Pan; Judith L. MacManus-Driscoll; Mário Pereira, Advances in Dielectric Thin Films for Energy Storage Applications, Revealing the Promise of Group IV Binary Oxides. *ACS Energy Lett.* 2021, 6, 6, 2208–2217
- [4] Yuting Chen et al., "Flexible  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  Thin Films on Polyimide for Energy Storage With High Flexibility" *IEEE Xplore*. Volume: 43, Issue: 6, June (2022)
- [5] Kozodaev, M. G.; Chernikova, A. G.; Khakimov, R. R.; Park, M. H.; Markeev, A. M.; Hwang, C. S. La-Doped  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  Thin Films for High-Efficiency Electrostatic Supercapacitors. *Appl. Phys. Lett.* 2018, 113 (12), 123902.
- [6] Qing Luo et al., "Composition-Dependent Ferroelectric Properties in Sputtered  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  Thin Films" *IEEE Xplore* VOL. 40, NO. 4, APRIL (2019)

# 雷射蒸融製備矽量子點發光特性之研究

洪彥芮(s09210037)\* 蕭錫鍊

\*Email: [s09210037@thu.edu.tw](mailto:s09210037@thu.edu.tw)

## 摘要

本研究以雷射蒸融法調變最佳化參數以製備出均勻的矽量子點，並以後熱氧化縮小矽奈米顆粒的大小，以製備可發出不同波長之單色光的矽量子點。近年來，矽量子點具有量子產率高、光致發光壽命長、發光波長可調、無毒等優點，被認為是光子學、微電子學、螢光生物標記劑等領域最具潛力的奈米材料。製備矽量子點的方法有由上到下、以及下到上兩種方法；上到下的方法將大顆粒變為小顆粒；而下到上以合成的方法製備出矽量子點。因下到上方法在表面形成化學鍵結時，容易影響矽量子點的發光特性；因此我們選擇由上到下的雷射蒸融法，其製備出的矽量子點具有高結晶度、穩定的發光特性，且能與溶液混合成量子點懸浮液，方便我們應用在發光二極體上。因此，在本研究中，我們試著通過雷射蒸融和後熱氧化製備具有特定尺寸分佈且能發出不同波長之單色光的矽量子點。所使用的方法較便宜、方便、可重複，並且製備的矽量子點可以懸浮在任意溶液中以用於進一步應用。

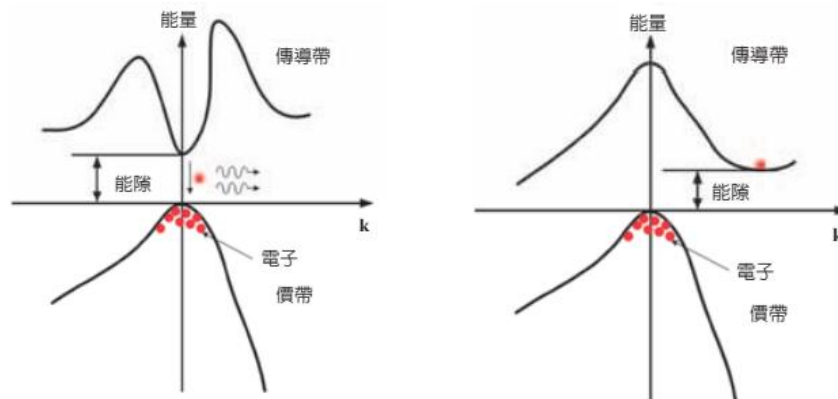
## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

矽量子點 (SiQD) 是 1 到 10 nm 的半導體矽的奈米顆粒，因它們具有量子產率高，可發出不同波長的光、且無毒等效應，在光子學、非線性光學、光電器件和螢光生物標記劑及太陽能電池等領域引起極大的討論。

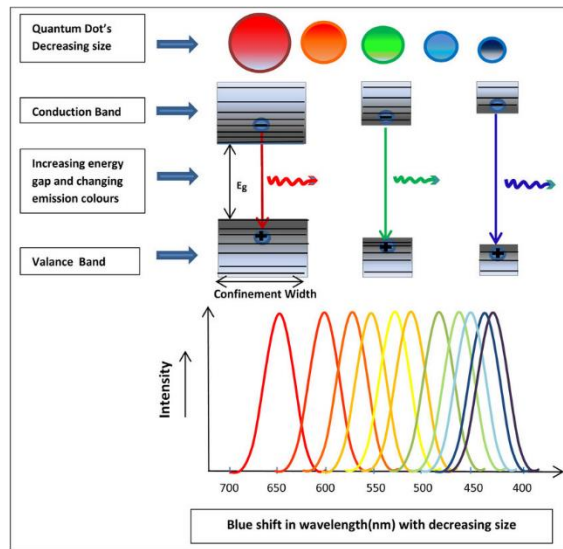
半導體的量子點有巨大的發光潛力，其透過量子侷限效應

(Quantum Confinement Effect) 的影響產生；縮小量子點尺寸，能隙 (Band Gap) 變大，可發出短波長的光。由於化合物半導體是由不同大小的原子所組成，小顆原子彼此間的距離比大顆原子較短，與相鄰原子鍵結的力量較強，不易分離。因此越小顆原子所組成的化合物半導體的能隙就越大。故縮小半導體矽以形成矽奈米顆粒時，其能隙變大。原本為間接能隙的矽半導體，傳導帶的最低點無法直接對應到價帶的最高點，在改變能隙大小後，傳導帶能量最低點與價帶的能量最高點變為相同的  $k$  (波向量)，形成直接能隙，當電子掉回價電帶時可放出光[3]。



圖一 (a) 矽半導體直接能隙能帶結構圖；  
(b) 矽量子點間接能隙能帶結構圖[3]。

故藉由調控量子點的大小，可以改變其能隙大小；進而改變發光波長的大小，已發出不同波長的光，這種現象稱為量子侷限效應（Quantum Confinement Effect）。



圖（二）量子限制效應圖示。隨著量子點尺寸的減小，價帶和導帶之間的能隙增加，因此可以觀察到發光波長有藍移的現象[2]。

製作矽量子點的方法有很多，通常分為由上到下：1) 雷射蒸融法：由雷射不斷射擊，將大塊的基材打成奈米尺度之粒子、2) 電漿合成法：將金屬藉由各種原子化法氣化成氣態原子，再控制其冷凝過程使其聚集成奈米尺度大小之固態粒子以及由下到上：1) 化學還原法：利用化學方法還原成奈米尺度大小之零價金屬粒子、2) 電化學蝕刻：使用電化學方法來生成過渡金屬奈米顆粒，而其粒徑大小可以簡單地藉由控制電解裝置的電流來調整、3) 鹽類還原法：金是最早開始被廣泛研究的膠態金屬，法拉第將 $\text{AuCl}_4$ 水溶液以磷還原，呈現出膠體金之深紅色溶液。湯木生在現代重複其實驗過程，所得之粒子進行分析，發現其直徑大小分佈範圍在3-30nm [1]。

上述由上到下和由下到上兩種方法。電漿合成法不能像後一種方法那樣實現量子點懸浮液。但後一種方法通常會在表面形成複雜的化學鍵合，影響矽量子點的發光特性。

因此，在本研究中，我們通過在大氣雷射蒸融和後熱氧化製備具有特定尺寸分佈的矽量子點。相信所提出的過程便宜、方便、可重複，並且所製備的矽量子點可以懸浮在任意溶液中以用於進一步應用。

## (二) 文獻回顧與探討

本實驗受到在大氣中以飛秒雷射燒蝕在環境中的矽產生的碎片形成V矽奈米粒子而有啟發。在這論文[4]中，通過在空氣中使用飛秒雷射燒蝕矽基板表面，並研究在矽基板表面燒蝕的坑洞周圍所沉積之碎片的特徵和形態特徵。特別的是，其證明碎片由單晶 Si 矽奈米粒子組成，並且可通過調整適當雷射燒蝕的能量來控制矽奈米粒子的大小和形狀。

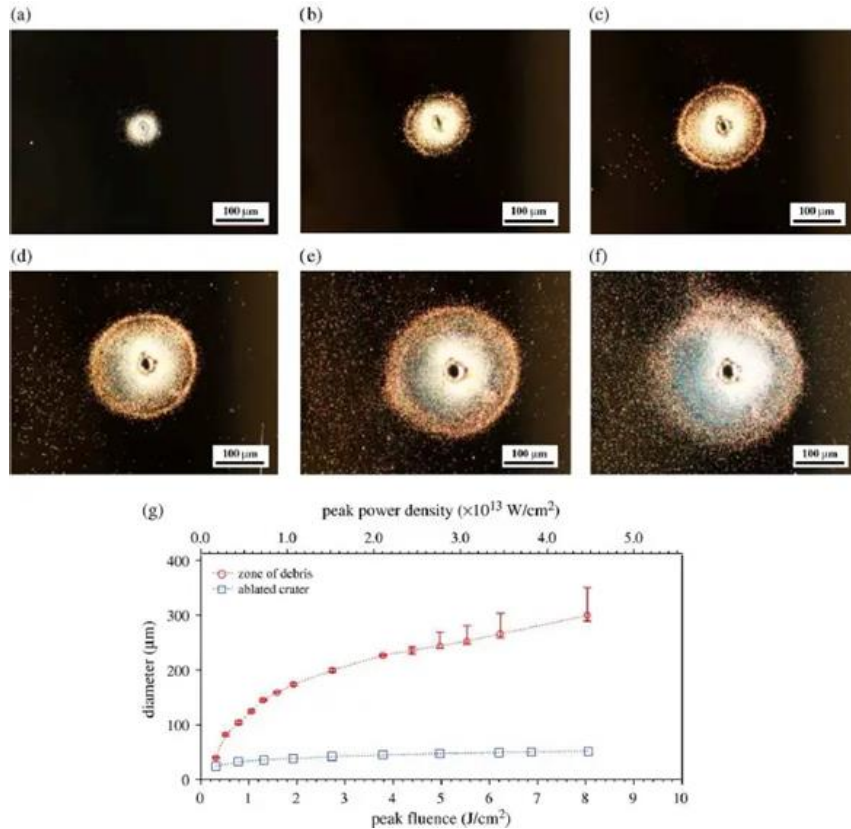
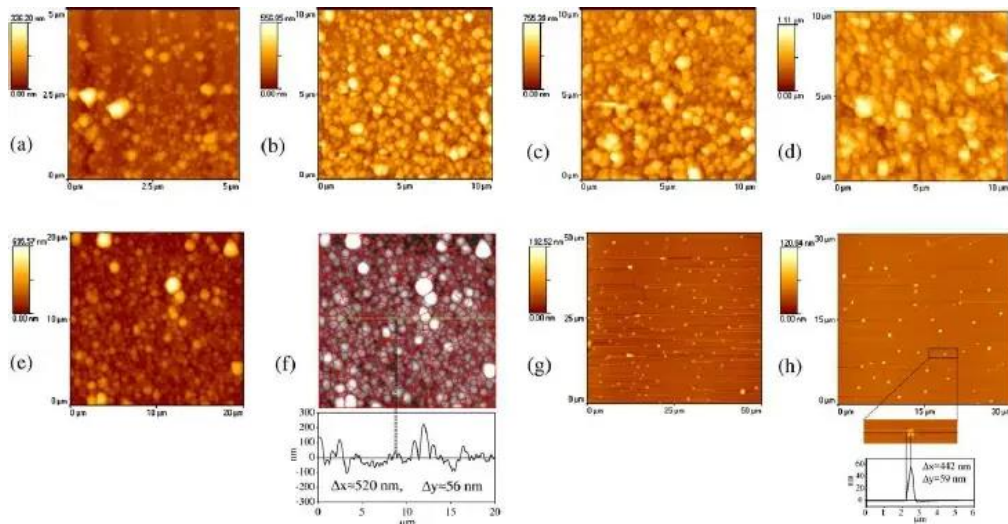


圖 (三) 光學顯微鏡圖像顯示沉積在坑洞周圍的矽奈米碎片[4]。

以 100 個雷射脈衝和不同的能量密度打在矽基板上，其能量密度分別為 (g) 為 (a) - (f) 碎片沉積的整個圓形區域的直徑 (圓點) 和相應的燒蝕坑洞 (方形點) 與峰值激光能量密度 (底部刻度) 峰值激光功率密度 (頂部刻度) 的對比。

接著利用AFM分析沉積在坑洞周圍的矽奈米顆粒之表面形貌的起伏，並TEM測量其表面原子影像以結構繞射圖，EDX光譜觀察樣品元素的特性頻譜以及SEM取得掃描坑洞附近含矽奈米顆粒的表面圖。



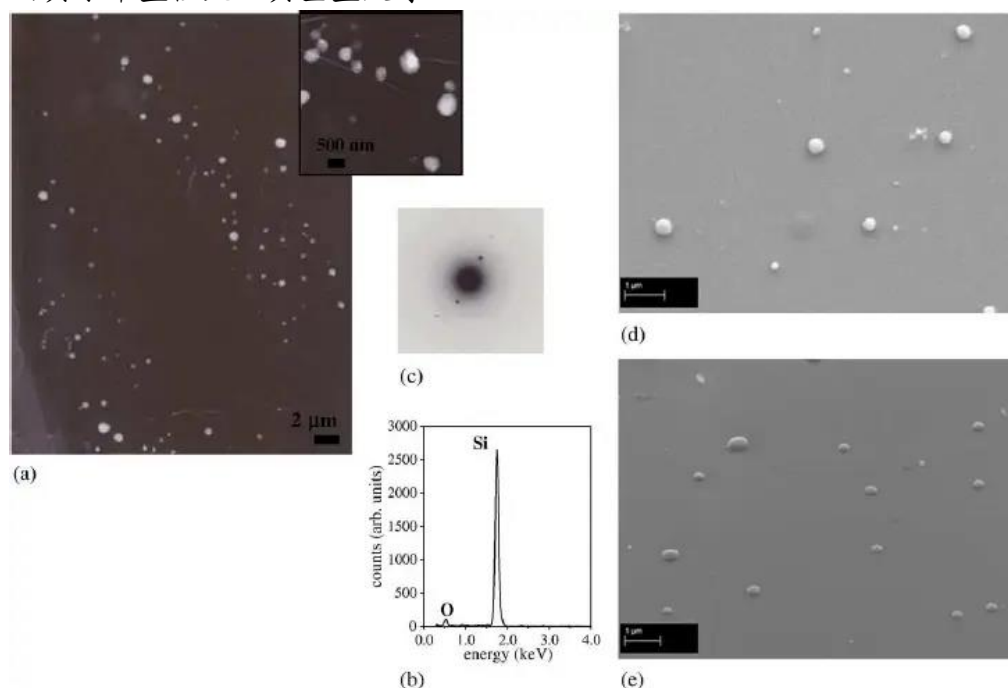


上圖（四）為沉積在隕石坑周圍的碎片的 AFM 圖像[4]。

Image (Fig. 2)	$F(\text{J}/\text{cm}^2)$	$I(\text{W}/\text{cm}^2)$	$h_0(\text{nm})$	$\pm\sigma(\text{nm})$	$\Gamma(\text{nm})$	$\langle\Delta x\rangle$ (nm)	$\langle\Delta y\rangle$ (nm)
(a)	0.25	$1.38 \times 10^{12}$	74	20	46	171	45
(b)	0.65	$3.61 \times 10^{12}$	221	67	157	342	127
(c)	0.90	$5.00 \times 10^{12}$	305	84	198	391	145
(d)	4.38	$2.43 \times 10^{13}$	478	103	242	413	152
(e)	8(aggl.)	$4.44 \times 10^{13}$	175	47	111	549	92
(h)	8(isol.)	$4.44 \times 10^{13}$	37	1.3	3	576	61

圖（五）對於不同的雷射能量密度（對應圖三（a） - （f）），通過將高斯分佈函數擬合圖（四）AFM 圖像的高度圖和奈米粒子的平均水平和垂直尺寸的值來確定的參數[4]。

由公式  $w = \sqrt{4(\Delta y_m)d}$  以及圖四（g）和（h）可得到，矽奈米顆粒的水平尺寸大於它們的垂直尺寸。因此得出結論，在空氣中，矽表面的飛秒雷射燒蝕可以獲得扁圓盤形狀的奈米顆粒碎片（如同血小板）；因其水平直徑大於其垂直尺寸。



圖五（a）矽奈米顆粒的 TEM 圖像、（b）EDX 光譜、（c）X 射線繞射圖和 SEM 圖像（d）、（e）；（d）為對應基板的俯視圖而（e）對應基板傾斜  $50^\circ$  的圖 [4]。

在圖五（a）所示的 TEM 圖像中，矽奈米粒子顯示為直徑約在 400 至 600 nm 範圍。EDAX 分析顯示，奈米顆粒由矽和少氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ ) 組成。圖五（c）電子繞射圖，也證實奈米粒子是單晶，d 間距為  $1.71 \pm 0.08 \text{ \AA}$ （對應於 {311}）。

因此該實驗可證明，在空氣中飛秒雷射燒蝕矽基板，坑洞旁的碎片由矽奈米顆粒組成。矽奈米顆粒的平均高度隨著雷射能量密度的增加而增加 ( $F=0.25 \sim 4.38 \text{ J}/\text{cm}^2$  範圍內的能量密度從平均高度約 70 nm 到

500 nm)，但在高能量密度 ( $F = 8 \text{ J/cm}^2$ ) 下變得等於平均高度約為 170 nm。且在空氣中飛秒雷射燒蝕矽基板，可以獲得扁圓形狀的納米顆粒直徑約在 (400 至 600 nm)，並且可通過調整適當雷射燒蝕的能量來控制矽奈米粒子的大小和形狀。

雖然有前人合成、製備矽奈米顆粒，但由結果可知大部分尺度皆遠大於矽奈米顆粒可以呈現量子侷限效應的尺寸，所以我們需要找到其他可以縮尺寸的方法。從文獻[5]中，我們發現科學家利用自我侷限氧化的方式，以縮減矽奈米顆粒的尺寸。

矽奈米柱在氧化前具有相同的起始直徑  $30 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  (接近均勻的頸部區域)。TEM 圖像是在  $800^\circ\text{C}$  (1.5、2、7、15、30 和 44 小時) 氧化的 6 個樣品以及在  $850^\circ\text{C}$  下氧化 4 個樣品 (5、8、16 和 27 小時) 所得到。圖 (六) 顯示了一組在  $800^\circ\text{C}$  下氧化的矽柱的上部。觀察 TEM 圖像，在所有氧化的情況下，矽核都存在於整個柱中。氧化 15 小時後 [圖六 (b)]，核心還原速率變得極其緩慢。最終 Si 核心直徑自我限制為 11 nm [圖六 (c)]  $800^\circ\text{C}$  直流下 30 至 44 小時氧化的結果證實了這一點。

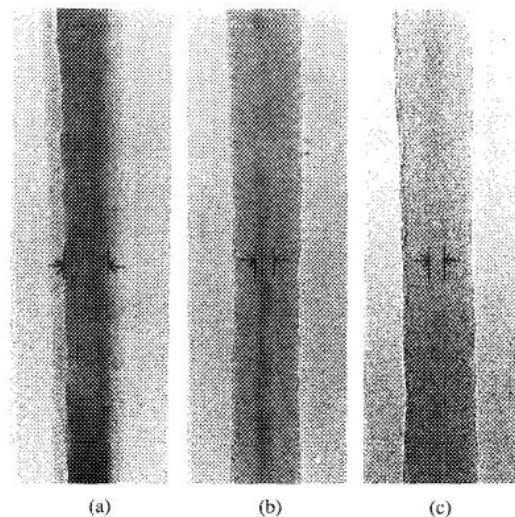
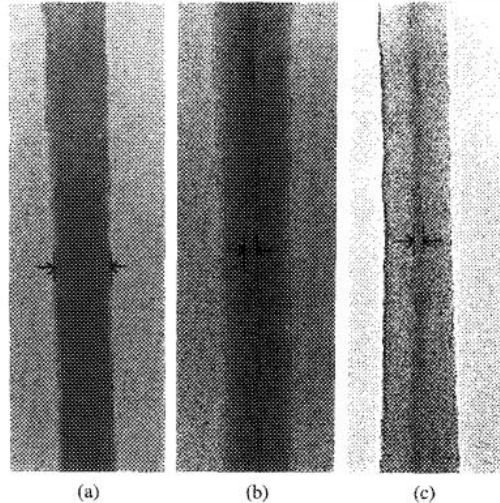


圖 (六) 為均勻頸部附近矽奈米柱的 TEM 局部圖像。矽奈米柱在  $800^\circ\text{C}$  氧化 (a) 1.5 小時 (b) 15 小時和 (c) 30 小時。矽芯直徑為 (a) 24 nm (b) 12 nm 和 (c) 11 nm [5]。

而對於  $850^\circ\text{C}$  的氧化，也觀察到類似的自限性氧化，其在氧化 8 小時後，薄頸區附近的核還原率降低到接近 0 [圖七(b)]。在  $850^\circ\text{C}$  下最終的自限矽芯直徑為 6 nm [圖七(c)]。隨著氧化的進行，自限效應還會導致更均勻的線徑。圖 (七) 顯示了 Si 柱的底部，其中直徑沿柱高最初並不均勻。它清楚地表明較厚的部分比較薄的部分氧化得更快。典型起始 Si 柱的非均勻區域的最大直徑變化為 50 nm。



圖（七）為矽奈米柱頂部的 TEM 圖像。矽奈米柱在 850°C 氧化 (a) 0 小時 (b) 8 小時和 (c) 16 小時。矽芯直徑為 (a) 30nm (起始直徑) (b) 7 nm 和 (c) 6 nm[5]。

該實驗利用自限性氧化反應產生直徑小於 10 nm 的矽線，公差為  $\pm 1 \text{ nm} \sim \mu\text{m}$ 。原本初始矽柱直徑為 30 nm，發現在 800 和 850°C 下氧化後、直徑分別變為 11 和 6 nm；發現矽線直徑的自我限制氧化是由溫度來控制的。

### (三) 研究方法及步驟

#### 1. 製備矽量子顆粒

使用 20W、1064nm 的雷射雕刻機對矽基板進行雷射蒸融，形成矽奈米顆粒。

#### 2. 量測矽奈米顆粒尺寸大小以及確認其晶格結構

- a. 穿透射電子顯微鏡 (TEM)：測量矽量子點尺寸分佈
- b. 拉曼散射光譜 (Raman)：用於查看雷射蒸融後之矽奈米顆粒晶體、結構是否改變、查看矽奈米顆粒是否有光激發螢光 (PL) 之訊號。
- c. X光繞射儀 (XRD)：用 X 光在晶體中繞射的物理現象就可以得知材料本身結構，確認矽奈米顆粒之晶體結構以及利用半高寬 (FWHM)、Scherrer equation 計算矽奈米顆粒的晶粒尺寸。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

$D$  = 晶格粒徑  $K = 0.89$  (謝樂常數)； $\lambda$  = X 射線的波長；

$\beta$  = 繞射  $\beta hkl$  的半波峰寬度

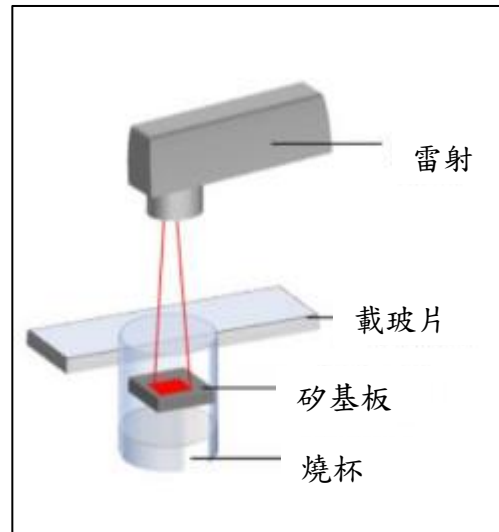
#### 3. 縮小矽奈米顆粒

以後熱氧化法縮小矽奈米顆粒以將尺寸減小到至少 5nm，以顯示量子限制效應並研究在不同溫度下氧化的矽奈米顆粒的發光特性。

#### (四) (現有)結果及討論

##### 1. 製作矽奈米顆粒

我們利用雷射切割機以20W、1064nm的雷射雕刻機對放置在燒杯中的矽基板進行雷射蒸融，以形成矽奈米顆粒。

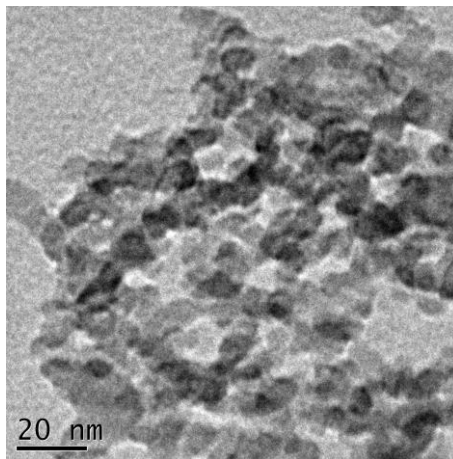


圖(八) 雷射蒸融法

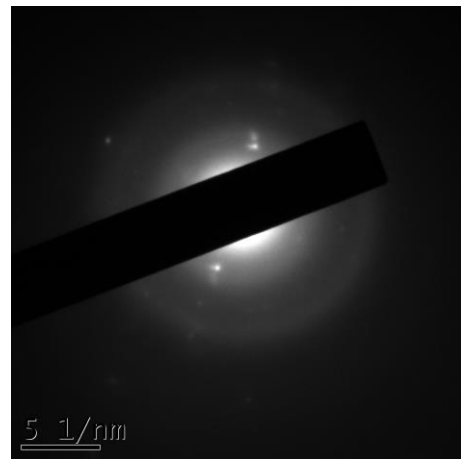
##### 2. 測量製備出的矽量子點之大小、晶體結構

我們使用TEM、拉曼、X-ray量測所製備出的矽量子點尺寸大小、晶體結構。

將在燒杯中的矽量子點加入酒精，以混合成酒精溶液；夾取銅網撈取漂浮在溶液表層較小顆的矽奈米顆粒，放入TEM中進行測量：



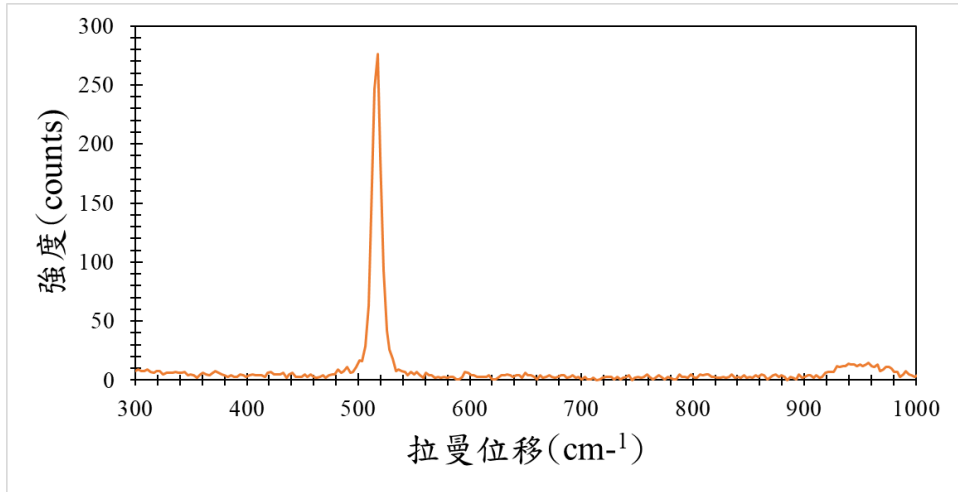
圖(九) TEM影像圖



圖(十) TEM繞射圖

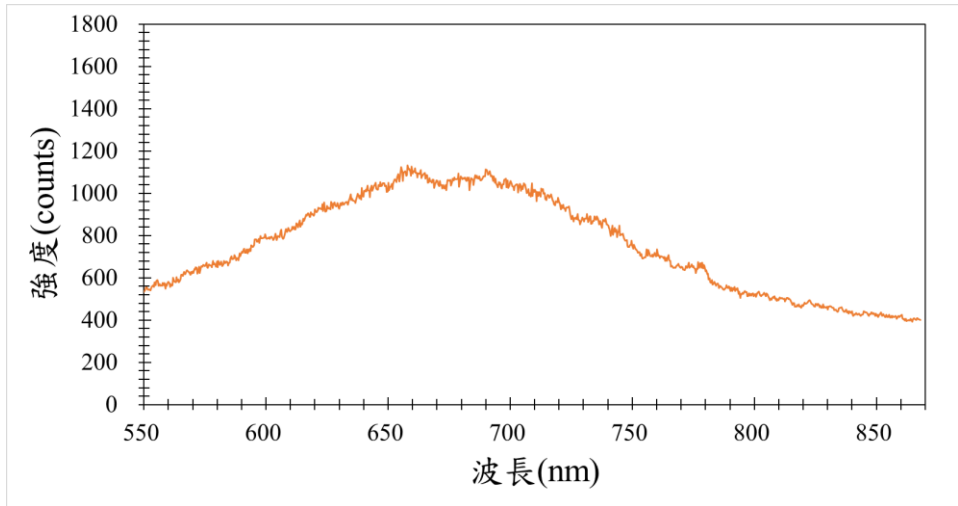
透過TEM穿透式電子顯微鏡之圖(九)影像圖，可以觀察到矽奈米顆粒大約為8~10奈米；然而觀測到矽奈米顆粒繞射像圖(十)為非晶繞射影像圖。為確保在雷射蒸融時，並沒有改變矽量子點之晶格結構，我們使用拉曼光譜儀、X光繞射儀(XRD)來檢測其晶格解構是否有被破壞。

蒸發酒精溶液以得到矽奈米顆粒粉末，以便於在拉曼光譜儀、XRD中進行測量。矽奈米顆粒在拉曼光譜儀的測量結果：



圖(十一) 矽奈米顆粒拉曼光譜

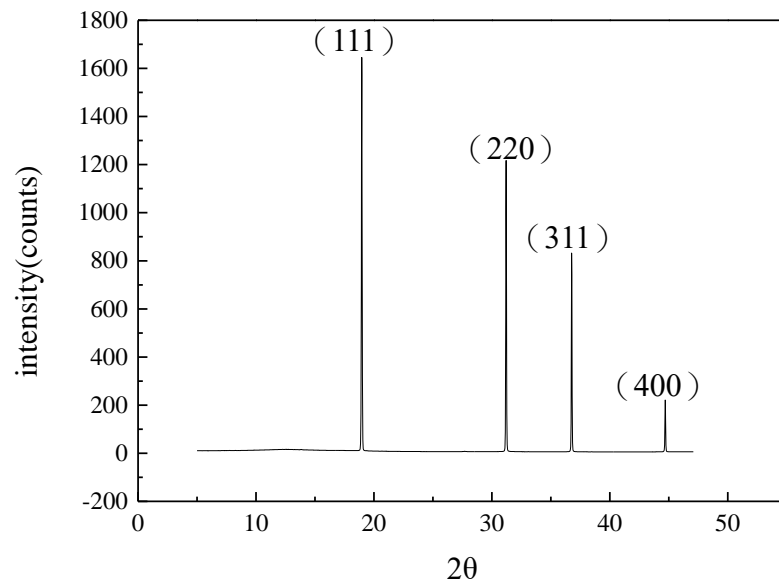
由圖(十一)可以得知，我們製備的矽奈米顆粒測量到的拉曼訊號為 $519.99\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 與理論的矽單晶拉曼訊號 $520\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 相符。



圖(十二) 矽奈米顆粒螢光光譜圖

圖(十二)矽奈米顆粒所量測到之光致發螢光譜圖(PL)之訊號，顯示矽奈米顆粒有受到量子侷限效應的影響。

接著我們以X光繞射儀(XRD)進行繞射，顯示矽奈米顆粒單晶的晶體結構。



上圖（十三）為在12keV下以0.10332nm波長繞射的XRD譜圖  
並利用半高寬（FWHM）、Scherrer equation計算矽奈米顆粒的  
晶粒的平均尺寸為  $D = 68.49\text{nm}$ 。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

$D$  = 晶格粒徑  $K = 0.89$  (Scherrer constant) ;  $\lambda = 0.10332 \text{ nm}$  ;  
 $\beta$  = 繞射 $\beta_{(hkl)}$ 的半波峰寬度。

**(五) 個人貢獻主要項目及比重**

1. 製備矽奈米顆粒：80%
2. 量測TEM、拉曼、XRD：60%

**(六) 預期結果**

預期做出實現量子侷限效應影響的矽量子點。

**(七) 結論**

在TEM與XRD所測量顯示之矽奈米顆粒有很大的誤差；前者為8奈米，後者為68.49奈米。其誤差可能來自於我們撈取溶液表層處的矽奈米顆粒為質量較輕、尺寸較小的顆粒；XRD所測量到的矽奈米顆粒為蒸發後的沉積在燒杯底部的質量較重、尺寸較大的顆粒。我們以XRD所量測的的矽奈米顆粒尺寸為主，因其方便取得，且後續可利用後熱氧化的方式縮小矽奈米顆粒的尺寸。

目前做出的矽量子顆粒尺寸太大約68.49nm，接著會使用後熱氧化的方式縮小矽奈米顆粒，在1000°C下以不同時間在0.5hr、1hr和1.5hr加熱矽奈米顆粒，觀察其結果，使矽奈米顆粒至可達到受到量子侷限效應影響的尺寸，調變參數以製備出能發出不同波長之單色光的矽量子點。

**(八) 參考文獻**

- [1] 物理雙月刊（廿三卷六期）2001年12月 p.614-624
- [2] Jagtap, S., et al. (2019). A review on the progress of ZnSe as inorganic scintillator. *Opto- Electronics Review*, 27(1), 90–103.
- [3] 科學研習 | 2014年5月, No. 53-553-5-2-本月專題—發光二極體(LED) —半導體與發光原理\_2835.
- [4] N.G. Semaltianos, W. Perrie, V. Vishnyakov, R. Murray, C.J. Williams, S.P. Edwardson, G. Dearden, P. French, M. Sharp, S. Logothetidis, K.G. Watkins-Nanoparticle formation by the debris produced by femtosecond laser ablation of silicon in ambient air -*Materials Letters* (2008), 62, p. 2165-2170
- [5] Liu, H. I., Biegelsen, D. K., Johnson, N. M., Ponce, F. A. & Pease, F. W. Self-limiting oxidation of Si nanowires. *J. Vac. Sci. Technol. B* 11, 2532 (1993)

# Self-supervised learning on q-state clock model

林淑敏 S09210039 \*

指導教授：吳桂光

\*Email: [s09210039@thu.edu.tw](mailto:s09210039@thu.edu.tw)

## 摘要

此研究項目主要想利用 self-supervised learning (SSL) 的方法尋找 q-state clock model 中的 Berezinskii - Kosterlitz - Thouless (BKT) 相變，BKT 相變為 q-state clock model 當  $q \geq 5$  的時候出現。嘗試藉由 convolution neural network CNN 訓練出一個溫度計模型，並用此模型使用 SSL 識別相變點。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

為何會想要嘗試用機器學習尋找拓樸相變?因為在拓樸相變中許多物理量都是非局部變量，例如：entanglement entropy、entanglement spectrum 等等，所以在一般實驗中不易去觀察到。

這項研究主要是想運用機器學習訓練一個溫度計模型尋找 q-state clock model 中，各種  $q$  值的 BKT 相變點，目前人類科學已知的相變分為三類：一種是古典相變 ex：水的三態相變；一種是量子相變，分為一階和二階；一種是拓樸相變，而 BKT 是一種拓樸相變，主要發生在 q-clock model 當  $q \geq 5$  的時候極端是  $q$  為無窮大，意思是  $q$  可以是二維平面上五種以上的任意狀態，那麼所有狀態的集合就形成一個二維 XY 平面，這時會出現 BKT 相變這一現象。

### (二) 文獻回顧與探討

目前在這個領域已經存在一些研究成果：可以利用監督學習中 NN flows 的方法得到了 clock model 當  $q \leq 4$  的結果，相變為 Landau-Ginzburg 的類型，但對於  $q \geq 5$  的結果，若繼續單獨用 NN flow 的方法有兩個原因造成無法識別出 BKT 相變：一個是因為用蒙特卡婁方法訓練出的 BKT 相變資料不準確，一個是因為在低溫的範圍內，特徵和溫度的相關性太低，所以提出的另一種尋找方法加入 Jensen-Shannon divergence (JSD)、Kullback Leibler divergence(KLD)，此項工具可以量化兩筆資料的差異程度，量化的方法為均方根。JSD 為 KLD 歸一化後所得到的公式，因為 KLD 公式中機

率密度  $P(n)$  為零的話，因其出現在分母，會致使公式出問題，加入 JSD 後可以發現 JSD 確實能夠幫助 NN flow 找到 BKT 相變的臨界溫度，可以發現 BKT 相變會出現在低溫反磁與高溫無序這兩個狀態之間。成果由磁化率對溫度圖來看，無論  $q=2、3、4、5、6、7、8$  都存在相變，相變特徵都是在臨界溫度或說 BKT 相的磁化率都會出現一個高峰尖端。

[1]  $q \leq 5$  的研究過程的情形主要為識別 Ising model 和 three-state Potts model 臨界溫度，研究過程：運用 tensorflow 中的 keras 工具包建立全連接和 CNN 神經網絡，利用其他演算法產生自旋組態當作訓練神經網絡模型的數據集，之後以自旋組態作為輸入層，經過全連接網絡和 Softmax 函數後，得到隱藏層單元，再以隱藏層單元作為輸入經過全連接網絡以及 Softmax 函數後得到最終輸出結果。

[2]  $q \geq 5$  的情形的臨界溫度預測研究過程：首先藉由 clock model 的蒙特卡婁來提供訓練 VAE 神經網絡的訓練的數據集，適當的將訓練的輸入資料做規範化的處理，規範化處理資料主要會運用到 NN flow 的 VAE，VAE 主要由三個部份組成，第一個部分是 encoder (由輸入層組成，輸入的特徵為自旋組態)，第二個部份是元素皆為高斯分布的隨機數的隱藏層，在隱藏層之前可以再加入一層中間層，隱藏層和中間層的大小可以依據訓練優化來調整，第三部分是 decoder，由隱藏層作為輸入，得到一個輸出層，作為輸出結果。可以藉由計算輸入層與輸出層誤差的均方根來優化機器學習的模型。訓練好 VAE 後它變作為一個 NN flow 的單元，每個 VAE 都有相同的 weights 和 bias。

接下來要利用 JSD 建構出一個溫度計模型，去測量 NN flow 的 state，然後運用這個溫度計識別 BKT 的相變，在識別 Landau-Ginzburg 相變 (也就是  $q \leq 5$ ) 時，能夠藉由計算一些有序的物理量去處理，例如藉由計算 Ising model 中的磁化，但這個方法前面提到過物理量在低溫範圍內與溫度關聯性太低，以磁化來看為低溫時自旋分佈太有序，以致於低溫範圍內的溫度都同時對應到這一個有序的特徵，這樣當我們拿一個低溫範圍內未知溫度的特徵圖，就無法對應唯一一個溫度，而輸入一個特徵圖，藉由對比輸入的特徵圖和神經網絡中的特徵圖，就可以得到一個輸入特徵圖所對應的溫度，此為機器學習溫度計的原理。

[3] 目前已知用 SSL 方法尋找相變點會對特徵圖的特徵和訓練範圍十分敏感，這種方法在各種 1D2D 模型中皆可以準確預測相變點，且無論是使用何種物理量來做為特徵圖，此方法定義最大偏差值的平方為相變點，並且會轉換選取訓練與測試的資料範圍，倘若這個最大偏差值平方一直是同一



點，那麼可以很確定這一個數值便是相變點。

### (三) 研究方法及步驟

運用 python 的各種工具包構建神經網絡模型，使用何種神經網絡來作使用也會影響溫度計的特性，選定神經網絡後，訓練這個神經網絡一些特徵圖對其溫度做標記，特徵圖會根據需要用什麼物理量或方式來找相變來選取作使用，特徵圖來源也可以網路上找尋或產生，用來訓練神經網絡的特徵圖無論數量和特性也都會影響最終結果，訓練完神經網絡之後神經網絡後，需要檢驗此神經網絡模型的效能，可以把檢測結果繪圖視覺化，如果效能理想，則便可做為一個機器學習的溫度計使用，當輸入特徵圖將輸出一個對應的溫度，便可以用來識別相變的臨界溫度。

### (四) (現有)結果及討論

目前需要更進一步知道神經網絡是如何去捕捉相變資訊的，因為實際操作方面，在訓練神經網絡模型的部分，去調整模型的各種參數，都會影響這個模型的好壞，模型的好壞就會影響識別相變點的能力，對於了解神經網絡捕捉了相變資訊的什麼特質，有助於調整較佳的參數，也或許逆向操作去調整模型參數而理解神經網絡捕捉了相變資訊甚麼特徵，可以去調整的參數包刮各層權重或偏差值等。

其次，還能從這個領域中目前已有的  $q \leq 5$  (2D Ising model 和 three-state Potts model) 以及  $q \geq 5$  (XL model) 的 BKT 相變識別成果中，得知什麼資訊，對於研究  $q \geq 5$  的情況是有幫助的？

訓練模型時，若只訓練神經網絡某幾個溫度所對應的特徵圖，那麼當要使這個神經網絡作為溫度計輸出溫度時，也只能是這幾個特定值，那麼有什麼方法能夠實現讓神經網絡溫度計能夠輸出任意值呢？

### (五) 個人貢獻項目及比重

此研究項目目前為自己一人進行。

### (六) 預計結果

預計做出能判斷任意數值溫度與判斷特定某些溫度的兩種溫度計之後識別相變點，如果可以的話會用 JSD 去判斷模型是否為一個好的溫度計，因為 JSD 可以量化兩筆資料的差異度。

### (七) 結論

綜合以上，可以發現不同情況下就要用不同的方式去識別相變點，成功作

出溫度計之後，想要試著去改良溫度計為一個使用範圍更廣泛的工具，而目前看來用 SSL 方法訓練出來的模型有潛力達到這一點。

#### (八) 參考文獻

- [1] [Kouji Kashiwa](#), [Yuta Kikuchi](#), [Akio Tomiya](#), Phase transition encoded in neural network, Progress of Theoretical and Experimental Physics, 2019, 8, 083A04
- [2] Kwai-Kong Ng, Ching-Yu Huang, Feng-Li Lin, Berezinskii–Kosterlitz–Thouless transition from Neural Network Flows, [arXiv:2208.00679](#), 2022, August, 2
- [3] Chi-Ting Ho, Daw-Wei Wang, Robust identification of topological phase transition by self-supervised machine learning approach, 2021, New J. Phys. 23 083021

# Studies on the p-type ZnO thin films for micro-LED applications

## 微發光二極體顯示器應用之 P 型氧化鋅薄膜研究

吳睿恩 S09210040

蕭錫鍊 教授

\*Email: S09210040@thu.edu.tw

### 摘要

本實驗利用磁控射頻濺鍍法，將笑氣(N<sub>2</sub>O)和氮氣(N<sub>2</sub>)摻入氧化鋅(ZnO)產生 P 型氧化鋅薄膜，利用不同溫度、不同壓力和 N<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> 不同比例的條件下濺鍍，量測薄膜濺鍍後的霍爾遷移率、PL 光譜和 SEM，觀測其結果相較於摻入氮氣的差別，是否能減少晶格缺陷使其更為穩定、產生高的遷移率和能隙的螢光遠大於缺陷螢光。

### 研究計畫內容

#### (一) 研究動機與研究問題

微發光二極體顯示器 (Micro Light-emitting diode) 相較有機發光二極體顯示器 (Organic Light-emitting diode) 廣泛應用在電子產品上，兩者的材料皆可自體發光，但因為 OLED 為有機材料製作，因此壽命較短，故 Micro LED 可以解決此問題，甚至體積可以更小到微米等級，使得像素密度、亮度和色域相較之下更勝一籌，而氧化鋅(ZnO)是微發光二極體顯示器的材料之一，近幾年成為值得研究的焦點。

氧化鋅除了應用在發光二極體上，還有表面聲波元件、透明導電薄膜和氣體感測器.....等，除了晶體結構為閃鋅礦外，還是寬的直接能隙(3.37eV)的半導體且螢光是藍色光，亦具有較大的激子束縛能(60meV)，在室溫下較穩定且發光效率較高，此外，低成本無毒也是考量之一。

目前可知 ZnO 為本質 n 型半導體是因為內部有許多施體雜質，例如間隙型鋅原子(Zinc interstitial)和氧空位(Oxygen vacancies)，n-ZnO 需摻雜 Al、Ga、In 增加施體濃度，而 p-ZnO 摻雜 N、P、As、Sb、Cu、Li、Na、Ag 和 Au 增加受體濃度，根據摻入原子的族數不同改變載子濃度和遷移率。本實驗使用氮是因為和氧原子具有相似的核外電子結構、離子半徑和淺受體能階的特徵，其不會形成對位缺陷，且具有較低的游離能，然而，氮摻入氧化鋅仍然存在摻雜濃度低和穩定性差的問題。

目前有許多的研究在探討氮氣(N<sub>2</sub>)摻入氧化鋅(ZnO)薄膜特性方面的影響，此外也有人探討笑氣(N<sub>2</sub>O)摻入氧化鋅薄膜，但 N<sub>2</sub> 可能取代氧空位而造成晶格缺陷，因此想利用混和 N<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O 氣體摻入，觀測是否能降低其晶格缺陷，產生高的遷移率和光致發光遠大於缺陷發光。

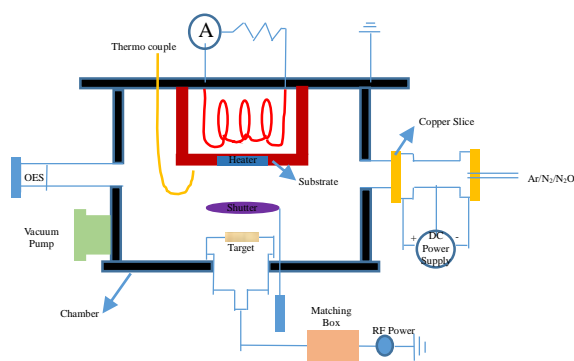
#### (二) 文獻回顧與探討

根據 Krasimira Shtereva[1] 的實驗數據可知利用射頻濺鍍法在不同氮氣和氮氣氣體混合比例製備氮入雜氧化鋅薄膜的 p 型特徵，是由氮結合到氧化鋅中，使受子濃度增加引起的。在二次離子質譜分析儀(Secondary Ion Mass Spectrometer, SIMS)分析中，發現 75% 的氮氣比例下產生了最小值 790 Ωcm 的電阻率、22 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> 的霍爾遷移率和 3.6x10<sup>14</sup>cm<sup>-3</sup> 的載子流濃度。在

X光繞射儀 (XRD) 中，發現氮摻雜氧化鋅薄膜在25%的氮氣比例下時具有(002)平面的生長優勢，在較高濃度氮氣下於具有(100)平面的生長優勢。

在G.J. Chen[2]實驗中的不同 $N_2/(Ar+N_2)$ 流量比下生長ZnO薄膜的SEM圖像。當 $N_2/(Ar+N_2)$ 流量比從0.2增加到0.7時，晶粒尺寸從128nm降低到98.2nm。在較高的 $N_2/(Ar+N_2)$ 流量比下，ZnO薄膜的晶粒生長尺寸受到氮原子的結合和薄膜中殘餘應力的增加所抑制。未摻雜氮獲得的ZnO薄膜在可見光區域具有高透射率，而在摻雜氮的情況下，平均透射率隨著 $N_2/(Ar+N_2)$ 流量比的增加而降低，可能是由於晶界引起的光散射和增加的殘餘應力所影響。ZnO薄膜的粗糙度僅對透光率有輕微影響，薄膜仍然具有高的透光率。吸收係數 $\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$ ，其中 $t$ 為薄膜的厚度， $T$ 為透射率，再由 $\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n$ 可算出薄膜的能隙，其中 $C$ 是常數，對於直接躍遷 $n$ 為1/2， $E_g$ 是薄膜的能隙。隨著ZnO中N含量的增加，薄膜的光學帶隙從3.26eV降低到3.20eV，ZnO薄膜的能隙隨著 $N_2$ 流量比的增加而減少。通過N摻雜，部分O離子被N離子取代形成Zn-N鍵。因為O原子的電負度大於N原子的電負度，所以Zn-O鍵比Zn-N鍵更具離子性，而O離子比N離子的軌道擴散較少且較小。因此，能隙的減少與Zn-O和Zn-N鍵之間的離子特性差異有關。隨著氮摻雜濃度的增加，ZnO薄膜中的晶粒尺寸減小。載流子在晶界的散射導致載流子遷移率降低，晶界也隨著ZnO薄膜晶粒尺寸減小而增加；因此，薄膜的電阻率隨著晶粒尺寸減小而增加。

### (三) 研究方法及步驟

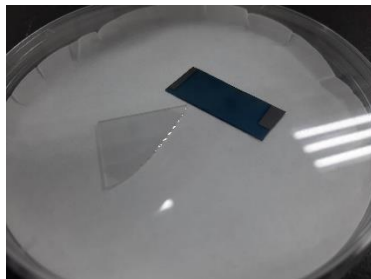


本實驗利用磁控濺鍍法(Magnetron of sputtering)，因為濺鍍源內部有磁控裝置產生電磁力，改變電漿內電子進行螺旋式的運動，增加電子與氣體分子間或原子的碰撞次數使其離子化，產生更多的離子撞擊靶材，濺射靶材(ZnO)沉積於基板上產生薄膜。

首先我們會切割玻璃基板和矽基板，利用矽基板是因為其絕緣可量測霍爾效應，接著清洗基板，將基板置於燒杯中，加入溶液(順序為丙酮→蒸餾水→甲醇→蒸餾水)利用超音波震盪機每次清洗十分鐘，請洗完畢再用氮氣吹走基板上的水分，然後放入培養皿內隔絕空氣避免汙染。等待腔體內部氣壓降至 $1 \times 10^{-5}$  torr，接著把基板放在傳輸棒上運進腔體內，使基板放置於加熱器上，啟動加熱器使基板加熱至所需溫度，調整實驗所需氣壓，通入不同流量比 $N_2$ 和 $N_2O$ 氣體，產生電漿轟擊靶材，使其濺鍍在基板上，過程約兩個小時(可作為調控因素之一)，結束後等待冷卻即可取出基板，量測掃描式電子顯微鏡 (SEM)、霍爾效應和(PL)光譜。

#### (四) (現有)結果及討論

目前根據博凱學長的實驗條件先長出I-ZnO薄膜，條件為基板加熱至600°C，氣體流量為O<sub>2</sub> 5sccm和H<sub>2</sub> 15sccm，壓力為1×10<sup>-2</sup>，有做出I-ZnO的樣品，之後會測量其霍爾效應、SEM和PL光譜，作為濺鍍p-ZnO薄膜前所需的實驗條件與數據。



#### (五) 個人貢獻主要項目及比重

從博凱學長學到如何開關氣瓶與冷水機，製備基板，將基板放入與取出腔體的步驟，加熱器、turbo、sputter和氣體調控的操作，破大氣後清理sputter與腔體的方法，以及儀器的物理知識。

#### (六) 預期結果

在N<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>O混和摻入ZnO後，預期結果相較N<sub>2</sub>摻入ZnO，有更高的霍爾遷移率和載子流濃度，且能隙的螢光遠大於缺陷螢光。

#### (七) 結論

利用學長的實驗條件所濺鍍的I-ZnO薄膜樣品，爾後繼續進行濺鍍，再換成不同的N<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>O氣體流量比濺鍍成p-ZnO薄膜，並觀測其霍爾效應、PL光譜和SEM的數據，與單純摻入N<sub>2</sub>或N<sub>2</sub>O的結果做比較，是否能降低其晶格缺陷，然後產生高的遷移率和能隙的螢光遠大於缺陷螢光。

#### (八) 參考文獻

- [1] K. Shtereva, V. Tvarozek, I. Novotny, J. Kovac, P. Sutta, and A. Vincze, P-Type Conduction in Sputtered ZnO Thin Films Doped by Nitrogen, 2006 25th International Conference on Microelectronics, Belgrade, Serbia, and Montenegro, 14-17 May 2006, pp.1-4
- [2] H.T. Chang, G.J. Chen, Influence of nitrogen doping on the properties of ZnO films prepared by radio-frequency magnetron sputtering, Thin solid films v.618 pt.A, 2016, pp.84-89
- [3] V. Tvarozek, K. Shtereva, I. Novotnya, J. Kovac, P. Sutta, R. Srnanek, A. Vinczea, "RF diode reactive sputtering of n- and p-type zinc oxide thin films", Volume 82, Issue 2, 29 October 2007, pp.166-169
- [4] N.H. NICKEL and M.A. GLUBA, Properties of Nitrogen Molecules in ZnO, Journal of Electronic Materials volume 40, 2011, pp.440-445

# To study phase transition using neural network

作者 1 吳侑恩(S09210044)\*

指導老師 黃靜瑜

\*Email: allen91.wu@gmail.com

## 摘要

本研究主要是探討使用神經網路去分析自旋晶格模型的狀態，透過神經網路模型可以有效的了解與預測物理系統的相變與溫度分佈，目前已知在監督式學習的神經網路下，可以得到不錯的模型來了解晶格。本研究主要在使用非監督式的神經網路，選擇自動編碼器結構 (AutoEncoder, AE) 來學習自旋晶格系統，能夠透過非監督式學習簡化訓練資料的準備過程，並透過 AE 的模型結構設計方式，對資料進行降維與分析，使用訓練過後的模型判斷晶格系統的相變溫度。在此研究中針對二維的易辛模型分別使用不同隱藏神經元的 AE 模型進行分析，在針對晶格系統資訊降維、瞭解晶格系統的相變與溫度分類有不錯的效果。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

目前已知在監督式的機器學習，透過使用一些線性網路，放入有標籤溫度的自旋晶格系統，訓練線性網路模型，大多數都可以得到不錯的效果，在本研究中我們想要瞭解我們是否能夠使用非監督式機器學習來對自旋晶格系統進行分析，希望可以透過非監督式學習，減少需要提供標籤的訓練資料前置準備，並且選 AE 的架構設計來，透過機器學習將自旋晶格系統的資料降維簡化，使我們更有效率且快速地，對大量的自旋晶格系統進行分析，瞭解自旋晶格系統的相變與溫度狀態。

### (二) 文獻回顧與探討

本研究參考文獻 [1]，使用 AE 對自旋晶格系統分析的方法，同時對二維的易辛模型的特性進行分析，該文獻主要使用 PCA 與 AE 兩種方法對不同自旋晶格系統分析，本研究主要參考該文獻在 AE 的模型架構設計，對於不同隱藏神經元的模型設計，透過卷積神經網路來串連 AE 模型。

透過參考文獻 [2]，使用 Python 實作 Monte Carlo 方法模擬自旋晶格系統，並且分析在每次翻轉過程中所造成的能量變化等資訊，從中去實際分析模擬自旋晶格系統中的物理性質，與相變發生的位置。

我們希望能夠透過與參考文獻 [1] 類似的方法去設計模型，來分析不同自旋晶格系統的物理性質，像是溫度與相變的關係探討，與如何有效的簡化複雜自旋晶格系統中的資料，並快速的分析以概略的瞭解大量自旋晶格系統資料。

### (三) 研究方法及步驟

#### A. 晶格模型選擇與模擬方法

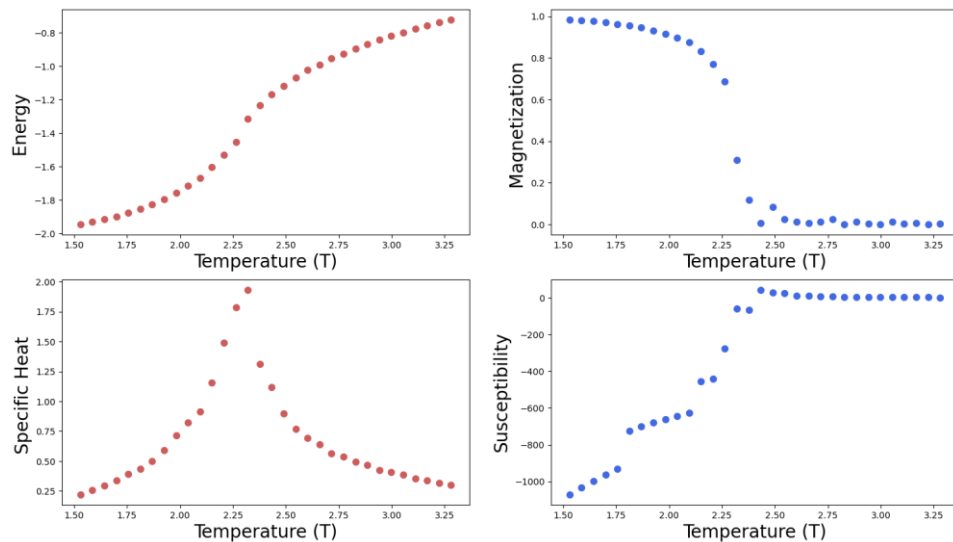
在本研究當中，探討的是二維的易辛模型(Ising Model)：

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j$$

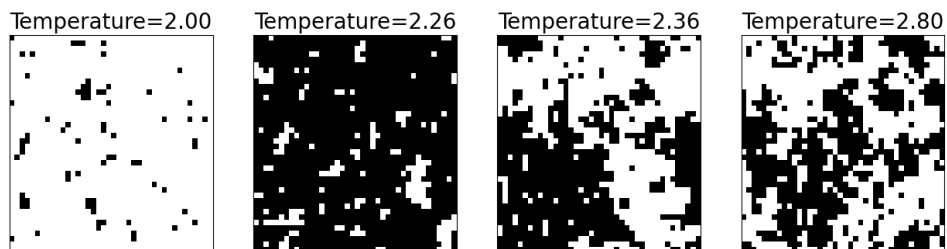
在系統中的電子自旋組態會以 +1、-1 兩種狀態表示，並且透過推導臨界溫度  $T_c/J = 2/\ln(1 + \sqrt{2}) \approx 2.269$ ，我們所探討的是  $J=1$  的系統，所以可以知道臨界溫度大略會發生在  $T_c \approx 2.269$ 。

圖（一）是透過 Monte Carlo 模擬二維易辛模型，在不同溫度下的物理性質，可以從中去驗證我們所模擬出來的晶格系統相變溫度的發生點約在 2.26 左右，並且從中瞭解在不同溫度下自旋組態的物理性質。

自旋晶格系統的產生主要透過 Monte Carlo 方法來模擬晶格大小  $40 \times 40$  的系統，算出不同溫度在步數超過 1000 次後的穩定狀態，並持續翻轉自旋組態 10000 次並將每次翻轉後的自旋組態紀錄，所以每個溫度會有一萬組的自旋組態，我們從溫度 2.0 到 2.8 每 0.02 度模擬一組自旋組態翻轉，因此每個溫度下會有一萬組自旋組態，訓練資料總共會有 41 萬組自旋組態，每一筆資料都可以繪出像圖（二）的圖來表示自旋組態，透過黑色與白色來標記每個位置的自旋是 +1 或 -1。



圖（一）：使用 Monte Carlo 模擬二維易辛模型在不同溫度下的物理性質



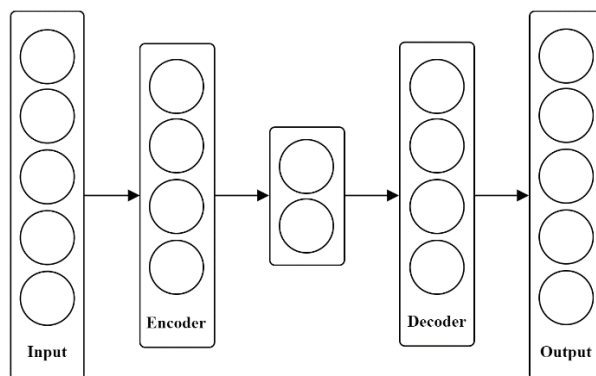
圖（二）：Monte Carlo 模擬二維易辛模型在不同溫度下的自旋組態

## B. AutoEncoder (AE)

非監督式學習的自動編碼器 (AutoEncoder)，主要是透過編碼器

將資料降維到一定程度，再將資料解碼，使原始資料達到降維的作用，機器會自動學習資料集的特徵。非監督式學習的優點是不用事前標籤化資料，可以減少資料處理的前置作業，並透過自動編碼器神經網路將資料降維，更有利於我們快速瞭解晶格系統的狀態。

自動編碼器結構可參照圖（三）的結構，每個 AE 的結構會包含編碼器（Encoder），先將輸入資料透過神經元設計來逐步降維後，再透過解碼器（Decoder）逐步還原是原本資料的大小，但此時輸出後的資料會跟原本輸入的資料相似，但更精簡少了雜訊，使大家可以更有效率的察看或讀取資料。



圖（三）：自動編碼器經典架構

本研究目前一共設計三種 AE 的架構，隱藏神經元數量有 200、1、2 個，模型架構圖分別為圖四的 (a)、(b)、(c)，本研究中 AE 編碼與解碼器透過卷積神經網路 (CNN) 連接，且每一層採用二維卷積層 (Conv2D) 與最大池化器 (Max Pooling) 來設計，卷積層激勵函數皆選擇 ReLU，且每一層使用零填充 (Zero Padding)。模型的損失函數 (loss function) 使用 binary cross entropy，並將模型訓練 100 次，以達到穩定狀態。

圖四 (a) 的架構中隱藏神經元有 200 個，在此架構中 Conv1、Conv6 使用 16 個  $3 \times 3$  的 Filter，Conv2、Conv3、Conv4、Conv5 是使用 8 個  $3 \times 3$  的 Filter，Conv7 是使用 1 個  $3 \times 3$  的 Filter，卷積的移動步數 (Strides) 皆為 1。在編碼器中最大池化層每次池化大小為  $2 \times 2$ 、移動步數為 2。

圖四 (b) 的架構中將隱藏神經元有限制到 1 個，在此架構中 Conv1、Conv8 使用 16 個  $3 \times 3$  的 Filter，Conv2、Conv3、Conv6、Conv7 是使用 8 個  $3 \times 3$  的 Filter，Conv9 是使用 1 個  $3 \times 3$  的 Filter，卷積的移動步數 (Strides) 皆為 1。在編碼器中最大池化層每次池化大小為  $2 \times 2$ 、移動步數為 2，但在 Conv4 所搭配的最大池化層移動步數為 5。

圖四 (c) 的架構中隱藏神經元有 2 個，在此架構中 Conv1、Conv8 使用 16 個  $3 \times 3$  的 Filter，Conv2、Conv3、Conv6、Conv7 是使用 8 個  $3 \times 3$  的 Filter，Conv9 是使用 1 個  $3 \times 3$  的 Filter，Conv4、Conv5 是使用 2 個  $3 \times 3$  的 Filter，卷積的移動步數 (Strides) 皆為 1。在編碼器中最大池化層每次池化大小為  $2 \times 2$ 、



移動步數為 2，但在 Conv4 所搭配的最大池化層移動步數為 5。

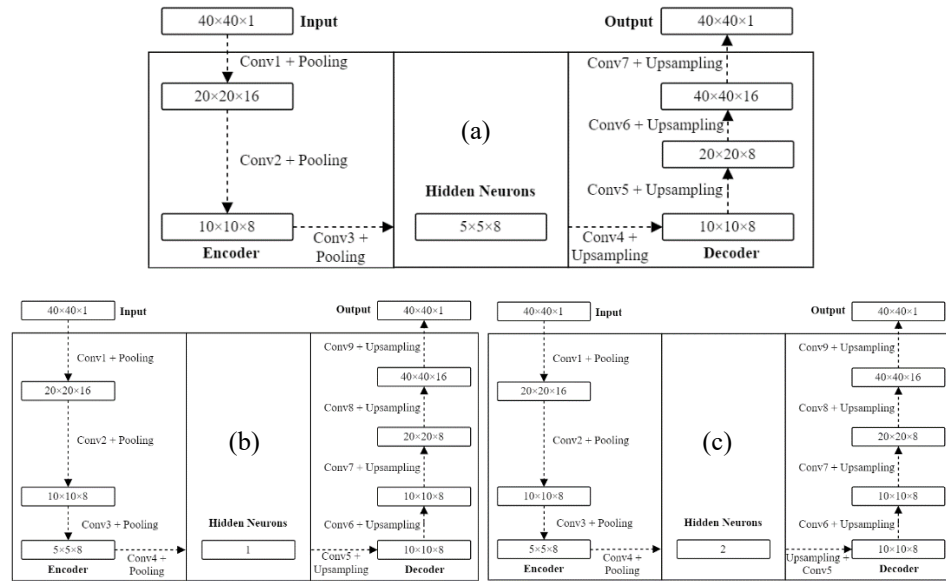


圖 (四) AutoEncoder 架構圖：(a) 200 個隱藏神經元、(b) 1 個隱藏神經元、(c) 2 個隱藏神經元

#### (四) (現有)結果及討論

##### A. 200 個隱藏神經元

透過 200 個隱藏神經元的 AE 架構下訓練，模型的訓練如圖 (五) (a) 所示，可以得到一個穩定狀態的模型，最終的訓練準確度為 0.2685 %，將原始資料放入訓練過後的模型，並將自旋晶格系統繪圖做比較，如圖 (五) (b) 所示，隨機抽取了四個溫度的自旋晶格系統，上面一列是在不同溫度底下的原始自旋晶格系統電子組態分布，下面一列是透過本模型降維資料過後所繪圖的結果，可以發現在經過降維後的自旋晶格系統清楚地保留原始晶格的基本訊息，並且去除掉部分雜訊，可以從降維後的資料觀察晶格系統大部分電子自旋組態的趨勢與區域。

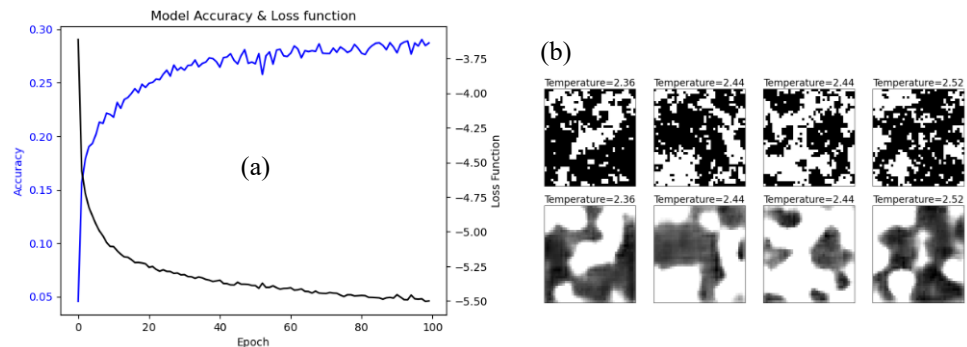


圖 (五) 200 個隱藏神經元：(a) 模型訓練結果、(b) 原始晶格系統與 AE 降維後的比較

##### B. 1 個隱藏神經元

透過 1 個隱藏神經元的 AE 架構下訓練，模型的訓練如圖 (六) (a) 所示，可以得到一個穩定狀態的模型，最終的訓練準確度為 0.1478 %，

將原始資料放入訓練過後的模型，並在最中間隱藏神經元輸出，藉此得到每個自旋晶格系統的投影值，並將每個溫度的投影值加總平均，依照不同溫度標出在每個溫度下的投影平均值如圖 (六) (b) 所示，可以發現自旋晶格系統在臨界溫度  $T_C = 2.269$  以前溫度的投影值會被分開，但在過了臨界溫度開始發生相變後，每個溫度的投影值會趨近在一定範圍之間，可以藉此瞭解自旋晶格系統相變的臨界溫度與狀態。

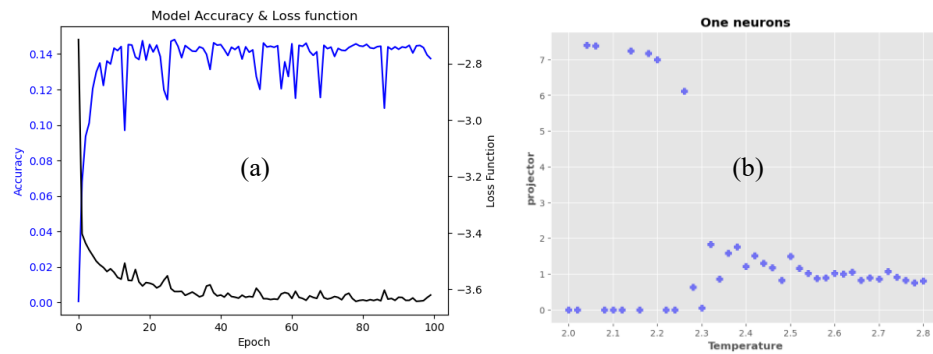


圖 (六) 1 個隱藏神經元：(a) 模型訓練結果、(b)每個溫度下的自旋晶格投影平均值分佈

### C. 2 個隱藏神經元

透過 2 個隱藏神經元的 AE 架構下訓練，模型的訓練如圖 (七) (a) 所示，可以得到一個穩定狀態的模型，最終的訓練準確度為 0.1432 %，將原始資料放入訓練過後的模型，並在最中間隱藏神經元輸出，藉此得到每個自旋晶格系統的兩個投影值，並將這兩個投影值分別當作橫軸與縱軸，以散佈圖的形式繪製，並透過溫度來使用不同顏色標記散佈點，圖 (七) (b) (c) (d) (e) 是將每個溫度下自旋晶格系統所得到的投影值繪製成散佈圖，分別以每個溫度取 10000、100、20、1 筆資料來呈現。

圖 (七) (b) 將每個溫度下全部 10000 筆的資料全部標記出來可以發現越往原點靠近有越來越多高溫自旋晶格系統的投影點，且越往外圍溫度越低，但由於高溫的投影點很多，有可能會遮擋到其他溫度的投影點，所以我們將每個溫度下不同資料的投影點做平均值，以降低每個溫度下的散佈點數量，並繪製成圖 (七) (c) (d) (e)，從這三張圖可以發現，在不同溫度下的自旋晶格系統有很明顯收斂的趨勢純在，可以在散佈圖中觀察到，自旋晶格系統的高溫狀態 (紅點) 與低溫狀態 (藍點) 有明顯的趨勢被分離開，可以藉此方法瞭解自旋晶格系統的溫度分布，並達到透過溫度分類自旋晶格系統的效果。

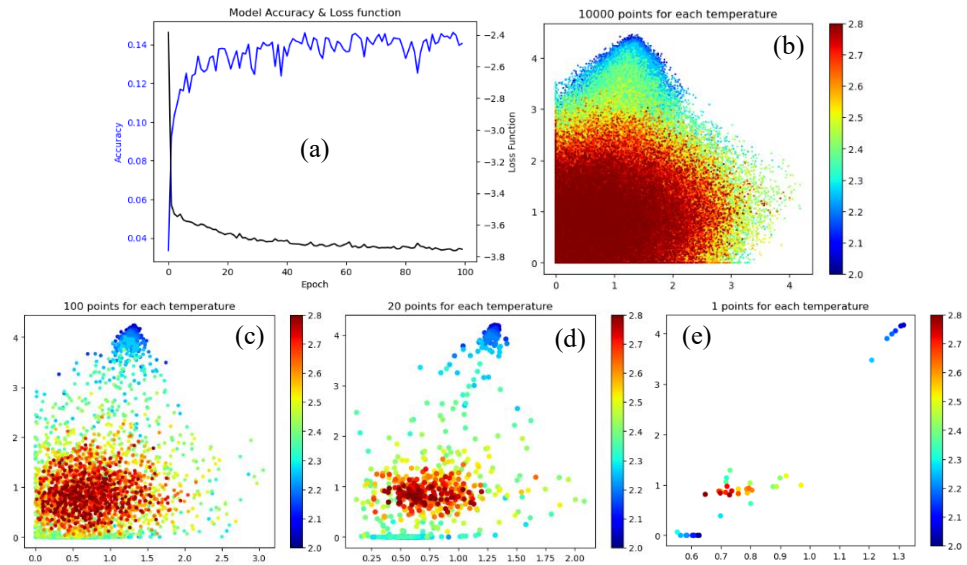


圖 (七) 2 個隱藏神經元：(a) 模型訓練結果、(b) 每個溫度標記 10000 個點、(c) 每個溫度標記 100 個點、(d) 每個溫度標記 20 個點、(e) 每個溫度標記 1 個點

#### (五) 個人貢獻主要項目及比重

我使用 Monte Carlo 模擬方法在 Python 中產生二維的易辛模型訓練資料，並且設計不同的 AutoEncoder 模型結構，對晶格系統的相變與溫度進行分析。

#### (六) 預期結果

在目前的研究進度中我們已經實現了三種 AE 模型的架構，預期可以透過不同 AE 模型的架構來訓練，除了可以對晶格系統達到降維的作用外，希望可以有更多方式透過提取中間隱藏層或是其他層的資訊來更有效率地對晶格系統進行分析。

在目前這三種模型的基礎下，也預期能夠以類似的結構分析不一樣的自旋晶格系統，使模型架構可以通用在自旋晶格系統溫度與相變的關係上，同時也能夠在不同的晶格系統上實現自旋組態晶格，使更複雜的自旋晶格系統能夠更簡單有效率的瞭解自旋組態的分布狀態。

#### (七) 結論

在本研究中，首先針對二維的易辛模型，進行分析，我們透過卷積神經網路連接 AE 的神經網路結構，打造有效率降維分析的模型，在一開始設計中間隱藏神經元 200 個的結構，透過訓練此 AE 模型來對自旋晶格系統進行降維，可以更有效率的判讀不同自旋晶格系統中的自旋組態的基本資訊。

我們試著再降低 AE 中間層的隱藏神經元至 1 ~ 2 個，期待能夠使用模型中間層的資訊來解讀自旋晶格系統，輸入自旋晶格系統使中間層輸出壓縮過後的晶格系統的投影值，目前的 AE 架構設計在分析二維易辛模型有不錯的效果，無論是一個或兩個隱藏神經元的投影值，可以有效地去分出自旋晶格系統的相變狀態以及瞭解溫度分佈。

未來會再持續優化 AE 的架構設計，使 AE 的訓練更有效率，並且希

望能夠利用 AE 模型不同層的資訊，試著做更多自旋晶格系統的分析，希望可以得到不同的資訊。

同時希望能夠以目前設計出的這三種 AE 模型架構為基礎，去分析更多不一樣的自旋晶格系統，Clock model 在  $Q=3, 4, 5, 6, 7, 8\dots$  的情況下作分析，在更複雜的自旋晶格系統中會有更多不一樣的自旋晶格相變發生，期許能夠使用類似的結構去分析更多的自旋晶格系統。

#### (八) 參考文獻

- [1] Wenjian Hu, Rajiv R. P. Singh, and vRichard T. Scalettar, Discovering phases, phase transitions, and crossovers through unsupervised machine learning: A critical examination, Phys. Rev. E 95, 062122 (2017)
- [2] Ising model a mathematical model for phase transitions (<https://rajeshrinet.github.io/blog/2014/ising-model/>)

# 以 AI 拼接 Expansion microscope 超大型影像

柳昶維(s09210049)\*

指導教師：施奇廷教授

\*Email: [s09210049@thu.edu.tw](mailto:s09210049@thu.edu.tw)

## 摘要

在使用光學顯微鏡觀察經過 Expansion microscope 膨脹後的大腦時，是用顯微鏡掃描大腦並以許多方塊將大腦的結構用 3D 影像保存再分別輸出至電腦上，而在取像時會有重複取到的部分且取像時大腦仍然在緩緩膨脹，因此若將方塊直接以面互相拼接，會得到不正確的大腦影像，而我的研究即是想訓練出一個 AI 能夠由資訊很少的骨架資訊，自動且高效的拼接出正確的大腦影像。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

因為個人對於 Emergent phenomenon 很感興趣，其旨在探討單體的行為與群體的行為之間差異所在。例如單個沙粒在表現上就是固體，可是一盆沙粒表現則為流體。而大腦神經元也是一種可表現 Emergent phenomenon 的媒介，其中 Expansion microscope<sup>[1]</sup> 影像是我們會處理的資料中擁有最多神經元的資料結構，因此我選擇了這個題目用以累積自己對於這方面的經驗。

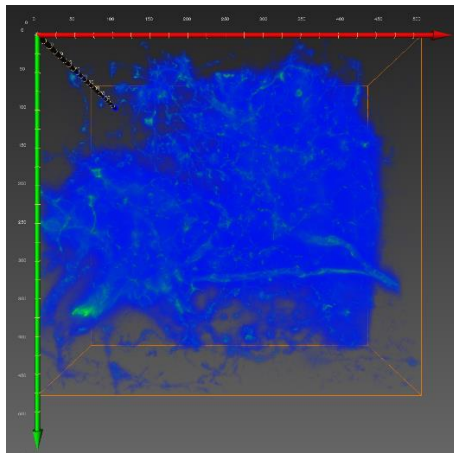
經過 ExM 後的大腦因為被放大了 10 倍，使得顯微鏡沒辦法同時拍下清晰的神經元影像與整個大腦，為此一次拍攝的影像僅為 1/810 個大腦。而因為最終是要得到完整的大腦影像，在拍攝時會有故意連續兩個影像間重複拍的區域，此區域即是用來在拼接影像時用來對位的。在以前是人工對位但太耗時間，雖已有利用原始影像資訊自動拼接的程式，其較難立刻得到完整的影像。因此我的研究是嘗試利用 AI 自動拼接經過 NeuroRetriever<sup>[2]</sup> 處理後得到的結構骨架資訊。

### (二) 文獻回顧與探討

[1] Expansion microscope：因為果蠅大腦中神經元間的連結尺度太小，導致透過光學顯微鏡沒有辦法觀察到清晰的影像，所以這篇論文的作者們利用高分子聚合物，實現有水分子時會將蜷曲的線狀結構舒展開來，而這些線狀結構的末端都會抓住細胞結構，因此將大腦浸在此高分子聚合物混合水後，大腦便會開始膨脹且同時會因大量含水的關係變得更透明，更好的是這個膨脹依然可保留大腦結構以及不破壞螢光蛋白，因此使得觀察腦細胞方便很多。

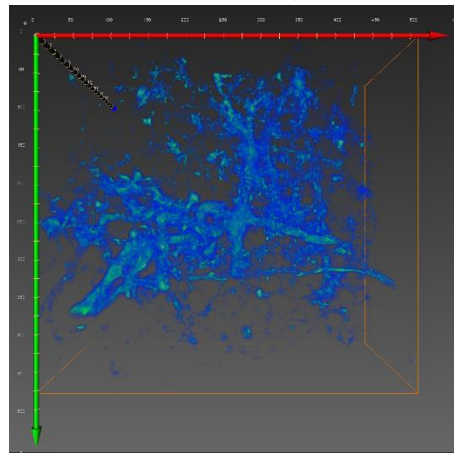
[2] NeuroRetriever：因為大腦是由許多神經細胞所構成的器官，所以要研究大腦時必定要研究各神經元，而從一大張影像中切出單一神經元若由人力進行，不但耗時又耗錢，因此這篇論文的作者們開發了 NeuroRetriever 演

算法，其工作原理為將ExM檔由像素影像轉換成向量影像後，先利用多重的閾值過濾掉不需要的雜訊(圖一和圖二)，因為取像時是利用螢光蛋白發的光來成像，所以光的光暈會產生背景雜訊，但直接用高閾值過濾的話很可能會讓某些光強度較低，可是處在神經細胞中的重要結構的點被刪除，因此由多重閾值中較低閾值保存類似情況的資訊；在較高閾值還能不被過濾的代表其很重要。在多重閾值後利用FAST(Fast Automated Structure Tracing)從神經細胞本體開始往下游追蹤，僅保留支幹中心的點，以此得出神經細胞的骨架資訊，再配合BRS(Branch Robustness Scoring)由總支幹數、單支幹長度、單支幹的下游分支數三個條件多重評分每個點對於結構的重要度，若某點對於三個條件都很重要其分數就會很高，反之分數就會很低。最後將每個點在所有閾值下的BRS分數加總就可得出正確的骨架資訊，同時亦保留低亮度但在重要結構的點以利呈現在向量影像。



圖一

圖一：閾值為10。



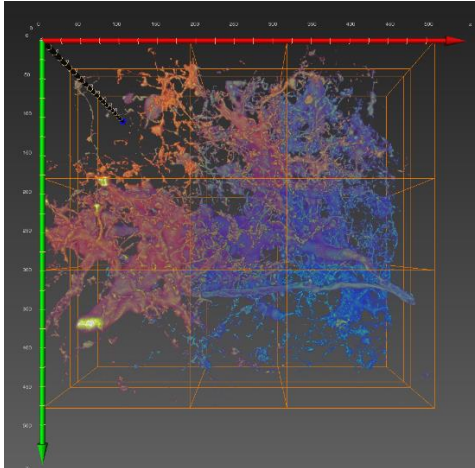
圖二

圖二：閾值為20。

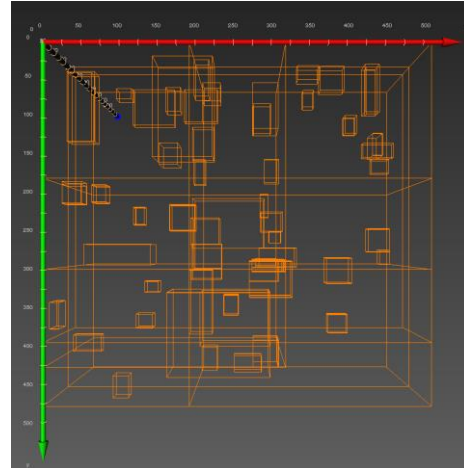
### (三) 研究方法及步驟

1. 處理資料：因為得先有正確答案讓AI知道該怎麼拼接影像，所以由未處理過的單個ExM影像從x,y,z三方向依比例切割以模擬重複區域，這樣正確答案即是原始影像。而單個ExM檔是由許多的volume pixel(voxel)儲存。每個voxel都是一個小方塊，ExM檔在儲存時會有參數告知電腦x,y,z三方向各有多少個voxel和這個ExM檔在空間的頂點座標。使用Python讀取ExM檔後，為了正確捨棄x,y,z三方向的影像資訊，得先由一維儲存的光強度資訊轉換成三維矩陣，再從x,y方向捨棄前後3/8的矩陣使中間2/8為重疊區域，z方向則因參數設定關係捨棄前後3/7。捨棄後將各軸前後矩陣轉換為一維，修改參數後再各另存至兩個檔案製造出三軸各兩個ExM檔。之後將六個檔案用NeuroRetriever中的Segmentation程式設置不同的參數閾值，如體積閾值和光強度閾值使得影像中的各神經元被獨立分割輸出和過濾不必要的資訊，再經由NR中的FAST追蹤各神經元的骨架資訊並輸出。可是因為FAST追蹤出來的結果還是太亂，因此要將FAST結果平滑化以方便程式判斷。
2. 自動拼接：找出好的判斷邏輯使得程式能夠自動拼接。

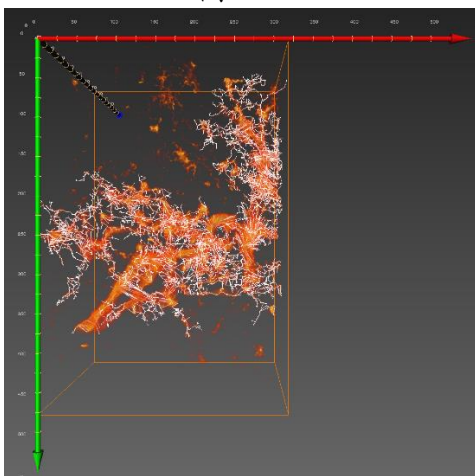
#### (四) (現有)結果及討論



圖三



圖四



圖五

目前還在進行資料處理的部分，因為FAST追蹤出的骨架資訊雖然比較亂，但是其能提供的資訊十分稀少，所以也還沒找出一個好的邏輯能夠讓程式自動判斷如何拼接。

圖三：將六個切割後的ExM檔放在一起，各軸前個影像都用紅色顯示，後個影像都用藍綠色顯示，因此圖中左上角座標軸原點的方塊最紅，對角的方塊最藍。

圖四：將六個檔案經過Segmentation切割出來的影像範圍。

圖五：白色的是圖一的前5/8X軸進行FAST後的部分結果。

#### (五) 個人貢獻主要項目及比重

切割ExM檔的程式。

#### (六) 預期結果

若可成功訓練出一AI能夠自動判斷如何拼接並且有很不錯的成功率，將可加速後續研究人員研究的速度。

(七) 結論

總結上面的討論，雖然目前還在資料處理的部分，不過一但找到好的判斷邏輯後，剩下的只有訓練AI這相對簡單的步驟。若能完成一個好的結果，則可以用至更大的生物腦影像拼接。

(八) 參考文獻

- [1] Expansion microscopy, Science 30 Jan 2015: Vol. 347, Issue 6221, pp.543-548
- [2] Chi-Tin Shih, Nan-Yow Chen, Ting-Yuan Wang, Guan-Wei He, Ting-Kuo Lee, & Ann-Shyn Chiang. NeuroRetriever: Automatic neuron segmentation for connectome assembly, under preparation. 2020



# 單一螢光奈米鑽石的螢光異向性研究

作者:劉彥柏(S09210051)

指導教師:林宗欣 教授

\*Email: [S09210051@thu.edu.tw](mailto:S09210051@thu.edu.tw)

## 摘要

本研究主要研究單一螢光奈米鑽石的螢光異向性探討，一開始我們會先推導螢光極化程度的公式，接著進行儀器的校正，發現 $\frac{1}{2}$ 波片的偏轉角度不符合我們所預期，於是進行量測，最後找到它和鉛直方向誤差差了 30 度角。進行樣品掃描時也有成功找到單一或數顆螢光奈米鑽石分子，只是要確認它為單一或數顆，要待之後利用光子相干方式進行確認，最後也有成功量測到螢光奈米鑽石的光譜。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

在生物醫學上，經常使用螢光分子作為細胞標記或是將藥物帶入生物體中的媒介，但大部分材料在製作過程會添加一些可能對人體造成毒性的物質，或是在放入細胞時會對細胞本身造成破壞。而螢光奈米鑽石本身對細胞不具有毒性，可以作為生物分子的載體，所以近幾年大多數研究是將螢光奈米鑽石表面經由化學修飾攜帶藥品，再利用光學顯微鏡觀察螢光位於細胞的位置進而確定目標物有無到達理想的位置。且螢光奈米鑽石的光強度穩定，不隨時間增加而下降，不像大多數螢光材料會受到氧化的原因，光強度隨時間下降。

螢光奈米鑽石的發光原因，和其組成的方式有關，鑽石內部的兩個碳原子被氮和空缺所取代稱為氮-空缺中心(N-V center)，而氮-空缺中心又分為電中性的(N-V)<sup>0</sup>和帶負電的(N-V)<sup>-</sup>，兩者皆會產生螢光，而氮-空缺的螢光主要分布於帶負電的(N-V)<sup>-</sup>，其螢光主要顏色為紅色。

本文主要是要研究，單一螢光奈米鑽石在不同角度偏振光所激發下，其螢光的偏振角度和比較光強度最大值和最小值，進而帶入公式求出螢光的極化程度，即螢光異向性，然後求出輻射耦極和吸收耦極所夾的角度，最後再和薄膜的螢光奈米鑽石比較其螢光異向性的差異。研究螢光異向性可以了解吸收耦極在被激發成激發耦極時角度的變化，進而了解分子中能階的變化。目前此領域的研究進展為量測到薄膜螢光奈米鑽石的螢光異向性，而此次研究預期將量測到單一螢光奈米鑽石的螢光異向性。

### (二) 文獻回顧與探討

本研究所參考的論文為螢光奈米鑽石的螢光異向性研究(Study on fluorescence anisotropy of fluorescent nanodiamonds)，本文章主要探討薄膜的螢光奈米鑽石在不同角度偏振光激發下和不同雷射激發下，其螢光的極化程度為和，且討論時間相關異向性，即利用兩種不同雷射和不同偏振光去量測螢光的衰減曲線。最後結論為薄膜的螢光奈米鑽石在同雷射光但不

同偏振下，螢光的衰減率相同，但經過計算其極化程度隨時間衰減，可能原因為電子受到熱擾動而跳至激發態；而在同雷射，不同偏振光下，所計算出的極化程度則差異不大。[1]

本研究所參考的第二篇論文為Single-molecule fluorescence of long-chain DOO-PPV conjugated polymers prepared by different oxygen reducing methods，論文中主要探討在製作樣品時，如何去避免氧氣所造成的螢光淬滅，其中討論了三種封裝的情形，且量測了光強度隨時間變化，得知了氧氣對螢光所影響的程度。[2]

### (三) 研究方法及步驟

此研究所使用的理論為螢光異向性(fluorescence anisotropy)理論，理論內容為使用經過偏振後的激發光去激發一個螢光分子時，其螢光分子所產生的螢光同樣具有偏振效果，而此螢光的極化程度定義為  $r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}$ 。

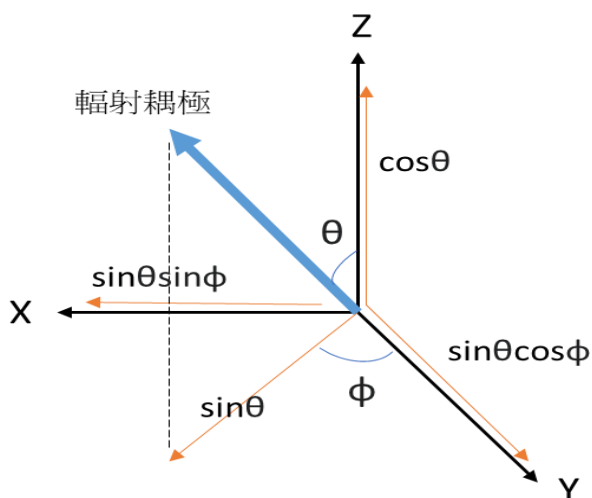
以下考慮一輻射耦極在空間中，假設激發光為Z軸方向時，定義 $I_{\parallel}$ 為輻射耦

極的Z軸分量(和激發光平行)，所以

$$I_{\parallel}(\theta, \phi) = \cos^2\theta,$$

$$I_{\perp}(\theta, \phi) = \sin^2\theta \sin^2\phi$$

平方原因為光能量和電場平方成正比。



圖(a)單一螢光團強度示意圖

對y軸來說輻射耦極被激發的機率為相同的，所以輻射耦極為均勻的對稱分布，輻射耦極指向和y軸夾角 $\phi$ 的角度為0到 $2\pi$ ，此時

$$r = \frac{3\langle \cos^2\theta \rangle - 1}{2}$$

考慮輻射耦極排列相對於Z軸為任意分布時， $\cos^2\theta$ 的平均值為 $\frac{3}{5}$ ，所以 $r = 0.4$ ，定義此時的 $r = r_0$

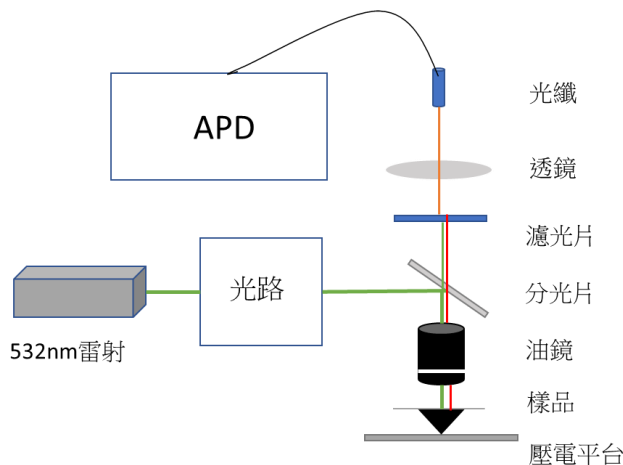
以上兩式為考慮吸收耦極和輻射耦極共線時，若兩者差一夾角 $\beta$ ，此時

$$r = r_0 \left( \frac{3\cos^2\beta - 1}{2} \right) = \frac{2}{5} \left( \frac{3\cos^2\beta - 1}{2} \right)$$

研究時，我們會使用共焦式螢光顯微鏡和532nm雷射進行量測，實驗一開

始會先校正光路，確保雷射有準確的打入共焦式螢光顯微鏡中，接著將長波通濾光片(Long pass filter)轉至532nm，此濾光片會使波長大於532nm的光波通過，阻擋波長低於532nm的光波，用以區分樣品的螢光和激發光。上述做完後，我們會開始校正光圈，而校正光圈的方式為先將高分子樣品放上載物台接著去量測其光強度，先對焦使光強度在最高值，接著轉動光圈，當光強度顯示於最高值時，代表光圈校正完成。

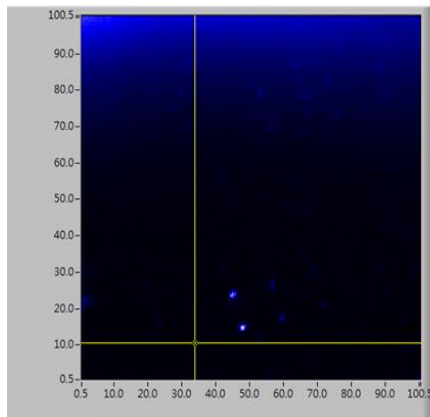
當光圈校正完後，我們會將樣品放上載物台，且將油鏡的油塗在樣品上，上升樣品直至油與顯微鏡頭接觸，油鏡的目的為提高更高的解析度，接著打開壓電移動平台，此平台的功用為進行微米級的移動，接著將長波通濾光片轉至430nm，因為樣品屬於數團分子或單顆分子的狀態，不是為薄膜的結構，所以我們必須用目鏡來使用激發光對焦，對焦完成後，將長波通濾光片轉回532nm，打開雪崩式二極體(APD)(雪崩式二極體可以使螢光強度增加)，進行掃描，掃描一開始範圍為 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ ，掃描完成後會在螢幕上顯示亮點，我們會選取亮點，進行更小得掃描( $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ )，之後利用掃描結果進行光強度對焦，在一切對焦完成後，會APD的線改為光譜儀的線，接著量測光譜。



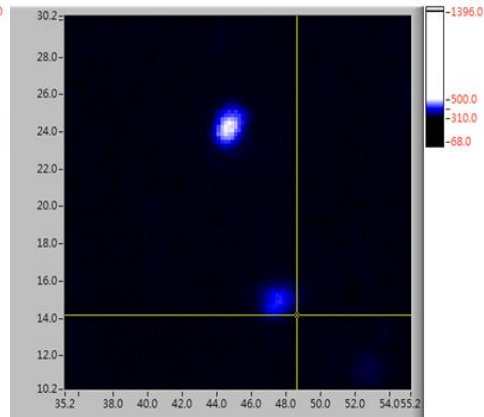
圖(b)實驗系統示意圖

#### (四) (現有)結果及討論

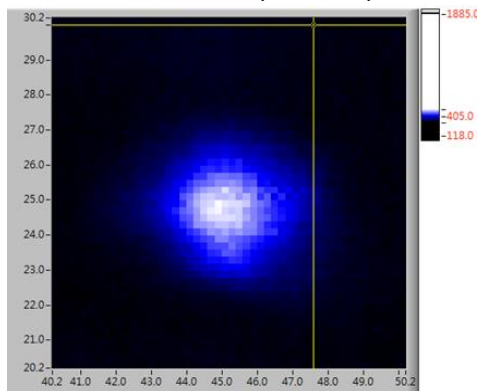
目前研究進度為熟悉在樣品上，尋找我們所需研究的螢光奈米鑽石。由於螢光奈米鑽石的大小介於35nm至100nm，所以我們會使用壓電平台掃描樣品，以下為掃描圖，圖中使用532nm雷射電流值固定0.402A。



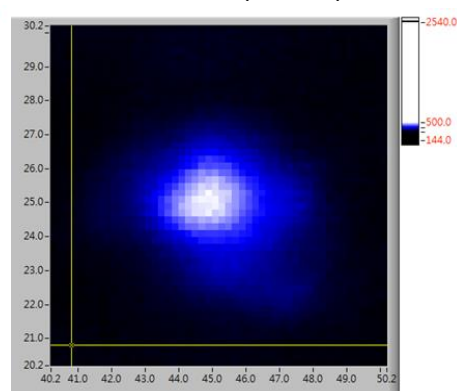
圖(a):掃描範圍100μm\*100μm



圖(b)掃描範圍20μm\*20μm

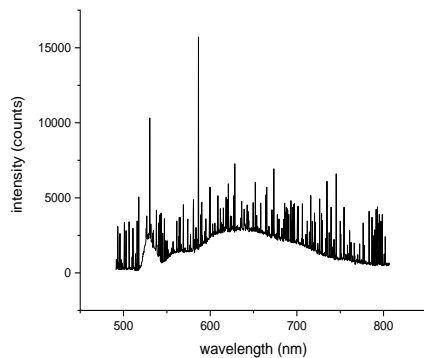


圖(c)掃描範圍10μm\*10μm

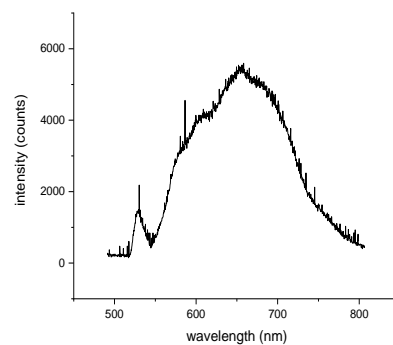


圖(d)掃描範圍10μm\*10μm

圖(a)為一開始將樣品放上去後進行大範圍掃描，每一格子點大小為 $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ ，在圖片中可以看出掃描範圍裡有兩顆明顯的亮點，接著我們會根據這兩個亮點進行掃描，將掃描範圍縮小為 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ ，在圖(b)中可以看出在不改變對焦的同時上方的亮點較亮，這邊我們使用右邊的亮度條進行判定，圖中的數字代表掃描當下所得到的光子數。圖(c)為我們將圖(b)中較亮的點進行更小範圍的掃描 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ，其中每一格子點大小為 $0.2\mu\text{m} \times 0.2\mu\text{m}$ ，接著我們對圖(c)做對焦得到圖(d)，可以看出圖(d)的最大亮度比圖(c)高。



圖(e)螢光奈米鑽石光譜圖

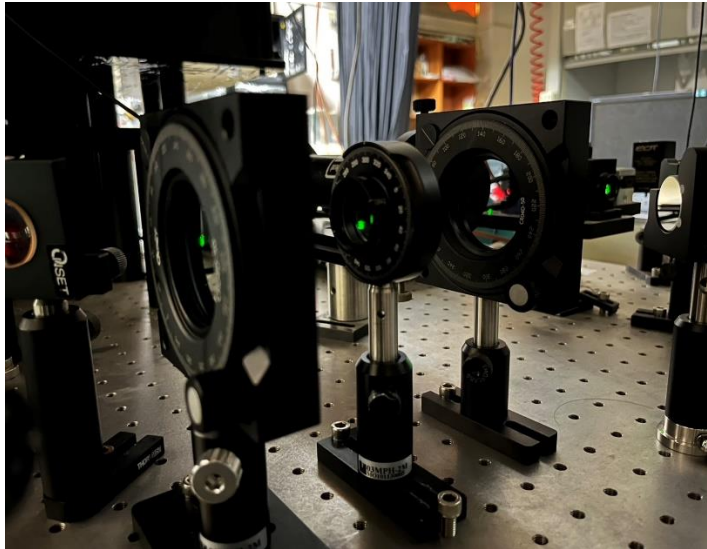


圖(f)螢光奈米鑽石光譜圖

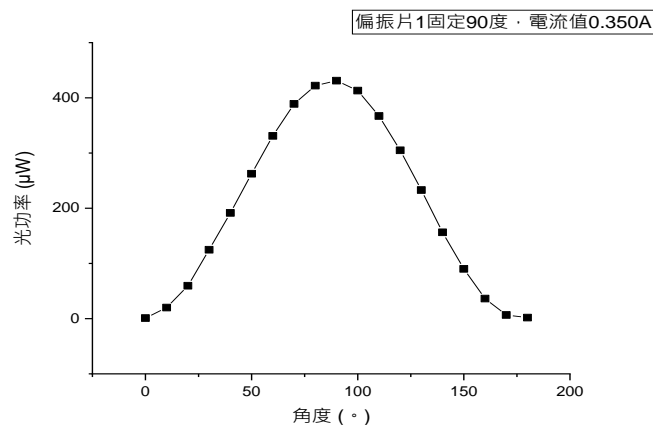
圖(e)和圖(f)皆為螢光奈米鑽石的光譜圖，但兩者光譜有如此不同的原因

為曝光時間的差異，圖(e)為曝光時間2秒，時間短的情況下受到環境光的影響較大，而圖(f)為曝光時間1分鐘，其光譜特性較明顯許多。而靠近500nm的位置有一凸起的原因，推測為濾光片未能濾掉的雷射。

由於研究螢光異向性會使用偏振光來進行實驗，所以我們會架設以下的光學系統以確保光的偏振方向為實驗所需。



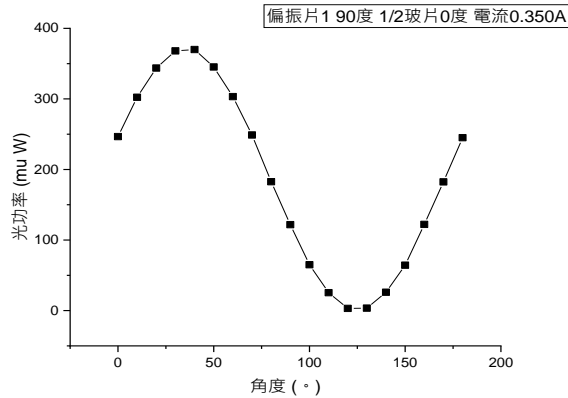
由左到右分別為偏振片2、 $\frac{1}{2}$ 波片、偏振片1



圖(1)光功率-角度圖

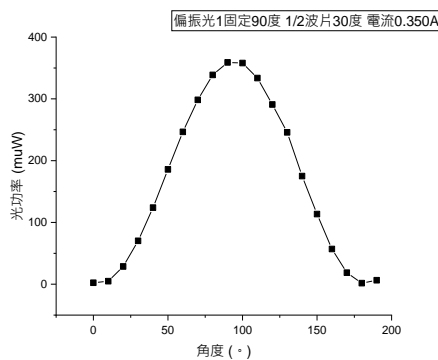
由圖(1)可以看出偏振片和鉛直方向夾90度時，光功率最大，所以可以得知雷射一開始的偏振方向為水平偏振。

接著我們會利用 $\frac{1}{2}$ 波片來改變雷射的偏振方向，用 $\frac{1}{2}$ 波片的好處為可以在不改變光強度的情況下，改變光的偏振方向。以下我們會將偏振片1固定90度(水平方向)， $\frac{1}{2}$ 波片固定角度，轉動偏振片2進行校正。

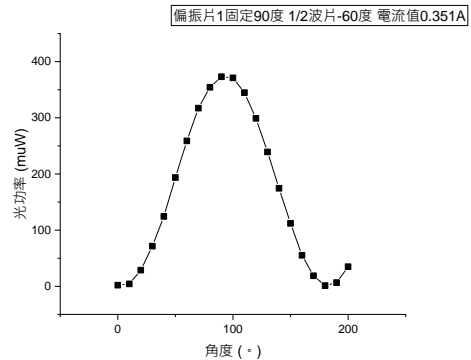


圖(2)光功率-角度圖

當偏振片1固定水平方向(90度)、 $\frac{1}{2}$ 波片為鉛直(0度)方向時，轉動偏振片2，對其作圖得到圖(2)，光功率最大值為偏振片2轉至40度時，和預期的計算不同，計算預估光功率最大值的位置為偏振片2轉至90度時。



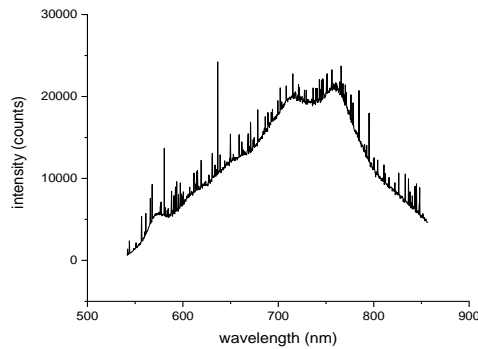
圖(3)光功率-角度圖



圖(4)光功率-角度圖

於是我們將 $\frac{1}{2}$ 波片每轉動10度作圖，最後發現 $\frac{1}{2}$ 波片偏轉30度時，由圖(3)可以看出，光功率最大值在90度位置。因為 $\frac{1}{2}$ 波片每90度一次循環，且為了進一步確認 $\frac{1}{2}$ 波片偏轉的角度為30度，我們量測了 $\frac{1}{2}$ 波片轉動-60度(300度)的位置，由圖(4)可以得到光功率最大值在偏振片2轉90度位置。因此我們得到 $\frac{1}{2}$ 波片0度位置應該於30度的位置。

在量測薄膜螢光奈米鑽石樣品時，有量測到一組非螢光奈米鑽石的光譜，其推測為沒有對焦好，量到玻片的光譜，即為圖(5)。



圖(5)玻片光譜圖

藉由意外量測到的光譜圖，有利於之後判定我們所量測到的物質。

#### (五) 個人貢獻主要項目及比重

個人貢獻為儀器的操作與量測光譜及校正光路和透鏡。

#### (六) 預期結果

由文獻[1]，我們可以得知薄膜螢光奈米鑽石在偏振光為水平和垂直時，其吸收耦極與輻射耦極夾角幾乎沒有變化，因此我們預期單一螢光奈米鑽石的吸收耦極和輻射耦極的夾角會具有差異，且極化程度會較明顯。

#### (七) 結論

本學期，已經熟悉了利用掃描的方式找到樣品上的螢光奈米鑽石，並成功量測到了光譜，但其大小為數顆或單一，目前則不確定，未來會使用光子相干的方法，判定是否為單一分子。同時我們也校正好了 $\frac{1}{2}$ 波片及偏振片，確保之後所使用的偏振光角度為我們實驗所需要的。

#### (八) 參考文獻

- [1] 莊李仁，”螢光奈米鑽石螢光異向性研究”(2022)。
- [2] Wen-Yu Sun, Jui-Hung Hsu, Shu-Chun Yang J.D. White , Wunshain Fann,” Single-molecule fluorescence of long-chain DOO-PPV conjugated polymers prepared by different oxygen reducing methods ”, Journal of Luminescence 98 (2002) 41–44 。
- [3] 陳冠豪，”螢光奈米鑽石之螢光飽和行為之探討”(2017)。

# To realize quantum random walk on quantum computer simulator

陳柏綦(S09210052)

指導教授姓名：黃靜瑜

Email: S09210052@thu.edu.tw

## 摘要

研究一開始主要會先從古典隨機漫步(classical random walk)開始，了解在 quantum coin 還沒有作用之下，random walk 預期出現的結果為何，並將其圖形透過 python 模擬。成功模擬出 classical random walk 預期之圖形：高斯分佈後，再開始研究 quantum random walk。透過研究論文可以知道，有別於 classical random walk 的硬幣僅有正反兩面，quantum coin 是處於一個疊加態(superposition)，若是改變其疊加態（即更換 quantum coin），所模擬出的結果將會不同。除了硬幣的不同外，在 quantum random walk 中還會有許多算符作用在硬幣上，研究中將透過 python 去模擬 quantum random walk 中 quantum coin 疊加態(superposition)的特性，以及算符作用在 quantum coin 上後所產生之效果。我們的目標為將 Quantum random walk 放到量子電腦上去實現。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

為了使 quantum random walk 在量子電腦上實現，必須了解其和 classical random walk 的差別，以及 quantum coin 作用後產生的預期效果，並透過 python 將其在一維空間模擬出來後，並拓展至更高的維度。由文獻[1]可以得知 quantum random walk 的傳播速度相較於 classical random walk 快了平方倍，如此一來若是能夠在量子電腦上實現 quantum random walk，將可以以更快速的方式解決複雜的運算。

### (二) 文獻回顧與探討

Quantum random walk 的論文主要會先以 Classical random walk 為基礎去介紹。在 Classical random walk 中，假設在一維空間，初始位置為原點，投擲一枚硬幣，若是硬幣為正面向則右移動一步，反之則向左移動。在連續投擲  $n$  次後，將有  $2^n$  種排列組合，若是重複多次這樣的行為，其最終位置出現次數之分佈圖，將呈現高斯分佈之圖形。



在 Quantum 的世界中，所使用的硬幣和 Classical 的不相同，在 Quantum random walk 中，粒子的初始位置  $x_0$  將表示為  $|\psi_{x_0}\rangle$ ，相較於 Classical coin 僅為正面向右，反面向左，Quantum coin 則是一個疊加態，可以寫成：

$$a|0\rangle + b|1\rangle, \text{ 且 } |a|^2 + |b|^2 = 1$$

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

也就是說，實際上在最後做出測量，使其塌縮以前，無論是  $|0\rangle$  或是  $|1\rangle$  皆有可能發生。Quantum random walk 不僅是硬幣和 Classical 不同，還有 Hadamard operator, shift operator 會作用在 quantum coin 上，透過研究論文可以知道，當此兩種算符作用在 quantum coin 上並改變粒子位置，由於 Hadamard operator 為：

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

其作用在 Quantum coin 上並不是相同效果，這會導致原本對稱高斯分佈圖形，透過 Hadamard operator 作用後，峰值向左飄移，因為 Hadamard operator 對於 Quantum coin 中  $|0\rangle$ 、 $|1\rangle$  的作用並不是等價的。這和論文中 Quantum random walk 預期模擬出的雙峰圖形並不相同，所以將會引入 Y operator：

$$Y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & -1 \end{pmatrix}$$

透過此算符即可將圖形模擬成文獻[1]中的雙峰模型，而非向左飄移的單峰圖形

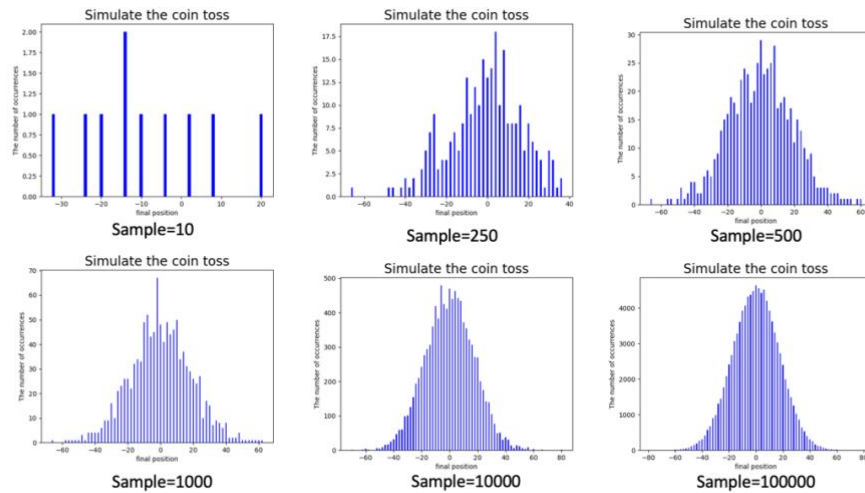
引用參考文獻[1]

### (三) 研究方法及步驟

一開始研究 Quantum random walk 時，是從 Classical random walk 先去了解，透過畫圖將連續投擲五次硬幣的所有組合都畫出來，算出最終位置，並統計最終位置出現的次數。在計算最終位置出現次數時，發現其結果滿足巴斯卡定理。將結果繪製為圖表可以發現，為高斯分佈圖形。但此種將所有組合列出來的方式和 random walk 的概念並不相同。於是，利用 python 可以引入 random 的功能，透過 random 實現隨機投擲骰子，並設定投擲次數，將 classical random walk 在 python 上進行模擬。我們知道，若是連續投擲  $n$  次，則將會有  $2^n$  種可能，透過模擬可以發現，就算不重複進行  $2^n$  次投擲，透過 Monte Carlo Method，最後得到的結果也會接近高斯分佈。研究完 Classical random walk 後，接下來將在 python 上模

擬 Quantum random walk , 將文獻 [1] 中所提及之 Shift operator,Hadamard operator,Y operator作用在quantum coin上之效果模擬出來並繪成圖表 , 可以發現 , 若僅僅將 Shift operator,Hadamard operator作用在quantum coin上, 無法得出文獻 [1]所預期的雙峰圖形, 該圖形會偏向左側, 但若是加上了Y operator的作用, 即可成功得到預期的雙峰圖形。

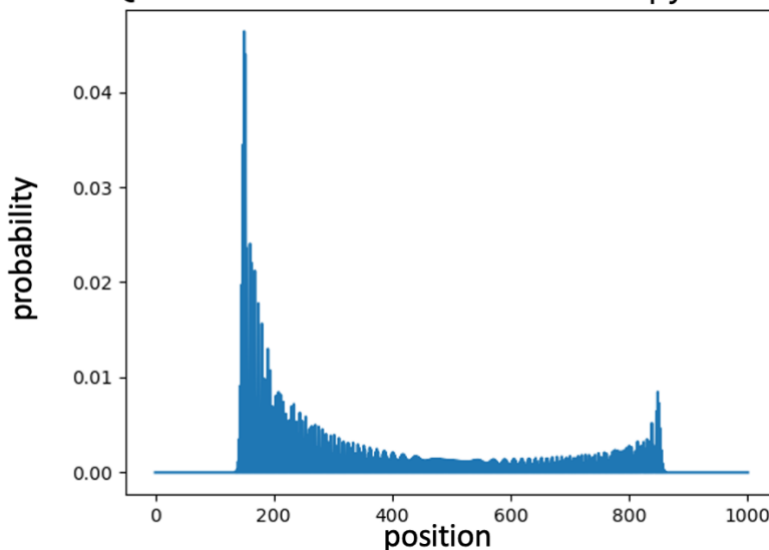
#### (四) (現有)結果及討論



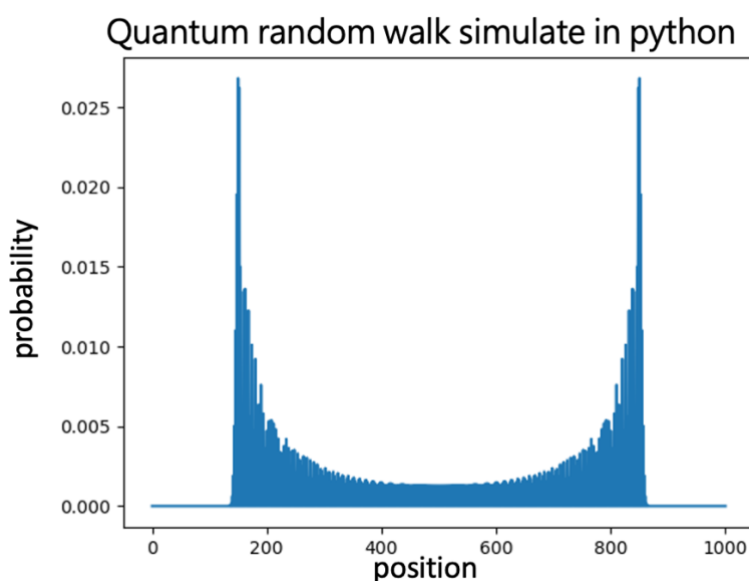
圖一：不同Sample下Classical random walk連續投擲300次最終位置分佈

圖一為不同Sample下Classical random walk連續投擲300次最終位置分佈, 可以看到, 照理來說連續投擲300次硬幣, 會有 $2^{300}$ 種結果, 透過隨機取樣, 當取樣樣本越高, 儘管遠小於 $2^{300}$ 但其圖形已十分接近完美的高斯圖形。

#### Quantum random walk simulate in python



圖二：Quantum random walk (without Y operator)



圖三：Quantum random walk

圖二、圖三為Quantum random walk，其中圖二是少了Y operator作用之圖形，可以看到，由於Hadamard operator對於Quantum coin中 $|0\rangle$ 、 $|1\rangle$ 的作用並不等價，所以圖二中模擬出的圖形為單峰，且偏向左側。圖三為加上了Y operator後的Quantum random walk，其模擬出的圖形變和文獻[1]中所預期的結果相同，為雙峰圖形。

#### (五) 個人貢獻主要項目及比重

個人貢獻為以手繪方式將classical random walk的所有可能畫出並研究，且在python上模擬classical random walk, quantum random walk繪出兩者圖形並分析。

#### (六) 預期結果

本學期預期之結果為將classical random walk, quantum random walk皆在python上進行模擬，並分別繪出其機率分佈圖，classical random walk預期出現一高斯圖形，而quantum random walk 預期出現雙峰圖形。

#### (七) 結論

本學期將classical random walk, quantum random walk皆在python上模擬，了解兩者之差異，並知道兩者之分佈圖應為高斯與雙峰圖形。接下來將會嘗試將quantum random walk在量子電腦上進行實現。

#### (八) 參考文獻

[1]Quantum random walks - an introductory overview

[2] 參 考 網 站 : <http://susan->

[stepney.blogspot.com/2014/02/mathjax.html](http://stepney.blogspot.com/2014/02/mathjax.html)

# three-dimensional lateral wires

陳威融(S09210055)

指導教師:黃家逸

tmail: s09210055@thu.edu.tw

## (一)摘要

能使電子元件保有高性能且兼具柔軟性的可撓式技術為備受矚目的新技術，而且可撓式技術具有強大的發展潛力，不僅可以創造出新的產品，也可能達成過去無法實現的新應用。本專題我會經過黃光微影、濺鍍、蝕刻和舉離等步驟來進行實驗，製作出可撓且中間掏空的方形三維橫向導線。

## (二)文獻回顧與探討

本文獻利用3D列印，擴展了可伸縮電子裝置中電路的另一個維度，他們在激光直接寫入的基礎上製造了三維蛇形微結構，和我的結構類似只是我的是方形。而這些帶有薄金屬塗層的微結構可以作為可拉伸的導電網，以軟矽膠(聚二甲基矽氧烷也就是PDMS)作為這些三維微結構的基材和封裝物,可以實現很好的透光性(在可見光範圍內大於90%)，也擁有 $114^\circ$ 彎曲和 $24^\circ$ 扭曲的靈活性(利用ABAQUS軟體模擬)。進一步優化三維微結構的機械設計也可以提高伸展性達到13.8%。

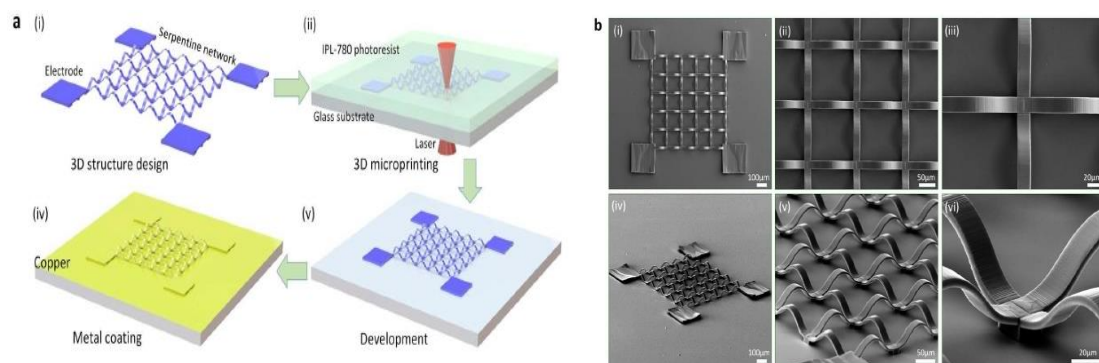


圖1.(a)3D列印過程的示意圖。(i)蛇形網絡和電極貼片的三維結構設計。(ii)3D列印過程，波長為780奈米的激光聚焦在光刻膠上，光刻膠在雙光子吸收的基礎上被固化，顯影后出現三維微結構。(iv)含有10奈米的鉻和200奈米的銅的金屬塗層。(b)3D打印微結構的SEM圖像。(i)整個結構的俯視圖。(ii)網狀蛇紋。(iii)蛇紋元素的連接處。(iv)整個結構的側視圖。(v)網狀蛇紋。(vi)蛇紋管元件的連接處。

圖1總結了三維結構的製造和微觀型態，該結構由一個蛇形網絡和四個電極所組成。所有電極的尺寸是相同的，有240微米x240微米(寬x長)和18微米厚。[\[1\]](#)

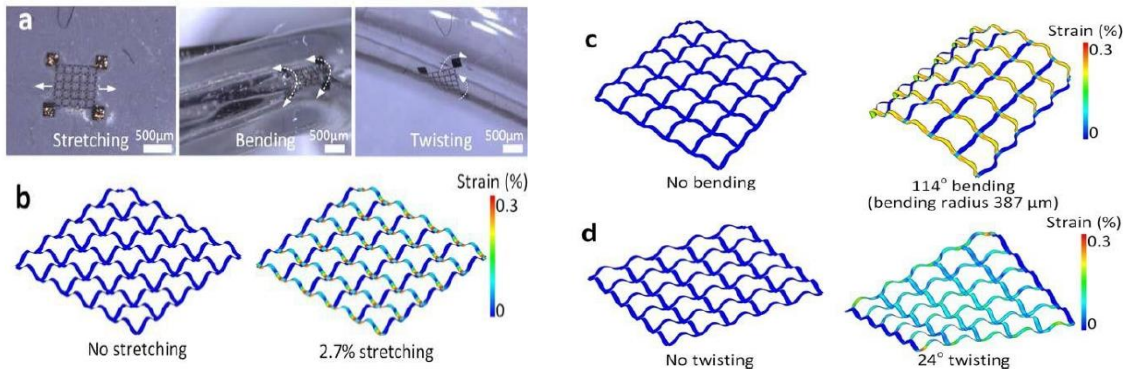


圖2.(a)包括拉伸、彎曲和扭曲在內的機械變形演示。(b)拉伸過程中3D列印微結構的銅層中的應變分佈的有限元分析。(c)彎曲和(d)扭曲。

圖2(b)到(d)顯示了3D列印微結構與PDMS的分析。顯示銅層在2.7%的拉伸、114°彎曲(彎曲半徑387um)和24°扭轉時,小於0.3%的降伏強度,沒有發生塑性變形。[\[1\]](#)

此文獻介紹了可彎曲、拉伸電子材料的概念,結合機械學和材料學為電路提供了途徑,使其能夠被拉伸、壓縮、扭曲、彎曲和變形為任意的形狀。微結構和奈米結構形式的無機和有機電子材料與彈性基材緊密結合,提供了特別有吸引力的特性,這篇文獻回顧了這個想法。

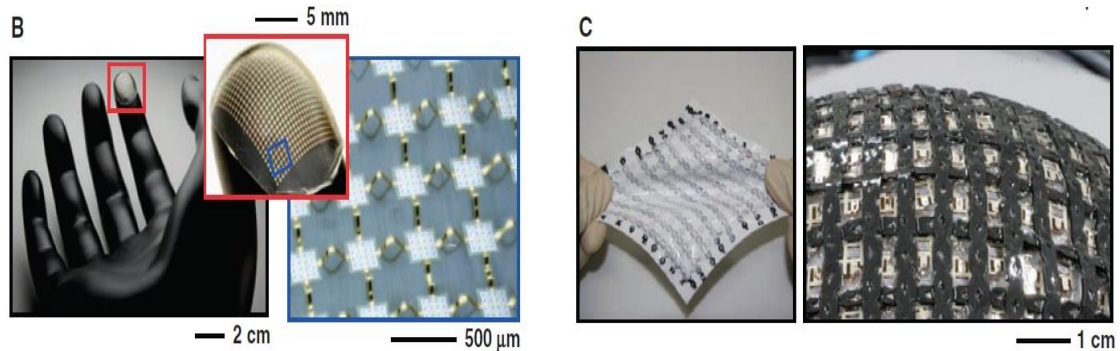


圖1.可拉伸、彎曲電子器件的例子。(B)網狀設計的可拉伸矽電路,包裹在一個指尖模型上。紅色(左)和藍色(中)方框分別表示中間和右邊的放大圖的區域。(C)在拉伸(左)和彎曲(右)配置的PDMS薄片上,由彈性導體相互連接的有機晶體管陣列。

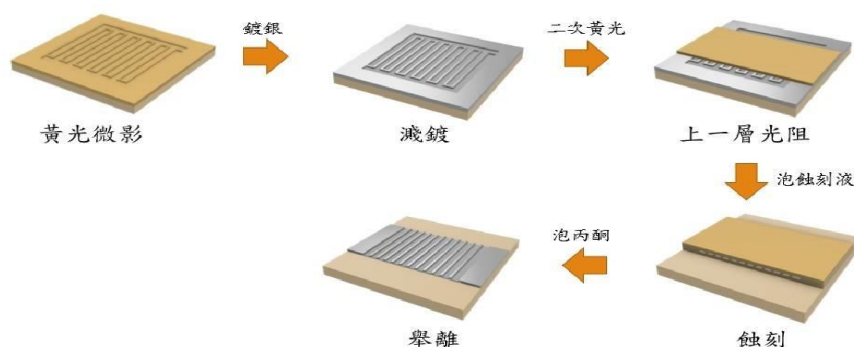
在圖1.(B),金屬和塑料相互連接位於網狀節點的矽元件。該電路被放置到一個指尖模型上,作為一個表面的例子,其非零高斯曲率不可能被一個只有柔性的系統所包裹。圖1.(C)顯示了用可伸縮導體實現的類似結果。這個電路由有機晶體管陣列組成,它們之間通過Bucky凝膠(單壁奈米管(SWNT)通過在離子液體中研磨,然後與含氟共聚物混合,得到一種黑色糊狀的導電物質)連接,並由PDMS(聚二甲基矽氧烷)薄片支撐拉伸和彎曲的配置。在變形過程中,只有連接線被拉伸,這樣即使應變達到70%,晶體管特性的變化也可以忽略不計。[\[2\]](#)

### (三)研究動機與研究問題

現今電子元件高速發展，其中可保有高性能且讓電子元件具有柔軟性的可撓式技術為備受矚目的新技術。可撓式技術具有強大的發展潛力，不僅可以創造出新的產品，也可能達成過去無法實現的新應用。折疊型智慧型手機就是個好例子，近期許多電子產品出現了可彎折的需求，而其中電路的設計就會是一個關鍵問題，因為這會影響到產品的設計，因此我開始研究三維橫向導線。此專題我必須將導線中間掏空，使其成為與正常平面導線不同的三維結構，就目前的技術還無法觀察出導線經過舉離後到底是否有完全掏空，只能先假定有完全掏空。實驗中還必須尋找出最適合的參數來增加導線的彎折次數以及其可彎折的極限角度，以此來增加其壽命。

### (四)研究方法及步驟

利用力學中的一個基本結果，任何足夠薄的材料都是有彈性的，因為其彎曲的應變會降低，與厚度呈線性關係。而本實驗除了使用濺鍍機製作薄膜外，也透過增加一個維度製作出的方形三維導線，中間掏空，使其能承受更多外力增加導線的可撓性。



實驗流程圖

實驗步驟:

#### 1.黃光微影:

- (1) 固定好塑膠基板後上光阻(旋鋪機初轉10秒:500rpm、末轉40秒:3500rpm)，注意塑膠基板須以隔熱膠帶黏貼在玻璃上
- (2) 放置於烤箱上，以100度烘烤1分40秒
- (3) 於曝光機曝光，將所需之光罩設置好並蓋上，曝光15秒
- (4) 進行顯影，本實驗使用正光阻，顯影劑為AZ400K，顯影所需時間依環境溫度等參數而定
- (5) 顯影結束後以噴氣槍吹乾

#### 2.濺鍍:將黃光完之結構以濺鍍機進行濺鍍

濺鍍參數:

工作壓力: $1.5 \times 10^{-3}$  torr

瓦數:40kW

流量:50slm

轉速:10rpm

濺渡時間:2小時30分(暫定，還再抓)

靶材:Ag

3.二次黃光:為了製作出長條形導線，在已濺鍍好之結構上再加上一層長條形光阻最為保護層，保護住需要的部分(步驟與第一步黃光微影相同，只是使用的光罩不一樣)

4.蝕刻:將已上好保護層(長條形光阻)的基板泡入蝕刻液，吃掉多餘的銀，去除不需要的部分，蝕刻完後過水洗掉蝕刻液

5.舉離:將蝕刻完之基板以丙酮浸泡(2小時左右)

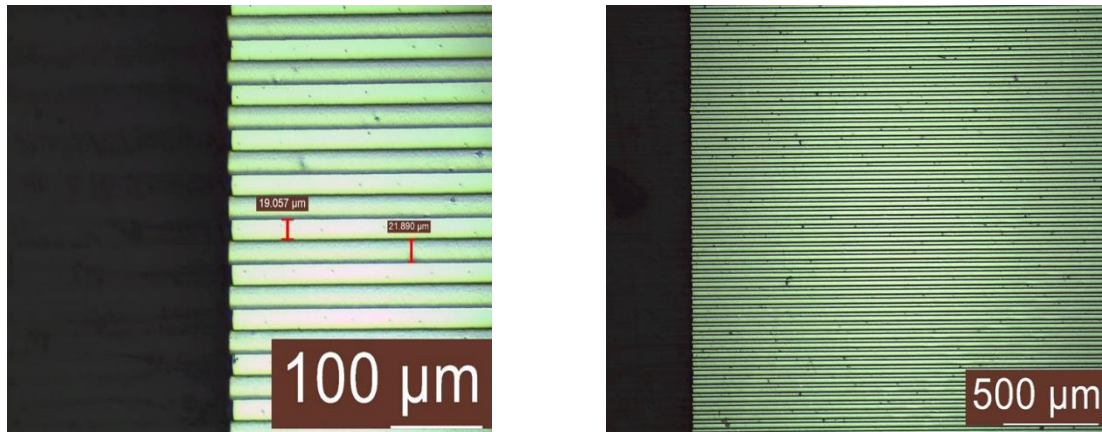
6.舉離完以後以丙酮再次沖洗並過IPA將丙酮清除

7.可以利用SEM或AFM來量測薄膜厚度來計算三維導線的電阻率，片電阻 $R_s = \rho/t$  ( $R_s$ 為片電阻、 $\rho$ 為電阻率、 $t$ 為薄膜厚度)



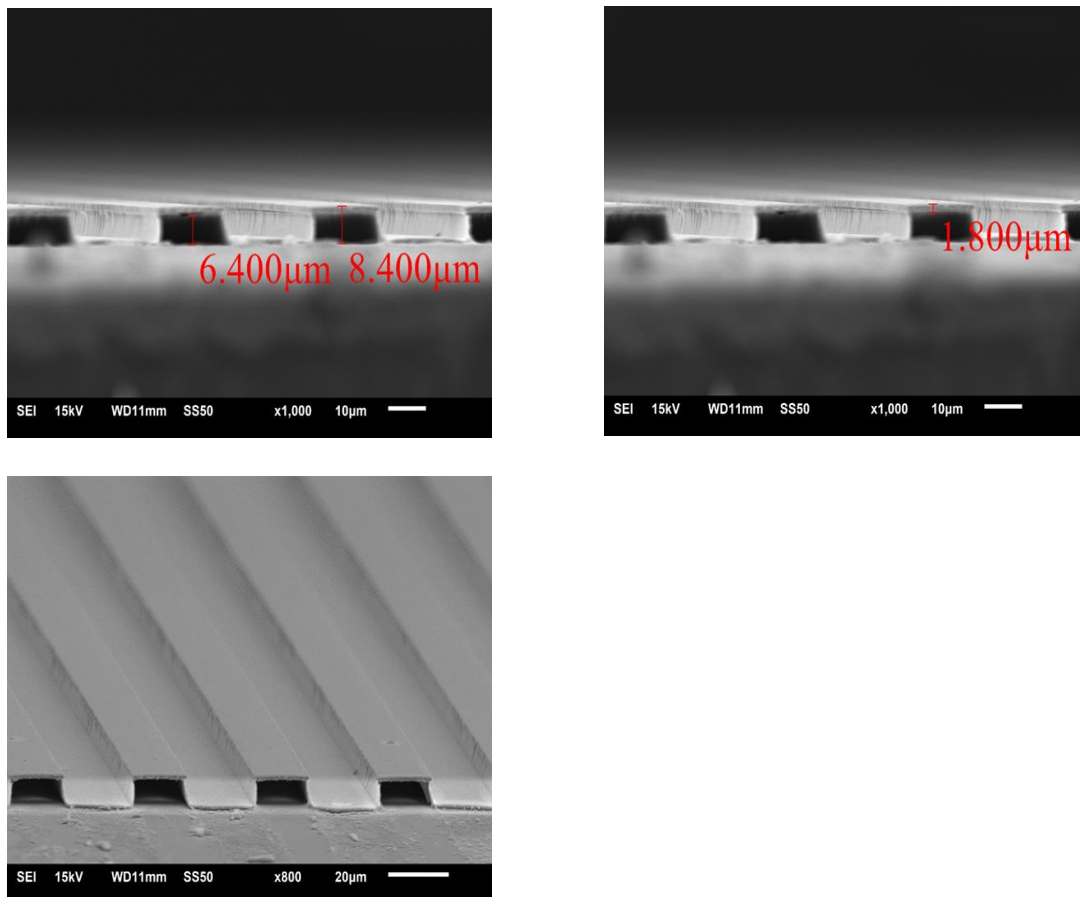
## (五)(現有)結果及討論

### 1.OM圖:



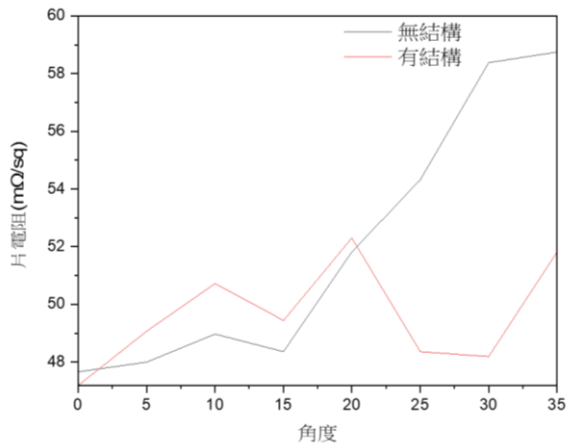
上圖為大尺度和小尺度的OM圖，是使用線寬和間距都為 $20\mu\text{m}$ 的光罩製作出來的三維導線，其線寬和間距分別為 $19.057\mu\text{m}$ 和 $21.890\mu\text{m}$ ，和光罩的線寬和間距差不多。

### 2.SEM圖:

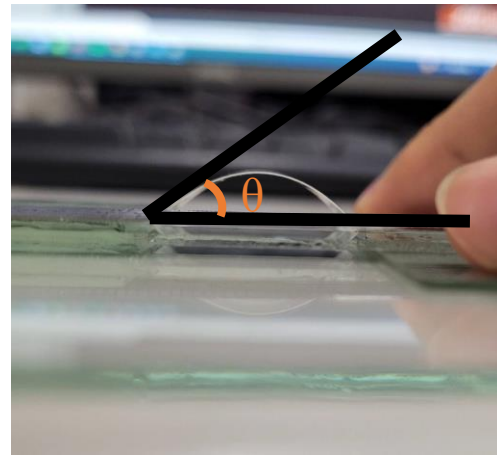


從上圖即可看出，經過舉離後中間掏空的方形三維導線，其掏空的部分內距為 $6.4\mu\text{m}$ 、外距為 $8.4\mu\text{m}$ ，其薄膜厚度為 $1.8\mu\text{m}$ ，有了厚度即可算出其電阻率約為 $4.32\times 10^{-8}\ \Omega\text{m}$  (片電阻: $24.01\text{m}\Omega/\text{sq}$ )。從SEM圖也可更清楚的看到三維導線的結構樣貌，其與正常的平面導線不同，多了一個維度。

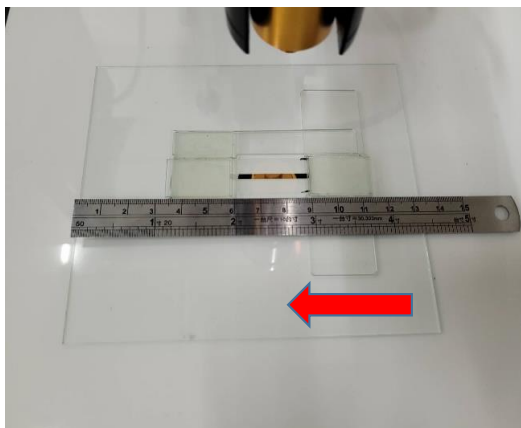
### 3.數據分析:



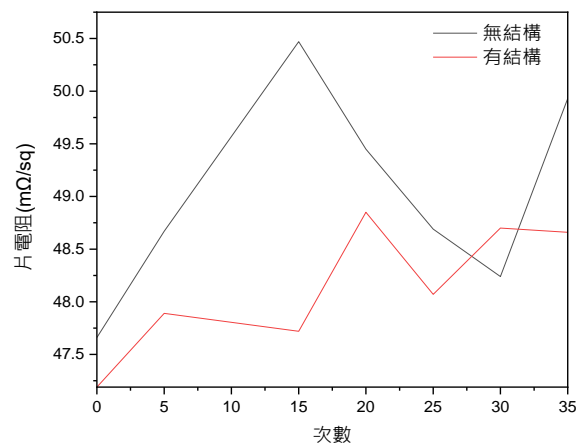
(圖一)



(圖二)



(圖三)



(圖四)

圖一為片電阻和導線彎曲角度的關係圖，紅線為有方形三維結構的導線，黑線為無結構的平面導線，從圖中即可看出前半部分的小角度彎曲還看不太出有三維結構的導線和正常之平面導線的差異，而當到了較大的彎曲角度時(約35度)沒有結構的平面導線片電阻變化很快，表示其相較於有結構的三維導線較不可撓，在可撓性方面較差。圖二為我定義彎曲角度的基準點，為圖中的 $\theta$ 處。圖三為我為了方便彎曲導線而設計的Holder，箭頭處為可以進行推拉的地方，可促使導線彎曲，彎曲行事就如同圖二，可以透過量測其推了幾公分紀錄導線彎曲幾度，這樣就不用每次都要用量角器量測其角度，方便實驗進行。圖四為片電阻和彎折次數的關係圖從片電阻和彎折次數也可看出在圖中無三維結構的導線變化幅度較大。圖一的數據到了35度就沒有再進行測量是因為當導線彎曲大於35度時四點探針會因為導線太斜，導致探針無法完全壓在導線上進行量測，目前有想到解決辦法，例如增加導線寬度等，未來會實行。

### (六)個人貢獻主要項目及比重

本實驗為新題目，因此沒有接續實驗室學長姐的實驗流程，但在學長姐和教授的幫助下，經過討論得到了現有的實驗結果和實驗流程。

## (七)預期結果

與正常的平面導線不同，透過增加一個維度製作出的方形三維導線中間掏空，使其能承受更多外力增加導線的可撓性，到了較大的彎曲角度時沒有結構的平面導線片電阻變化會較快，表示其在大角度彎曲時電阻率會較有三維結構之導線高，電導率較低，因此相較於有結構的三維導線較不可撓。

## (八)結論

三為橫向導線與正常的平面導線不同，透過增加一個維度製作出的方形三維導線中間掏空，使其能承受更多外力增加導線的可撓性。我會繼續研究實驗參數，希望能透過改變參數增加導線的可彎折次數和可彎折角度，可以透過模擬程式模擬出其可彎曲角度極限以及可彎折次數。未來也會嘗試製作更複雜圖形的導線，如在導線間新增能放置ped的位置，可以放置液晶和MicroLED等，並觀察其彎折時的導通情形和亮度變化等。

## (九)參考文獻

[1] Liu, Yiming, et al. "3D printed microstructures for flexible electronic devices." *Nanotechnology* 30.41 (2019): 414001.

[2] Rogers, John A., Takao Someya, and Yonggang Huang. "Materials and mechanics for stretchable electronics." *science* 327.5973 (2010): 1603-1607.

薄氮梯度  $MnN_x$  層之引入對 Co/MnN/Ta 薄膜熱穩定性之影響  
Thermal stability of Co/MnN/Ta thin films by inserting thin nitrogen gradient  
 $MnN_x$  layers

作者林柏霖(S09210056)\*

指導教師姓名王昌仁老師、張晃暉老師

\*Email: S09210056@thu.edu.tw

摘要

MnN 作為交換偏壓(EB)系統中用於自旋電子器件應用的優異反鐵磁(AFM)材料而備受關注。儘管可以獲得高 EB 場 ( $H_E$ )，但由於 N 擴散到 Ta 層導致 MnN 層發生相變，因此交換偏壓的熱穩定性較差。為了解決這個問題，在本實驗中，首先採用  $MnN_x$  氮梯度層作為擴散阻擋層並插入 Ta 和 MnN 層之間。我們研究了通過在玻璃基板上濺射製備的 Co/MnN/Ta 薄膜中插入  $MnN_x$  氮梯度層，由於氮梯度層已注入氮原子使得 MnN 之 N 不容易擴散，並使交換偏壓穩定高於 350 Oe。再來於晶格中引入負缺陷能量將使氮更牢固地結合到晶格上，從而限制擴散，從而提高熱穩定性，因此欲摻雜 Ti 於 MnN 層中來增強晶格對退火溫度的耐受性，並使其有穩定且高之交換偏壓。

研究計畫內容

(一) 研究動機與研究問題

巨磁阻(GMR)效應(即自旋閥spin valve)和穿隧磁阻(TMR)效應(即磁穿隧接面MTJs)的元件是迄今為止最成功的自旋電子元件，它們是讀頭傳感器的基礎，在元件中引入AFM將能夠比傳統的磁隨機存取記憶體(MRAM)元件快許多倍。而此效應最明顯的現象便是FM(自由層)受到AFM(釘扎層)釘扎後產生磁滯曲線的偏移，稱之為交換偏壓( $H_E$ )。

因此本研究便是基於以上理論，致力於改善交換偏壓系統之特性，而在這之中AFM往往是影響材料特性之重要關鍵。2014年，Zhang等人。[1-2]表明非平凡的自旋霍爾效應發生在金屬反鐵磁體中。這些結果證明在反鐵磁(AFM)材料中會出現顯著的自旋電子現象。傳統上使用的AFM合金包括PtMn、IrMn、FeMn和NiMn。然而，對於PtMn合金，需要在高溫下進行後退火以形成AFM的有序面心四方(FCT)結構。對於FeMn和NiMn，它們具有耐腐蝕性差的缺點。另外由於Pt和Ir元素屬於貴重金屬，使用上將會提高成本；然而熱穩定性在電子元件裡是佔有很重要的一部分，好的熱穩定性有助於在高溫退火下維持交換偏壓，而MnN本身熱穩定性不佳，因此必須穩固其氮含量，才能保持其熱穩定性。

由於MnN於高溫退火下容易導致氮的溢出並破壞相結構，因此本研究便是要以MnN做為AFM來進行實驗，並透過加入各項條件來增強其熱穩定性。所要研究的問題有

1. Ta/Co/MnN/Ta在不同退火溫度下的結構與磁性之研究

使用Ta底層以改善界面粗糙度，進而增強FM/AFM界面之交互作用，所以在底層插入一層Ta，透過不同溫度下去退火，並對其結構與磁性進行分析。

## 2. Ta/Co/MnN/MnN<sub>x</sub>(x<1)/Ta在不同退火溫度下的結構與磁性之研究

雖然Ta底層有使表面平坦且結構穩定等特性，但由於Ta容易與N元素反應，造成MnN中的N擴散入Ta，因此透過在MnN下引入一層MnN<sub>x</sub>梯度層，來使N穩定保存於MnN之中，透過不同溫度下去退火，並對其結構與磁性進行分析。

## 3. 在Ta/Co/MnN/Ta層中以MnN摻雜金屬Ti並在不同退火溫度下的結構與磁性之研究

根據文獻報導，在MnN之中摻雜Ti來增強H<sub>E</sub>之熱穩定性是有效的，來實驗結果是否能達到交換偏壓更好的熱穩定性，因此本實驗將以MnN摻雜金屬Ti並在不同退火溫度下的結構與磁性之研究。

### (二) 文獻回顧與探討

MnN是一種複雜的材料，存在於多個相中，如圖1 所示。根據化學計量和生長溫度，該化合物可以以順磁性、亞鐵磁性或反鐵磁性狀態存在[3]。

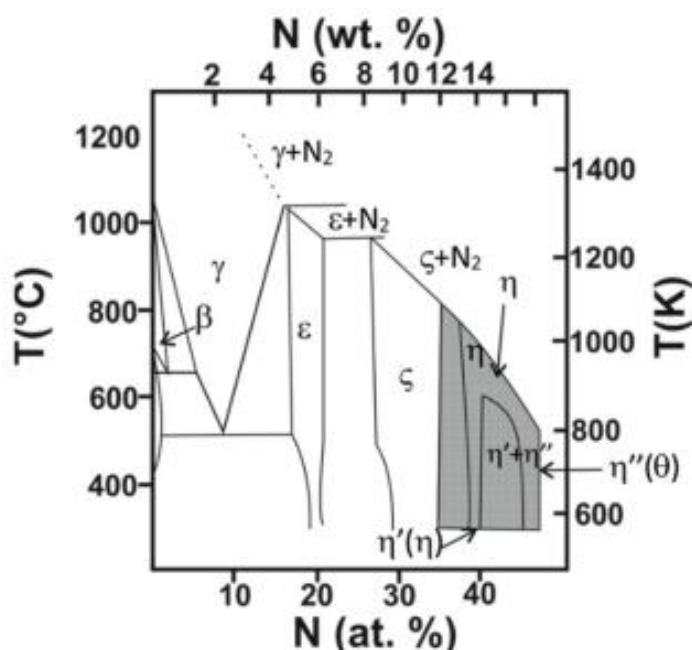


圖1. Mn-N的二元相圖[3]。

$\theta$ -MnN 相的晶體結構如圖 2 所示。它具有四方結構，室溫下的晶格常數  $a = 4.256 \text{ \AA}$  和  $c = 4.189 \text{ \AA}$ ，導致  $c/a$  比率為 0.984。有趣的是，易異向性軸垂直於晶體的長軸，如圖 2 所示。因此，成分的微小變化可能會導致晶格常數發生變化（例如，增加氮含量會增加晶格常數），並可能導致這種材料的異向性常數發生變化。這種材料的涅爾溫度略高於 650 K [3]，與 IrMn 非常相似，非常適合應用。

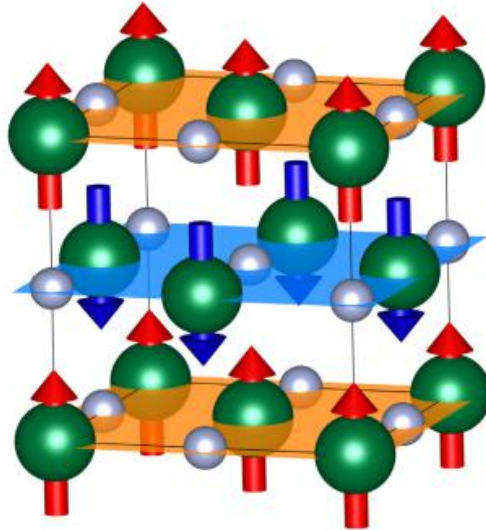


圖2. MnN的示意性晶體結構：綠色（較大）球體對應錳原子，而較小、較淺的球體代表氮原子。沿c軸自旋排列的AFM基態由紅色和藍色（橙色和淺藍色）顏色的箭頭（平面）表示[3]。

Meinert 等人[4]研究了室溫下 MnN/CoFe 雙層中交換偏壓與 AFM 層厚度和結晶度的關係。圖 3 顯示了研究中的磁滯曲線。

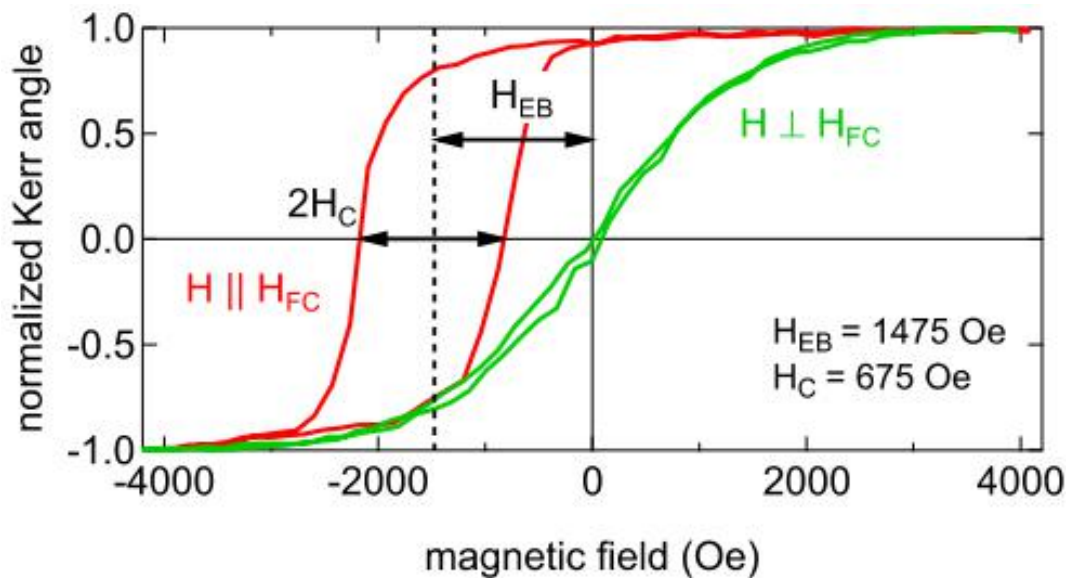


圖3. MnN/CoFe 交換偏壓系統的磁滯曲線[4]。

圖4. 隨著 $t_{AF}$ 的增加，AFM晶粒的熱穩定性也上升，交換偏壓會陡升。之後，交換偏壓在 $t_{AF} = 30$  nm附近達到高峰，並隨著較厚的 $t_{AF}$ 而降低。根據多晶薄膜的York交換偏壓模型，這是AFM層中能量勢壘型態反轉的結果，該形態由對數正態分佈的晶粒體積分佈來控制。圖4.交換偏壓（實心紅色圓圈）和矯頑場（藍色方塊）隨 MnN 厚度的變化[2]。

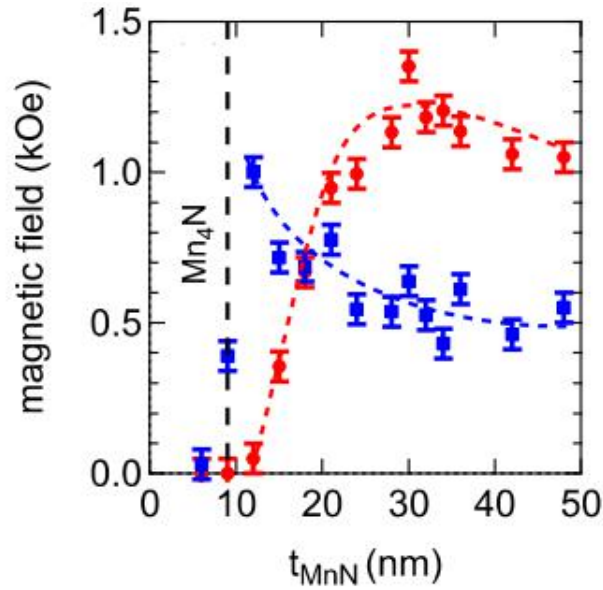


圖4. 顯示了 $H_E$ 隨  $t_{AF}$  的變化(紅色實心圓圈)以及 $H_c$ 隨 $t_{AF}$ 的變化(藍色方塊) [2]。

圖 5 顯示低於臨界體積  $V_c$ ，晶粒在測量溫度下是熱不穩定的，並且不會產生 $H_E$ 。在分佈的高點，存在第二個臨界體積  $V_{set}$ ，在該體積之上，晶粒無法固定並且不會在退火時保持與FM層對齊。因此，只有體積介於  $V_c$  和  $V_{set}$  之間的晶粒才有助於 $H_E$ 。

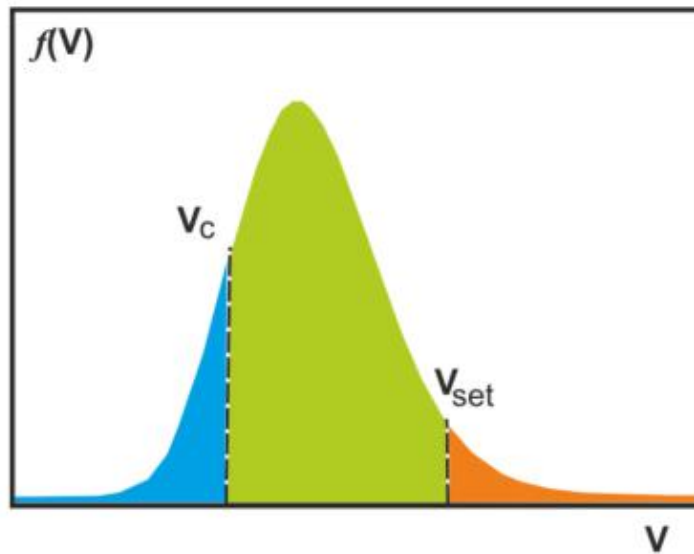


圖5. AF層逆轉能壘示意圖[2]。

圖6表現出負缺陷能量的元素意味著氮原子是與未摻雜的MnN晶格相比，鍵結更牢固，而具有正缺陷能量的元素不太穩定。這表明假設具有負缺陷能量的摻雜元素增強了MnN的熱穩定性。然而，我們無法預測缺陷能量與熱穩定性之間的确切對應關係因為在 DFT 計算中沒有考慮摻雜劑對晶格和磁結構的影響。

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
-1.41	-0.57											2.18					
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.47	-1.56											-1.86	-0.71				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4.16	-0.81	-3.47	-3.16	-1.65	-0.32	0.00	0.83	1.39	1.50	1.93	1.10	0.90	1.82				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	1.76	-2.05	-3.00	-1.42	0.14	1.37	2.10	2.45	3.29	4.12	3.33	2.73	3.06				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	5.72	0.54	-3.28	-1.85	0.35	2.02	3.12	3.37	4.11	5.46							

圖6. 用密度泛函理論計算的 MnN 晶格中一個 Mn 原子被取代的缺陷能量 (eV) [5]。

摻雜 Ti、Y 的結果顯示於圖7(a)和(b)，就可測量的交換偏壓而言，熱穩定性隨著增加而增加摻雜濃度。然而，高摻雜導致交換偏壓降低。這導致相比於低摻雜的樣品  $H_E/H_C$  在較低溫度下退火後便已經接近或低於1。

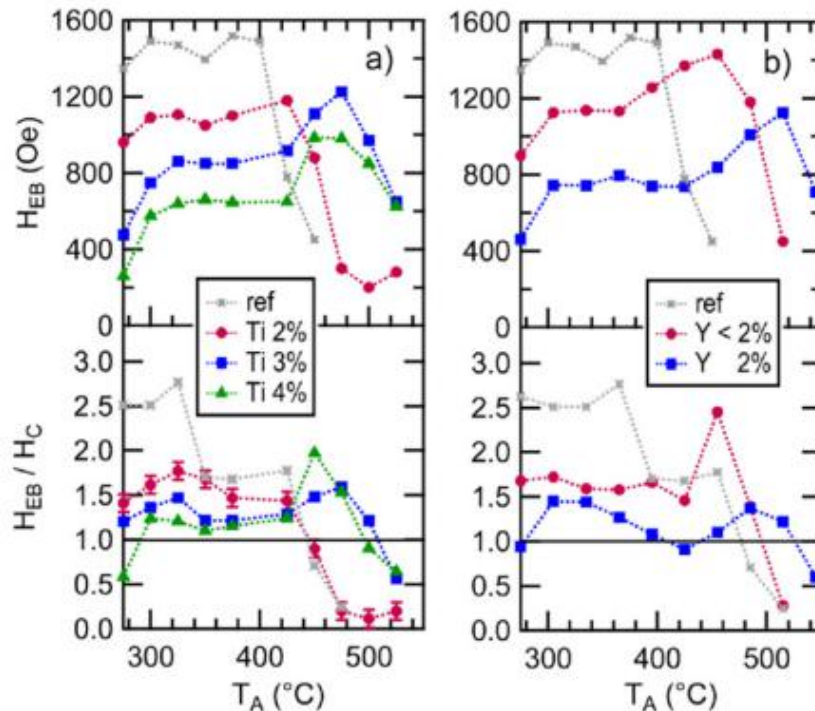


圖7. 不同摻雜元素下交換偏壓和  $H_E/H_C$  與不同退火溫度的趨勢圖：(a) Ti，(b) Y。(ref) 是指無摻雜的樣品[2]。

### (三) 研究方法及步驟

本次實驗將鍍製 Ta(5 nm)/Co(5 nm)/MnN(50 nm)/Ta(10 nm)/Glass，在插入一層 MnN 梯度層，一樣利用射頻 RF 濺鍍法將在鍍有 Ta(10 nm) 的玻璃基板上濺鍍 MnN(50 nm)，接著直接鍍製磁性層 Co(5 nm)，最後鍍上一層 Ta(5 nm) 的頂層以防止氧化，並進行不同溫度的退火 ( $T_{ann} = RT \sim 550^\circ C$ )，再量測其結晶性及分析界面間的效應，並量測磁性分析其交換偏壓及矯頑力。；以靶材成份比例採用 50:50，利用射頻 RF 濺鍍法將在鍍有 Ta(10 nm) 的玻璃基板上濺鍍 MnN(50 nm)，其中 MnN 初鍍時調整氮氬比例，使底部



形成一層氮梯度 $MnN_x$  ( $x < 1$ ) (5 nm)，之後便以固定氮氫比例1:1鍍製MnN薄膜，然後再鍍製磁性層Co (5 nm)，最後鍍上一層Ta(5 nm)的頂層以防止氧化，並進行不同溫度的退火( $T_{ann} = RT \sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ )，再量測其結晶性及分析界面間的效應，並量測磁性分析其交換偏壓及矯頑力。

由於摻雜已被證明可以提高MnN交換偏壓系統的熱穩定性，之後我們要透過摻雜不同的金屬，其中將選擇 Ti 摻雜元素通過射頻RF濺鍍來沉積薄膜。在不同溫度下退火( $T_{ann} = RT \sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ )後，通過 XRD研究樣品的晶體結構，並與未摻雜的樣品相比。最後在不同退火溫度下的摻雜與未摻雜樣品的交換偏壓和熱穩定性進行了研究，圖8.為本實驗之流程圖。

- 1.磁控濺鍍沉積法(magnetron sputtering): 設定濺鍍參數(工作壓力、瓦數)，沉積薄膜於玻璃基板上。
- 2.原子力顯微鏡(AFM): 測量膜厚來算出鍍率，以及測量表面形貌。
- 3.場退火(Field Annealing): 在2 kOe的水平外加場下，設定退火參數(升溫、持溫、降溫)，對樣品進行升溫退火。
4. X 光繞射分析儀(X-ray Diffraction): 用以觀察薄膜的晶體結構。
- 5.交換梯度磁力計 (AGM): 測量薄膜的磁滯曲線，分析磁特性、磁化反轉與矯頑機制等。

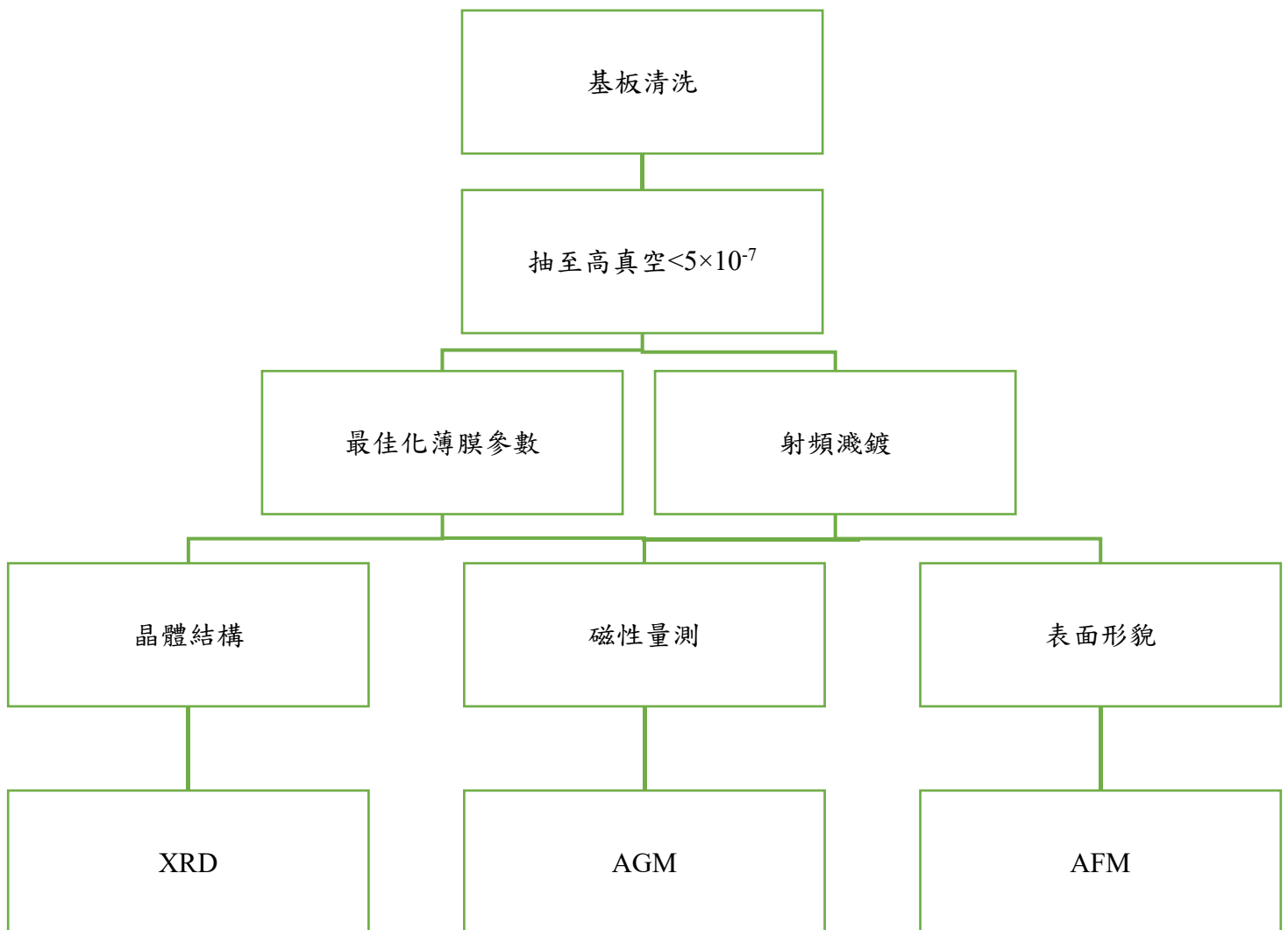


圖8.實驗流程圖

#### (四) (現有)結果及討論

在不同溫度( $T_{ann}$ )退火的 Ta/Co/MnN/Ta 和 Ta/Co/MnN/MnN<sub>x</sub> ( $x < 1$ )/Ta 薄膜的 XRD 圖如圖 9 所示。由於厚度薄，無法檢測到來自 Co 和 Ta 層的繞射峰。在兩個沉積樣品中，都發現了具有纖構的 $\theta$ -MnN 相。具有 Ta 底層的樣品出現  $\theta$ -MnN 繞射峰的較低角度表明，Ta 底層使 MnN 在薄膜平面上更具壓縮性，在不同溫度( $T_{ann}$ )退火的 Ta/Co/MnN/Ta 和 Ta/Co/MnN/MnN<sub>x</sub> ( $x < 1$ )/Ta 薄膜的 XRD 圖案分別如圖 9(a)和(b)所示。由於厚度薄，沒有檢測到來自 Co 和 Ta 層的繞射峰。在兩個沉積樣品中，都發現了具有 $\theta$ -MnN 纖構的相。具有 Ta 底層的樣品出現 $\theta$ -MnN 繞射峰處於較低角度表明 Ta 底層使 MnN 在薄膜平面上更具壓縮性。隨著  $T_{ann}$  的增加，MnN 峰移動到更高的角度歸因於應力釋放。

在 375°C 的時候因為 Ta 底層的平坦性，使 MnN 結晶性更高，導致其界面耦合能力更強，所以可以得到好的交換偏壓  $H_E$ ，但是在 400°C 時大部分的氮由 Mn 晶格中溢出，使其晶格較不穩定，因此我們使用氮濃度梯度層 MnN<sub>x</sub> 來阻止其氮擴散，從圖 9(b)可知 MnN(002)相於高溫退火後仍存在，代表其晶格維持穩定性；過了 375°C 出現 Mn<sub>4</sub>N 相，是由於氮梯度層形成的 Mn<sub>4</sub>N 相。

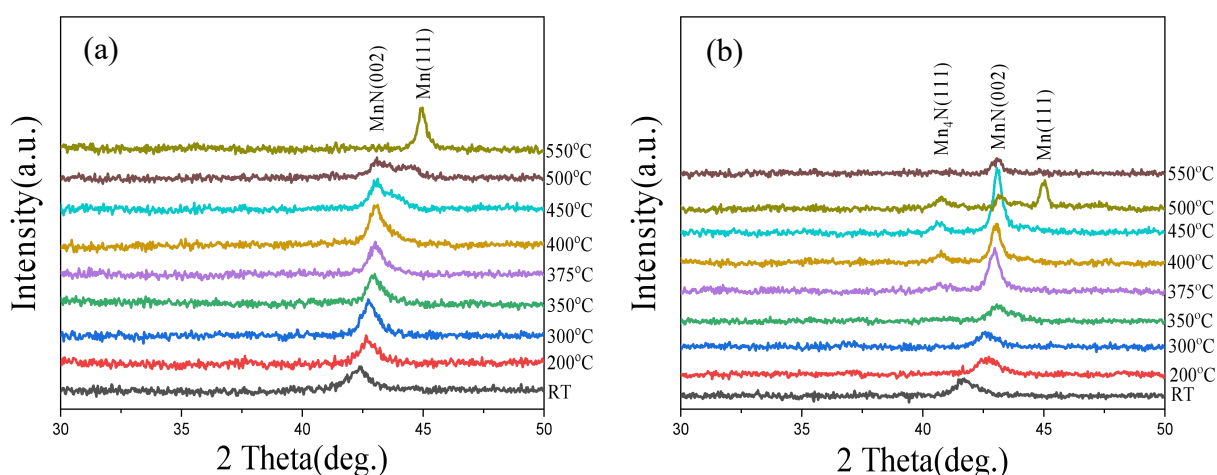


圖9. 不同退火溫度下(a)Ta/Co/MnN/Ta/Glass 和(b)Ta/Co/MnN/MnN<sub>x</sub> ( $x=0>1$ )/Ta/Glass的XRD圖。

圖 10.(a)-(c)和(e)-(g)顯示了在不同溫度下退火的 Ta/Co/MnN/Ta/Glass 和 Ta/Co/MnN/MnN<sub>x</sub> ( $x < 1$ )/Ta/Glass 的 M-H 曲線。初鍍態下的樣品，M-H 曲線並沒有顯著的偏移。通過在  $T_{ann} = 200-550$  °C 並施加 1.5 kOe 的磁場進行退火後，M-H 曲線的便產生顯著偏移。(d)和(h)為兩系列薄膜之  $H_E$  和  $H_c$  之彙整趨勢圖。結果表明，以 Ta 為底層的樣品能在 375 °C 時能得到最佳之  $H_E$  (596 Oe)，但過了 400 °C 後，便急速下降，推測是由於 N 從 MnN 晶格中擴散至 Ta 層中導致，而插入 MnN<sub>x</sub> 層的樣品除了在 375 °C 時也能有較佳  $H_E$  (522 Oe)，其  $H_E$  更持續到了 500 °C 才衰退，在 300-500 °C 的溫度區間都能有  $H_E > 400$  Oe 之穩定磁性，推測是由於 MnN<sub>x</sub> 氮濃度梯度層的引入使得  $H_E$  之熱穩定性更加。而兩系列之  $H_c$  在低於 400 °C 時皆較低，而在 400 °C 之後由於大量擴散導致界面不平坦，如圖 11 所示，高界面粗糙度造成  $H_c$  陡升，但

相對於純Ta底層樣品，有插入MnN<sub>x</sub>氮濃度梯度層之樣品明顯粗糙度較低，如圖11所示，因此其H<sub>c</sub>也相對較低，以此可證明由於MnN<sub>x</sub>層之引入，界面在高溫退火下能更好的保持其耦合形態。

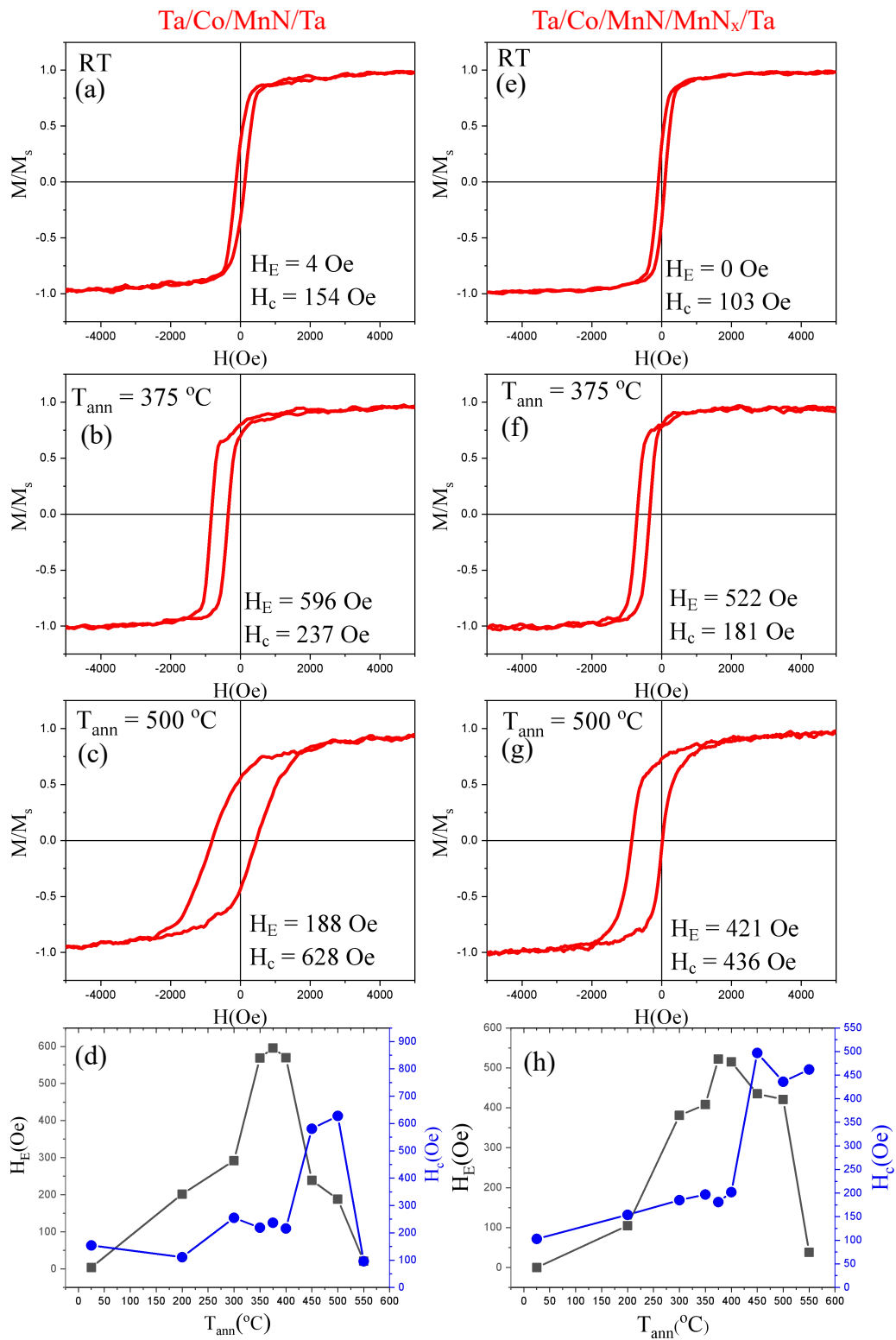


圖 10.具有不同退火溫度的(a)-(c)Ta/Co/MnN/Ta (e)-(g)Ta/Co/MnN/MnN<sub>x</sub> (x<1)/Ta 的磁滯曲線及(d)(h)H<sub>E</sub>及 H<sub>c</sub>趨勢圖。

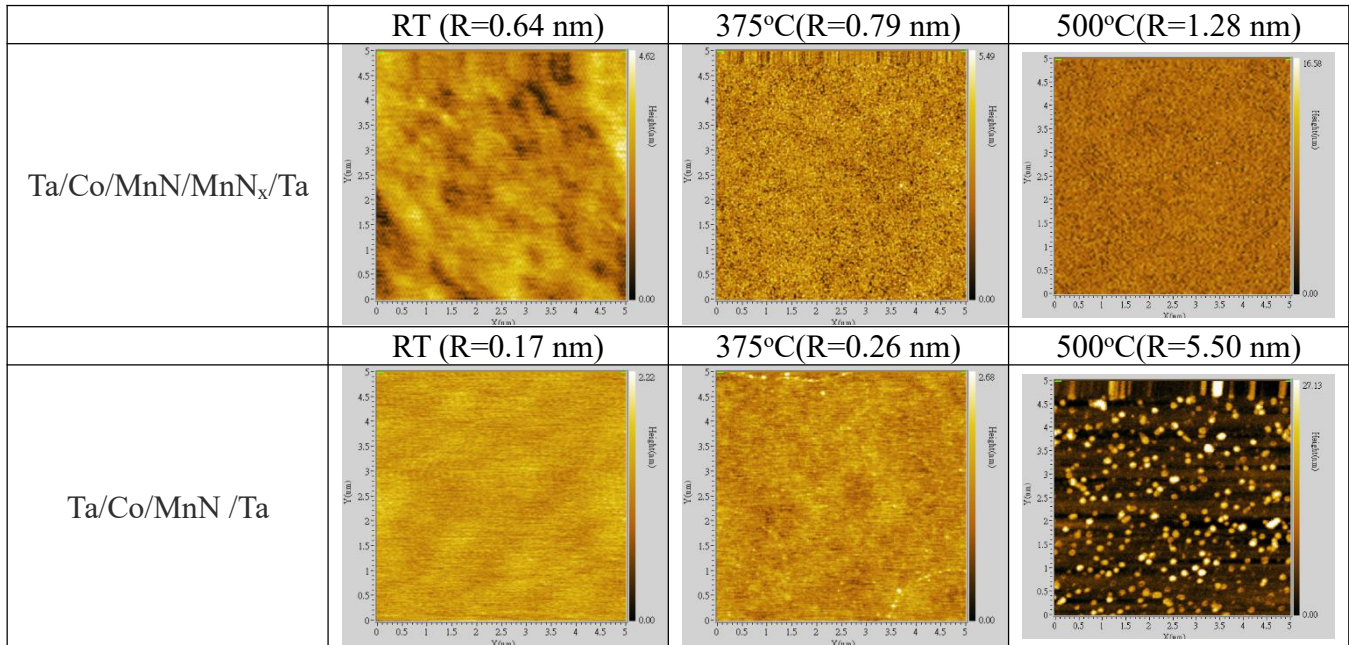


圖 11. Ta/Co/MnN/MnN<sub>x</sub>(x<1)/Ta和Ta/Co/MnN/Ta薄膜在不同退火溫度下薄膜的粗糙度。

#### (五) 個人貢獻主要項目及比重

整體實驗經過本人和指導老師、學長討論設計出來，而實驗從一開始的操作Sputter濺鍍薄膜，到實驗後使用XRD、AFM、AGM測量分析都由本人全程負責。

#### (六) 預期結果

##### 1. Ta/Co/MnN/Ta在不同退火溫度下的結構與磁性之研究

加入Ta底層以改善界面粗糙度，進而增強FM/AFM界面之交互作用，所以在底層插入一層Ta，透過不同溫度下去退火，進而達到好的交換偏壓。

##### 2. Ta/Co/MnN/MnN<sub>x</sub>(x<1)/Ta在不同退火溫度下的結構與磁性之研究

插入MnN<sub>x</sub>層的樣品能阻止MnN晶體在高溫下導致氮空缺，可預期MnN<sub>x</sub>氮濃度梯度層的引入對於MnN中之但有更好的防擴散效果，使得H<sub>E</sub>之熱穩定性更加。

##### 3. 在Ta/Co/MnN/Ta層中以MnN摻雜金屬Ti並在不同退火溫度下的結構與磁性之研究

根據文獻中所計算摻雜元素的負缺陷能量，從而加強氮鍵，並減少退火過程中擴散造成的氮損失。我們預期Ti對MnN的影響並發現這些元素確實會導致增強退火後穩定H<sub>E</sub>的熱穩定性。

#### (七) 結論

在本實驗中，首先為了使膜面平坦，採用Ta做為緩衝層可得到H<sub>E</sub>最高值為375°C的596 Oe，但由於熱穩定性差，導致在400°C過後粗糙度增加，並使矯頑力大幅上升，因此使用MnN<sub>x</sub>氮梯度層作為擴散阻擋層插入Ta和MnN層間。結果顯示H<sub>E</sub>被熱穩定性有效提高100°C，最高值為375°C的522 Oe。由於氮梯度層已注入氮原子使得MnN之N不容易擴散，並使交換偏壓

穩定高於350 Oe。再來將於晶格中引入負缺陷能量將使氮更牢固地結合到晶格上，從而限制N擴散，將摻雜Ti於MnN層中來增強，進一步研究與實驗正進行中。

#### (八) 參考文獻

- [1] Zhang, W.; Jungfleisch, M.B.; Jiang, W.; Pearson, J.E.; Hoffmann, A.; Freimuth, F.; Mokrousov, Y. Spin Hall effects in metallic antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.* 2014, 113, 196602.
- [2] Gonzalo Vallejo-Fernandez ; Markus Meinert. Recent Developments on MnN for Spintronic Applications. *Magnetochemistry* 2021, 7, 116.
- [3] Leineweber, A.; Niewa, R.; Jacobs, H.; Kochelmann, W. The manganese nitrides  $\eta$ -Mn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> and  $\theta$ -Mn<sub>6</sub>N<sub>5+x</sub>: Nuclear and magnetic structures. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 2827–2834.
- [4] Meinert, M.; Büker, B.; Graulich, D.; Dunz, M. Large exchange bias in polycrystalline MnN/CoFe bilayers at room temperature. *Phys. Rev. B* 2015, 92, 144408.
- [5] Dunz, M.; Büker, B.; Meinert, M. Improved thermal stability in doped MnN/CoFe exchange bias systems. *J. Appl. Phys.* 2018, 124, 203902。

# CF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 對磁控濺鍍 ZnO 薄膜特性之影響

呂柏昌(S09210058)

蕭錫鍊 教授

\*Email: [S09210058@thu.edu.tw](mailto:S09210058@thu.edu.tw)

## 摘要

在這篇研究中，我們會利用磁控濺鍍過程中摻入 CF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 沉積得到高遷移率、低缺陷的 n 型 ZnO 薄膜，並具有優異 PL 能隙發光特性，本實驗會通過摻入不同流量的 CF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 做多組的霍爾量測、PL 光譜、SEM 圖進行分析比較，找出最適當的流量。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

ZnO 薄膜在可見光範圍其穿透率大於85%具有高透明性，可應用在透明薄膜電晶體，因為其優異的電學和光學性能，它們被研究作為大多數薄膜元件的材料。通過摻入鋁、鎵、銦、氫等摻雜元素，可以達到實際適用的 n 型金屬氧化物半導體場效電晶體的導電率，其中鋁、鎵和銦的高摻雜效率已經有很多研究能夠證明，目前最常使用鋁當作 n 型 ZnO 薄膜的雜質。

而氟廣泛用於替代氧作為雜質來改變 ZnO 薄膜的電學性能，這些雜質可以降低 ZnO 薄膜的電阻率，在過去有許多將氟離子摻入 ZnO 薄膜的研究，例如: Wang, F. H. *et al.* 使用氟化鋅 (ZnF<sub>2</sub>) 摻雜 ZnO 作為濺射靶材[1]，通過射頻磁控濺射將高透明導電的摻氟 ZnO 薄膜 (FZO) 沉積到玻璃基板上，研究了 FZO 薄膜的結構、電學和光學特性。

而摻入 CF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 作為 ZnO 薄膜的雜質只有少數研究討論到，對其特性尚未有廣泛的文獻記載，因此本篇想要探討在射頻磁控濺射中通入不同流量 CF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 氣體的比例是否會影響生長出的 n 型 ZnO 薄膜的載子遷移率、PL 能隙發光特性，以及討論若用最優異的比例能否取代其他元素作為更好的材料。

### (二) 文獻回顧與探討

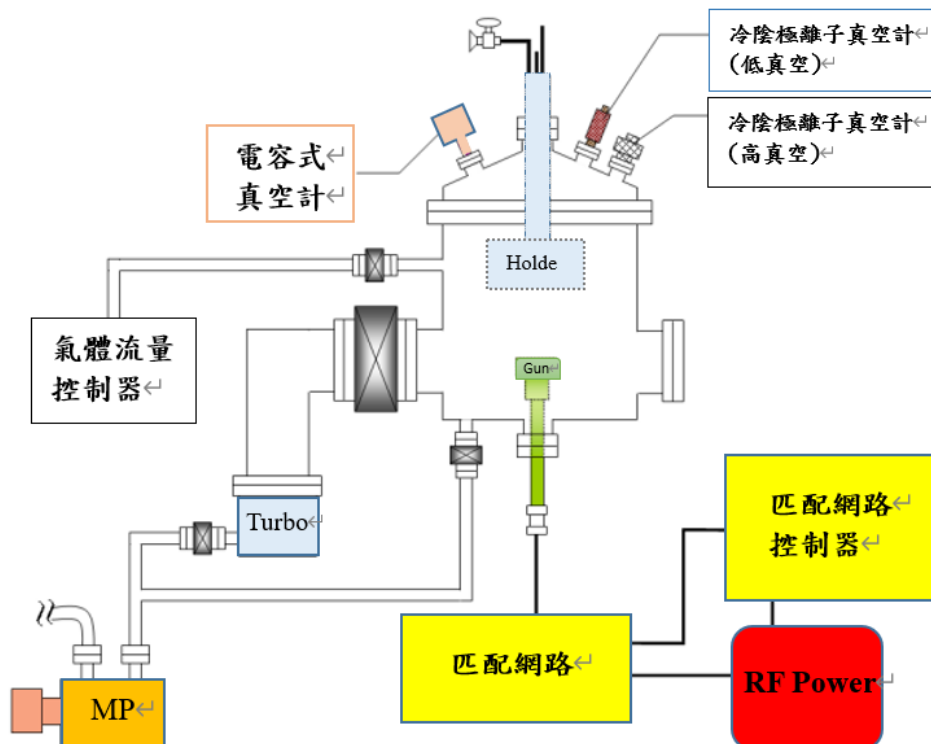
Wang, F. H. *et al.* 使用氟化鋅 (ZnF<sub>2</sub>) 摻雜 ZnO 作為濺射靶材[1]，通過射頻磁控濺射將高透明導電的摻氟 ZnO 薄膜 (FZO) 沉積到玻璃基板上，研究了 FZO 薄膜的結構、電學和光學特性，他們成功在不同的基板溫度下製備了 FZO 薄膜，在 300°C 的基板溫度下製備的 FZO 薄膜量測得到最小電阻率為  $5.27 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ ，最大載子濃度為  $5.00 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ，最大霍爾遷移率為  $23.72 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。而他們在25天後在室溫下測量的 FZO 薄膜，僅增加0.4%的電阻率，可以得知沉積的 FZO 薄膜具有穩定的電阻率值。FZO 薄膜均勻，在整個可見光波長範圍內的平均透光率高於90%。隨著襯底溫度從室溫升高到 300°C，E<sub>g</sub> 值從 3.606eV 增加到 3.643 eV，證明了紅移效應確實發生在 FZO 薄膜中。

AV Vasin R. *et al.* 在近幾年做了將氫/甲烷摻入 ZnO 薄膜的研究[2]，

他們使用射頻磁控濺射將氫/甲烷摻入 ZnO 薄膜中，對結構、光學和電學性能的影響進行比較，目前已有其他研究發現分子結構中同時具有碳和氫的甲烷是射頻磁控濺射 ZnO 沉積過程中一種會形成 n 型薄膜的雜質，而在濺射過程中將氫氣和甲烷一起加入能夠改變生長出的 ZnO 薄膜的結構和光學性質，因此他們研究團隊在通入純氫氣、氫氣/甲烷、氫氣/氫氣三種環境下，其他的沉積參數皆相同，對生長出的 ZnO 薄膜進行比較，其中有摻入甲烷和摻入氫氣的環境明顯增強了 n 型 ZnO 薄膜的導電率，過程中他們使用二次離子質譜分析儀\* (SIMS) 檢測到甲烷沉積的 ZnO 薄膜中氫濃度明顯大於使用純氫氣沉積的 ZnO 薄膜中的氫濃度，約高了 1.75 倍，得知甲烷相較於氫具有更高的 n 型摻雜效率，但也檢測出通入甲烷的 ZnO 薄膜有少量但不可忽略的碳摻雜在其中，這是由於莫斯-布爾斯坦效應\* (moss-burstein effect) 當碳摻入時會使能隙增加，實際量測到藍紫色的發射光譜也與甲烷的吸收光譜相符，因此得出結論，甲烷能改變 ZnO 薄膜發射/吸收光譜的性質，其重摻雜效應是由增加氫和載子濃度接近的淺層施體 (shallow donor) 的摻入所引起的，而碳對摻雜效率的影響仍在討論中。

### (三) 研究方法及步驟

本實驗使用射頻磁控濺鍍 (RF magnetron sputtering system) ZnO 靶材，並在濺鍍過程中通入反應性氣體 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>，使它在基板上形成 n 型 ZnO 薄膜。此系統主要由真空系統、交流電源供應器、磁控濺鍍鎗、基板支柱、氣體流量控制器構成。



步驟:

1. 製備基板: 在不同分析需要使用不同導電度的基板，因此我們會製備矽基板與玻璃基板。首先我們會用雷射切割矽基板、鑽石刀切割玻璃，大小約為 2cm\*4cm，再來清洗基板，將兩基板泡入溶液放在超音波震盪器震 10

分鐘，溶液順序為丙酮、DI、甲醇、DI，結束後使用氮氣吹乾兩基板表面水分並放入器皿中隔絕空氣。

2. ZnO 薄膜的磁控濺鍍:若剛清完鎗體後為了保證內部無成分影響樣品因此第一次要先將壓力降至  $1 \times 10^{-7}$ Torr 以下才可放入基板，正常情況下(非剛清完鎗體)前面可省略，放入基板後壓力到達  $1 \times 10^{-6}$ Torr 即可開始沉積，打開 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 氣體流量控制器後開加熱器加熱至600攝氏度，操作磁控濺鍍慢慢設定至100W/0W點起電漿預濺十分鐘，確認沒問題後打開擋板濺鍍兩小時，每20分鐘紀錄一次溫度、電漿瓦數、壓力共六次。

3.樣品量測:當停止電漿後須等系統降溫至200攝氏度以下即可破大氣取出樣品，實驗結束，可拿樣品用SEM拍攝表面結構、量測霍爾、PL光譜。

#### (四) (現有)結果及討論

目前已在600攝氏度 H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=5:15 壓力  $1 \times 10^{-2}$ Torr 的條件下成功在矽基板及玻璃基板上沉積出 i 型 ZnO 薄膜，其 PL 光譜、霍爾量測及 SEM 圖分析比較將在日後進行。

#### (五) 個人貢獻主要項目及比重

政遠學長指導我如何開氣瓶、操作加熱器等部分儀器，博凱學長指導我完成基板製備、ZnO 薄膜的磁控濺鍍及取樣品。

#### (六) 預期結果

沉積出的 n 型 ZnO 薄膜，量測將具有較高的電子遷移率、較低的載子濃度且能隙發光 PL 遠大於缺陷發光 PL，並了解 CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 通入的比例對 n 型 ZnO 薄膜電性的影響。

#### (七) 結論

目前沉積出的為僅通入 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 的 i 型 ZnO 薄膜，近期會進行霍爾量測、PL 光譜分析、拍 SEM 圖確認沉積出的薄膜是否正常，若正常預計下學期以同樣方法製備，而在過程中改為通入 CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 沉積出 n 型 ZnO 薄膜。

#### (八) 參考文獻

- [1]. F. H. Wang, C. F. Yang. and Y. H. Lee, Deposition of F-doped ZnO transparent thin films using ZnF<sub>2</sub>-doped ZnO target under different sputtering substrate temperatures. *Nanoscale Research Letters* (2014) 9:97.
- [2]. A. V. Vasin , A. V. Rusavsky, S. V. Mamykin<sup>1</sup> , A. S. Nikolenk , V. V. Strelchuk, R. Yatskiv , J. Grym , A. I. Gudimenko , V. P. Kladk , I. P. Tyagulskyy, J. Lorinc̃ik , I. Elantye v , and A. N. Nazarov. On the nature of doping effect of methane in ZnO thin films deposited by RF-magnetron sputtering. *J Mater Sci: Mater Electron* (2022) 33:6421.
- [3].Zi-Jie Lin. Hsien-Wei Tseng . Miao-Chi Shih. and Fang-Hsing Wang, Study on the properties of zinc oxide films with different CF<sub>4</sub> flow rates. *Modern Physics Letters B* Vol. 35, No. 12 (2021)10:1.



- [4] Yoon HS, Lee KS, Lee TS, Cheong B, Choi DK, Kim DH, Kim WM: Properties of fluorine doped ZnO thin films deposited by magnetron sputtering. *Sol Energy Mater Sol Cells* (2008), 92:1366.
- [5] Ku DY, Kim YH, Lee KS, Lee TS, Cheong B, Seong TY, Kim WM: Effect of fluorine doping on the properties of ZnO films deposited by radio frequency magnetron sputtering. *J Electroceram* (2009), 23:415.

# Classification of phases using autoencoder

作者：余彥承(S09210061)

指導教師：吳桂光

Email：[a0905772723@gmail.com](mailto:a0905772723@gmail.com)

## 摘要

我使用 self-supervised learning 中的 autoencoder 以期望學習物質相的特徵，透過使用  $q=2$  的 Ising model 以矩陣的形式放入 autoencoder 中，試著學習數據的特徵並區分出有序態及無序態。我發現單層且具有線性 activation function 的 autoencoder 可以很好的找到 latent parameter 及 magnetization 的線性變換。

## 研究計畫內容

### (一)研究動機與研究問題

autoencoder 一直是機器學習課程中相當熱門的項目，因為它一直被認為是解決無監督式學習問題的一個潛在途徑，它跟以往的 supervised learning 最大的差別便是不需要為輸入的資料加上 label，這表示不需要事先為資料進行分類它自己就可以進行，它會自主地尋找資料的特徵及關聯，雖然 autoencoder 的泛用性不高，但是它仍然是個很有潛力的演算法。以此為出發點，我想要試看看將  $q=2$  的 Ising model 放入 autoencoder 中，是否可以很好的學習數據的特徵，這可以讓我們知道這個模型是否可以區分出有序及無序相。

### (二)文獻回顧與探討

在模擬演算中除了 supervised learning 外，也可以在未標記標籤的情況下重現出 monte carlo method 所模擬出來的 Ising model[1]，且已經證實 PCA 可以用來檢測物質的相變[2]，這讓我看到用 autoencoder 學習 Ising model 的特徵的可能性。

在過去有許多人研究多層的深度學習，這也使之成為十分強大的圖像辨識工具。我們也知道 PCA 及 variational autoencoder 是最有可能揭示相變的兩種 unsupervised learning 算法[3]，而本質上 autoencoder 就像是 PCA 的延伸應用，在單層且具有線性 activation function 的 autoencoder 會非常類似於 PCA[4]。

### (三)研究方法及步驟

#### 1. Ising model 設置

自旋為  $s_i \in \{+1=\uparrow, 0=\downarrow\}$ ， $i=1,2 \dots N$ ，模型尺寸單邊晶格數為  $L=20$ ，總晶格數為  $N=L^2=400$ ，臨界溫度  $T_c=2.267$ 。利用蒙地卡羅方法隨機生成樣本，在溫度  $T \in [0,4]$  下進行隨機抽樣，總共生成 80000 個樣本，其中 64000 個樣本當作 train，16000 個當作 test，寫成矩陣形式就是

$$S = \begin{pmatrix} \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow & \dots & \uparrow\uparrow \\ \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow & \dots & \uparrow\uparrow \\ \dots & & \\ \downarrow\uparrow\uparrow\downarrow & \dots & \downarrow\uparrow \end{pmatrix}_{L \times L} \quad (1)$$

#### 2. autoencoder 架構及運作方法

我使用的是基於全連接神經網路(FC)的 autoencoder，它的結構是由一個 encoder(編碼器)和

一個 decoder(解碼器)組成，前者將資料壓縮成一個較低維的向量，輸出該資料的特徵表示，接著再通過解碼器，根據特徵表示重建數據，並還原成原本維度的數據。此種演算法的參數採用梯度下降法來更新 weight，以最小化輸入數據及輸出數據之間的 loss。

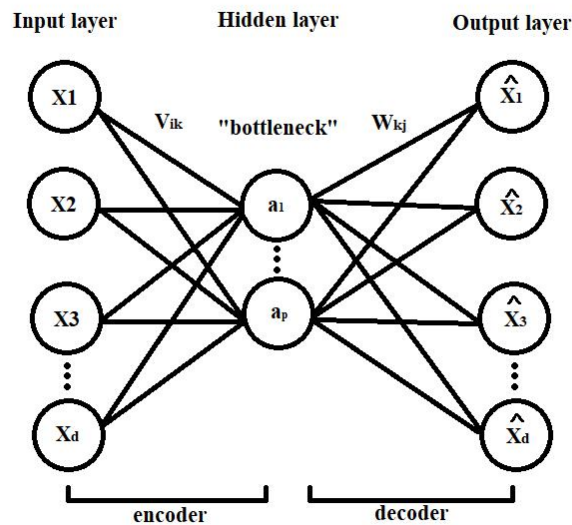


Fig.1. autoencoder 結構

輸入的數據每一個都會乘上一個權重， $V_{ik}$  為 encoder 中第  $i$  個輸入到第  $k$  個 hidden node 的權重值， $k=1, \dots, p$ ， $W_{kj}$  為 decoder 中第  $k$  個輸入到第  $j$  個輸出的權重值， $j=1, \dots, d$ ，加總起來後再經過 activation function，最終形成中間 bottleneck 的一個數據，encoder 和 decoder 都是經過一樣的過程。

$$a_k = f\left(\sum_{i=0}^n v_{ik} x_i\right) \quad (2)$$

$$\hat{x}_j = \sum_{k=1}^j w_{kj} x_k \quad (3)$$

權重值可以想像成每一個數據重要的程度，越是重要的數據它的權重值就會越大。

activation function 的作用在於過濾掉不重要的特徵，例如 ReLU (Rectified Linear Unit) 是現在最常用的其中一個 activation function，如 Fig2. 所示，可以看到如果數據  $X$  乘上 weight 後的值是負數，那麼經過 ReLU 後就會輸出 0，而如果是正數的話就會輸出跟原本一樣的值。

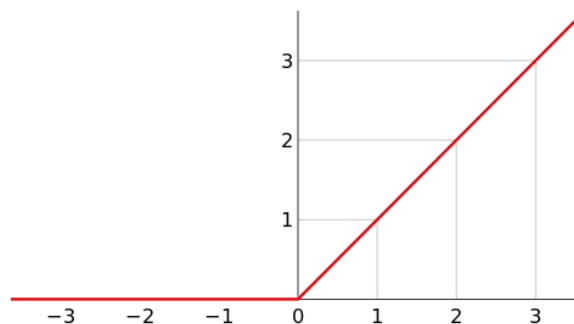


Fig.2. ReLU (圖片來源：<https://zh.wikipedia.org/zh-tw/线性整流函数>)

我將晶格  $20 \times 20$  的矩陣攤平成  $1 \times 400$  的向量，再將原本總共有 400 維的數據經過 encoder 後

壓縮數據提取 200 維的特徵表示，將其取平均值就是 latent parameter。而 magnetization 定義為

$$M(S) = \frac{1}{N} \sum_i S_i \quad (4)$$

#### (四)現有結果及討論

將 Ising model 放入 autoencoder 後，可以發現 latent parameter 及 magnetization 之間的線性變換，如 Fig.3.所示

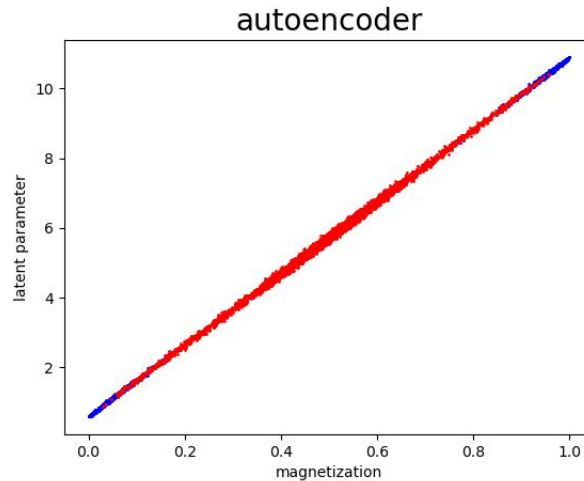


Fig.3. Latent parameter v.s. magnetization

紅色的點代表無序相，藍色的點代表有序相。可以看到兩種不同顏色的點有許多重疊的部分，這表示我們比較難完美的區分出有序相及無序相。

#### (五)預期結果

1. Latent parameter 和 magnetization 會形成一個線性變換。
2. 無序相會集中在線段的中間的部分。

#### (六)個人貢獻主要項目及比重

本報告由我獨自完成，個人貢獻 100%。

#### (六)結論

綜歸以上結果，我們得知 autoencoder 可以找出 Ising model 的 latent parameter 和 magnetization 之間的相關特徵，這代表我們可以很好的根據輸入的數據所得出的 latent parameter 來推導出它的磁性強度。而以 Fig.3.來看，無序相的確是集中在線段的中間的部分，然而分布的位置仍然有些廣，沒辦法很有效的區分出無序相及有序相。

接著我會將 Ising model 推廣為 q-state clock model，看看在 q 更大的情況下 autoencoder 是否可以很好的找出其中的特徵，也會深入研究能力更為強大的 variational autoencoder，比較跟傳統基於神經網路的 autoencoder 之間的差異。

#### (七)參考文獻

- [1] G. Torlai and R. G. Melko, Phys. Rev. B 94, 165134 (2016).
- [2] L. Wang, Phys. Rev. B 94, 195105 (2016)

- [3] Sebastian J. Wetzel. Phys. Rev. E 96, 0022140 (2017)
- [4] P. Baldi and K. Hornik, Neural Networks 2, 53 (1989).

# Improvement of Photovoltaic Conversion Efficiency of Dye-sensitized Solar Cells with TiO<sub>2</sub> Grid Structures

作者: 岳俊豪(S09920008)\*

指導教授姓名: 黃家逸教授

\*Email: s09920008@thu.edu.tw

## 摘要

綠色能源是現在重要的課題之一，染敏太陽能電池擁有低成本和製作簡單的優點，在本實驗中，將FTO玻璃濺鍍TiO<sub>2</sub>緻密層，並用黃光微影和濺鍍薄膜製作正方形網狀的TiO<sub>2</sub>結構，藉由TiO<sub>2</sub>緻密層減少電子回流，並用TiO<sub>2</sub>網狀結構增大光電極的表面積來吸附更多染料，從而做出轉換效率達到8.57%的染敏太陽能電池，未來會用TiCl<sub>4</sub>優化TiO<sub>2</sub>緻密層，將會進一步提升染敏電池的轉換效率。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

近年來化石能源造成環境汙染，且化石能源也在日益減少，因此綠色能源成為重要的議題。在綠色能源領域中，太陽能是染敏太陽能電池相較於矽晶太陽能電池擁有低成本和製作簡單的優點，在未來有巨大的潛力，也成為我研究染敏太陽能電池的主要原因。

由於目前染敏太陽能電池效率一直無法突破較高的效率，且穩定度不高，電子容易回流造成轉換效率降低，本實驗利用濺鍍和黃光微影做出TiO<sub>2</sub>緻密層和TiO<sub>2</sub>網狀結構，TiO<sub>2</sub>緻密層可以阻止電子回流，而網狀結構可以提升吸附染料，因此可以優化轉換效率。

### (二) 文獻回顧與探討

在以往的論文中，有很多改善DSSC光電轉換效率的方法[3]，其中有多篇論文提出在光電極中添加TiO<sub>2</sub>緻密層可以防止電子從FTO反向傳輸到染料分子或電解質，從而有效阻止電子複合，這對增強轉換效率至關重要。[2]

### (三) 研究方法及步驟

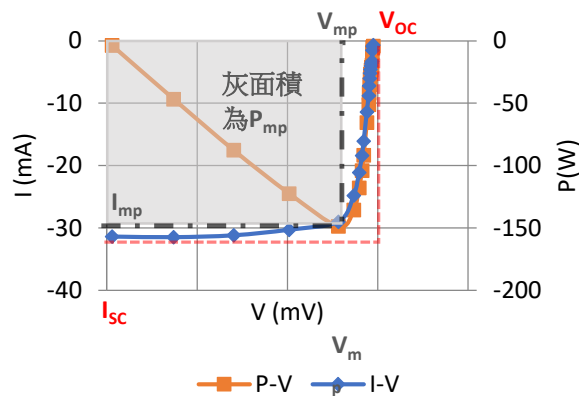
#### 實驗原理

當DSSC的染料分子接收到太陽光後，染料分子從基態躍遷至激發態產生電子，之後電子進入TiO<sub>2</sub>傳導帶，電子再由TiO<sub>2</sub>薄膜傳遞至FTO基板，由FTO連接外電路傳到對電極，氧化染料通過碘離子得到電子進行再生，最後通過對電極的電子將I<sub>3</sub><sup>-</sup>還原成3I<sup>-</sup>進行電解質再生，達到系統平衡。

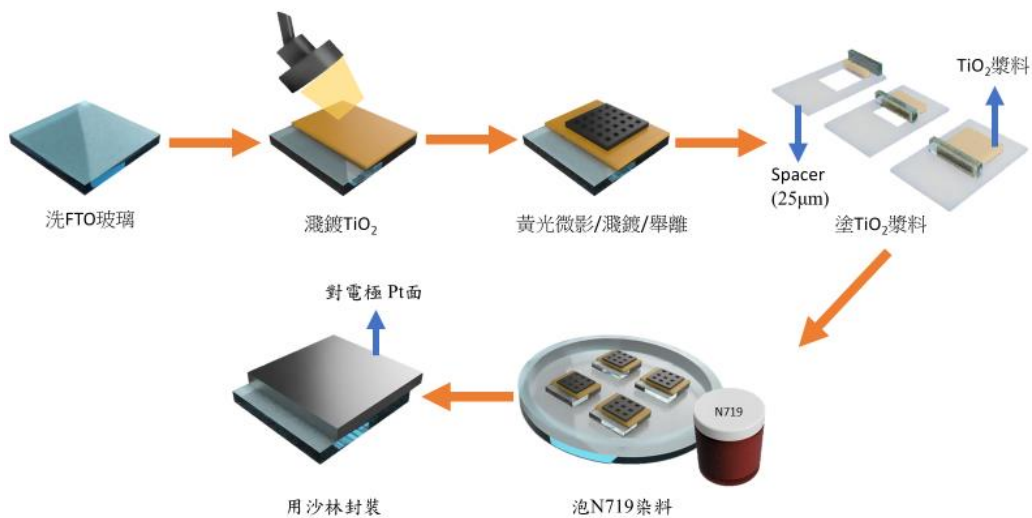
由圖一太陽能特性曲線可得開路電壓( $V_{oc}$ )、短路電流( $I_{sc}$ )、最大電壓( $V_{mp}$ )、最大電流( $I_{mp}$ )，灰色面積為最大功率( $P_{mp}$ )，填充因子(Fill Factor)是紅框面積和灰色面積的比值，利用(1)式可得到填充因子， $P_{in}$ 為入射光強度，並用(2)式得到太陽能轉換效率公式( $\eta$ )。[1]

$$FF(\text{Fill Factor}) = \frac{P_m}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta = \frac{P_{mp}}{P_{in}} \times 100\% \quad (2)$$



圖一：太陽能特性曲線圖



圖二：DSSC製成圖

#### 黃光微影:

使用肥皂水、去離子水、丙酮和IPA震洗FTO玻璃各5分鐘，之後用噴氣槍吹乾玻璃，將耐熱膠帶黏在FTO玻璃一側濺鍍TiO<sub>2</sub>，濺鍍1小時，沒鍍TiO<sub>2</sub>層的一側作連接外電流的基板。黃光微影製成使用旋轉塗佈機，利用初轉和末轉均勻地旋塗正光阻劑在FTO上，將玻璃放在烤盤加熱、烤乾，玻璃

經過紫外線曝光後，用顯影劑(AZ400K developer)顯出光阻結構，再次用烤盤加熱、烤乾。將光阻結構周圍貼上耐熱膠帶濺鍍3小時TiO<sub>2</sub>，之後用丙酮舉離做出TiO<sub>2</sub>網狀結構。

#### N719合成

使用50ml的乙腈(ACN)和50ml的叔丁醇(t-BuOH)裝入燒杯，將59.4mg的染料顆粒(N719)加入燒杯，並用封口膜封住杯口，經過磁石攪拌一天合成N719。

#### DSSC塗佈、泡染料和封裝

用厚度為25μm的Spacer，利用刮刀法將TiO<sub>2</sub>漿料(P200)塗佈在網狀結構上，將FTO在500°C退火45分鐘，將冷卻至常溫後的玻璃泡入N719染料中放置一天。準備濺鍍Pt薄膜的FTO玻璃，將電解質(EL200)滴在光電極的FTO玻璃和Pt對電極之間，用沙林封裝材料以250°C高溫的方式封合。

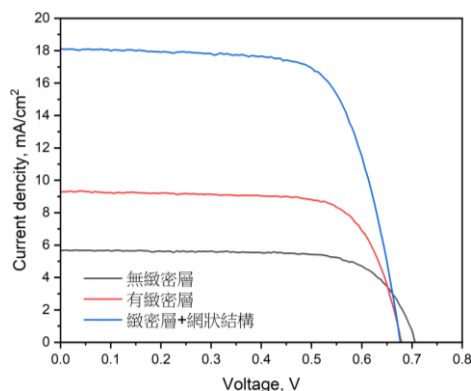
#### DSSC 量測

用太陽能模擬機在 AM 1.5 下量測 DSSC 的 I-V 圖，量測電壓從-1~1.5(V)，量測照光面積為 0.04cm<sup>2</sup>。

### (四) (現有)結果及討論

表一:無TiO<sub>2</sub>緻密層、有TiO<sub>2</sub>緻密層和有TiO<sub>2</sub>緻密層加網狀結構的比較表

	V <sub>OC</sub> (V)	I <sub>SC</sub> (mA)	J (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE (%)
無緻密層	700	0.23	5.66	0.73	2.89
有緻密層	675	0.37	9.28	0.73	4.61
緻密層加網狀結構	675	0.72	18.12	0.7	8.57



圖三: 無TiO<sub>2</sub>緻密層、有TiO<sub>2</sub>緻密層和有TiO<sub>2</sub>緻密層加網狀結構的J-V圖



## 實驗分析

透過表一比較有無TiO<sub>2</sub>緻密層，發現有緻密層的效率較高，由於TiO<sub>2</sub>緻密層能有效阻擋染料分子和FTO，因此可以減少電子複合所造成電流的流失，從而提高光電轉換效率。有加緻密層和網狀結構可以進一步提升效率，由於網狀結構提升表面積，讓TiO<sub>2</sub>漿料吸附多的染料分子，導致更多的光電子以提升光電轉換效率。

### (五) 個人貢獻主要項目及比重

目前我在實驗室的貢獻為調整黃光微影的參數和調整濺鍍靶材的角度，利用太陽能模擬機量測I-V曲線作數據分析。並會跟教授和學姐討論研究結果。

### (六) 預期結果

利用黃光微影做出的網狀結構可以提升表面積，讓TiO<sub>2</sub>漿料可以填入網狀結構，以利於吸附更多染料分子產生更多的光電子，預期會比沒有網狀結構的轉換效率高。

### (七) 結論

透過TiO<sub>2</sub>緻密層可以阻擋染料分子和FTO進行電子電洞再結合，以減少光電流的流失，而提高光電轉換效率，而用網狀結構可以提升表面積，讓更多TiO<sub>2</sub>漿料吸附N719染料，從而有效地提升光電轉換效率。

未來我會用TiCl<sub>4</sub>改善TiO<sub>2</sub>的緻密層，透過TiCl<sub>4</sub>處理可增加光電極的電子擴散，讓效率進一步提升。TiCl<sub>4</sub>處理參考了文獻[3]，利用(3)式可得到TiO<sub>2</sub>。原先製程是利用濺鍍做TiO<sub>2</sub>緻密層，之後將會改成為FTO玻璃在80°C下浸入40mM的TiCl<sub>4</sub>溶液中30分鐘，再將FTO玻璃在500°C下燒結30分鐘做出TiO<sub>2</sub>緻密層。



### (八) 參考文獻

[1] Richhariya, Geetam, et al. "Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 69 (2017): 705-718.

[2] Sulaeman, Uyi, and Ahmad Zuhairi Abdullah. "The way forward for the modification of dye-sensitized solar cell towards better power conversion efficiency." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 74 (2017): 438-452.

[3] Gong, Jiawei, Jing Liang, and K. Sumathy. "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): fundamental concepts and novel materials." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16.8 (2012): 5848-5860.

[4] SHARIF, N. Fadzilah M., et al. The effect of titanium (IV) chloride surface treatment to

enhance charge transport and performance of dye-sensitized solar cell. Results in Physics, 2019,  
15: 102725