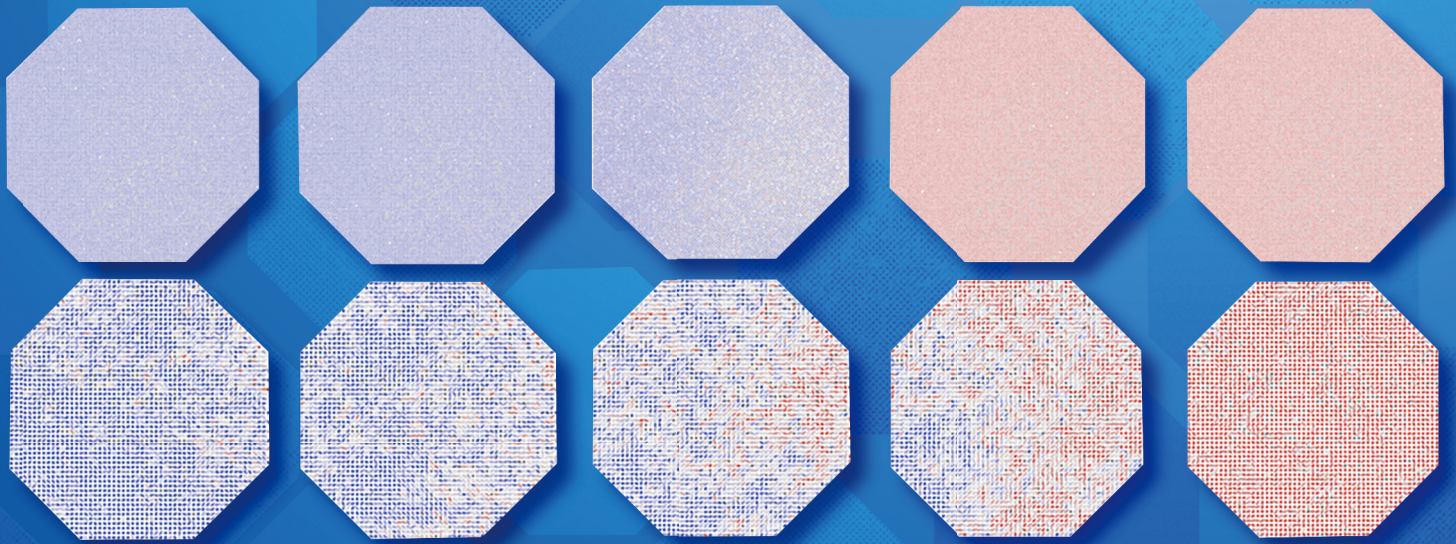


Instruments Today 2021 Q3

科儀新知



磁性材料及元件應用技術

*Magnetic Materials &
Related Technological Applications*

【人物專訪】

國立臺灣科技大學顏家鈺校長

228

ISSN 1019-5440

CNC控制器・自動化控制器・ 機械手臂・雲端 整合方案



ONE FOR ALL
ALL IN SYNTEC

最值得信任的電控夥伴

新代科技股份有限公司
SYNTEC Technology Co., Ltd.

台灣新竹市東區研發二路25號

☎ 886-3-6663553
☎ 886-3-6663505

✉ sales@syntecclub.com.tw



SYNTEC



LEANTEC



LINE

GMM 均華精密

台灣半導體先進封裝

精密取放設備領導品牌

主要新產品 • 多面檢查晶粒挑檢機 6S Inspection Chip Sorter

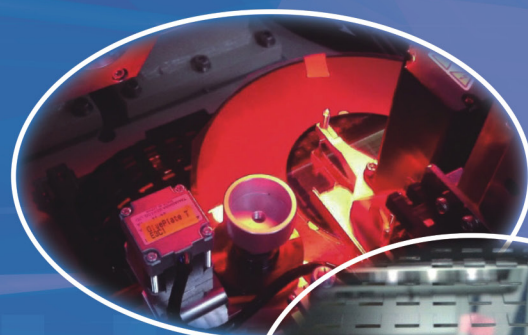
• 扇型封裝高精度黏晶機 Fan Out Die Bonder

• 晶圓級雷射刻印機 Wafer Backside Marking



KB-9xxx series High Speed Fan Out Die Bonder

- Bonding accuracy <3um
- Available to fan out / PoW / PoP Process
- Switchable flip function for face down/face up application
- Inspection function for die surface AOI
- High bonding force process ready >300N



歡迎各界精英加入 共同創造產業未來

GMM 均華精密工業股份有限公司
Gallant Micro. Machining Co., Ltd.

新北市土城區民生街 2-1 號
No. 2-1, Minsheng St., Tucheng Dist.,
New Taipei City, 236, Taiwan
Tel: (02) 2268-2216

新竹縣竹北市台元一街8號7樓-9
7F-9, No. 8, Taiyuan 1st St., Zhubei City,
Hsinchu County 302, Taiwan
Tel: (03) 5601-222



以精密量測技術貢獻社會

1987年正式在台成立，除了銷售精密量測儀器的業務，並且建構以技術服務為主軸的量測技術支援中心。提供最好的售前與售後服務體系，為快速提供客戶所需要的服務，台灣三豐分別於台北、台中、高雄設立營業所，包括量測技術支援中心(M3SC)以及技術服務部門，就近迅速提供客戶所需要的量測DEMO、各種量測Solution、與售後服務。



Product Lineup

大產品種類

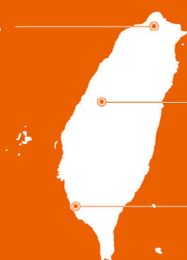


承蒙惠顧，三豐已由測微器、游標卡尺之類的小量具，發展成為一個運用電腦驅動的FA關連機器—三次元座標量測儀、畫像測定機、顯微鏡、投影機、表面粗度、真圓度測定機、輪廓測定機、硬度機、雷射測定機等，已成為世界第一大精密儀器的綜合製造商。

服務據點

台北總公司 / 台北量測技術支援中心

114台北市內湖區洲子街71號4樓
營業部代表號：(02)5573-5900
技術部代表號：(02)5573-5901
管理部代表號：(02)5573-5902
FAX：(02)8752-3267
營業部：sales@mitutoyo.com.tw
技術部：technical@mitutoyo.com.tw
校正實驗室：lab@mitutoyo.com.tw



台中辦事處 / 台中量測技術支援中心

414台中市烏日區高鐵一路299號1樓
TEL：(04)2338-6822
FAX：(04)2338-6722

高雄辦事處 / 高雄量測技術支援中心

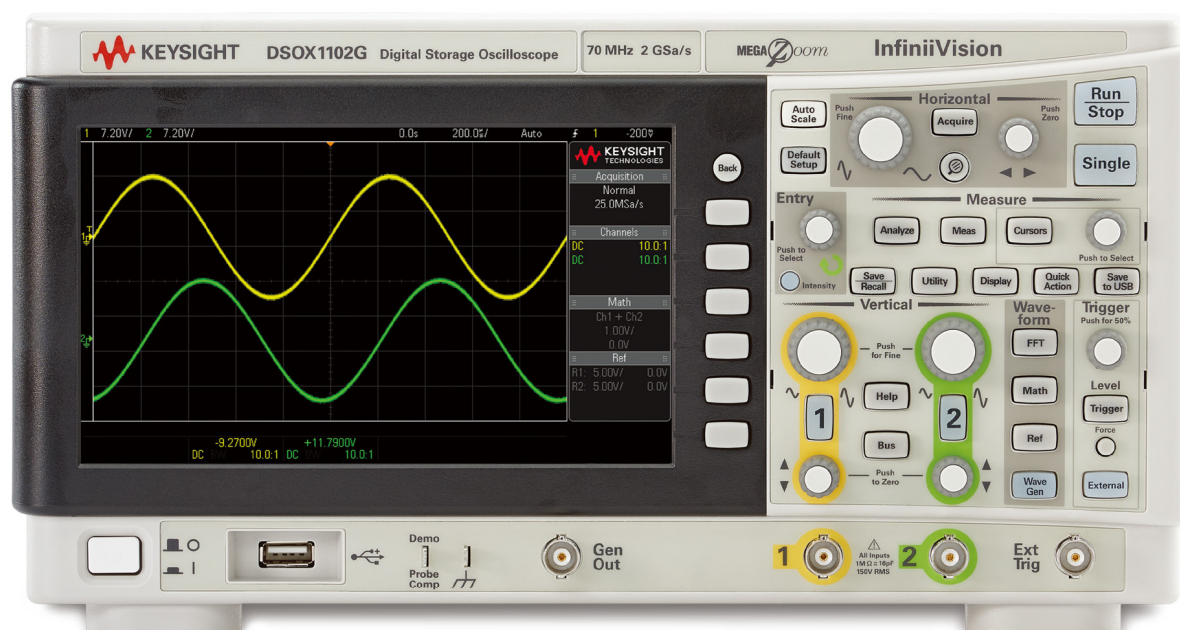
802高雄市苓雅區海邊路31-1號1樓
TEL：(07)334-6168
FAX：(07)334-6160

Scrap the Toys. Get a Real Oscilloscope!

The Keysight 1000 X-Series oscilloscopes are engineered to give you quality, industry-proven technology at unbelievably low prices. Now it's easy to get professional measurements and accessible expertise at your fingertips.

Introducing the new Keysight 1000 X-Series oscilloscopes.

Featuring 6-in-1 instrument integration with exclusive frequency response analyzer.



Models	EDUX1002A	EDUX1002G	DSOX1102A	DSOX1102G
Bandwidth	50MHz		70MHz (100MHz with B/W upgrade)	
Update Rate	>50,000 Waveforms/Second			
Sample Rate	1Gs/Sec		2Gs/Sec	
Display	7" WVGA TFT LCD			
Channels	2 analogue plus Trigger View (1 digital ch)			
Memory	100k points		1M points	
Serial Decode (option)	I2C, UART/RS232		I2C, SPI, UART/RS232, CAN, LIN	
Base Price	€414	€599	€599	€783

Get Scope Tips eBook:
www.keysight.com/find/1000X

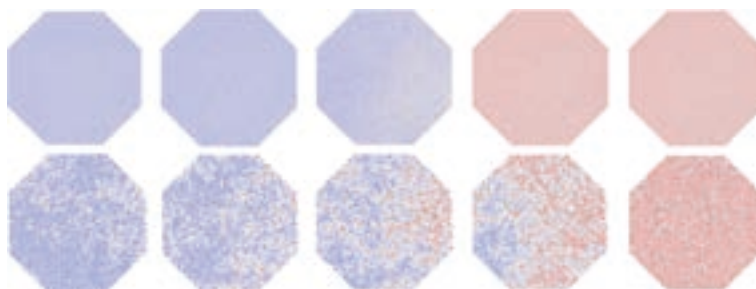


Unlocking Measurement Insights

科儀新知

INSTRUMENTS TODAY 季刊

中華民國 110 年 9 月 30 日出版



封面說明

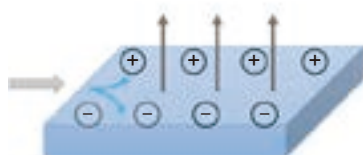
目前全球已面臨傳統半導體材料的物理瓶頸，如何跨越電晶體微縮的物理極限，並趕上摩爾定律 (Moore's Law) 每兩年電晶體數目增加一倍的速度，成為半導體業亟欲發展的技術關鍵。與傳統電子元件相比，自旋電子元件可以提供更高能源效率和更低功耗，因此，全世界紛紛戮力投入磁性材料的物理性質及其奈米結構化製程研究。封面照片為曾院介教授團隊透過原子層級模擬分析 (Vampire) 在不同溫度下的磁矩翻轉過程，可於原子層級觀察磁矩於室溫下受到熱擾動因素，磁矩本身排列紊亂而更容易翻轉，此研究有助於了解磁性記憶體在受溫度影響下之可靠度表現。(本圖片由國立陽明交通大學材料系曾院介特聘教授提供)

- 發行人：楊耀州
- 諮詢委員：吳文桂、陳力俊、關志達、蔡定平
- 客座主編：劉達人
- 執行編輯：林麗娥、陳柏荔、魏崇倫
- E-mail：tiri-editor@narlabs.org.tw
- 網址：http://www.tiri.narl.org.tw/Publication/InstTdy

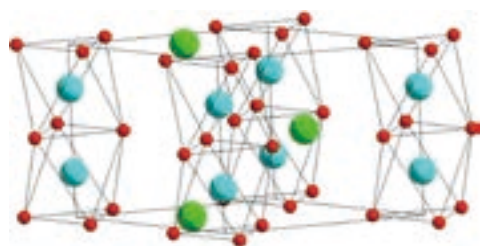
中華民國 68 年元月創刊

- 地址：新竹市科學園區研發六路 20 號
- 電話：(03) 5779911 轉 304, 313
- 傳真：(03) 5789343
- 設計排版：宇豐廣告實業社
- 電話：(03) 5306633

國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心出版



25



52

廣告索引

- 新代科技股份有限公司
- 均華精密工業股份有限公司
- 三豐儀器股份有限公司
- 是德科技股份有限公司

人物專訪

- 4 國立臺灣科技大學顏家鈺校長
技職龍頭深耕研發，造就創新創業人才**

林麗娥

磁性材料及元件應用技術專題

- 8 磁性材料及元件應用技術－磁阻記憶體近期發展與挑戰**

曾院介、陳冠名

- 20 下一代磁性記憶體的挑戰與機會**

李柏緯、林柏宏、賴志煌

- 31 自旋與電荷在拓樸絕緣體中之轉換效應**

黃榮俊

- 39 自旋漲落與去磁場效應對操控自旋電流之影響**

吳柏勳、黃斯衍

- 51 低溫高磁場 X 光吸收能譜**

秦伊瑩

科儀專欄

- 63 自驅動系統於環境與生物抗菌之應用**

何軒羽、鄭好英、何信璇、林宗宏

科普大觀園

- 73 蛻變中的先進「智」造－國研院儀科中心智慧製造技術平臺**

黃建堯

INSTRUMENTS TODAY

September 2021

People

- 4** Dr. Jia-Yush Yen, President of National Taiwan University of Science and Technology
NTUST is Deeply Engaged in Research and Development to Cultivate Innovative and Entrepreneurial Talents
Claire Lin

Special Issue: Magnetic Materials & Related Technological Applications

- 8** Magnetic Materials & Related Technological Applications—Recent Development and Challenge of Magneto-resistive Random Access Memory
Yuan-Chieh Tseng, Kuan-Ming Chen

- 20** The Next Generation Magnetic Random-Access Memory: The Opportunities and Challenges
Po-Wei Lee, Po-Hung Lin, Chih-Huang Lai

- 31** Spin-to-charge Conversion in Topological Insulator
Jung-Chun-Andrew Huang

- 39** The Influence of Spin Fluctuation and Demagnetization Effect on Manipulating Spin Current
Po-Hsun Wu, Ssu-Yen Huang

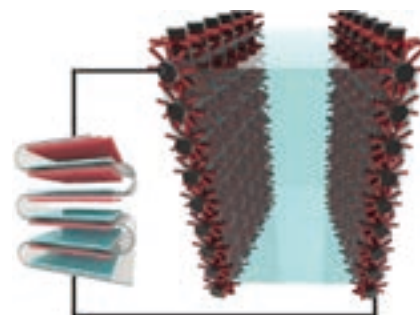
- 51** Low-temperature High-field X-ray Absorption Spectroscopies
Yi-Ying Chin

Column

- 63** Application of Self-powered Systems in Environmental and Biological Disinfection
Hsuan-Yu Ho, Yu-Ying Cheng, Hsin-Hsuan Ho, Zong-Hong Lin

Popular Science

- 73** Evolving Advanced Intelligent Manufacturing: The Intelligent Manufacturing Platform of TIRI
Chien-Yao Huang



71



75



國立臺灣科技大學

顏家鈺 校長

技職龍頭深耕研發，造就創新創業人才

NTUST is Deeply Engaged in Research and Development to Cultivate Innovative and Entrepreneurial Talents

撰文：林麗娥

學而優則仕，廣泛服務社會

《科儀新知》這次帶領大家走訪國立臺灣科技大學 (以下簡稱臺科大)，一同認識臺科大新任校長－顏家鈺教授。顏校長原為國立臺灣大學 (以下簡稱臺大) 機械系特聘教授，自去 (2020) 年 5 月參與校長遴選，憑藉其卓越學術成就與行政領導經歷，獲得臺科大教師及同仁的肯定與青睞，成為該校首位非校內教授獲選成功的校長。

顏校長曾經榮獲科技部傑出研究獎、ASME Fellow、中國機械工程師學會會士與傑出工程教授、台灣機器人學會會士、中華民國自動化科技學會會士、自動控制學會傑出論文獎、臺大研究貢獻獎等多項獎項。在其豐富的行政經歷上，包括曾任臺大工學院院長、臺大機械系系主任、臺大工學院嚴慶齡工業研究中心主任、臺灣機器人學會秘書長、中華民國自動化科技學會理事長、中華工程教育學會理事長、科技部自動化學門召集人等職位。

顏校長前瞻卓越的行政能力，帶領國內工程領域不斷向上提升。其中，最為臺大師生稱頌之處，就是顏校長擔任臺大工學院院長時，為了強化工學相關學科領域表現、擴張影響力，讓師生有更好的學研設施，輔一上任，就重啟工學院綜合新館興建計畫，以解決當時各系所空間窘迫的問題。只是建館計畫延宕十多年，經費規劃從最初的3億高漲到8億，缺口高達近5億。顏校長當時憑藉其產學界人脈與行政能力，積極整合政府與民間資源投入學校教育，上任兩年募款即見成效，實足展現其服務熱誠及廣泛號召力。除了經費問題，還歷經三次都審，才順利推動工學院綜合新館的興建。

高等教育老師在忙碌的教學和研究之餘，還要投入行政工作，是一件非常不容易的事情。顏校長畢業於清華大學動力機械學系，赴美攻讀明尼蘇達大學熱傳碩士，於美國加州大學柏克萊分校攻取系統控制博士。返臺於臺大任教期間，以非校友身分出任臺大工學院院長。這次又以非臺科大校內教授之姿，當選校長。若非特殊情感與原因，要如此持續投入行政工作、服務奉獻，實在不易。身為基督徒的顏校長表示：「神要我做的事情我有做到，很自然地走到這個階段」。而我們認為是顏校長精深的學養，作育英才無數，經常反思台灣高教發展，勇於創新改革，想法高度自然推舉至卓越不凡的層次，繼續發揮社會影響力。

鼓勵師生創新、創業，引領產業未來

近年來，大學角色從教育提供者與科學知識創造者更轉變為較為複雜的創業者，與政府及產業形成「大學-產業-政府」(University - Industry - Government, UIG) 連結的「創業型大學」(Entrepreneurial University) (Mets, 2009)；也就是顏校長亟欲推廣的：打造台灣 MIT (Massachusetts Institute of Technology, MIT)。

顏校長表示，臺科大的師生擁有強大實作能力。每年的校園徵才，許多科技大廠，例如台積電、ASML (台灣艾司摩爾)，以及龍頭的製造業廠商甚至是營造類的中華工程，都會來臺科大進行徵才，可說是臺灣產業人才的搖籃。就臺科大的實作與研究能力、市場需求的瞭解及未來產業關鍵的掌握度來說，是有能力帶領臺灣產業未來的發展，無論是企業營運或研發，臺科大具有「幫企業解題的能力」。因此，顏校長的目標是讓學校實驗室成為企業的前瞻研發中心，打造為臺版 MIT，藉此與國內其他科技大學區隔發展，強化臺科大的競爭優勢。

至於如何引領產業未來發展，顏校長表示：「鼓勵師生創業是一個建立創新技術、引領市場的最佳方法。」透過創業，由學校老師做出初期模型，測試市場、取得數據，然後不斷修正，就可以精準掌握未來產業變化的方向，甚至結合企業擴大發展。然而，國內的氛圍往往不鼓勵教授創業，加上法規的不明確，教授們只敢閉門造車，創業成功了才敢對外宣告。事實上，教授能夠在教學與研究平衡之餘，把一部份的研究精力投注於創業，是可以被接受的。因此，顏校長表示未來會帶頭努力營造全校師生創業氣氛、建立正面的創業文化、結合學校育成輔導資源，提供創業實驗場域與資源，將研發成果或專利技術實際在產業上應用，

或開發成商品且推出至市場，建立上行下效的成果。

根據統計，新創產業 1 年後存活比例只有 10%。對此，校長認為除了鼓勵創業，最重要的，還是要輔導師生認識「失敗」，不論創業成敗，都要正面看待。如此一來，學校老師才會大膽創新、引領未知前行，建立勇於嘗試探索的創業觀感，如此才能跳脫學校傳統的人才培育模式。

冒險精神是科學發現的重要動力

對科學研究者來說，研究最重要的就是實證、客觀，但當你的研究遭遇未知的困難，不知下一步如何前進時，該怎麼辦呢？

顏校長憶起，自求學、研究、教書到行政，一路走來，每個經歷都是人生的過程，都有其存在的意義與收穫。顏校長自大學畢業後就前往美國明尼蘇達大學深造，一年後經同學轉介到加州大學柏克萊分校繼續攻讀博士，研究領域也從熱流轉向系統控制。在這個全世界頂尖學生匯聚的名校，競爭壓力很大，在同學的鼓勵陪伴下，慢慢地重拾念書的感覺與能力，也順利地通過資格考。畢業後，頂著柏克萊控制博士學位要在美國找到好的工作，不是難事。然而，顏校長還是決定放棄美國高薪工作，返臺接受臺大的邀聘。顏校長優秀的研究能力與扎實的實作訓練，吸引了非常多的學生想要投入顏校長的實驗室，入學考試前幾名的學生幾乎都是在老師的實驗室下研究學習。在顏校長長久的堅持與耕耘下，也帶動臺大機械系對實作的重視，逐漸導入到課程中。

顏校長主要研究興趣是在精密系統之機電整合技術，特別是在奈米操控領域有非常傑出的成果。顏校長表示，過去執行幾個研究案，也是遇到不少瓶頸。尤其身為工程教授，非常強調理論與實證結合，在自我要求與壓力下，讓他焦慮到掉了好多頭髮。像是「電腦硬碟機伺服系統」，為顏校長所學專長之一，學成回國，適逢臺灣硬碟機產業起步，顏校長與團隊費了不少心力研究硬碟機讀寫頭、驅動器等等，並且與中研院、業界密切合作。在團隊共同努力下，提高了硬碟機之速度、性能，增加數據貯存量，臺灣過去硬碟機的蓬勃發展，顏校長可說是功不可沒。

2002 年之後，顏校長開始轉往奈米操控、仿生機器人、生醫訊號處理器、精密工具機等研究領域發展。像是「訊號融合於仿生昆蟲之運動控制」，由於昆蟲的每隻腳都有自己的運動方向，如何讓六隻腳可以平穩前進，重複步態，維持高穩定度及跨越是很大的考驗。因此顏校長在足部構造與控制方式上吃足了苦頭，最後與團隊研發了一個反遲滯補償器以進行補償，並且提出了一個切換控制器架構，此控制器可於前饋反遲滯補償器及自感應回授 PID 控制器間進行切換。實驗結果證明此切換控制器的性能較 PID 回授控制器優越。顏校長也帶領團隊研究「外骨骼裝置」，期望可以透過外骨骼來拓展病患的活動能力，目前外骨骼在人體的應用上還無法像單純的機器人一樣可以順暢地做出許多精細的動作，主要原因在於人機介面的設計，也就是加入了人的主動因素之後，外骨骼或機器人要如何配合人體的動作，讓穿戴者快速與精準移動，維持重心避免跌倒，變得相當困難。如果研製成功，可以造福很多不便的人，盼日後可以繼續帶領研究團隊，繼續突破困難。

顏校長以其自身經驗鼓勵大家，沒有冒險精神，就體會不到冒險本身對生活的意義。往往別人覺得不可能的，他都會去嘗試，每克服一個困難，就增添一分自信。因此，任何科學研究都是「知難行易」，除了努力求知外，更應從力行中追求知識，做中學、學中做，如此

才能解決知難的問題。而要在這些瓶頸中獲得解答的方法，就如同之前提到的創業一樣，要認識「失敗」。研究遇到瓶頸是正常的、甚至是不可少的，如果執著於問題的答案，反而會讓研究更加挫敗，窄化了自己的思路。不能只在乎「結果」，許多的科學大發現都是從研究工作上的「過程」中，創造出更多條道路，在因緣際會下有所突破。

磁性材料及元件應用技術－磁阻記憶體近期發展與挑戰

Magnetic Materials & Related Technological Applications—Recent Development and Challenge of Magneto-resistive Random Access Memory

曾院介、陳冠名

Yuan-Chieh Tseng, Kuan-Ming Chen

隨半導體產業日新月異，電晶體微縮進展日新月異；即使逼近物理極限，各大研究團隊仍孜孜矻矻探究各種可能性。然而記憶體在微縮上卻難以望其項背，因此新興記憶體的需求也相應而生，磁阻式記憶體即為其中之一。磁阻式記憶體有著非揮發性的特質，且讀寫速度快，可覆寫次數高，使其成為極具潛力的候選者，然而其製程上卻有相當程度的挑戰，本文將從自旋轉移力 (spin-transfer torque, STT) 矩式記憶體出發，延伸到近期非常熱門的自旋軌道轉移矩 (spin-orbit torque, SOT)，探討相關技術的發展與瓶頸。

With the rapid development of the semiconductor industry, the progress of transistor miniaturization is made rapidly. Even though the physical limits are approaching, major research teams are still diligently exploring various possibilities. However, memory technology is not as good at miniaturization as it should be, so there is a demand for new memory, one of which is magneto-resistive random access memory (MRAM). MRAM has non-volatile properties, with fast read/write speed, and high overwriting frequency. These merits make it a promising candidate for next-generation memory technology. However, there are considerable challenges in MRAM in terms of the fabrication process. In this report, we explore the development and bottlenecks of this technology, first from the perspective of spin-transfer torque (STT) MRAM. We then extend to the spin-orbit torque (SOT) MRAM, which is a very popular research topic of the technology.

一、前言

磁阻式記憶體發展行之有年，早期透過電流磁效應產生磁場，進而使磁性層反轉，藉此改寫儲存位元態，然此種方式需要相當高的寫入電流，且於電路中產生磁場對其他電子元件造成干擾。爾後由於自旋轉移力矩的發現，當非極化電流穿過鐵磁性材料衍生出極化電

流，由於極化電流本身帶有自旋電子數量不平衡，根據角動量守恆 (Conservation of Angular Momentum)，藉此自旋電流誘使鐵磁層磁矩翻轉，覆寫原先儲存位元，此種寫入機制改善了早期需要實際產生磁場的缺點，可透過電訊號來改寫記憶體儲存位元，使磁阻式記憶體與半導體製程相容性更高，即所謂自旋轉移力矩式 (spin-transfer torque, STT) 磁阻記憶體 (magneto-resistive random access memory, MRAM)，歷經長時間的研究發展，已慢慢步入商業化，根據 Research and Market 預估，MRAM 產業市場規模將於 2026 年到達近 50 億美元⁽¹⁾，且各大廠牌與研究團隊仍致力於推展商業化與研發腳步，希望取代 DRAM 等傳統記憶體，此外應用於嵌入式記憶體也是一大商機。STT-MRAM 的誕生，替記憶體產業帶來新的可能，然而其製備卻有相當程度的挑戰性。從鍍膜製程角度來說，由於 MRAM 讀取機制源自於量子穿隧效應，因此氧化層厚度必須薄到可供電子穿隧 (約一奈米)，要製備均勻連續的氧化薄膜本身就具有挑戰性；另外若須達到足夠高的穿隧磁阻 (tunneling magnetoresistance, TMR)，氧化層需要良好且正確的結晶性，因此退火條件的選擇也是重要考量，其中又牽涉到各膜層間擴散效應，因此適當的阻擋層搭配也是重點；最後磁性層的生長更是至關重要，如何透過製程調整磁異向性也會大幅影響 MRAM 表現，不論是透過形狀異向性 (shape magnetic anisotropy) 或是材料本身的磁晶異向性 (magneto-crystalline anisotropy)，甚至是透過膜層設計釘扎層 (pinned layer)，藉由交換耦合能 (exchange coupling) 綁定磁矩排列方向都是常見的方式，也因此單單是第一道鍍膜製程就令人敬而遠之。即便克服了鍍膜製程，黃光微影製程是否能製備足夠小的磁穿隧結 (magnetic tunnel junction, MTJ) 也是重點項目，倘若 MTJ 尺寸過大，電流密度則不足以翻動磁矩，令許多不具備良好微影技術的團隊難以推進；此外 MTJ 由於磁特性對尺寸效應相當敏感，MTJ 在大尺寸呈現多磁疇分布，而在尺寸逐漸縮小後轉為單磁疇分布，因此其翻轉機制上會有相當大的差別，導致團隊在開發不同尺寸的 MTJ 上經驗難以複製。最後在蝕刻製程上更是舉步維艱，蝕刻終點若是無法準確控制，則會對磁性層造成損傷影響元件特性，而蝕刻的副產物回濺則會導致 MTJ 短路問題發生。綜上所述，MRAM 由於製程上難度相當高，但所幸歷經長久以來世界各研究團隊的協心戮力，才有了今日邁入商業化的契機，本文先介紹磁阻式隨機記憶體發展，討論製程遇到的瓶頸，與相關的量測分析與模擬方式。

二、自旋轉移力矩式磁阻記憶體發展

磁阻式記憶體的發展源遠流長，集大成於一家，本節從記憶體的三大主要功能介紹：讀取、覆寫與儲存，藉此快速介紹 STT-MRAM 的基本功能。

1. 讀取

磁阻式隨機記憶體讀取機制可追溯至巨磁阻效應 (giant magnetoresistance ratio, GMR) 談起，主要機制是由於鐵磁性材料含有不成對 d 軌域電子，導致本身自旋向上與自旋向下電子數目不一致，如示意圖 1(a)，當非極化電流通過時，會造成自旋相依散射 (spin-dependent scattering)，造成不同方向自旋電子於路徑中移動時產生不同程度的散射，進而產生電阻差異；而穿隧磁阻效應則與巨磁阻相似，整合量子穿隧效應 (tunneling effect)，透過改變夾層為超薄氧化層，進一步對自旋電子進行篩選，以達到更高的穿隧磁阻效應 (tunneling magnetoresistance ratio, TMR)，因此現今 MRAM 讀取機制主要仰賴 TMR。兩者結構如示意圖 1(b)，分別為常見的自旋閥結構 (spin-valve) 與磁性穿隧結結構 (MTJ)，自旋閥結構於

1991 年由 B. Dieny 提出⁽²⁾，結合巨磁阻的鐵磁層－非磁層－鐵磁層三明治結構堆疊，並結合反鐵材料加強單層鐵磁層異向性；而磁性穿隧結結構則是將三明治結構替換成鐵磁層（自由層）－氧化層－鐵磁層（釘扎層），並透過人工反鐵磁層（synthetic antiferromagnetic, SAF）強化鐵磁層異向性，最早的實驗由 J.S. Moodera⁽³⁾ 與 T. Miyazaki⁽⁴⁾ 等人於 1995 年成功製備出於室溫具備穿隧磁阻效應元件。

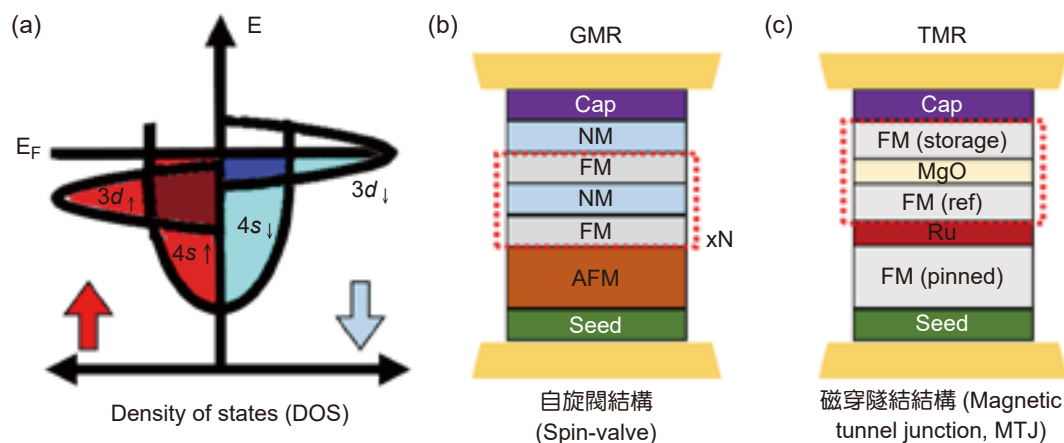


圖 1. (a) 鐵磁性材料由於內部電子排列，使其於 3d 軌域具有孤對電子，造成淨自旋不為零。(b) 自旋閥結構，主要使用巨磁阻效應。(c) 磁穿隧結結構，主要使用穿隧磁阻效應（資料來源：本研究團隊）。

巨磁阻效應可進一步由雙通道電流模型來解釋，如示意圖 2(a)，當鐵磁層平行排列時，可得到等效電阻為 $R_{eff} = Rr/(R+r)$ ；當鐵磁層反平行排列時，可得到等效電阻 $R_{eff} = (R+r)/4$ 。而穿隧磁阻模型，主要根據是否考量電子波函數對穿隧機率的程度差異分為 Julliere 模型⁽⁵⁾與 Slonczewski 模型⁽⁶⁾，如示意圖 2(b)。在 Julliere 模型中，不考量電子本身差異，在早期非結晶氧化層如氧化鋁仍可描述，透過非同調穿隧 (incoherent tunneling) 進行，後來第一原理計算發現，穿隧機率與軌域對稱性有高關聯性，因此改選用 MgO (001) 作為氧化層，由於自旋篩選效應 (spin-filtering effect)，特定布洛赫波 (Bloch state) 能夠更有效率的傳遞，因此穿隧磁阻率有大幅度的提升，實驗也轉為 Slonczewski 模型描述，考量了電子波函數的不同，更貼切的描述了現有磁穿隧結的狀態。在 2008 年由 S. Ikeda⁽⁷⁾ 等人發表的磁性穿隧結即可於室溫下達到 604% 的高磁阻率，至此 MRAM 之核心已逐步成形。其他磁阻效應還包含異向性磁阻 (anisotropy magnetoresistance, AMR)、自旋霍爾磁阻 (spin Hall magnetoresistance, SMR) 等等，藉由鐵磁層磁矩排列與操縱電流方向，可以更深入得知背後的物理機制，以及推廣到更廣的應用範疇，如感測器等等。

2. 覆寫

MRAM 寫入機制早期為磁場翻轉 (Toggle MRAM)，然則其能耗極高，且由於寫入機制透過磁場產生，為了避免不同位元寫入干擾，因此在微縮方面有很大的限制，所幸自旋轉移力矩的發現，催化了 STT-MRAM 的誕生，可透過電流直接操縱磁矩方向。

自旋轉移力矩理論早於 1996 年由 Slonczewski⁽⁹⁾ 與 Berger⁽¹⁰⁾ 提出，1998 年由 M. Tsoi⁽¹¹⁾

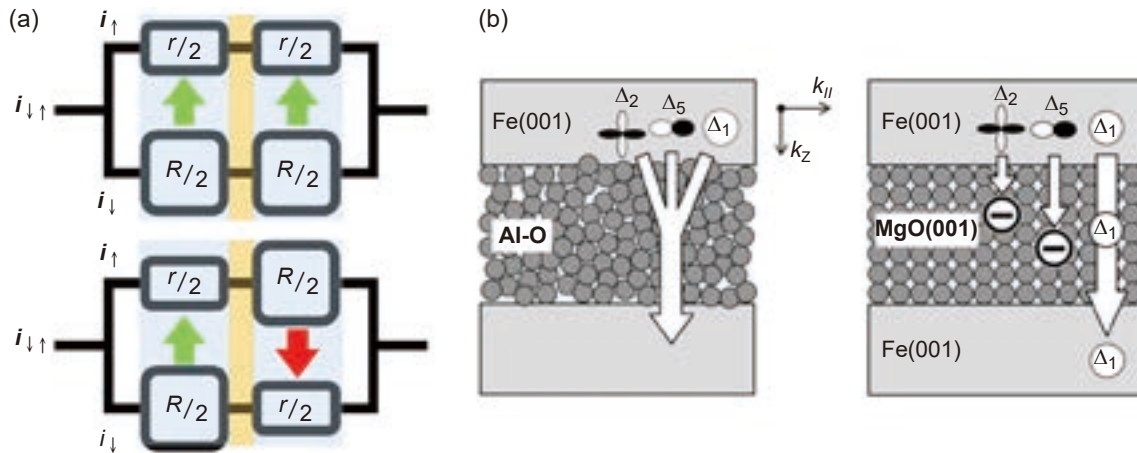


圖 2. (a) 雙電流等效電路模型，描述不同鐵磁層排列下電阻變化。(b) 非結晶氧化層與結晶氧化層差異，考量電子波函數於結晶氧化層中穿隧機率差異⁽⁸⁾。

等人用實驗證實自旋轉移力矩之存在，2000 年由 J.A. Katine 等人於自旋閥 (spin-valve) 結合了自旋轉移力矩⁽¹²⁾，最後於 2004 年才有團隊成功製作出結合自旋轉移力矩之磁性穿隧結⁽¹³⁾。當電子由釘扎層往自由層流動，

由於鐵磁性材料含有不成對的 3d 軌域電子，使非極化電流轉而形成極化電流，並根據釘扎層磁矩方向帶有特定自旋角動量，當此自旋電流穿越過非磁性材料抵達自由層與非磁性層之介面，由於角動量守恆，自旋電流即被自由層吸收，因此使自由層翻轉與釘扎層平行方向，即為自旋轉移力矩原理，如圖 3(a)；當電子流由自由層往釘扎層移動，自旋電子抵達釘扎層與非磁性層介面，與釘扎層反向之自旋電子無法穿透因而背向散射回自由層，導致自由層翻轉與釘扎層反平行排列，如圖 3(b)。

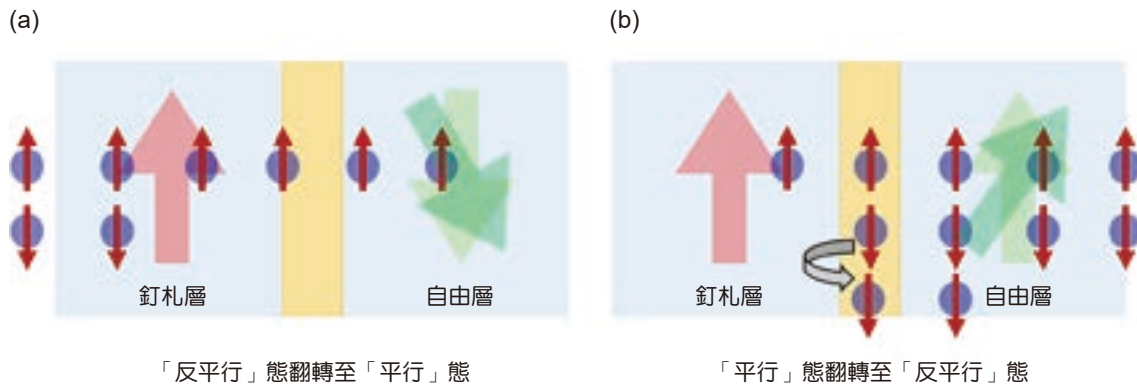


圖 3. 釘扎層與自由層 (a) 從反平行排列翻轉至平行排列；(b) 平行排列翻轉至反平行排列 (資料來源：本研究團隊)。

由於自旋轉移力矩的開發，克服了磁場翻轉無法微縮的缺陷，使 STT-MRAM 成為 DRAM 面臨微縮瓶頸的替代方案，然而其仍有潛在的缺陷，即是翻轉電流仍然相當高，翻轉電流密度數量級約為 MA/cm^2 ，而磁性穿隧結本身為超薄的氧化層，因此氧化層崩潰等可靠度問題也是一大隱憂，因此如何降低翻轉電流密度與增加氧化層可靠度即是研究重

點項目。而近幾年隨著研究發展，自旋軌道轉移矩 (spin-orbit torque, SOT) 的發現⁽¹⁴⁾，提供了 MRAM 全新的寫入機制，藉由重金屬材料本身擁有很強的自旋－軌道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 當電子經過後針對不同自旋方向之電子，產生不同方向之偏移，因此產生的帶有特定方向的自旋電流，便如同自旋轉移力矩透過鐵磁層產生極化電流，為極化電流產生多了一項操縱手段，此種設計需要於自由層底部設計具有強自旋－軌道耦合作用材料，因此分離了讀寫路徑，連帶解決的 STT-MRAM 可靠度的問題，兩者操作差異如圖 4 所示，更有許多團隊投入於研究具有強自旋－軌道耦合效應之材料，如二維材料、拓樸材料等等。

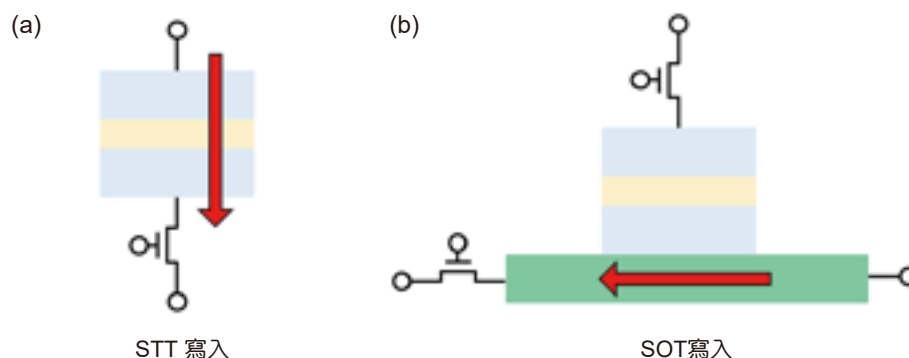


圖 4. (a) STT (spin-transfer torque) (b) SOT (spin-orbit torque) MRAM 寫入示意圖 (資料來源：本研究團隊)。

3. 儲存 (scaling)

MRAM 儲存機制一般主要與自由層磁異向性相關，根據磁異向性又可分為水平式 (in-plane magnetic anisotropy, IMA) 與垂直式 (out-of-plane magnetic anisotropy, PMA)。其中判斷儲存能力的因子稱為熱穩定性 (thermal stability)，公式定義如： $\Delta = (H_k M_s V) / (2k_B T)$ ， H_k 為異向場 (anisotropy field)， M_s 為飽和磁化強度 (saturation magnetization)， V 為磁性層體積， k_B 為波茲曼常數， T 為溫度，如果要使資料穩定保存十年，則熱穩定性必須大於 60。早期由於設計多為磁場翻轉，磁異向性皆屬平行膜面排列，然而其仰賴形狀異向性來強化磁矩方向，磁性穿隧結必須蝕刻成橢圓形，倘若長寬比 (aspect ratio) 小於 2，容易於邊緣產生渦旋態造成寫入錯誤，由於形狀的限制，平行膜面磁性穿隧結有其微縮的限制；此外，水平異向性薄膜本身異向場較弱，在持續微縮下將無法穩定保持足夠的熱穩定性，導致資料流失；幸運的是，垂直異向性的發展又給了 MRAM 新的未來，兩者差異如圖 5。從磁學來看，薄膜結構在 X 與 Y 方向之退磁場因子 (demagnetizing factor) 幾乎可忽略，但在 Z 方向約略等於 1，因此要使磁矩站立垂直於膜面是相當困難，而 S. Ikeda 等人克服了這項限制⁽¹⁵⁾，將鐵磁層變薄，由於介面異向能 (interfacial anisotropy) 主導，使磁異軸轉為垂直膜面，而如此設計下的磁性穿隧結，不須倚賴形狀異向性，所以沒有了難以微縮的問題；另外也有了更強的磁異向場，使元件在微縮更小尺寸時不至於流失過多熱穩定性，也因此開啟了許多垂直異向性研究，透過各種介面效應來加強垂直異向性，例如透過 CoFeB 與 Ta 介面、CoFeB 與 MgO 介面⁽¹⁶⁾，使原先簡單的自由層，逐步演變成 CoFeB/Ta/CoFeB 等複合式結構，當中針對重金屬層的置換、退火溫度的調整、元素擴散的探討更是琳瑯滿目。遺憾的是，在逐步微縮到 20 nm 以下後，依然面臨到了無法維持高熱穩定性的物理限制，而在 2018 年由 K. Watanabe

等人提出透過製程的手段⁽¹⁷⁾，將磁穿隧結最小做到 4 nm，並且增厚鐵磁層，再一次利用形狀異向性的手法，使磁性穿隧結依然保持垂直異向性，又能透過更厚的鐵磁層維持熱穩定性，使 MRAM 在微縮的路上依然保持著相當程度的競爭力。

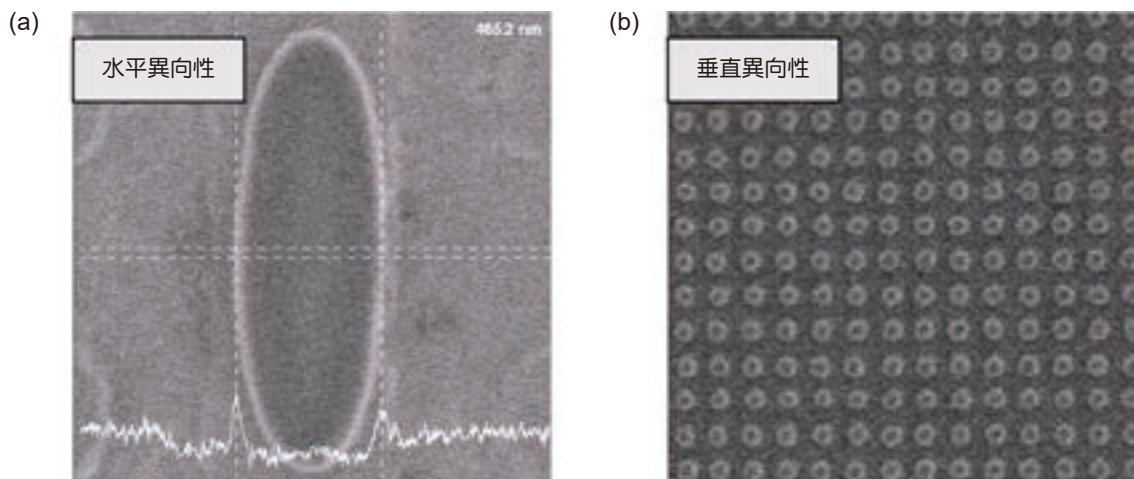


圖 5. (a) 水平磁異向性 (b) 垂直磁異向性磁性穿隧結 (MTJ) 掃描電子顯微鏡圖。由於後者不需仰賴形狀異向性，因此可進一步微縮。(資料來源：工研院電光所)

三、自旋轉移力矩式磁阻記憶體瓶頸

MRAM 透過長期以來的發展，讀取機制透過穿隧磁阻，寫入機制透過自旋電流，資料儲存上也有垂直異向性的輔助，然而在邁入量產的過程卻仍然有著瓶頸，就是製程上的複雜度，如何去監控也是亟須克服的問題，以下針對自旋轉移力矩式磁阻記憶體，在製程中可能面臨到的瓶頸加以討論。首先，鍍膜前必須確保表面平坦均勻，由於磁性穿隧結相當纖細複雜，極小的不平整都會影響到後續薄膜沉積，尤其是氧化鎂膜層品質，甚至影響到元件可靠度，降低崩潰電壓造成意外的短路，因此在薄膜沉積前先對基板做化學機械研磨 (chemical-mechanical polishing, CMP)，透過機械性的研磨，配合適當的研磨漿液 (slurry)，使基板表面平整化。以銅導線為例，容易產生元件失效的原因是材料研磨速度過快，產生碟型凹陷 (Dishing)，進而影響到薄膜沉積平整性，如圖 6(a) 所示，磁穿隧結成長於不平坦的銅導線上，進而影響元件特性，透過添加 Benzotriazole (BTA) 可改善此現象⁽¹⁸⁾，如圖 6(b) 所示，另外也可透過移除部分表面金屬，重新回填適當的金屬材料再加以研磨，使基板平坦化；而研磨漿液本身帶有的研磨粒子若是殘留，也會使磁穿隧結失效。

當基板平坦化後，再進行薄膜沉積與退火處理，磁穿隧結對於薄膜沉積的機台要求相當高，一般採用濺鍍 (sputtering) 製程，必須保持良好的均勻性，鍍膜速率必須緩慢到足以控制埃等級的薄膜厚度，且氧化物品質要求高，須以超高真空腔體進行沉積，以準確控制氧化物計量比及預防缺陷發生；而退火條件一般在攝氏 250 到 350 度，誘使膜層產生良好結晶，以達到更好的穿隧磁阻效應，透過膜層設計則可進一步提高退火溫度，抑制膜層中元素擴散傷害磁性層，以達到後道工序 (Back end of line, BEOL) 所要求的攝氏 400 度；此外，透過磁場退火工序，將溫度升高至反鐵材料的尼爾溫度 (Néel temperature) 與鐵磁材料的居禮溫度

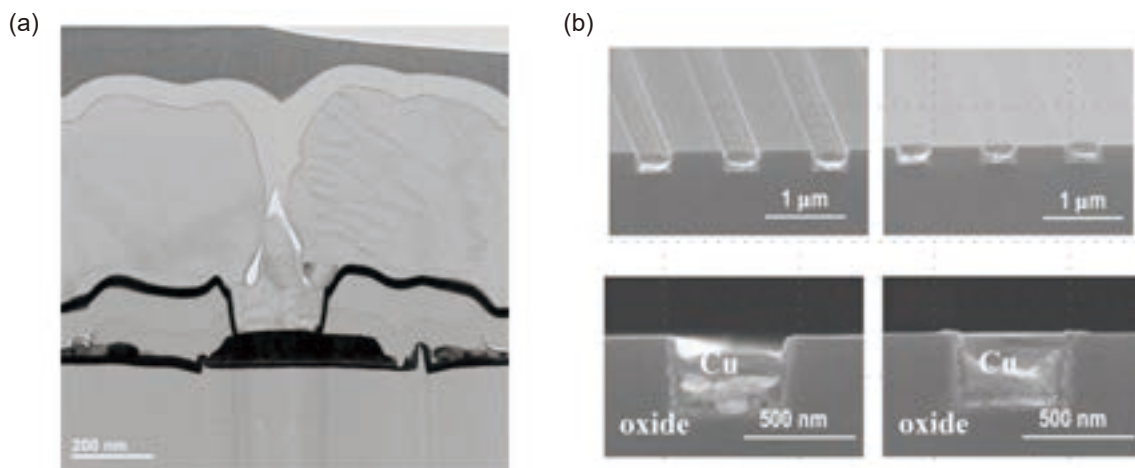


圖 6. (a) CMP 產生碟型凹陷 (Dishing) 穿隧電子顯微鏡圖。(b) 加入 BTA 後，銅表面凹陷 (左圖) 改善，形貌更為平坦 (右圖)⁽¹⁹⁾。

(Curie temperature) 之間，打亂反鐵磁層磁矩，再透過外加磁場固定鐵磁層磁矩方向，當溫度下降後使反鐵磁層重新排列，藉此產生偏置場 (exchange bias)，強化鐵磁層磁矩排列。當鍍膜完成後，一般會以振動樣品強磁計 (vibrating sample magnetometer) 檢驗磁滯曲線，附圖 7(a) 為實驗室機台圖，腔體內部含有一固定方向電磁鐵，可根據欲量測磁場為垂直或水平方向選用不同類型載台，磁場強度最高可達 3 T，溫度範圍可從 50 K 到 400 K，磁場解析度為 10^{-6} emu；當試片於腔體內振動，在不同磁場下有不同的磁化強度，透過感應線圈量測磁力線變化程度，轉換成感應電壓，即可測試材料磁矩 (magnetic moment)，若進一步除上薄膜體積即可得到磁化強度 (magnetization)，量測磁滯曲線如附圖 7(b)，量測樣品為垂直式磁性穿隧結，主要結構包含自由層 (free layer, FL)、參考層 (reference layer, RL) 與固定層 (Pinned layer, PL)，因此可以分析不同磁性層磁矩，確保樣品磁性符合正常，然實際薄膜結構產生的磁阻效應主要與氧化層品質有關，無法直接透過磁性分析來判斷，因此必須以電流平面穿隧量測 (current-in-plane tunneling, CIPT) 做監控，附圖 8(a) 為量測機台，其量測原理為透

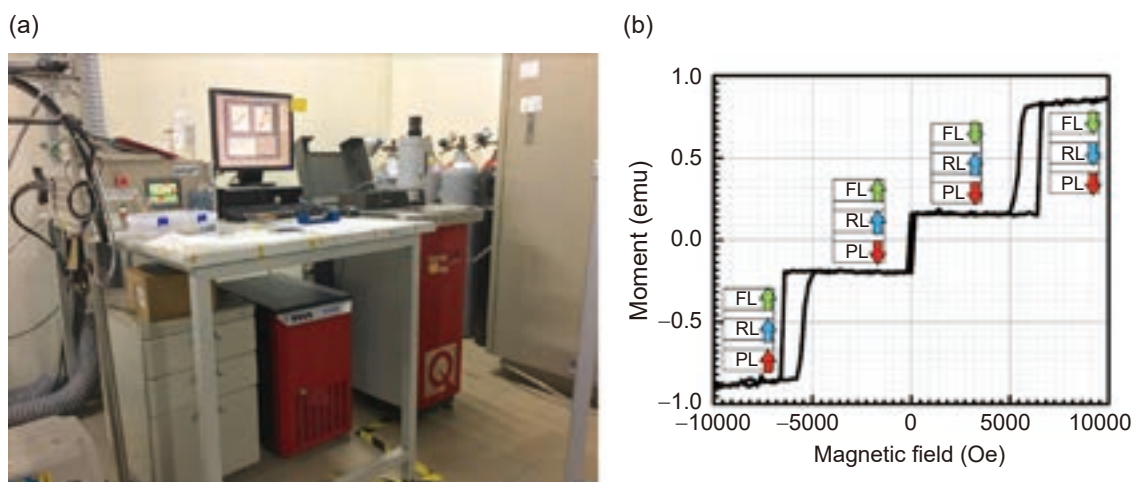


圖 7. (a) 振動樣品強磁計 (VSM) 機台 (b) 磁滯曲線 (Hysteresis loop)。(資料來源：本研究團隊)

過十二根探針，藉由四點探針的量測方式，以不同針距量測片電阻，並且藉由穿隧層上膜層電阻 (R_t)、穿隧層下膜層電阻 (R_b) 做計算，藉此得到對應的 MR 與 RA 值 (resistance-area product)，如附圖 8(b)，透過 VSM 與 CIPT 的交叉量測，就能夠在薄膜階段分析膜層是否出問題，加快元件開發時間，而不用等到元件產出才得知結果。

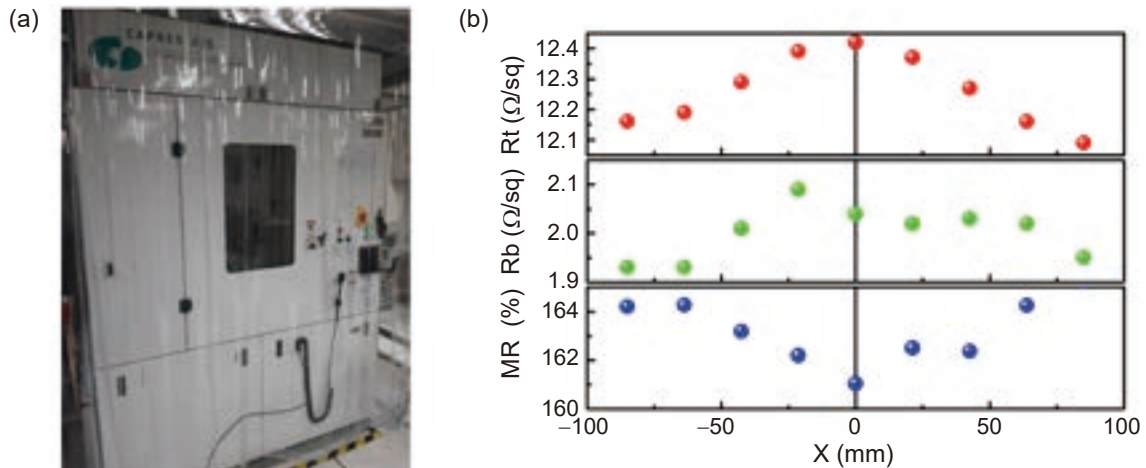


圖 8. (a) 電流平面穿隧量測 (CIPT) 機台 (b) 不同晶圓位置測試結果。(資料來源：工研院電光所)

當薄膜沉積完成後，接著進行圖案化製程。在微影階段可透過深紫外光 (DUV) 或電子束直寫 (E-beam lithography)，主要取決於磁穿隧結尺寸與機台的曝光能力，在電子束直寫必須選擇適當的曝光電子量 (dose)，否則光阻形貌改變也會影響到後續磁穿隧結蝕刻，然而最關鍵的問題則是後續蝕刻的瓶頸。蝕刻製程一般可區分為乾式蝕刻 (dry etching) 與溼式蝕刻 (wet etching)：濕式蝕刻透過化學溶液，侵蝕掉無光阻覆蓋區域，優點是成本低廉、高選擇比與速度快，然其蝕刻為等向性，在製作如磁穿隧結具有高深寬比的元件上容易造成底切 (undercut) 嚴重影響元件表現，因此無法做為主要蝕刻手段；而乾式蝕刻主要是透過電漿轟擊移除材料，可透過調整加速電壓等方式，為非等向性蝕刻，其中又可細分成化學性與物理性蝕刻。化學性最常使用於 MRAM 製程的為反應性離子蝕刻 (reactive ion etching, RIE)，可針對不同蝕刻材料，通入不同蝕刻氣體來增加選擇比，一般半導體常用的 Cl_2 ，在蝕刻磁性元素會造成表面粗糙並且影響磁性，因此必須尋找其他非腐蝕性的蝕刻氣體，例如 CO/NH_3 與 MeOH 等等，但磁性金屬在蝕刻過程中容易產生非揮發性的金屬副產物，當副產物回鍍 (residue redeposition) 嚴重會使氧化層從側壁導通，造成磁穿隧結短路失效；而物理性蝕刻主要為離子束蝕刻 (ion beam etching, IBE)，透過不同角度的離子束入射，可對磁穿隧結不同位置做修飾，減少 RIE 產生的回鍍物短路問題，然而其不利於高密度記憶體製備，當磁穿隧結密度過高時會造成陰影效應 (shadow effect) 而失去修飾效果，因此一般將結合 RIE 與 IBE，可以得益於 RIE 對高密度記憶體蝕刻的優勢，再配合 IBE 做適當的表面修飾，如圖 9(a) 所示，圖 9(b) 為形貌較為塌斜的磁穿隧結，圖 9(c) 則為形貌較為陡直的磁穿隧結，而在較為陡直的磁穿隧結可減少底部磁性層受損的概率，得到較好的磁特性。最後，需沉積絕緣層保護磁穿隧結，而由於磁穿隧結尺寸相當小，因此無法利用對位曝光連接上電極，必須利用回蝕刻 (etching back) 打開上電極連結，再回填電極材料，其製程也不容易準確控制

蝕刻停止，若蝕刻深度不夠，元件會造成斷路而無法測試；倘若過度蝕刻，導致元件上下電極連通則造成短路，因此整個 MRAM 製程有許多造成失效的可能，在製程中可提供監控指標的量測手法也相當重要，例如採用磁光柯爾顯微鏡 (Kerr microscopy)，透過極化光入射，由於磁性薄膜會與極化光交互作用，透過量測反射光的訊號可以得知元件磁特性，即為磁光柯爾效應 (magneto-optic Kerr effect, MOKE)，此提供了在元件做最後導線連接以前，能夠測量圖案化後的元件磁性，由於蝕刻的製程變異極大，此手法能夠實際比較薄膜與元件的磁特性差異，藉此釐清磁性失效是否來自於蝕刻造成的損傷；而在導線連接以前，電性則可藉由導電式原子力顯微鏡 (conductive atomic force microscopy, C-AFM) 做分析，可在蝕刻完成後判斷元件電性是否符合預期。

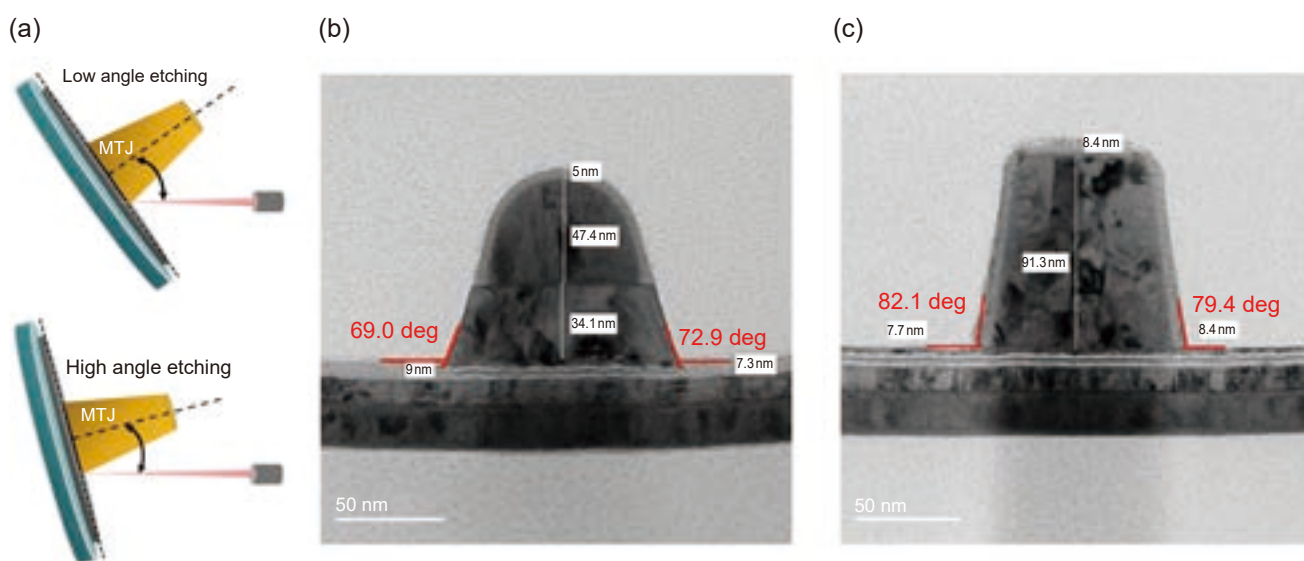


圖 9. (a) 透過改變基板位置，調整 IBE 修飾角度，藉此清理不同位置殘留副產物。(b) 不同蝕刻條件，得到形貌較為塌斜的磁穿隧結。(c) 不同蝕刻條件，得到形貌較為垂直的磁穿隧結 (資料來源：工研院電光所)。

當磁穿隧結產出後，使用自動化晶圓量測設備進行參數分析 (wafer acceptance test, WAT)，如圖 10(a)，機台可自動化抓取晶舟內的晶圓作測試，晶圓置放於載台以真空吸附，透過機台自動對位系統定位晶圓上的對準標記 (alignment mark)，自動旋轉晶圓到固定位置，並且利用噴嘴測試不同位置的膜層厚度，再將量測值回饋到系統內做修正，調整後續實際下針深度。圖 10(b) 為量測常見的可分析參數，例如低阻態電阻 (R_p)、電阻－磁場翻轉圖 (R-H loop)，擷取出整片晶圓的磁阻值，可以觀察到是否有均勻的特性表現，初步判斷失效可能相關製程；而從磁阻值與電阻的散佈圖，能夠得知元件是否有側壁短路、寄生電阻等問題；從 R-H 曲線與累積分布函數，能夠得知元件在製程中是否有磁性上的損傷，針對晶圓做初步分析後，可再繼續進行快速翻轉測試、可靠度測試等等。圖 11(a) 為磁穿隧結分別透過電阻－電流密度翻轉圖 (R-J loop) 與電阻－磁場翻轉 (R-H loop) 實驗數據，可觀察到在尺寸微縮的情況下，翻轉電流密度逐步上升；另外可觀察到翻轉電流密度不對稱，從反平行態翻轉至平行態需要更高的翻轉電流密度，然而從 R-H 曲線來看，元件本身偏移場 (offset

field) 非常小，因此翻轉不對稱可能不單純來自於離散場造成的影響，為了更進一步釐清磁穿隧結翻轉機制，本研究團隊同時也建立微磁模擬分析 (micromagnetic simulation)，藉此分析元件可能狀況，透過微磁模擬可以觀察內部磁矩翻轉機制的差異，如圖 11(b)，當磁穿隧結尺寸較大時，其翻轉由邊緣產生數個磁疇往中心移動；然而當磁穿隧結尺寸較小時，元件尺寸逐漸小於單個磁疇大小，其翻轉為整個元件透過單一磁疇同時翻轉，因此需要更高的電流密度才能達成翻轉。而圖 11(c) 中，透過給予自由層一個極小的傾斜角 (5 度) 可以發現，假如在自由層本身並未完全垂直於膜面的情況下，其反平行往平行態翻轉速度較慢，代表著其需要更高的電流密度進行翻轉，與實驗趨勢一致，因此可藉此推估元件在磁異向性可能垂直異向性不夠強，因此可再從製程重新調整。然而微磁模擬仍然有其限制，那就是面對非磁性物體時，本身並沒有太多的模擬參數可以代入，而實際上如反鐵材料等等，雖然由於自旋排列互相抵消而沒有磁性，但在介面仍可能存在單層不平衡的自旋排列，對接壤的鐵磁層產生偏置場 (exchange field)，因此研究團隊也針對原子層級模擬 (Vampire) 做研究⁽¹⁹⁾，其為約克大學開發的免費開源軟體，有別於一般的模擬方式，其從個別原子做單位，再以其做為堆疊基礎排列出不同元素的基本晶格 (圖 12(a))，因此其可代入原子晶格參數，也可透過建模調整介面的粗糙度 (圖 12(b))。實驗室透過原子層級模擬分析在不同溫度下的磁矩翻轉狀況，如圖 12(c)，在低溫 (5 K) 條件下，整體翻轉為同調翻轉 (coherent switching)，透過單一磁疇進行翻轉；在室溫 (300 K) 條件下，可以觀察到內部磁疇由於熱擾動的關係產生許多磁疇，造成非同調翻轉 (incoherent switching)，因此在低溫下才需要更大的磁場才足以翻動磁矩。此外本團隊也藉由此模擬方式，分析自由層厚度模擬磁阻尼係數的變化，如圖 12(d)，圖中自由層厚度－阻尼係數實驗數據 (標示紅色) 為擷取自 S.Ikeda 等人實驗數⁽¹⁵⁾，在鐵磁層越來越薄時，阻尼係數快速上升；而從模擬數據 (標示藍色)，S. Sampan-a-pai 模擬出自由層厚度與阻尼係數關係⁽²⁰⁾，在較厚的區域與實驗數值吻合，而在較薄的區域卻無法吻合實驗趨勢；因此本團隊進一步帶入粗糙度進入模型修正，由於自由層較薄時，介面粗糙度的影響相對更明顯，最後計算出的理論值更加貼近實驗結果，因此可佐證介面粗糙度在 MRAM 中造成了一定程度的影響，造成翻轉更加困難。

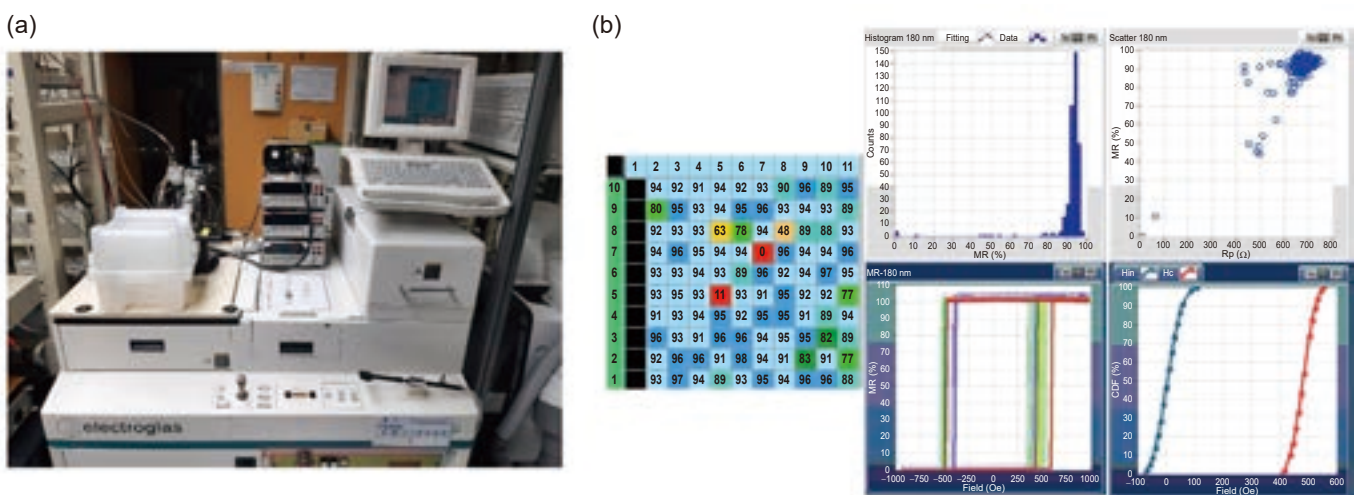


圖 10. (a) 晶圓自動化測試 (WAT) 機台。(b) 根據整片晶圓位置快速測試其良率分布位置圖、MR 分布直方圖、TMR 與 R_p 散佈圖、R-H 圖與矯頑場和偏置場累積分布函數 (資料來源：工研院電光所)。

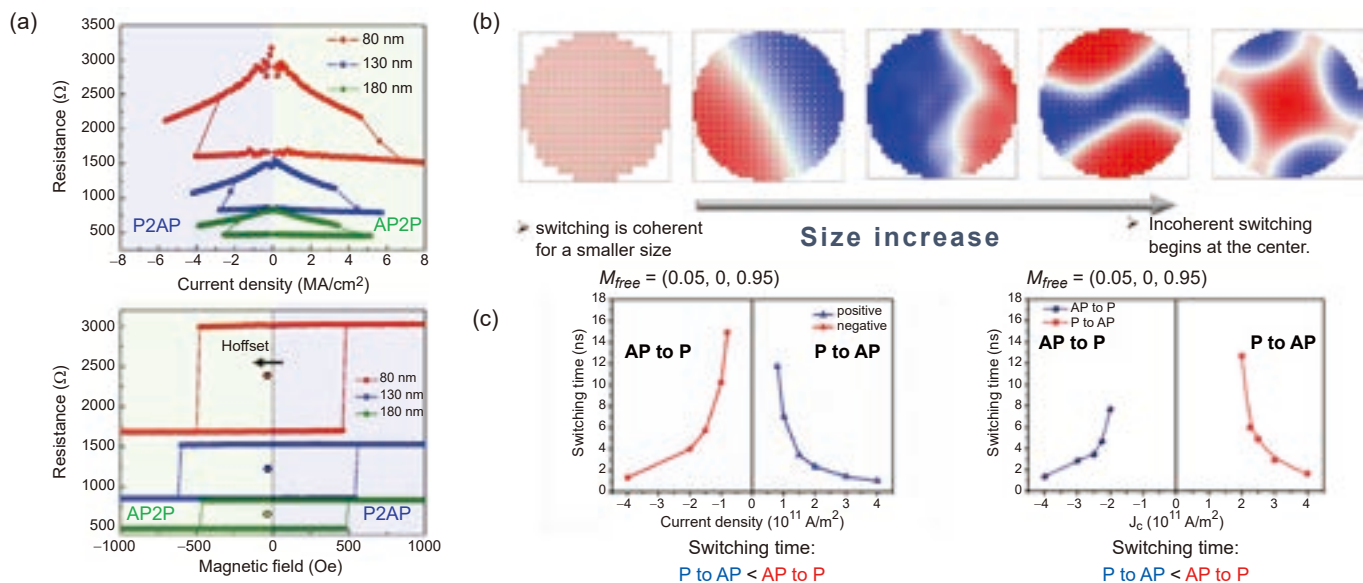


圖 11. (a) 實驗量測不同尺寸磁穿隧結 R-J 與 R-H 作圖。(b) 透過微磁模擬觀察磁矩翻動模式 (模擬軟體: The Object Oriented MicroMagnetic Framework (OOMMF))。(c) 改變自由層初始傾角, 模擬所需翻轉時間。P 與 AP 各自代表自由層與釘扎層磁矩處於平行 (低阻值) 態與反平行 (高阻值) 態 (資料來源: 本研究團隊)。

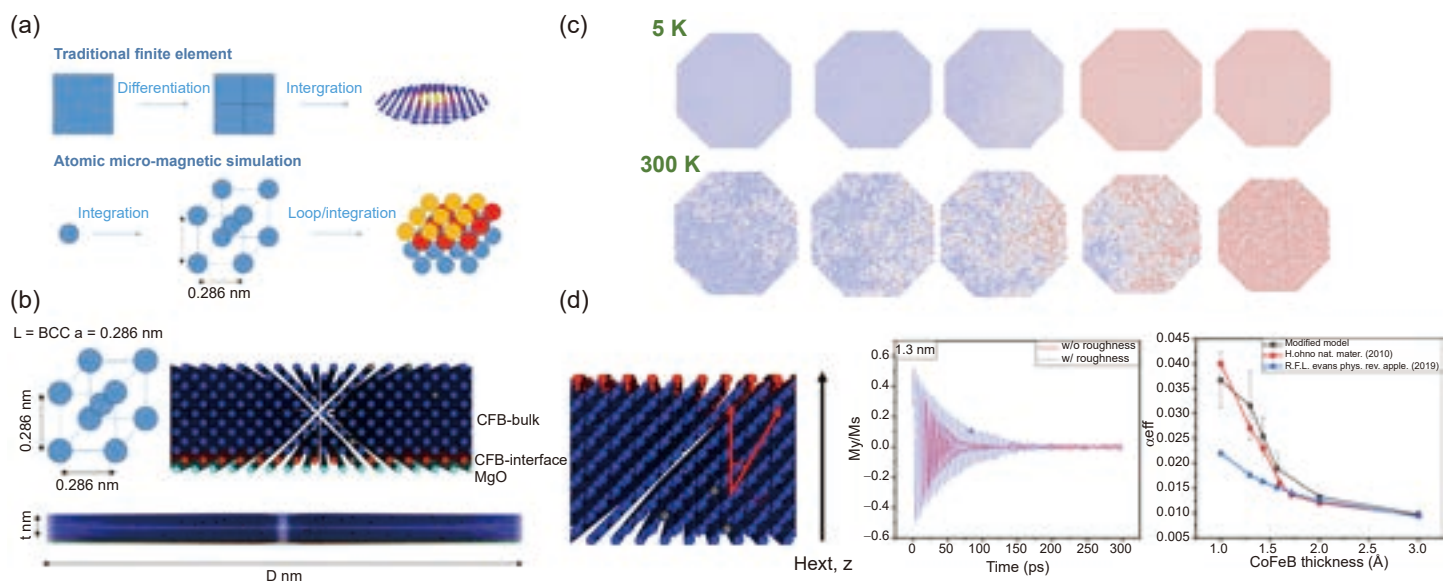


圖 12. (a) Vampire 模擬分析概念圖。(b) Vampire 相關可帶入參數。(c) 改變不同環境溫度, 模擬磁矩翻轉情形。(d) 利用 Vampire 建模, 帶入粗糙度做計算, 分析阻尼係數在不同介面粗糙度下的改變 (資料來源: 本研究團隊)。

四、結論

MRAM 在長期的研究發展下具有極高的發展性, 而 STT-MRAM 已邁入商業化逐步量產, 當未來記憶體微縮遇到瓶頸, 可做為替代品的候選者, 然而在製程上還是有許多的瓶頸, 也需要更多的量測手段來偵錯, 在薄膜階段可以透過 VSM 分析磁性, 配合 CIPT 量測

電性如 MR 及 RA；到了元件階段，可以透過 MOKE 分析磁性，配合 C-AFM 檢測電性；最後晶圓完全產出後，可利用 WAT 做 MRAM 參數分析，磁學模擬也是一項除錯的重要手法，從微磁模擬 (OOMMF) 可以分析元件中磁矩的進動情形，然而卻無法針對非磁性的參數做設定；而從原子層級模擬 (Vampire)，可以進一步設定材料參數，如介面粗糙度、晶格常數等等，透過各種量測手法與製程開發，MRAM 開發將更加迅速，有朝一日將更為普及在日常生活中。

誌謝

本研究團隊感謝工研院電光所團隊吳志毅所長、許世玄組長、魏拯華經理、辛毓真小姐對本團隊在 MRAM 研究上之長年支持。

參考文獻

1. MRAM Market - Forecasts from 2021 to 2026.
2. B. Dieny et al., *J. Appl. Phys.*, **69**, 4774 (1991).
3. J.S. Moodera et al., *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3273 (1995).
4. T. Miyazaki et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **139**, L231 (1995).
5. M. Julliere, *Phys. Lett.*, **54A**, 868 (1975).
6. J. Slonczewski, *Phys. Rev.*, **B 39**, 6995 (1989).
7. S. Ikeda et al., *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 082508 (2008).
8. S. Yuasa et al., *J. Phys. D Appl. Phys.*, **40**, R337 (2007).
9. J. C. Slonczewski et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **159**, L1 (1996).
10. L. Berger, *Phys. Rev.*, **B 54**, 9353 (1996).
11. M. Tsoi et al., *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4281 (1998).
12. J. A. Katine et al., *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 3118 (2000).
13. Y. Huai et al., *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3118 (2004).
14. L. Q. Liu et al., *Science*, **336**, 555 (2012).
15. S. Ikeda et al., *Nat. Mater.*, **9**, 721 (2010).
16. H. Sato et al., *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 022414 (2012).
17. K. Watanabe et al., *Nat. Commun.*, **9**, 663 (2018).
18. S. H. Wang et al., *International Conference on Planarization / CMP Technology*, 1-4. (2007).
19. R. F. L. Evans et al., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **26**, 103202 (2014).
20. S. Sampan-a-pai et al., *Phys. Rev. Appl.*, **11**, 044001 (2019).

作者簡介

曾院介教授為美國西北大學材料科學工程博士，現為國立陽明交通大學材料系特聘教授兼副國際長，工研院特聘研究員，以及英國高等教育學院資深會士。

Prof. Yuan-Chieh Tseng received his Ph.D. in Materials Science and Engineering from Northwestern University. He is currently a Distinguished Professor in Department of Material Science & Engineering, and Associate Vice President, Office of International Affairs, at National Yang Ming Chiao Tung University (NYCU). Prof. Tseng is also a Distinguished Research Fellow of Industrial Technology Research Institute (ITRI), and a Senior Fellow of Higher Education Academy (HEA), UK.

陳冠名先生現為國立陽明交通大學材料所博士生。

Kuan-Ming Chen is currently a Ph.D. student in Department of Material Science & Engineering at National Yang Ming Chiao Tung University (NYCU).

下一世代磁性記憶體挑戰與機會

The Next Generation Magnetic Random-Access Memory: The Opportunities and Challenges

李柏緯、林柏宏、賴志煌

Po-Wei Lee, Po-Hung Lin, Chih-Huang Lai

利用自旋軌道矩 (spin-orbit torque) 作為寫入技術的磁性記憶體 (magnetic random access memory)，具有更快的寫入速度、更低的消耗功率、更高的耐久度，是極有發展潛力的下一代非揮發性記憶體。本文將介紹磁性記憶體的優勢和原理，以及自旋軌道矩的產生和其如何翻轉磁矩，並帶出現在面臨的挑戰—如何在無外場下仍可造成磁矩翻轉及降低所需的翻轉電流，最後則介紹除了記憶體的應用之外，其在多階儲存和類神經元計算相關的發展潛力。

The magnetic random access memory (MRAM) that utilizes the spin-orbit torque as the writing method possess a lot of advantages. Faster writing speed, lower power consumption and higher endurance are its merits. Thus it is a highly potential candidate for the next-generation non-volatile memory. In this article, we will introduce the advantages and working principle of MRAM, how to generate the spin-orbit torque and how it switches the magnetic moment. The main challenges for the development of next generation SOT-MRAM are two folds: how to switch the magnetic moment without the external magnetic field and how to further reduce the switching current. Finally, besides its application for memory, we talk about its applications on the multi-level storage and neuromorphic computing.

一、前言

隨著摩爾定律微縮愈趨極限，傳統半導體式記憶體包含：動態／靜態隨機存取記憶體 (DRAM/SRAM)，快閃記憶體 (Flash) 之性能改善也面臨挑戰。因此大家把目光放在其他形式的新興記憶體。其中最受矚目之一的技術為磁性記憶體 (magnetic random access memory, MRAM)，其利用原子的磁矩作為記憶單元，為非揮發性的記憶體，可降低元件的功耗。且其讀和寫速度也夠快。另外也可藉由調控膜層性質，使對應的 MRAM 可以取代或互補 DRAM、SRAM、Flash。在現在互聯網、行動裝置、邊緣計算的應用中，具有極大的發展

潛力。本文將特別介紹 MRAM 最新世代的寫入技術-用自旋軌道矩 (spin-orbit torque, SOT) 翻轉磁偶矩，此新穎寫入方式有別於上一世代的寫入技術自旋轉移矩 (spin-transfer torque, STT)。本文將就新世代 SOT-MRAM 所面臨的挑戰和未來發展的機會，做一介紹。

二、磁性記憶體的優點

為強調發展 MRAM 所能帶來的產業革新，以下將對其各項的優勢與特性做詳細介紹。

1. 非揮發性

電腦常用之揮發性記憶體 DRAM/SRAM 在系統關機後，位元資訊亦將隨之消失而無法保留，不利於裝置達到快速啟動。而非揮發特性記憶體最大的優點，便是即使電力意外中斷，元件的記憶狀態亦不會消失，因此要成為新世代記憶體，幾乎都必須具備此性能。此外，若實現用非揮發性記憶體來取代 DRAM 等主流記憶體，也會衝擊到現有記憶體管理的思維。整個電腦的運作模式變成常時處於關閉的狀態，僅需讀取記憶體資料時才進入開啟狀態，而不需要做虛擬記憶體的調度設計。既有的檔案系統也會產生改變，不須再透過繁雜的寫入 DRAM 程序來更動記憶內容，存取的邏輯能變得更有效率。因此發展 MRAM 所帶來的改變不只是硬體端的革新，更是引領資訊產業躍進的引擎。

2. 無待機功耗

非揮發特性帶來的另一項最大優點，便是在待機時間不會消耗能量。過去在我們所使用的桌上型電腦，記憶體在閒置時的耗電量，佔全系統的比重並不高。但隨著近十年進入行動世代，筆記型電腦及手機都使用了省電特性的元件，唯獨記憶體模組在能量效率上，並沒有特別的進步，以至於在耗能上，比例相對的提高，其耗能比例可以達到與螢幕相同的比例，因此記憶體可說是決定續航力的關鍵因素之一。將 MRAM 導入未來手機及穿戴式裝置，便能延長使用時間，同時不需再增加電池的容量而可以進一步減小裝置的尺寸，能拓展更多應用的可能性。

3. 高讀寫次數上限

目前 flash 記憶體做資料寫入時，需施高電壓使電子穿過絕緣層以進出浮閘。每次執行此步驟時，都會對絕緣體層造成傷害，直至絕緣體層失去隔絕電子的能力而無法再保存資料。而目前自旋轉移矩 (STT)-MRAM 利用電流，經磁穿隧耦合翻轉鐵磁層的方法，實務上可達 10^{15} 的寫入次數，遠遠大於市面記憶體產品，並且相對於其他新興記憶體，如相變化記憶體 (PCRAM) 的熱相變結晶與電阻式記憶體 (RRAM) 的絲狀體機制，現今 MRAM 的運作模式具有更高的可靠度與擴展性。因此也能看到 MRAM 的讀寫耐用度也大於其他新世代非揮發性記憶體，未來若能成功的應用自旋軌道矩 (SOT) 進行寫入，更可達真正無上限次數的寫入。

4. 極快的存取速度

MRAM 目前的存取速度已能做到非常高，在 2016 年 Everspin 推出的 256 Mbit DDR3 STT-MRAM 其運作速度即達 667 MHz (1.5 ns)，除大幅領先 DRAM (30 ns) 之外，也相當的

接近操作頻率高且接近處理器核心的 SRAM 範圍。另外，也有類似於固態硬碟的 nvNITRO 儲存加速器在 2017 年推出。因 MRAM 的機制具有高讀寫上限，不需要如同市面 NAND flash 做耗損平均分配資料寫入區塊，來延長使用壽命卻限制了寫入速度。其延時可達約為 6 微秒，是 NAND flash 的 40 倍快。

三、磁性記憶體的讀取

磁性記憶體的基本記憶單元稱作磁穿隧接面 (magnetic tunnel junction, MTJ)。這是一個由兩層鐵磁性薄膜，夾著一層絕緣材料的三明治結構，如圖 1。MTJ 的基本運作原理，為操作在穿隧層 (tunneling barrier) 的兩側鐵磁層 (ferromagnetic layer) 的磁化方向。實際運作在讀取資訊時，稱為自由層 (free layer) 的磁化方向若與釘扎層 (pinned layer) 相同，稱為「平行狀態」，於通入小的讀取電流時，在 MTJ 的上下電極所量測到的電阻值較小；反之，若磁化方向相反，則電阻較大，此電阻的變化量，稱作穿隧磁阻 (tunneling magnetoresistance, TMR)，定義為 $(R_{\text{反平行}} - R_{\text{平行}})/R_{\text{平行}}$ 。其在室溫時通常可以超過 100%，使得 MTJ 成為磁性記憶體的標準元件結構；寫入方面，在不影響釘扎層的情形下翻轉自由層，使之成為預期的平行或反平行狀態，即可達到紀錄二元訊息的目的。

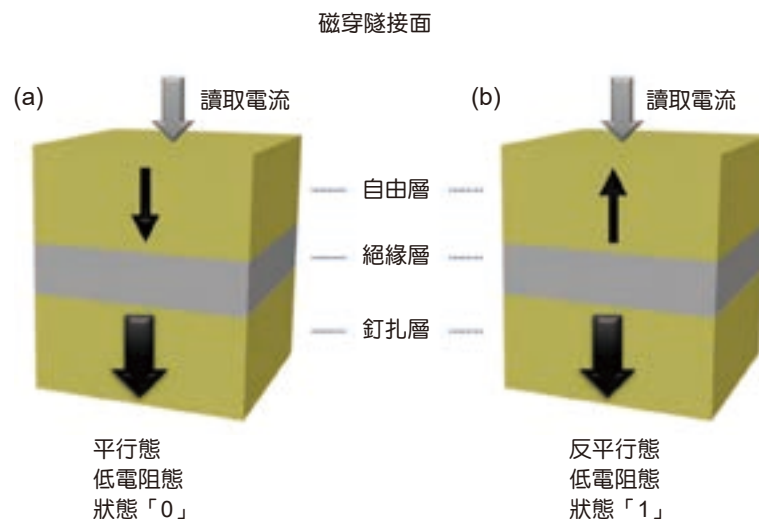


圖 1. 磁穿隧接面的結構。(a) 當上下兩層鐵磁層的方向互相平行時，其電阻較低。(b) 當上下兩層鐵磁層的方向互相反平行時，其電阻較高。

四、磁性記憶體的寫入：自旋轉移矩 (STT) 和自旋軌道矩 (SOT)

圖 2 是一個近代 MRAM 的發展史簡圖⁽¹⁾，主要是在寫入技術上的不同而演進，從早期設計小電磁鐵通電，以通電流產生磁場的方式去翻轉記憶體，寫入 0 跟 1。但因為高密度和電路設計的需求，而需要有其他翻轉磁矩的寫入方式。自旋轉移矩 (spin-transfer torque, STT) 的發現對 MRAM 的寫入方式有著跨時代的突破，而有了第一次的 MRAM 革命。

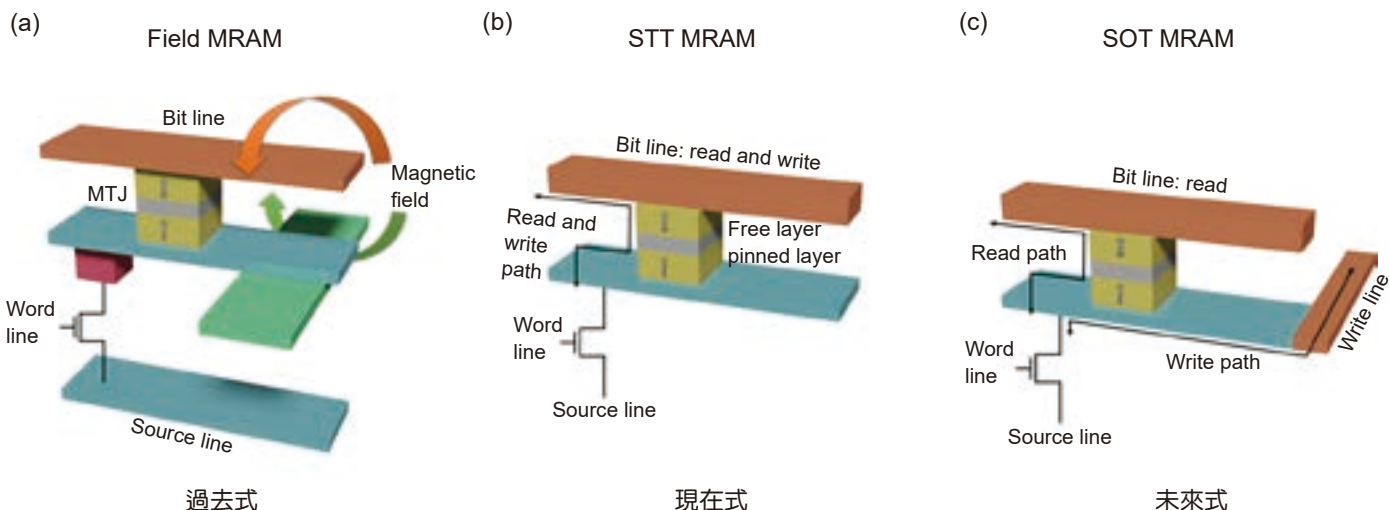


圖 2. MRAM 技術演進上的三個世代，(a) 第一代為磁場驅動翻轉式 MRAM，主要為利用小電磁鐵 (通電產生磁場) 翻轉磁矩，達到寫入的動作。(b) 第二代為全電流驅動的自旋轉矩 (STT)，此結構不受尺寸維度的限制，成為高密度 MRAM 的轉折。(c) 第三代為自旋軌矩 (SOT)，此為一未來式 MRAM 寫入技術，是一個讀寫分離的 MRAM 寫入技術，通常需一個三端 (three terminal) 的結構達成。本圖參考自文獻⁽¹⁾。

STT-MRAM 的理念，是希望藉由電流直接對磁矩進行操作，而非間接地產生磁場再去翻轉磁矩，因此必須藉由電子自己所帶的自旋角動量直接對磁矩造成影響。材料之所以能表現出磁化方向，是因為位於費米能階的上下自旋電子數量的不平衡，無法互相抵銷，而帶有淨自旋。若將普通電流流入，其受到磁矩影響，此時也會帶著淨自旋，成為自旋極化電流 (spin polarized current)。將自旋極化電流注入另一個磁化方向不同鐵磁層時，極化電流之自旋所帶的角動量會轉移到磁性層上，產生影響磁矩自身角動量的力矩，稱為自旋轉矩 (spin transfer torque, STT)，不斷通入自旋極化電流後，該鐵磁層的磁化方向將會被同化。圖 3 為運用自旋轉矩效應之 MTJ 的元件構造圖，說明如何進行磁性自由層翻轉以切換正／反平行組態。在圖 3(a) 中，若當前 MTJ 的磁矩組態為反平行排列，欲重新寫入成平行阻態，則需將電子流以釘扎層 → 自由層的方向通入，當電子流通過釘扎層時，多數自旋方向會被其磁矩同化，少數則被散射，電流會成為淨自旋向左的極化電流。當極化電流抵達自由層時，將自身的角動量轉移到磁矩上，當電流密度足夠時，磁矩便翻轉，成平行組態完成寫入。若已是平行態時，持續從釘扎層 → 自由層通入之電子流因極化方向與自由層磁矩方向相同，無法翻動磁矩。若是要進行反轉需將電子流由自由層反向通入。電子流進入自由層會發生極化時，原先少量的非同向自旋，發生散射反彈回到了自由層，並對其發生角動量轉移，當有足夠多的反向自旋反射回自由層，會使得磁矩生翻轉，MTJ 便由平行組態變成反平行組態。這種藉由少數自旋反彈造成磁矩運動的現象，於圖 3(a) 的情況也會發生，但由於元件製作時，釘扎層會被做到足夠穩定，不會因此而翻轉。

利用 STT 的寫入方式，有一個較為麻煩的議題需要克服，就是在寫入的時候因為是利用高電流通過磁穿隧界面去強迫磁矩發生改變，所以對於材料結構而言，STT 伴隨的是可靠度以及讀寫次數的問題。長時間密集的使用，會使磁穿隧界面造成崩潰而失效。這個問題也促進了以自旋軌道矩 (spin orbit torque, SOT) 為主的第三代 MRAM 研究。而 SOT 與 STT

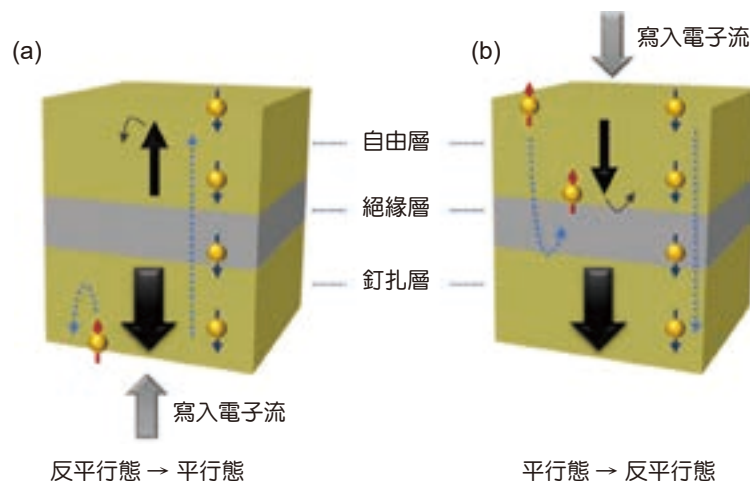


圖 3. 自旋轉移矩的寫入機制。

最大的不同點，在於它是讀寫分離的特性，在 SOT 的基本電路設計上，寫入是透過通電流經過底電極去翻轉自由層磁矩，這種寫入技術無須通入高電流進入穿隧絕緣體界面，故這種寫入技術在實務上幾乎沒有使用年限的問題，而讀取上如同 STT 一般，仍然可以使用小電流去進行穿隧磁阻的判讀，此為一個 SOT 的基本結構。

SOT 與 STT 最大的差異在於自旋流產生的機制是源自於重金屬材料的自旋霍爾效應 (spin Hall effect, SHE)，如圖 4 所示。圖 4(a) 為一般的霍爾效應，原理是當電流在材料內傳輸的過程中外加一垂直電場的磁場，帶電的電荷 (電子、電洞) 會受到相反的勞倫茲磁力 (Lorentz force) 而偏折，累積在材料的邊界上，此時兩端便會產生一個偏壓稱為霍爾偏壓 (Hall voltage)，這個效應為霍爾效應。而在磁性材料內部因為有淨磁矩，在材料內部形成一類似內建磁場的效應，可以在無外加磁場的條件下，使電荷產生一樣分離偏折的效果，此時材料的兩端點一樣可以量測到一個電壓差，此稱為異常霍爾效應 (anomalous Hall effect, AHE)，如圖 4(b)。而在近幾年內，有一個新的霍爾家族成員被發現，於具有強自旋軌道耦合的材料內，例如重金屬，在這種材料內部通入電流，此時兩種不同的自旋電子會因為受到相反的自旋軌道耦合效應，產生偏折而累積在材料的兩端，稱為自旋霍爾效應，如圖 4(c)。這種現象不若前兩種霍爾效應能夠在材料兩端量測到電壓差，因為累積的是自旋方向相反的電子，故在電荷累積上是等量的，所以無法在橫向上產生電壓差，但是會產生所謂的自旋電壓差。這種壓差無法用電的訊號去判讀。但如同前一節所提到的，當自旋流產生的時候，可對磁性材料的磁偶矩產生翻轉，這也是利用 SOT 寫入的基本運作原理。

自旋軌道矩 (SOT) 最初是由鐵磁 (FM)/普通金屬 (NM) 界面處的自旋積累給出的，自旋電流的進一步細節是從微觀角度由自旋軌道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 產生。兩個主要的 SOC 來源是自旋霍爾效應 (SHE) 和界面 Rashba-Edelstein 效應，這將導致自旋積累並發出純自旋電流。首先，SHE 利用普通金屬中的 SOC 將充電電流轉變為自旋電流。能帶結構 (本徵) 或在塊狀 SOC 的正常金屬中添加高 SOC 雜質 (外在)，都可能導致自旋依賴性，這將導致導電電子的不對稱散射。這種不同的散射現象會導致自旋向上和自旋向下電子以相反的方式偏轉，導致橫向自旋電流。一般電流行經方向、自旋電流行程方向和自旋電流極化方向，這三個方向將相互正交。因此，我們可以通過以下等式來定義自旋霍爾效應 SHE：

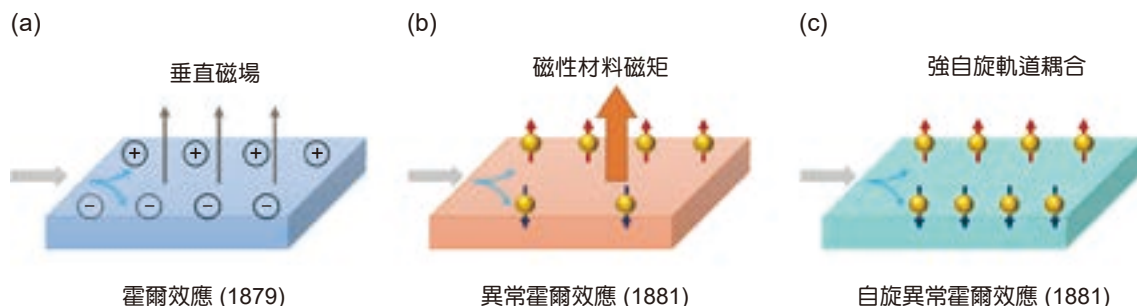


圖 4. (a) 霍爾效應，通電流於材料內部時同時施加一垂直磁場，因勞倫茲磁力使不同帶電粒子產生相反的偏折路徑，累積在材料兩端而產生一個電位差的現象。(b) 異常霍爾效應，發生於磁性材料內部，因材料磁矩於內部產生一類似內建磁場而分離兩種自旋方向相反的電子累積，且兩者數量不同，於材料兩端(類霍爾效應)。(c) 自旋霍爾效應，產生於強自旋軌道耦合的材料，如重金屬鉑、鈹，當電子流經此材料內部時，因自旋軌道耦合分離兩種自旋方向相反的電子，而累積在材料兩端，由於自旋上、下是等量分離，故無端電壓的產生，而此種自旋累積的現象對磁性材料相當敏感，為自旋軌道矩的基本概念。

$$J_s = \frac{h}{2e} \theta_{SH} (J_q \times \sigma)$$

J_s ：自旋電流， J_q ：電流， σ ：自旋電流極化方向， θ_{SH} ：自旋霍爾角， h ：普朗克常數， e ：電荷單位

這裡，自旋霍爾角是自旋電流產生的效率指標。它是普通金屬的固有特性。自旋霍爾角的大小可以量化了通入電流產生的自旋電流密度，符號給出了自旋電流極化方向在金屬界面方向的資訊。

其次，Rashba-Edelstein 效應，被稱為反自旋電流效應，起源於界面 SOC。這種現象出現在破壞反轉對稱性的特定結構中。破壞對稱性將引起沿對稱方向的內部電場 E 。因此，動量為 p 的導電電子將在與 E 的界面附近移動，並感受到 $E \times p$ 方向的有效場。Rashba-Edelstein 效應產生的自旋電流來自於纖鋅礦半導體和二維電子氣 (2DEGs)，在此背景下提出的界面 SOC。隨著時間的推移，人們開始將這個概念擴展到普通的金屬和鐵磁體雙層結構。

而現在大多數團隊於 MRAM 的設計上，為達到高密度與高熱穩定性(其定義為磁矩翻轉的能障／熱能)，選擇使用垂直磁矩，如圖 5(a) 所示。不用水平磁矩的原因是垂直磁矩的熱穩定性較高。水平磁矩的水平異向性 (即磁矩偏好躺在水平面) 來源是來自其元件的長寬比，這樣的穩定性無法很高，較容易被環境的熱能干擾而被翻轉，即其儲存的資訊不見了。而垂直磁矩的垂直異向性來源是來自其材料介面產生的界面異向性，其數值通常較高，因而熱穩定性也較高，如圖 5(a) 所示。根據物理學上的模擬與解釋，要翻轉高垂直異向性的鐵磁層，光是靠 SOT 等效磁場產生的力矩無法成功達成翻轉，只能使磁矩轉移到平面，此後磁矩隨機選擇回到易軸 (即垂直膜面方向) 上的任意方向 (此狀態稱為去磁態，demagnetized state)，如圖 5(b) 所示。以往運作 SOT 翻轉機制時，唯一的解決方式，都是在要翻轉時於水平膜面方向外加一定強度的磁場，改變垂直異向性的平衡態，使得 SOT 的現象可以完整

並如預期的發生，如圖 5(c) 所示。該外加磁場沿與電流相同的方向施加，目標在打破對稱性，並實現完全的磁矩翻轉。然而，當涉及到實際應用時，這個附加額外場對於合併到更精密的製程中，並不易達成。因此，很多研究都致力於擺脫這個束縛。我們將回顧不同的方法，並從實際實現的角度討論它是否可行。

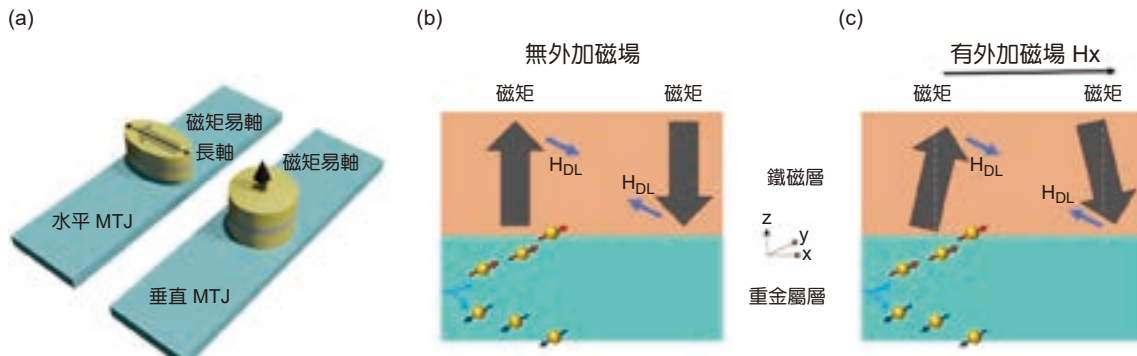


圖 5. (a) 水平和垂直 MTJ 的結構，磁矩各自在其易軸方向。(b) 無外加磁場下，SOT 的效應，其磁矩上翻下和下翻上的機率一樣，無法產生確定的磁矩翻轉。(c) 有外加磁場下，磁矩稍微傾斜，產生對稱性破壞。入射電子產生的自旋電子流可以將磁矩從上翻到下，但卻無法讓磁矩從下翻到上。

五、實現零場翻轉的方式

1. 反鐵磁體造成的水平有效場

正如上一節所討論的，我們希望消除 SOT 翻轉中對額外附加場的依賴。第一種方法利用了反鐵磁體的交換偏置或層間耦合。如圖 6 所示，提出了多種方案來實現垂直異向性系統中確定性的零場 SOT 轉換。在圖 6(a) 中，交換偏置場來自反鐵磁 (AFM) 材料 PtMn，其介面的磁矩，所產生的交換偏置場，對相鄰的鐵磁層而言，提供了內建磁場，達成零外場的 SOT 翻轉。此外，PtMn 本身可以自己提供自旋電流，因此它們在此系統中擔當了 SOT 的兩個角色。對於圖 6(a) 中 PtMn/[Co/Ni] 的情況⁽²⁾，這是使用 AFM 的開創性工作，它顯示了面內有效場來幫助切換。它還發現，通過設計交換偏差，系統可以表現出類似憶阻器的行為。這種性能具有應用於神經形態計算的巨大潛力。

2. 層間耦合的水平有效場

利用來自層間交換耦合 (interlayer exchange coupling, IEC)，上層水平 CoFe 通過 Ru 層，產生水平有效場，達到零場翻轉⁽³⁾。

3. 楔形結構設計

實現零場 SOT 轉換的另一種方法是使用楔形結構在 SOT 器件的不同膜層中給出破壞對稱性條件。如圖 7(a) 所示，Ta (5nm)/CoFeB (1nm)/TaO_x⁽⁴⁾ 中楔形氧化物結構。由於楔形形狀，氧化程度和垂直異向性的強度沿橫向 (樣品中的 y 軸) 變化，此系統不僅存在常規的 SOT 有效場，而且在系統中發現了額外的垂直有效場 (H_z^{FL})，這給出了額外的對稱破壞項，達成零場翻轉。

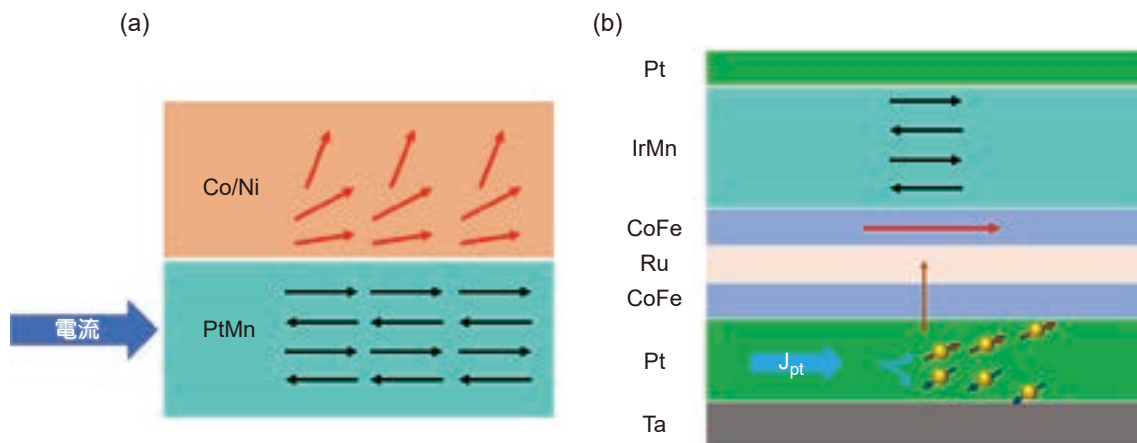


圖 6. (a) 利用 PtMn 在元件內形成有效水平磁場 (b) 利用層間耦合產生水平有效場。

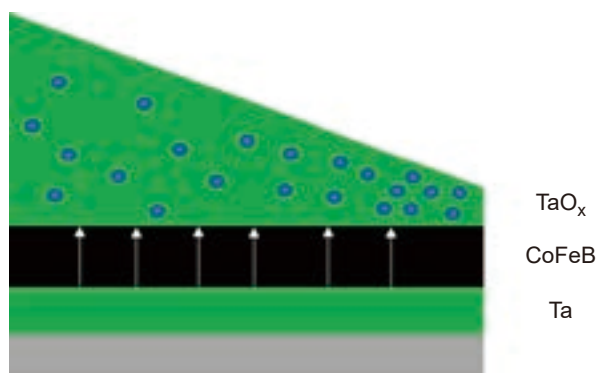


圖 7. 利用楔形結構設計達成的零場翻轉。

4. 具垂直膜面分量的自旋電子流自旋組件

通常當電流通過時，SOC 效應將在正常金屬 (NM)/鐵磁體 (FM) 界面處產生平面內的極化自旋。直到最近，有研究聲稱存在由 NM/FM 界面產生的垂直膜面 (out-of-plane, OOP) 自旋分量。與水平分量的自旋相比，OOP 自旋可以提供對稱破壞項並實現零場翻轉，圖 8 給出了這個概念的結構設計。在圖 8 中，於界面處 FM (NiFe 或 CoFeB) 和 Ti 的組合，可以產生自旋電流和 OOP 自旋分量。報導中使用磁滯迴線測量和數值模擬，證實了該系統中確實

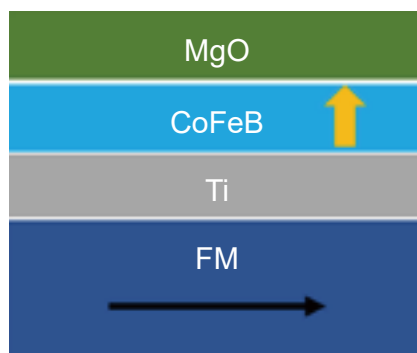


圖 8. 具垂直膜面分量的自旋電子流膜層設計。

存在垂直膜面的自旋分量。儘管這一發現相當令人振奮，但背後更深層次的物理機制似乎仍存在爭議，需要進一步解釋。

5. STT 輔助的 SOT 翻轉

在垂直鐵磁系統中，要達成零場翻轉必須要有一類似水平磁場的因子來破壞對稱性。這個方法是利用在讓電流通過磁穿隧接面 (MTJ) 時的產生自旋轉移矩 (STT) 來破壞對稱性，因而達成零場翻轉，如圖 9 所示⁽⁵⁾。

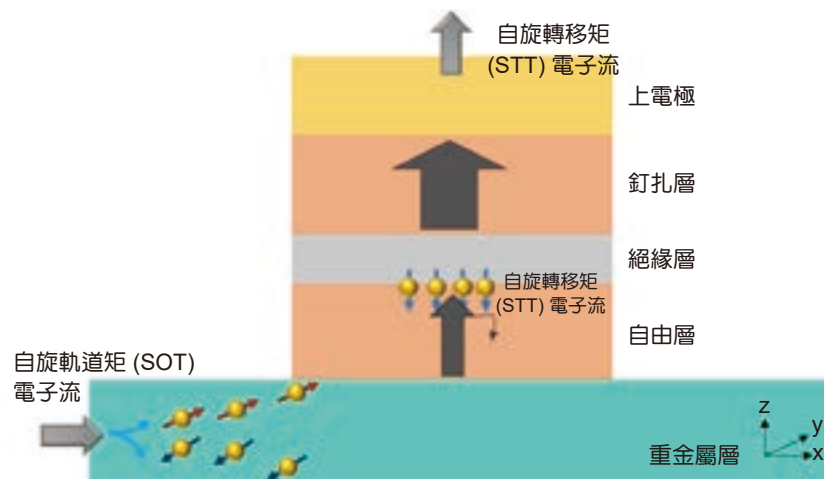


圖 9. 利用 STT 輔助的 SOT 翻轉。SOT 和 STT 各自的翻轉機制請參考圖 3 及圖 5(b)、(c)。

6. 額外鐵磁層所產生的外漏水平磁場

可以在元件結構上另外蓋一層鐵磁薄膜，利用他產生的外漏磁場來當作 SOT 翻轉所需的水平磁場，如圖 10 所示。這是個非常直觀的想法，但要實際做成元件卻會遇到很多的困難，例如該額外的水平磁鐵也會被 SOT 影響。雖然如此，仍有研究團隊藉由適當的膜層設計，成功利用此方法達成零場翻轉⁽⁶⁾。

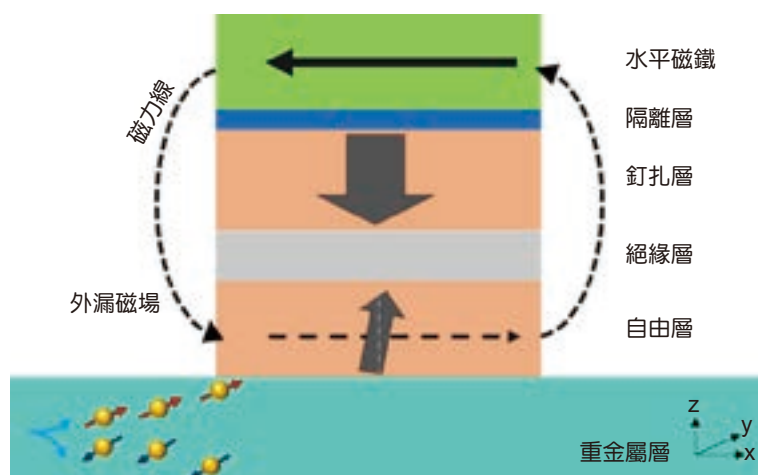


圖 10. 利用額外鐵磁層所產生的外漏水平磁場達成的零場翻轉。

六、降低翻轉電流

除了零場翻轉的挑戰外，如何降低元件的磁矩翻轉所需的電流，也是一大挑戰。現在的自旋軌道矩產生翻轉的臨界電流密度 (約為 10^7 A/cm^2)，比目前一般 STT 寫入的臨界電流 (10^6 A/cm^2) 大。翻轉電流太大的話，在記憶體設計裡用來控制電流脈衝的電晶體就無法做小，因為通過的電流大小和電晶體面積成正比。這樣即使磁穿隧接面 (MTJ) 做得很小，記憶體密度會因為較大的電晶體面積，而無法降低。在垂直磁矩系統裡 (PMA system)，臨界翻轉電流密度公式為 $J_c = \frac{2e}{\hbar} \frac{M_s t_F}{\theta_{SH}} \left(\frac{H_{k,eff}}{2} - \frac{H_x}{\sqrt{2}} \right)$ ⁽⁷⁾，其中 e 為電荷常數， $\hbar$ 為普朗克常數， M_s 為飽和磁化量， t_F 為鐵磁層厚度， θ_{SH} 為等效自旋霍爾角， $H_{k,eff}$ 為垂直異向性場， H_x 為外加水平磁場。由上述公式可以知道，如果一個材料有較大的自旋霍爾角，即該材料可以很有效的將進入的電流轉換為自旋電子流。在一般的重金屬材料中，我們發現具有較高電阻的材料通常具有較大的自旋霍爾角，例如 beta 相的鉭 ($\theta_{SH} \sim -0.12$) 和 beta 相的鎢 ($\theta_{SH} \sim -0.33$)。為了尋找具有非常大自旋霍爾角的材料，人們開始研究特殊的新穎材料，像是拓樸絕緣體、二維材料，因為他們特殊的能帶結構，導致他們可以有非常大的自旋霍爾角。但這些材料的缺點是相較於前述的重金屬材料，比較不容易整合於半導體製程，所以還有待持續的研究。

七、未來展望

1. 零場翻轉的在晶圓等級的實現

在上節介紹到的各式實現零場翻轉的技術，有些還在微米尺寸等級的元件，而有些則進展到磁穿隧接面 (MTJ) 搭配電晶體，且在晶圓等級上實現。其中「STT 輔助的 SOT 翻轉」⁽⁸⁾ 和額外鐵磁層所產生的外漏水平磁場⁽⁶⁾，是非常有機會被實際應用的技術。

2. 新穎材料研究帶來的機會

一般 SOT 研究的重金屬材料大部分都是鉭、鎢和鉑。垂直的鐵磁層有鈷鐵硼、鈷鎳多層膜等。除了這些材料之外，許多新穎的材料，或是舊的材料，都被許多學者重新研究。例如具有超大自旋霍爾角潛力的拓樸絕緣體和二維材料。或是可以本身產生 SOT 翻轉自己的鐵磁、反鐵磁、亞鐵磁材料，這可以簡化元件的膜層設計。另外，曾經為磁光碟片材料主角的亞鐵磁材料，在 SOT 翻轉上具有翻轉速度快且易於讀取訊號的優勢，也吸引眾多研究者的目光。

3. 多階儲存及類神經元運算 (neuromorphic computing)

在前言中提到的磁性記憶體的應用，使用「0」和「1」二進位，因為磁性記憶體的非揮發性，速度快、功耗低等優點，在互聯網、AI、邊緣計算中有很大的優勢。但是在實際研究中，我們發現在一些材料系統中，磁矩翻轉並不是那麼單純，可以有多個穩定磁狀態的存在，這樣的現象，可以達成所謂的多階儲存，可以增加單顆磁穿隧元件的紀錄密度。其缺點則是多個紀錄狀態其實不好區分，若要能實際應用，需要更多的優化。

而利用所謂的磁矩緩慢變化，就能有「類比」訊號的輸入或輸出，這就和之前「0」、「1」的數位訊號不同。輸入的類比訊號無法將整組記憶位元都完全定義為黑（「1」）或是

白 (「0」), 形成了類比訊號獨有的「灰色地帶」。由於這樣的運作方式和人類神經元的運算方式如出一轍, 因此被稱為「類神經運算」。除了訊號的解讀跟輸出可以是具有「灰階漸層」的強大優點外, MRAM 所組成的類神經運算單元還可以藉由「學習」來改進訊號的準確性, 因為 MRAM 本身是非揮發性的記憶體, 前一次寫入的運算內容可以完整記憶下來; 當多次輸入一樣的訊號時, 解讀出來的結果會趨於精準的輸入值。總而言之, 由於 MRAM 同時兼具了非揮發性、讀寫速度快的優點, 使用 MRAM 建立的類神經元運算為下一代的處理器核心運算方式, 帶來了全新的時代。

參考文獻

1. S. Bhatti et al., *Materials Today*, **20**, 530 (2017).
2. S. Fukami et al., *Nat. Mater.*, **15**, 535 (2016).
3. Y.-C. Lau et al., *Nat. Nanotechnol.*, **11**, 758 (2016).
4. Yu, G. et al., *Nat. Nanotechnol.* **9**, 548 (2014).
5. Wang, M. et al., *Nat. Electron.*, **1**, 582 (2018).
6. K. Garelo et al., *Proc. IEEE Symp. VLSI Technol.*, T194 (2019).
7. Lee, K. S. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **102**, (2013).
8. N. Sato et al., *Proc. Symp. VLSI Technol.*, **1** (2020)

作者簡介

李柏緯先生現為國立清華大學材料科學工程學系博士生。

Po-Wei Lee is currently a Ph.D. student in Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.

林柏宏先生現為國立清華大學材料科學工程學系博士生。

Po-Hung Lin is currently a Ph.D. student in Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.

賴志煌先生為美國史丹佛大學材料科學工程博士, 現為國立清華大學材料科學工程學系清華講座教授兼工學院院長。

Chih-Huang Lai received his Ph.D. in Materials Science and Engineering from Stanford University, USA. He is currently a NTHU Chair Professor in Department of Materials Science and Engineering and Dean of College of Engineering at National Tsing Hua University.

自旋與電荷在拓樸絕緣體中之轉換效應

Spin-to-charge Conversion in Topological Insulator

黃榮俊

Jung-Chun-Andrew Huang

本文簡介了電荷流、極化電流與自旋流，自旋流產生和檢測之機制以及自旋電荷轉換等自旋電子學重要觀念，並介紹了一個新穎的材料：拓樸絕緣體。我們在拓樸絕緣體異質結構中在調整費米能階位置調控自旋電荷之轉換。通過自旋幫浦測量分析，揭示了自旋電荷轉換與拓樸絕緣體的費米能階高度的相依關係。結果顯示，當費米能接近狄拉克點時，自旋流可在最大程度上轉化為電荷流。我們的研究工作提供了一種新方法，可以通過控制拓樸絕緣體的費米能階來實現有效的自旋電荷轉換。而自旋電荷轉換對於自旋電子元件中的讀寫功能，以及對低能耗高速元件的研發都是非常重要的課題與關鍵技術。

This article introduces several important concepts in spintronics such as charge current, polarized current and spin current, the mechanism of spin current generation and detection, and spin-to-charge conversion. A novel material, topological insulator, is also introduced. In the heterostructures of topological insulator and magnetic materials, we adjust the Fermi level to tune the spin-to-charge conversion. Through spin pumping study, the dependence of spin-to-charge conversion on the Fermi level of topological insulators is revealed. The results show that when the Fermi energy approaches the Dirac point, a spin current can be transformed into a charge current to the greatest extent. Our research work provides a new method to achieve effective spin-to-charge conversion by controlling the Fermi level of topological insulators. Spin-to-charge conversion is a very important subject and key technology for the reading and writing functions of spintronic devices, as well as for the development of low-energy consumption and high-speed devices.

傳統電子元件使用電荷電流的特性，而自旋電子元件使用電子的自旋流，可應用於先進元件，例如新型記憶存儲和計算等，自旋電子元件具有幾項下列優勢，包括非揮發性、更快的數據處理速度、更高的集成密度和更少的電力消耗⁽¹⁻³⁾。我們首先釐清電荷流 (charge current) 與自旋流 (spin current) 的差別。電荷流對應單位時間通過某區域之淨電荷數目 (正負電荷有抵銷作用)，而自旋流對應單位時間通過某區域之淨自旋數目 (相反自旋有抵銷作用)。如圖 1 所示，純電荷流 (pure charge current) 之自旋流為零，一般材料中有很多是純電荷流；自旋極化電流 (spin-polarized current) 具有電荷流與自旋流，電荷流數目大於自旋流

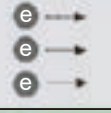
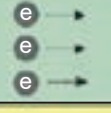
	Charge current	Spin current
Unpolarized current		0
Spin-polarized current		
Fully spin-polarized current		
Pure spin current	0	

圖 1. 電荷流與自旋流之比較⁽⁴⁾。

數目，自旋極化電流可存在於磁性材料 (如 Fe、Co、Ni) 中；完全自旋極化電流 (fully spin-polarized current) 具有相同電荷流及自旋流數目，理論上可存在於極少數之磁性材料 (如 Fe_3O_4)；而純自旋流 (pure spin current) 同方向之電荷流為零。純自旋流是自旋電子學非常關鍵之概念，因為對應之電荷流為零，所以在低能耗之電子元件應用極具價值。

自旋極化電流可以藉由電荷通過磁性材料產生；而純自旋流有多種產生的方式，包括用熱⁽⁵⁾ 或光⁽⁶⁾ 或表面電漿⁽⁷⁾ 等方式。但是最常見最方便的方法是利用電荷流產生純自旋流。

我們可以從自旋霍爾效應 (spin Hall effect, SHE) 與反自旋霍爾效應 (inverse spin Hall effect, ISHE) 探討純自旋流與透過電荷流之轉換效應與檢測。自旋霍爾效應可存在於電子之自旋與軌道交互作用 (spin-orbit coupling, SOC) 比較強的材料。從相對論量子電動力學的角度，SOC 的作用等效於垂直於電子行進方向材料產生之有效磁場 (effective magnetic field)，這是造成材料能階或能帶之精細結構 (fine structure) 的主要原因。對於相反自旋相同動量之電子，感受大小相同但方向相反之有效磁場，所以會造成相反自旋之電子產生反向偏離之霍爾效應，也就是在電荷流 (與自旋) 之垂直方向會產生一自旋流，如圖 2(a) 所示⁽⁸⁾，此即是自旋霍爾效應。從基礎物理的角度看，自旋流的產生對應到的是自旋角動量 (spin angular momentum) 隨時間的定向流動，亦即自旋流對應到一自旋力矩 (spin torque) 的轉移，因此 (足夠大的) 自旋流具有翻轉磁矩的功能，這在磁記憶或甚至磁性相關邏輯元件的應用上相當有潛力。

由於 SOC 的大小大致上和元素之原子序四次方成正比，所以愈重的材料 (如 Pt、W、Ta 或拓樸材料) 其 SOC 效應愈強，愈容易產生比較容易觀測到之自旋霍爾效應或自旋流。要如何才能觀測自旋霍爾效應？實驗上要能直接觀測自旋霍爾效應 (或自旋流) 比較困難，就筆者所知，目前只有磁光柯爾顯像 (magneto-optical Kerr effect image) 此一技術有直接觀測到自旋霍爾效應⁽⁹⁾。另外有一個間接但卻很簡易的方法，就是利用反自旋霍爾效應來量測自旋霍爾效應或自旋流。反自旋霍爾效應是當自旋流注入一強 SOC 材料時，在自旋流 (與自旋) 之垂直方向會產生一電荷流，如圖 2(b) 所示，此即是反自旋霍爾效應。因為電荷的累積會造成電壓差，量測上容易許多。

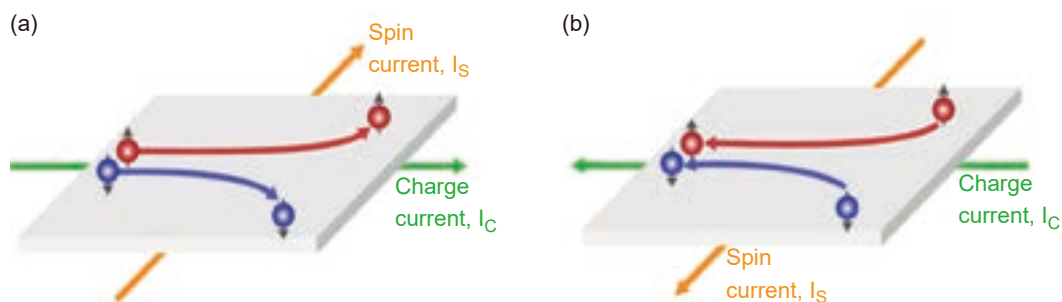


圖 2. (a) 自旋霍爾效應 (b) 反自旋霍爾效應示意圖⁽⁸⁾。

另一個產生純自旋流常用的方法，乃是利用自旋幫浦 (spin pumping) 技術，本文以下介紹此技術，並介紹我們的研究工作利用此技術產生之純自旋流注入拓樸材料，再利用反自旋霍爾效應來量測自旋流和電荷流之轉換 (spin to charge conversion) 效應。

在鐵磁材料 (FM) 和普通金屬 (NM) 的雙層薄膜結構中，其鐵磁共振 (ferromagnetic resonance, FMR) 的阻尼 (damping) 和線寬 (linewidth) 比塊體材料的值增加許多。這種現象促使 Tserkovnyak 等人提出自旋幫浦機制⁽¹⁰⁻¹²⁾。自旋幫浦的機制如圖 3 所示。在鐵磁共振中，鐵磁材料 (FM) 的磁矩由微波輻射共振激發在磁場中產生進動，進動磁矩會驅動自旋流進入正常金屬 (NM)，角動量從鐵磁材料轉移到普通金屬是造成鐵磁共振額外的阻尼機制。因此，自旋幫浦是一種在磁性材料和普通金屬的雙層結構中產生純自旋流的方法。在自旋幫浦的情況下，自旋電流的流動方向垂直於鐵磁體／正常金屬界面，而其自旋極化取決於鐵磁體中的磁化方向。

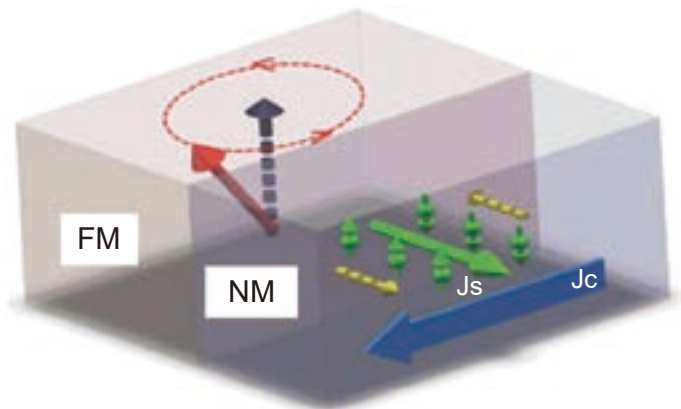


圖 3. 自旋幫浦示意圖⁽¹³⁾。

在深入討論我們最近的自旋幫浦研究之前，也先簡單介紹一下和本工作密切相關的 NM 材料：拓樸絕緣體。拓樸絕緣體 (topological insulator, TI) 是自旋電子應用的絕佳候選材料。拓樸絕緣體雖然其塊體 (bulk) 能帶結構與一般絕緣體類似—都具有能隙 (bandgap)，然而其表面態電子卻可呈現導體的性質。表面態形成的原因主要是因為這些材料具有強大之 SOC 效應導致能帶反轉而造成。舉 Bi_2Se_3 拓樸絕緣體為例 (圖 4(a))，考慮原子級能帶、晶場分裂和 SOC 對能帶的影響，分別對應於圖 4(a) 中的三個階段 (I)、(II) 和 (III)。由於費米面附近的狀態主要來自 p 軌域電子 ($\text{Bi } (6s^2 6p^3)$ 和 $\text{Se } (4s^2 4p^4)$) 混成，可忽略 s 軌域的影響。首先在

階段 (I) 中，考慮 Bi_2Se_3 單位晶胞 (unit cell) 五重層 (quintuple layer, QL) 內 Bi 和 Se 原子之間的化學鍵，重新組合軌域，導致每個 Se 原子 p 軌域產生三個狀態，每個 Bi 原子 p 軌產生兩個狀態。化學鍵的形成混合了 Bi 和 Se 之電子狀態，導致所有的 Se 電子態被壓制並且所有的 Bi 電子態被提升。階段 (II) 考慮了不同 p 軌域之間晶體場分裂 (crystal field splitting) 的影響。根據此晶體點群對稱性， p_z 軌域與 p_x 和 p_y 分開，並且 p_x 和 p_y 軌域保持簡併態。階段 (III) 則考慮 SOC 的影響，當 SOC 的強度大於臨界值時 (圖 4(b))，造成 Bi 和 Se 的能帶反轉，進而使 Bi_2Se_3 成為具有特殊表面態之拓樸絕緣體。一般非拓樸材料也具有表面態，只是很容易因為些微之雜質就會被破壞，而拓樸絕緣體之表面態則受到時間反轉對稱性 (time reversal symmetry, TRS) 保護，所以非常堅固 (robust)。

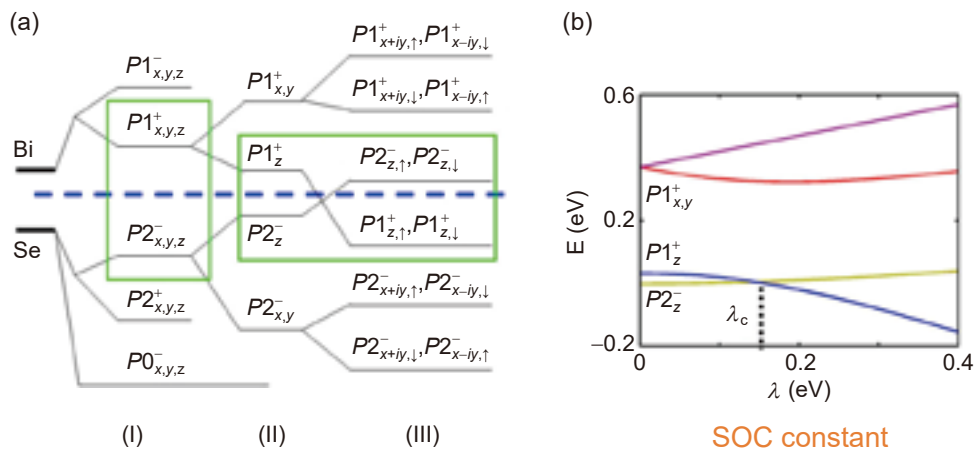


圖 4. (a) Bi 和 Se 原子之 p_x, p_y, p_z 軌域受 (I) 化學鍵，(II) 晶體場分裂，(III) SOC 影響之示意圖 (b) Bi 之 $P1_z^+$ 和 Se 之 $P2_z^-$ 能級隨 SOC 強度之變大至臨界點會有交叉⁽¹⁴⁾。

在進入自旋與電荷轉換實驗之討論前，我們再介紹關於拓樸絕緣體之費米面 (Fermi surface) 調控的問題。費米面的調控和電子輸運 (electronic transport) 特性密切相關，如何控制拓樸絕緣體之費米面接近狄拉克點 (Dirac point，能帶反轉之交叉點)，以致於表面態能夠主導電子輸運特性，對於基礎研究及應用上是非常關鍵之課題。 Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 是 n 型拓樸絕緣體 (費米面靠近導帶)，而 Sb_2Te_3 是 p 型拓樸絕緣體 (費米面靠近價帶)，透過參雜技術，我們可以調控 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 拓樸絕緣體之費米面。如圖 5 之角度解析光電子能譜 (angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 所示， $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 之費米面在 $x \sim 0.9$ 時，會非常接近狄拉克點。

時間反轉對稱性並且造就了拓樸絕緣體之表面態電子具有自旋和動量鎖定 (spin-momentum locking) 特性，能夠使電荷流通過通道而在表面上積累自旋^(16, 17)。此外，其自旋極化程度可以進一步通過控制其費米能階 (Fermi level) 相對於狄拉克點的位置來操縱^(18, 19)。由於自旋動量鎖定，注入到拓樸絕緣體表面的 3D 自旋電流密度 J_s 將在拓樸絕緣體表面態 (surface state, SS) 上產生二維 (2D) 電荷密度 J_c^{2D} ，此即所謂的反埃德爾斯坦效應 (inverse Edelstein effect, IEE)，類似於反自旋霍爾效應。IEE 特徵長度 λ_{IEE} 定義為 J_c^{2D}/J_s ，可以利用自旋幫浦實驗來探測⁽²⁰⁻²²⁾。

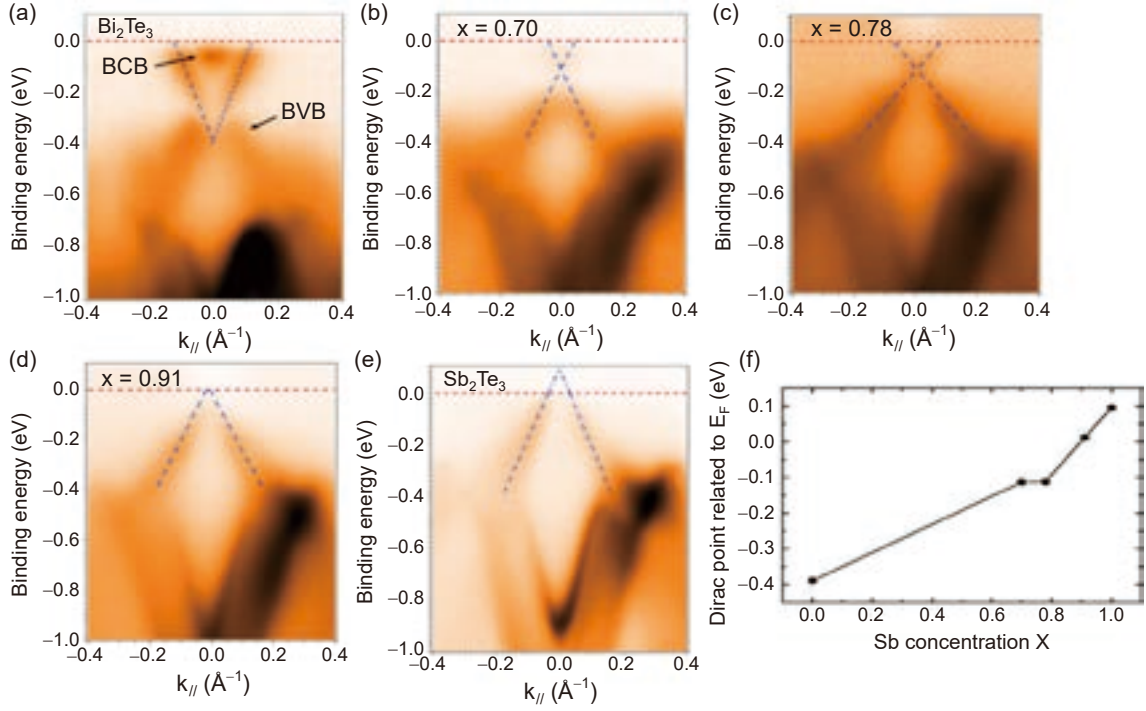


圖 5. (a)–(e) $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 拓樸絕緣體之角度解析光電子能譜，(f) 狄拉克點相對於費米面之能量位置⁽¹⁵⁾。

我們的鐵磁共振 FMR 和自旋幫浦器件結構示意圖如圖 6(a)。自旋流在 FMR 條件下從 FM ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, Permalloy (Py)) 層自旋幫浦注入拓樸絕緣體 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 層⁽²³⁾。IEE 效應的特徵響應為因自旋注入而產生存在界面態的電荷流。圖 6(b) 顯示了從 $\text{Py}/(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 樣品在各種微波頻率下獲得的自旋幫浦感應電壓 (V_{sp}) 和磁場 (H) 的關係。當磁場反轉時，觀察到的自旋幫浦信號如 IEE 效應預期的那樣改變符號，表明通過改變磁場方向在邊緣反轉了自旋積累因為 $V_{sp} \propto H \times \sigma$ (σ 是自旋極化的方向)， V_{sp} 會在改變 H 方向時反轉，進一步提供了自旋流注入 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 的有力證據。 V_{sp} 的峰值位置會隨微波頻率而變化，如圖 6(b) 的插圖所示，這與 FMR 共振頻率對外部磁場的相依性一致。

我們使用以下勞倫茲方程 (Lorentz equation) 來擬合量測電壓之對稱和反對稱分量⁽²⁴⁻²⁶⁾

$$V = \frac{V_s(\Delta H)^2}{(\Delta H)^2 + (H - H_r)^2} + \frac{V_{as}(\Delta H(H - H_r))}{(\Delta H)^2 + (H - H_r)^2}$$

其中 V_s 和 V_{as} 是分別對應量測電壓的對稱和反對稱分量； H_r 是共振場， ΔH 是從微波吸收 dP/dH 微分所獲得的 (峰至峰) 線寬。我們分別擬合了 V_s 和 V_{as} ，對稱分量 (V_s) 的係數是由自旋幫浦產生的 IEE 或 ISHE 信號引起的自旋幫浦電壓所組成；而反對稱部分 (V_{as}) 由反常霍爾效應 (V_{AHE}) 或異向性磁阻 (V_{AMR}) 引起。圖 6(c) 比較了不同 Sb 含量的拓樸絕緣體 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 樣品所得到的 V_s ，據此分析獲得了具有不同 Sb 含量的拓樸絕緣體樣品的頻率 (f) 和 H_r 的關係。數據符合以下 Kittel 公式， $f = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{H_r(H_r + 4\pi M_{eff})}$ ，其中 γ 是旋磁比，由 Kittel 公式可擬合得到有效飽和磁化強度 (M_{eff})。阻尼因子 (α) 是通過 ΔH 擬合到 f 的公式

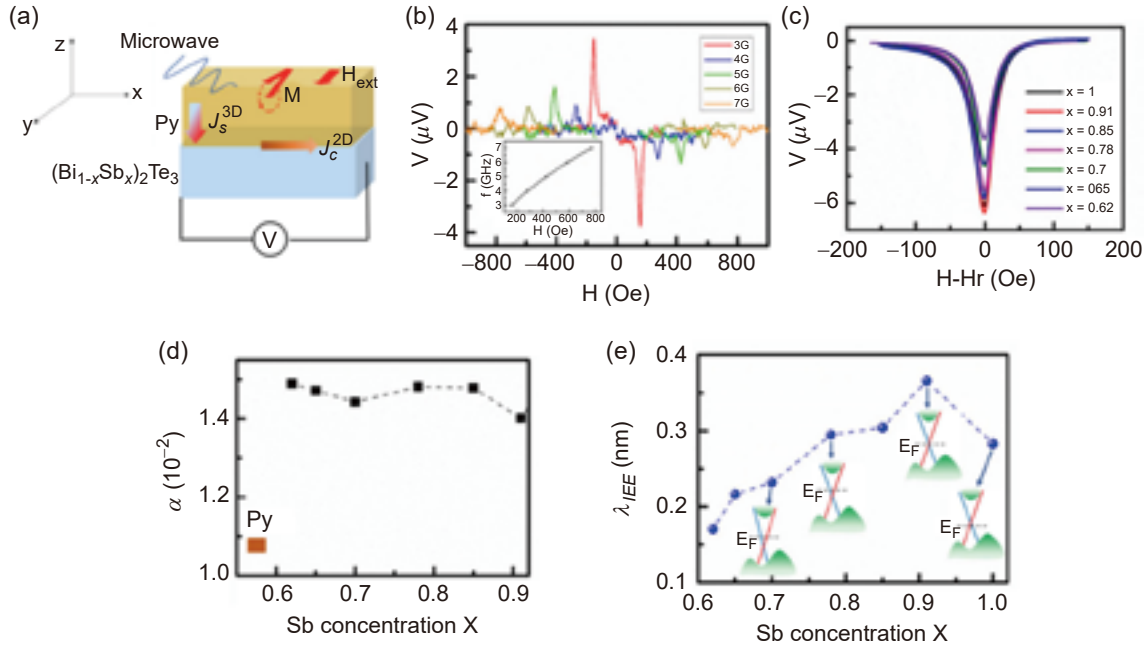


圖 6. (a) Py/(Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ 樣品的自旋幫浦測量實驗裝置示意圖。(b) Py/(Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ 之自旋幫浦電壓和激發頻率的关系 (微波功率 15 mW)。插圖顯示 VSP 的峰值位置會隨微波頻率而變化。(c) 在激發頻率 3 GHz 下具有不同 Sb 含量的 Py/(Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ 樣品的測量電壓的對稱分量。(d) 相對於 Py/(Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ 和純 Py 的不同 Sb 含量的阻尼常數。(e) 通過 IEE (λ_{IEE} 長度) 的自旋電荷轉換比對 Sb 成分 x 的函數。插圖顯示了不同 Sb 含量的費米能階的位置⁽¹⁵⁾。

($\Delta H = H_0 + \frac{4\pi}{\gamma} \alpha f$) 獲得的。其中 H_0 對應於 Py 層中的存在。圖 6(d) 顯示了 α 對不同 Sb 含量的樣品的關係。與純 Py 樣品相比，Py/(Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ 樣品的 α 值增強提供了通過自旋幫浦從 Py 層自旋注入到拓樸絕緣體層的明確證據。

為了從實驗數據中獲得 IEE 長度，我們對自旋幫浦模式進行了標準分析，以獲得由鐵磁 Py 層中的磁化進動 (precession) 產生的注入垂直自旋流密度 (J_s^{3D}) 和由此產生的 2D 橫向電荷流密度 (J_c^{2D})。自旋電荷轉換效率由 $\lambda_{IEE} = (J_c^{2D})/(J_s^{3D})$ 給出⁽²⁷⁻²⁹⁾。圖 6(e) 顯示了 λ_{IEE} 對 Sb 成分的函數關係。在 Sb 成分 $x = 0.91$ ， λ_{IEE} 顯示最大值 360 pm，Sb 成分更大或更小時 λ_{IEE} 值都下降。理論計算發現，由電荷流引起的自旋流可能取決於電子的能量⁽³⁰⁾，這意味著我們可以根據費米能階的位置來調整 λ_{IEE} 。當 E_F 接近表面態的交叉點—狄拉克點 D_p 時，體載流子 (bulk carriers) 會被抑制，並且可以獲得增強的自旋極化。拓樸絕緣體的表面態電子可以透過自旋幫浦效應最大極限轉化為電荷流。換言之，因為體通道上的散射被抑制，導致 λ_{IEE} 的最大值。當 E_F 越來越向導帶靠近時，在費米能階激發的自旋極化表面電子更容易被聲子 (phonons) 和雜質散射到整個自旋簡併之導帶中⁽³¹⁻³³⁾，導致 λ_{IEE} 值衰減。相反地，當 $x = 1.0$ 時， E_F 下降到價帶；由於自旋流通過散射進入體態而受到抑制； λ_{IEE} 的值也會減小。值得注意的是，我們獲得的 λ_{IEE} 值 (360 pm) 遠大於之前的報導在拓樸絕緣體 Py/(Bi_{0.22}Sb_{0.78})₂Te₃ 中的 75 pm⁽³⁴⁾ 和 (Bi,Sb)₂Te₃/YIG 中的 17 pm⁽²³⁾。 λ_{IEE} 值在金屬系統 (例如 Py/Ag) 相當小 (~ 0.1 nm)⁽³⁵⁾， λ_{IEE} 值在氧化物二維電子氣系統 (2DEG 如 SrTiO₃/LaAlO₃) 也比我們的系統小一個數量級左右⁽³⁶⁾，所以拓樸絕緣體系統在自旋電荷轉換之應用具相當潛力。

需要注意的是， λ_{IEE} 的大小和拓樸絕緣體和磁性層之間的界面特性高度相關，而我們使用分子束磊晶製作之拓樸絕緣體和磁性層之介面非常平整。因此，透過控制拓樸絕緣體的異質結構中的成分最佳化、結構和界面完美可以提高自旋電荷轉換效率。在此 TI 系統中，最近的實驗已經進行了電荷到自旋轉換 (charge to spin conversion)⁽³⁷⁾ 和自旋塞貝克效應 (spin Seebeck effect)⁽³⁸⁾ 的實驗；當 E_F 超過狄拉克點時發現異常現象。定性來說，圖 6(e) 中顯示的數據也遵循這一趨勢，強烈說明費米能階的位置在 TI 的自旋電荷或電荷自旋轉換效應中起了關鍵作用。

本文簡介了電荷流、極化電流與自旋流，自旋流產生和檢測之機制以及自旋電荷轉換等自旋電子學重要觀念。我們在 TI 與磁性材料異質結構中在調整費米能階位置調控自旋電荷轉換。通過執行自旋幫浦測量，揭示了自旋電荷轉換與拓樸絕緣體的費米能階高度的相依關係。結果顯示，自旋電荷轉換特徵參數 λ_{IEE} 的增強主要是由於拓樸絕緣體的表面態電子導致，因此自旋流可以在最大程度上轉化為電荷流，因為隨著 E_F 接近狄拉克點，體散射的抑制增強。總而言之，我們的研究工作提供了一種新方法，可以通過控制 TI 的費米能階來實現有效的自旋電荷轉換。而自旋電荷轉換對於自旋電子元件中的讀寫功能，以及對低能耗高速元件的研發都是非常重要的研究課題與關鍵技術。

參考文獻

1. S.Maekawa, S. O. Valenzuela, E. Saitoh, T. Kimura, T., *Spin Current*, 2nd ed., Oxford: Oxford University, (2012).
2. S.Wolf, S. A. et al., *Science*, **294**, 1488 (2001).
3. I. Zutic, et. al., *Rev. Mod. Phys.*, **76**, 323 (2004).
4. Please refer to the website: http://ssp.phys.kyushu-u.ac.jp/research_en.html.
5. S. Seki, et. al., *Phys. Rev. Lett.*, **115**, 266601 (2015).
6. F. Bottegoni, et. al., *Nature Materials*, **13**, 790 (2014).
7. K. Uchida, et. al., *Nature Communications*, **6**, 5910 (2015).
8. P. K. Das et. al., *Phys. Rev. Materials*, **2**, 065001 (2018).
9. T.mas Jungwirth, et. al., *Nature Materials*, **11**, 382 (2012).
10. Y. Tserkovnyak, et. al., *Phys. Rev. B*, **66**, 224403 (2002).
11. Y. Tserkovnyak, et. al., *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 117601 (2002).
12. Y. Tserkovnyak, et. al., *Rev. Mod. Phys.*, **77**, 1375 (2005).
13. Li Ma. et. al., *Advanced electronic materials*, **2** (10), 1600112 (2016).
14. H. Zhang, et. al., *Nature Physics*, **5**, 438 (2009).
15. H.S. Su, et. al., *ACS Applied Elec. Mater.*, **3**, 2988 (2021).
16. A. R. Mellnik, et. al., *Nature*, **511**, 449 (2014).
17. Y. Wang, et. al., *Nat. Comm.*, **8**, 1364 (2017).
18. M. Neupane, et. al., *Nat. Comm.*, **5**, 3841 (2014).
19. J. S. Lee, et. al., *Phys. Rev. B*, **92**, 155312 (2015).
20. H. Wang, et. al., *Phys. Rev. Lett.*, **117**, 076601 (2016).
21. J.-C. Rojas-Sanchez, et. al., *Phys. Rev. Lett.*, **116**, 096602 (2016).
22. P. Noel, et. al., *Phys. Rev. Lett.*, **120**, 167201 (2018).
23. D. C. Mahendra. et. al., *Nano Lett.*, **19**, 4836 (2019).
24. Q. Zhang, et. al., *Appl. Phys. Lett.*, **112**, 092406 (2018).
25. L. Bai, et. al., *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 242402 (2013).
26. A. Azevedo, et. al., *Phys. Rev. B*, **83**, 144402 (2011).
27. R. Sun, et. al., *Nano Lett.*, **19**, 4420 (2019).
28. J. C. Rojas-Sanchez, et. al., *Phys. Rev. Lett.*, **116**, 096602 (2016).
29. J. C. Rojas Sanchez, et. al., *Nat Comm.*, **4**, 2944 (2013).

- 30. S. Hong, et. al., *Phys. Rev. B*, **86**, 085131 (2012)
- 31. K. Okada, et. al., *Phys. Rev. B*, **93**, 081403 (R) (2016).
- 32. A. Reijnders, et. al., *Phys. Rev. B*, **89**, 075138, (2014),.
- 33. X. Zhu, et. al., *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 185501 (2012).
- 34. J. B. S. Mendes, et. al., *Phys. Rev.*, **96**, 180415, (2017).
- 35. W. Zhang, et. al., *Journal of Applied Physics*, **117**, 17C727 (2015)
- 36. Q. Song, et. al., *Science Advances*, **3**, e1602312 (2017).
- 37. X. Qi, S. C. Zhang, *Rev. Mod. Phys.*, **83**, 1057, (2011).
- 38. A.Wray, et. al., *Nat. Phys.*, **7**, 32 (2011).

作者簡介

黃榮俊先生為美國伊利諾大學物理博士，現為國立成功大學物理系特聘教授。

Jung-Chun-Andrew Huang received his Ph.D. in Physics from University of Illinois at Urbana-Champaign. He is currently a Distinguished Professor in Department of Physics at National Chung Kung University.

自旋漲落與去磁場效應對操控自旋電流之影響

The Influence of Spin Fluctuation and Demagnetization Effect on Manipulating Spin Current

吳柏勳、黃斯衍

Po-Hsun Wu, Ssu-Yen Huang

純自旋電流在攜帶極少或甚至沒有電荷載子的情況下，可以更有效地傳遞的自旋角動量，因此最近自旋電子現象的探索和自旋電子學元件的研究與進展已經由利用自旋極化電流演變為純自旋電流。在本文中，我們的工作證明了自旋玻璃系統中的自旋漲落可以用來增強純自旋電流。此外，我們還發現樣品的形狀和去磁效應會強烈影響純自旋電流的行為。

A pure spin current can more efficiently deliver spin angular momentum with fewer or no charge carriers. Therefore, spintronic phenomena and devices have evolved from exploiting spin-polarized current to pure spin current. Here, we demonstrate spin fluctuations in the spin-glass system can enhance the pure spin current. Furthermore, we show that the shape of specimens and demagnetizing effects strongly influence the manipulation of pure spin current.

一、自旋傳輸量測之介紹

近年來，由於半導體製程技術的突飛猛進，單位面積的電晶體數目得以大幅地增加，使得電子裝置的效能越來越好。然而，傳統電子元件主要是依賴電荷來驅動，因此，電晶體密度的驟升會伴隨大量的熱耗散進而嚴重影響裝置的運行。而電子，除了帶有電荷 (charge) 之外，還具備另一個本質性質「自旋 (spin)」，這為解決這個問題帶來一絲曙光。為了研究如何有效地操控自旋流，科學家發展出各種不同的方式來產生、偵測與操控自旋電流，尤其是攜帶自旋角動量但只有伴隨少量或甚至沒有電子電荷的純自旋電流 (pure spin current)，其中自旋電流與純自旋電流的差別可以參閱我們之前的介紹⁽¹⁻²⁾。純自旋電流的操控與量測包括自旋霍爾效應 (spin Hall effect)⁽³⁾、自旋幫浦 (spin pumping)⁽⁴⁻⁵⁾、自旋塞貝克效應 (spin Seebeck effect)⁽⁶⁻⁹⁾、自旋霍爾磁阻 (spin Hall magnetoresistance)⁽¹⁰⁻¹²⁾ 以及非局域性量測 (non-local measurement)^(4, 13) 等。本文將介紹自旋漲落 (spin fluctuation) 與去磁場效應 (demagnetization effect) 對操控自旋電流之影響，其中我們採用磁性「絕緣體」以及自旋塞貝

克效應 (spin Seebeck effect) 進行實驗。不同於磁性金屬，磁性「絕緣體」能產生相對單純的自旋電流訊號，尤其是利用電性量測的方式來探測自旋電流時，使用絕緣體可以避免自旋傳輸訊號中參雜來自磁性導體中與電流相關的其他效應 (例如，異常能斯特效應，anomalous Nernst effect)。本文中我們用來產生純自旋電流的磁性絕緣體為釔鐵石榴石 (yttrium iron garnet, YIG)，因為其具有最低的自旋傳輸阻尼 (low damping constant) 以及高居禮溫度 (high Curie temperature) 等優點。以下我們分別介紹如何利用自旋漲落效應增強純自旋電流的激發與訊號及去磁場效應對操控自旋電流之影響。

二、自旋漲落對於純自旋電流訊號之增強效應

如前所述，由於自旋電流為突破未來科技的關鍵角色，近年來如何有效地操控自旋電流成為一個重要的研究題材。由於自旋軌道耦合作用為電流對自旋流轉換之重要物理機制，而自旋軌道耦合又和元素的原子序 (atomic numbers) 有很密切的關聯，因此各種 4、5d 族元素先後被用於探測產生於 YIG 中之自旋電流⁽¹⁴⁾。有趣的是，最近有研究結果發現，雖然原子序遠小於 4、5d 族的重金屬，部分 3d 族元素 (如，Cr⁽¹⁵⁻¹⁶⁾、Ni⁽¹⁶⁾ 以及 V⁽¹⁷⁾) 卻具有相當大的自旋流對電流轉換效率。儘管如此，目前這些材料所能產生之自旋霍爾電壓大小仍需被大幅度的提升。而最近比較重要的研究取得突破並指出，若在金屬層與 YIG 之間插入一約 1–2 nm 之反鐵磁 (antiferromagnetic) 絕緣層 (如 NiO 以及 CoO) 時，無論在自旋幫浦⁽¹⁸⁻¹⁹⁾ 還是自旋塞貝克效應⁽²⁰⁾ 中，自旋霍爾電壓都可以在室溫下被大幅地提升 2 至 3 倍。這是一個相當特別且重要的結果，因為如果我們將 SiO₂ 這種不具磁性的絕緣層放在金屬層與 YIG 之間，自旋訊號非但不會增加，反而會被屏蔽掉。更重要的是，Pt/NiO/YIG 之反自旋霍爾電壓被觀察到其會隨著溫度減小而逐漸變大，達到最大值並且於更低溫時遞減。而峰值的位置並非固定不動，峰值的位置隨著 NiO 的厚度增加 (0.6 nm 到 2 nm) 而由低溫移動至高溫。這個現象是由於當反鐵磁薄膜的厚度足夠薄時，其尼爾溫度 (Neel temperature) 會隨薄膜厚度減小而減小 (finite size effect⁽²¹⁾)。其中最重要的是，峰值的位置恰好與反鐵磁絕緣體所對應之尼爾溫度一致，因此這個自旋訊號的增強被認為是由相轉變期間所誘發的自旋漲落 (spin fluctuation) 引起的。

我們認為若自旋漲落效應可以增強純自旋電流傳輸訊號，那麼自旋玻璃應會是很有潛力的系統。不同於反鐵磁材料具有長程磁有序排列 (long range magnetic ordered)，具有短程磁有序排列 (short range magnetic ordered) 的自旋玻璃在歷經磁性相轉變時，具有極強的自旋漲落效應。更重要的是，不同於使用反鐵磁絕緣層時必須配合金屬層來間接探測從 YIG 傳遞上來的自旋流，具導電性之自旋玻璃可以直接用來探測純自旋電流，並研究磁性相轉變前後反霍爾自旋電壓之變化。在這個研究中，我們使用銅錳合金 (CuMn alloys)。透過提高錳元素的比例，我們能夠成長出具不同比例的自旋玻璃態的銅錳合金薄膜甚至具反鐵磁性的純錳 (Mn) 薄膜，並且也能系統性地調控其磁性相轉變溫度—自旋凍結溫度 (spin freezing temperature, T_f)，如圖 1(a) 所示。在本實驗中，我們使用磁控濺鍍 (magnetron sputter) 設備，利用共鍍 (co-sputtering) 的方式在 YIG 上製備不同比例的銅錳合金薄膜 (Cu_{1-x}Mn_x)。由於 YIG 是絕緣體，其內部並無自由電子可以做為載子傳遞自旋角動量 (spin angular momentum)，那麼我們要如何在這樣的材料中量測自旋傳輸呢？我們利用施加溫度梯度，使 YIG 中晶格上帶有自旋的原子受到熱擾動而產生自旋波 (spin wave)，並將自旋角動量傳遞給鄰近原子，透過自旋波的方式傳遞出去，如圖 1(b) 所示，此效應稱作自旋塞貝克效應

(spin Seebeck effect)。由於此自旋傳輸並不伴隨電子流動，因此我們必須在 YIG 上濺鍍一層金屬 (如之前報導常用的重金屬：鉑 (Pt)、鉭 (Ta)、鎢 (W)、金 (Au)⁽¹⁴⁾ 和本文欲研究的銅錳合金)，利用反自旋霍爾效應 (inverse spin Hall effect)，透過自旋軌道耦合作用 (spin-orbit coupling interaction) 使帶有不同自旋方向之電子往相同方向流動並累積，使得我們能透過電性量測的方式去偵測 YIG 中之純粹自旋流 (pure spin current)。圖 1(b) 為 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$ / YIG 之自旋塞貝克效應量測裝置示意圖。圖 1(c) 中之紅色曲線顯示反自旋霍爾電壓 (inverse spin Hall voltage) 對於磁場呈現反對稱 (anti-symmetric) 之行為，符合反自旋霍爾效應之描述， $J_c \propto \theta_{SH}$ ($J_s \times \sigma$)。其中 J_s 為自旋流， J_c 為電流， σ 為自旋極化方向 (spin index)。為了確定這個訊號完全來自於 YIG 中之純粹自旋流，我們將 YIG 基板替換成不具磁性之 SiO_2 基板並進行量測，結果我們觀察不到任何對磁場變化之電壓訊號，如圖 1(c) 中之黑色曲線所示。這是由於 $\text{Cu}_{86}\text{Mn}_{14}$ 為淨磁矩為零之自旋玻璃態磁性導體，所以在外加磁場與溫度梯度下，其不會貢獻如異常能斯特效應之訊號。

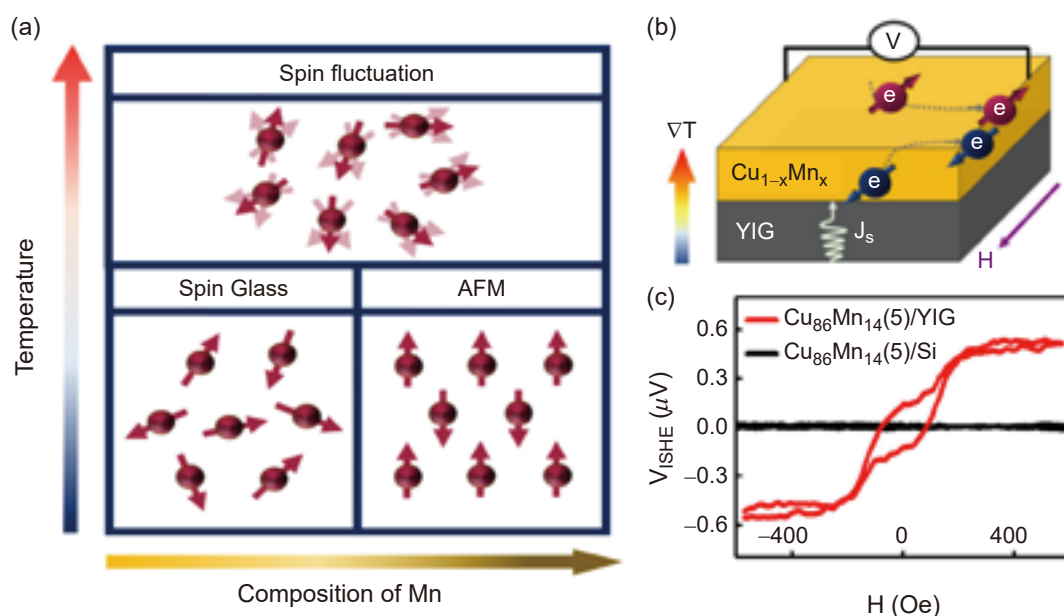


圖 1. (a) 銅錳隨比例及溫度之磁性狀態改變示意圖。(b) $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$ / YIG 之自旋塞貝克效應及反自旋霍爾效應之示意圖 (c) $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$ / YIG (紅色) 及 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$ / Si (黑色) 雙層結構之反自旋霍爾電壓對磁場關係圖⁽²⁶⁾。

而要研究自旋漲落效應對自旋訊號的影響，首先我們必須知道這些不同比例的銅錳合金的自旋凍結溫度為何。要測定自旋玻璃的自旋凍結溫度，通常我們量測零場降溫 (zero-field-cooling, ZFC) 及加場降溫 (field-cooling, FC) 之磁化強度 (temperature-dependent magnetization, M)，如圖 2(a) 所示，我們可以觀察到這兩條曲線並不會重疊而會岔開，而分岔處即為一般文獻所定義的自旋凍結溫度。此不可逆性 (irreversibility) 為自旋玻璃的典型特徵之一。圖 2(a) 為不同比例之銅錳合金在不同溫度下的磁化強度之量測結果，我們發現藉由調變銅與錳的比例的確可以改變銅錳合金的自旋凍結溫度。隨著錳的比例逐漸增加，自旋凍結溫度也不斷升高並且在錳的比例為 79% 時達最大值，然後在錳濃度更高時 (100%) 降低，如圖 2(c) 之紅色三角形所示，這個結果和過去的文獻報導一致⁽²²⁾。

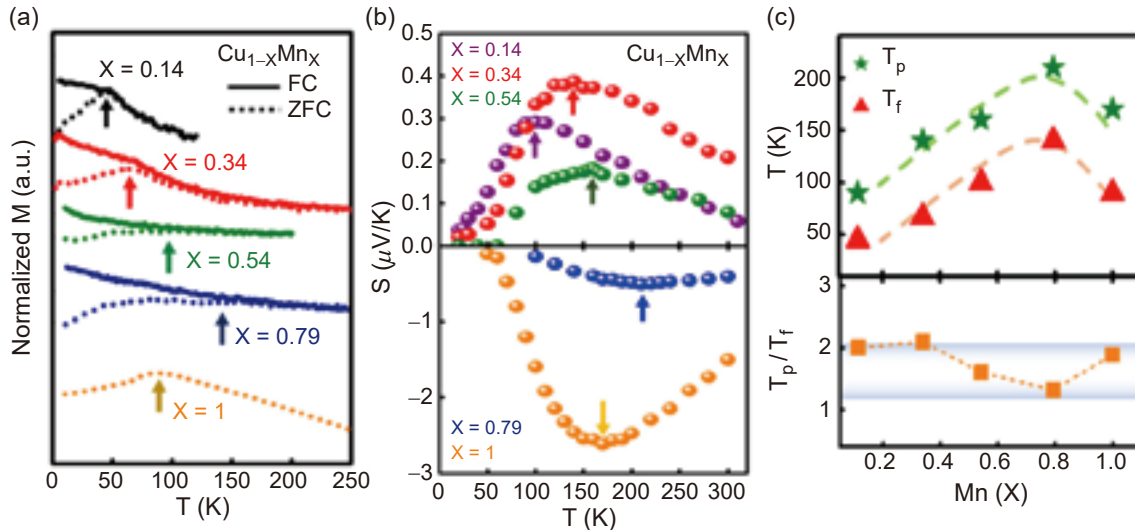


圖 2. 不同銅猛合金比例 (a) 在不同溫度下之磁化強度 (b) 不同溫度下之自旋塞貝克係數 (spin Seebeck coefficient, S) (c) 錳濃度相關之反自旋霍爾電壓峰值 (T_p) 及自旋凍結溫度 (T_f)⁽²⁶⁾。

為了了解自旋漲落對於自旋傳輸訊號的影響，我們接著將不同比例之銅錳合金濺鍍在 YIG 上並量測隨溫度變化之自旋塞貝克效應。如圖 2(b) 所示，無論是哪種比例的銅錳合金，其隨溫度變化之反自旋霍爾電壓皆會隨溫度降低而增強，並且在某個溫度 (T_p) 達其峰值，然後在更低溫降低。在這裡，由於反自旋霍爾電壓之大小與外加之溫度差成正比，因此我們於圖 2(b) 中使用自旋塞貝克係數 (spin Seebeck coefficient, S) 作為縱座標，其定義為反自旋霍爾電壓除上溫度差。值得注意的是，不同比例的銅錳合金，其隨溫度變化的自旋塞貝克係數之峰值皆落在不同位置。如圖 2(c) 之綠色星星所示，我們發現隨著錳的比例逐漸增加， T_p 不斷升高並且在錳的比例為 79% 時有最大值，然後於錳的比例為 100% 時降低。重要的是，當我們比較 T_p 及 T_f 隨錳濃度變化之趨勢時，我們發現兩者呈現完全相同的行為，如圖 2(c) 所示。這個結果表明自旋漲落效應確實對於自旋傳輸訊號的增強有著非常重大的影響。

三、自旋傳輸於探測自旋玻璃材料的複雜自旋凍結過程之應用

雖然自旋熱訊號峰值溫度及自旋凍結溫度皆隨著錳濃度增加而呈現完全相同的變化趨勢，然而，我們發現 T_p 的數值總是比 T_f 大，並且兩者之間的比值大約落在 1.3–2 這個範圍。實際上，在過去研究自旋玻璃的文獻報告中，透過使用包括中子自旋迴波 (neutron spin echo)，梅斯堡效應 (Mössbauer effect)， μ 子自旋弛豫 (muon spin relaxation)⁽²³⁻²⁴⁾ 等量測方法，他們都發現自旋凍結過程其實相當複雜。藉由使用理論模型擬合實驗數據，這些文獻認為自旋漲落應該發生在高於自旋凍結溫度 (T_f) 之溫度，而這個結論和我們的實驗結果一致。為了進一步確認這個結果，我們利用已經被用於研究反鐵磁材料相轉變過程之反自旋霍爾訊號的 critical theory⁽²⁵⁾，來研究反自旋霍爾訊號在銅錳合金歷經相轉變過程之行為。透過使用實驗數據，我們可以繪製 $\frac{|S|}{|S_{max}| \cdot t^\gamma}$ 對 $\frac{h}{t^\gamma + \beta}$ 的關係，並且得到圖 3。其中 $h = \frac{H}{k_B T}$ ， β 及 γ 為 critical exponents， $t = \frac{T - T_{critical}}{T_{critical}}$ ($T > T_{critical}$) 為折合溫度 (reduced temperature)。圖 3 中，縱軸為自旋塞貝克係數對其最大值進行歸一化 (normalization)，如此便可消除不同比例之銅錳合金因為自旋霍爾轉換率不同所造成的差異並且進行比較。

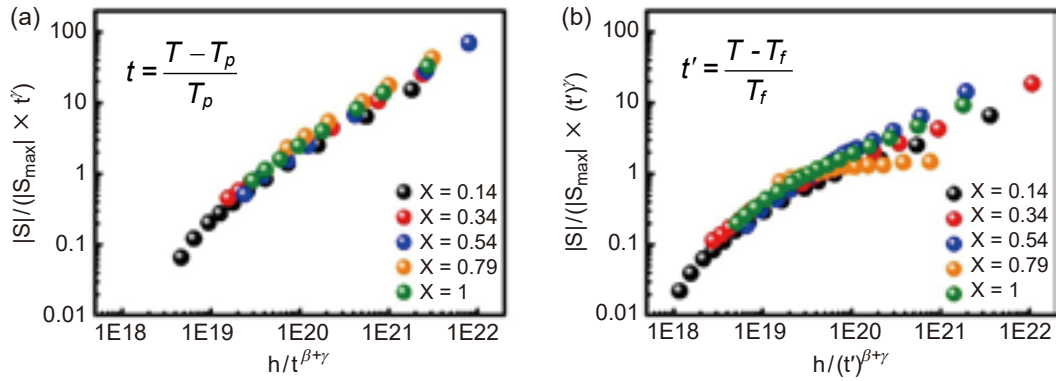


圖 3. 歸一化自旋塞貝克係數對三維 Ising model critical exponent 之關係。(a) 取 $T_{\text{critical}} = T_p$ (b) 取 $T_{\text{critical}} = T_f$ ⁽²⁶⁾。

當我們選取 T_{critical} 為 T_p 時，我們發現所有數據皆完美落在一條曲線上，如圖 3(a) 所示。然而，如果我們選取的 T_{critical} 為 T_f 時，我們發現數據點則無法落在一條曲線上並呈現發散狀，如圖 3(b) 所示。此結果顯示對於自旋玻璃材料而言，真正的相轉變是在 T_p 發生。因此，由我們的實驗以及利用 critical theory 進行計算所得到的結果，皆顯示自旋塞貝克所激發的純自旋電流不但可以藉由自旋漲落提升，純自旋電流還可以作為一種全新、精準的方法，用以探測及研究自旋玻璃材料之複雜自旋凍結過程⁽²⁶⁾。

四、鈮鐵石榴石中之去磁場效應

值得注意的是，這些自旋傳輸量測很多都是首先於磁性塊材 (bulk) 中進行，而樣品的形狀及其對應的去磁場 (demagnetizing field) 分佈，理應對自旋傳輸有很大的影響。然而，在截至目前的自旋傳輸量測中，都忽略了去磁場可能帶來的效應。以下透過一系列實驗量測及理論擬合，我們將研究去磁場效應如何對操控純自旋電流造成影響。在介紹自旋傳輸與去磁場效應的關聯性前，我們首先介紹什麼是去磁場。當我們將一個磁性材料放置於具有外加磁場分布的空間中時，磁性材料將被磁化 (magnetized) 而形成一個兩端為 S 極和 N 極排列的磁鐵，如圖 4(a)。而磁力線的分布是出於 N 極而止於 S 極，因此，磁鐵內部將形成一與外加磁場相反方向的磁場，如圖 4(b) 所示。由於此磁場會削弱外加磁場，故其被稱為去磁場 (H_d)。

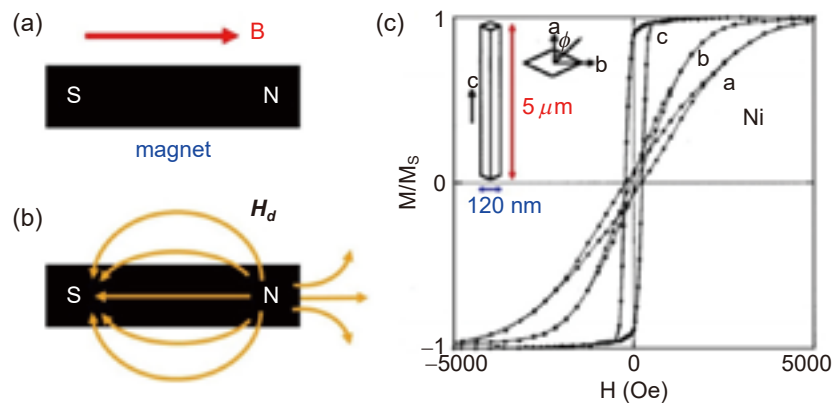


圖 4. (a) 磁鐵被外加磁場磁化之示意圖 (b) 去磁場 (H_d) 之分布示意圖 (c) 對於鎳奈米線沿不同方向施加外加場之磁滯曲線⁽²⁷⁾。

而去磁場之大小與磁性材料之形狀以及磁化強度 (magnetization, M) 大小有緊密的關聯，如同式 (1) 之描述。

$$H_d = -N_d M \quad (1)$$

式中的 N_d 為去磁因子張量 (tensor of demagnetizing factor) 以及負號代表其與外加磁場方向相反之特性。其中，去磁因子張量很大程度地受到樣品形狀影響。舉例來說，當鎳 (Ni) 被做成一維的奈米線 (nanowire) 時，當外加磁場沿著短軸及長軸施加時，所呈現出的磁滯曲線 (hysteresis loop) 行為截然不同⁽²⁷⁾。如圖 4(c) 所示，當磁場平行長軸 (c 軸) 方向，磁滯曲線大約在 300 厄斯特 (Oe) 達到飽和。然而，當磁場平行短軸 (a 及 b 軸) 方向，磁矩則需要 3500–5000 厄斯特才能達成飽和。因此，我們了解到，即便是一個相同的材料，其磁性也會受到形狀的影響而呈現極為不同的行為。當我們在進行自旋電流傳輸操控與量測時，所採用的基板為具有亞鐵磁性的 YIG 塊材，因此，理論上來說在 YIG 中所激發的自旋電流會嚴重受到其形狀影響，但如此重要的觀點仍尚未被報導與討論。首先我們先透過改變 YIG 的形狀來研究形狀變化對於磁性的影響。首先，我們系統地改變 YIG 的厚度 (thickness, t) 並且量測其磁滯曲線。如圖 5(a)，當我們外加面內 (in-plane) 方向的磁場時，我們發現隨著 YIG 厚度越薄，磁矩越容易飽和。然而，若外加磁場沿著厚度方向施加，此時隨著 YIG 厚度越薄，磁矩越不容易飽和，如圖 5(b)。

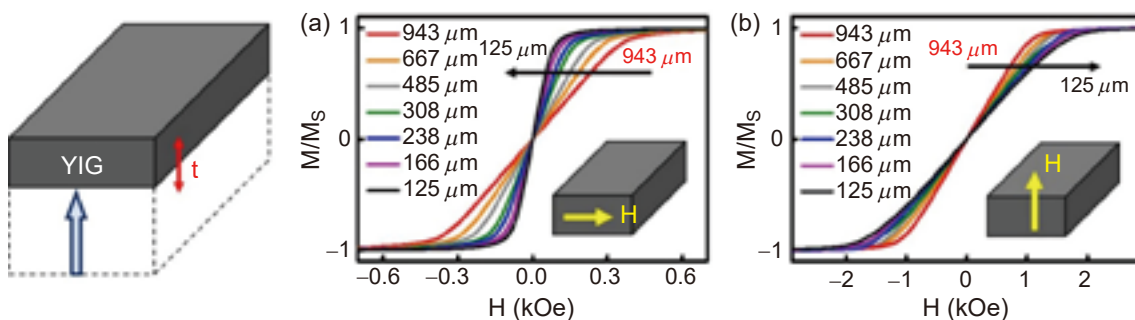


圖 5. 外加磁場沿 YIG 的 (a) 面內以及 (b) 厚度方向之厚度相關磁滯曲線行為⁽⁴¹⁾。

為了進一步了解去磁因子所扮演的角色，我們接下來研究 YIG 的磁異向性 (magnetic anisotropy)。透過計算兩條磁滯曲線 (外加磁場沿著不同方向) 所包圍的面積，如圖 6(a)，我們可以得到如式 (2) 之等效磁異向能 (effective magnetic anisotropic energy, K_{eff})⁽²⁸⁻²⁹⁾。

$$K_{eff} = \int H_{||} dM_{||} - \int H_{\perp} dM_{\perp} \quad (2)$$

接著，利用式 (2)，我們可以得到不同 YIG 厚度之等效磁異向能，如圖 6(b) 所示。我們發現，隨著 YIG 厚度增加，等效磁異向能的數值也隨之減小，此一結果顯示當 YIG 厚度變薄時，磁矩越傾向沿著平面排列，證實形狀的變化對於磁性的確有很大的影響。而 K_{eff} 的來源又可以進一步區分成來自塊材以及表面的貢獻。塊材的貢獻主要由形狀異向性 (shape anisotropy, K_{sh})、磁晶軸異向性 (magnetocrystalline anisotropy, K_{cry}) 以及磁彈異向性 (magnetoelastic anisotropy, K_{me})^(28, 30) 三者所構成，如式 (3) 所示。

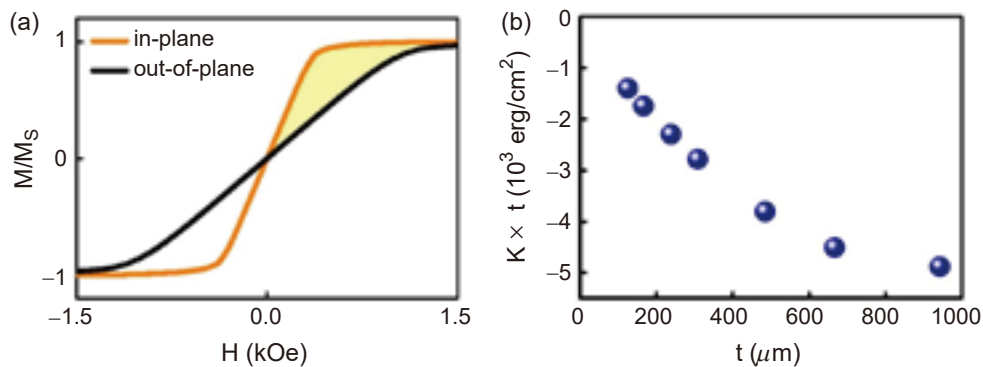


圖 6. (a) 沿著 in-plane 以及 out-plane 之外加磁場下所量測出來的兩條磁滯曲線所包圍的面積即為等效磁異向能 (K_{eff}) (b) 厚度相關之等效磁異向能

$$K_{eff} = K_{sh} + K_{cry} + K_{me} \quad (3)$$

其中形狀異向性可以用式 (4) 描述，其意涵為：要使磁矩沿不同方向排列所需之靜磁能 (static magnetic energy) 的差值 (如若式 (4) 為零則代表形狀異向性不存在)。

$$K_{sh} = \frac{1}{2}(N_w - N_t)M^2 \quad (4)$$

式中 N_w 、 N_t 分別為沿著材料寬度 (width, w) 及厚度方向之去磁因子。值得注意的是，通常只有正橢圓 (ellipsoidal) 體，因為內部磁場均勻地分佈，所以其去磁因子可以透過計算求得解析解 (analytical solution)⁽³¹⁻³²⁾。不過，在某些特別情形下，當三維的物體退化成二維 (如薄膜) 或者一維 (如奈米線) 的物體時，此時去磁因子的數值也能因極限情況而被近似求出。然而，如果是一般常見的形狀如長方體、圓柱體、長條狀等，由於內部磁場分布不均勻 (non-uniform)，所以無法直接計算得出相應的去磁因子的數學形式。舉例來說，為了能得出長方體的去磁因子，過去的文獻研究必須使用大量的假設下，才能求得粗略的近似解⁽³³⁻³⁶⁾。然而，最近的文獻⁽³⁷⁾ 利用先進的模擬軟體搭配馬克斯威爾方程式 (Maxwell's equation)，在幾乎不使用假設下，得出了有限尺寸的長方體在外加磁場沿著寬度方向下的去磁因子，如圖 7(a) 和式 (5)，其為一包括長、寬、高的函數。

$$N_w = \frac{1}{1 + \frac{3}{4}\left(\frac{w}{t}\right)\left(1 + \frac{t}{L}\right)} \quad (5)$$

透過類比，我們不難得到外加磁場沿著厚度方向的去磁因子為 $N_t = \frac{1}{1 + \frac{3t}{4w}\left(1 + \frac{w}{L}\right)}$ 。將 N_t 及 N_w 代入式 (4)，我們就能得到隨尺寸變化之形狀異向能，如式 (6) 所示。

$$(K_{eff})t = \left[2\pi M^2 \times \left(\frac{1}{1 + \frac{3w}{4t}\left(1 + \frac{t}{L}\right)} - \frac{1}{1 + \frac{3t}{4w}\left(1 + \frac{w}{L}\right)} \right) + K_{cry} + K_{me} \right] t \quad (6)$$

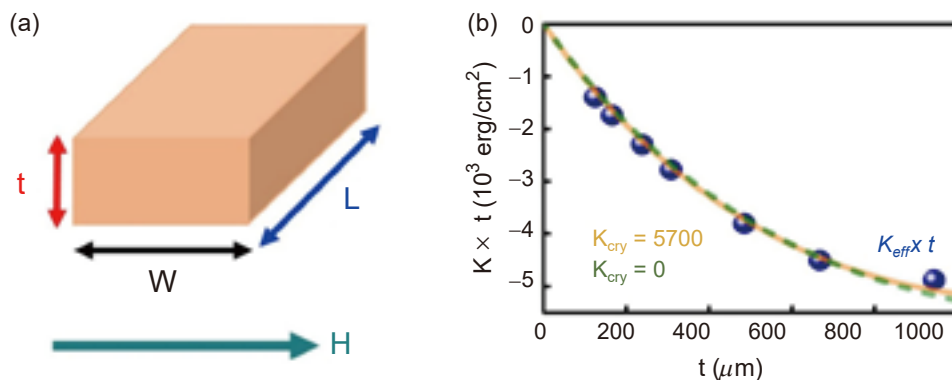


圖 7. (a) 三維長方體 (長 L ，寬 W ，厚 t) 在外加磁場下沿著寬度方向之示意圖 (b) 引入形狀相關去磁因子之厚度相關等效磁異向能對實驗數據進行擬合之結果。綠線為不考慮磁晶軸異向性，橘線為引用文獻之磁晶軸異向性數值之結果。

此外，由文獻可知，YIG 塊材之磁晶軸異向性為 5700 erg/cm^3 (38-39)。另外，由於我們使用的是 YIG 塊材，因此其磁彈異向性可忽略不計，因為磁彈異向性通常由薄膜與基板間的晶格不匹配 (crystalline mismatch) 所引起。根據這些結果，我們可以重新將式 (6) 改寫為式 (7)，並且對厚度相關的 K_{eff} 進行量化分析。

$$(K_{eff})t = \left[2\pi M^2 \times \left(\frac{1}{1 + \frac{3w}{4t} \left(1 + \frac{t}{L} \right)} - \frac{1}{1 + \frac{3t}{4w} \left(1 + \frac{w}{L} \right)} \right) + 5700 \right] t \quad (7)$$

在式 (7) 中，唯一的擬合參數 (fitting parameter) 為磁化強度 (M)。如圖 7(b) 中曲線所示，我們發現式 (7) 可以近乎完美地描述隨厚度變化之 K_{eff} 的行為，並且由擬合所得之 M 為 138 emu/cm^3 ，和我們由磁滯曲線量測所得到的數值一致。此結果充分顯示形狀的改變對磁性塊材之磁矩行為具有相當深遠的影響。另外，從圖中我們還可以發現，是否考慮磁晶軸異向性，並不會對擬合結果有任何影響，也就是說，相較於 YIG 之形狀異向性，其磁晶軸異向性可以忽略。

如果 YIG 的磁性可以透過改變其厚度而呈現系統的變化，那麼改變其寬度應該也可以觀察到類似的現象。的確，如圖 8(b) 和 (c) 所示，當我們施加面內方向的磁場時，我們發現隨著 YIG 寬度越小，磁矩越不容易飽和。然而，若施加沿著厚度方向的磁場時，此時隨著 YIG 寬度越小，磁矩越容易飽和。同樣地，對於隨寬度變化之 K_{eff} ，我們也能用式 (7) 對其進行量化分析，並且我們發現，式 (7) 也可以完美地描述隨 YIG 寬度變化之 K_{eff} ，如圖 8(d) 所示。其中，由擬合所得之 M 為 144 emu/cm^3 ，也和我們由磁滯曲線量測所得到的數值一致。至此，透過系統地改變 YIG 的寬度及厚度，我們展示形狀異向性主導其磁矩在外加磁場下的行為。

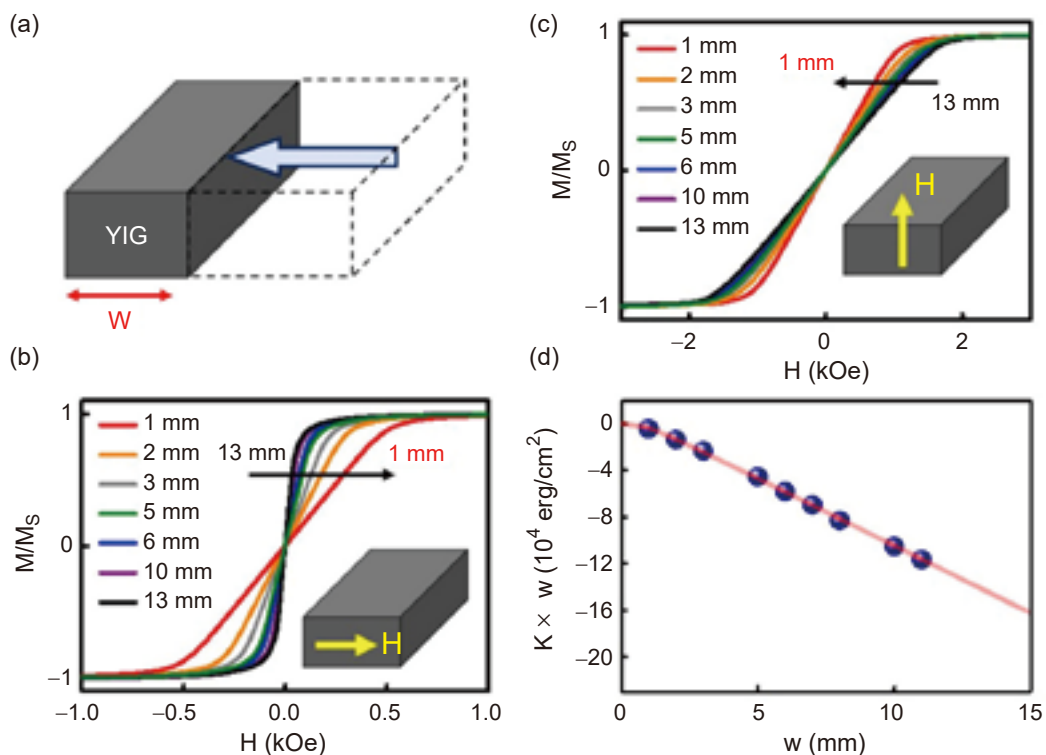


圖 8. (a) YIG 寬度縮減之示意圖。外加磁場沿 YIG 的 (b) 面內以及 (c) 厚度方向之寬度相關磁滯曲線行為 (d) 引入形狀相關去磁因子之寬度相關等效磁異向能對實驗數據進行擬合之結果⁽⁴¹⁾。

五、自旋傳輸於探測去磁場效應之應用

如前面所述，要在 YIG 這樣的絕緣體中探測純粹自旋流 (pure spin current)，我們通常需要在 YIG 上製備一層如鉑的金屬層並利用反自旋霍爾效應將之轉換成電壓訊號，如圖 9(a)。其中，在反自旋霍爾效應的描述中 ($J_e \propto J_s \times \sigma$)，一般認為電子的自旋極化方向 σ 應受控於 YIG 中之磁矩。然而，若我們將反自旋霍爾電壓對磁場之關係與 YIG 的磁滯曲線進行比較，我們發現兩者實際上並不一致。如圖 9(b) 所示，在低場的範圍中 (± 300 Oe)，當 YIG 中磁矩隨磁場增加而線性增長時 (綠線)，反自旋霍爾電壓卻不隨磁場變化而呈現一個平台的行為 (藍線)。在我們先前的研究中⁽⁴⁰⁾，透過量測對表面磁矩結構靈敏之柯爾磁光效應 (magneto optic Kerr effect, MOKE)，我們發現在反霍爾電壓中所觀察到的異常平台行為同樣存在於柯爾磁光效應中 (如圖 9(c) 之橘線)，並且兩者的平台寬度相同。這個結果顯示出，YIG 之表面及塊材磁矩呈現非共線性 (non-collinear) 行為，並且自旋傳輸是一種可用於探測表面磁矩行為之量測。

更進一步地，為了了解 YIG 形狀的改變是否也會對自旋傳輸行為造成影響，我們接下來研究自旋傳輸訊號在 YIG 厚度及寬度被改變下的行為。其中，為了避免改變 Pt 和 YIG 介面 (interface) 可能帶來的影響，我們在兩個實驗中分別各只使用一個樣品，並在不改變 Pt 和 YIG 介面的情況下，逐步改變 YIG 厚度以及寬度，如圖 10(a)–(b)。我們驚訝地發現此平台寬度竟然也會隨 YIG 的尺寸變化而被改變。如圖 10(c) 所示，當我們系統地減小 YIG

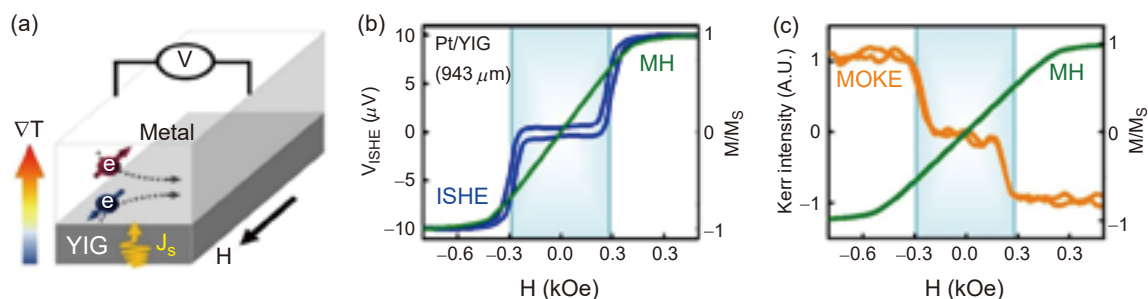


圖 9. (a) 反自旋霍爾效應之示意圖 (b) Pt/YIG 雙層結構之反自旋霍爾電壓對磁場關係圖 (藍色) 及 YIG 之磁滯曲線 (綠色) (c) YIG 之磁滯曲線 (綠色) 及磁光柯爾效應 (橘色)⁽⁴¹⁾。

的厚度時，我們發現平台的寬度變得越來越窄，並且在 YIG 的厚度大約為 22 mm 時，平台會消失 (如圖 10(e))。相反地，隨著 YIG 寬度的縮減，我們發現平台的寬度變得越來越寬，如圖 10(d) 所示。此結果明顯指出自旋傳輸行為也受到 YIG 形狀很大的影響。值得一提的是，圖 10(e) 顯示平台寬度只跟厚度相關，而與 YIG 的晶格結構是多晶 (poly-crystal) 還是單晶 (single-crystal)，用的自旋傳輸量測是自旋塞貝克效應、自旋霍爾磁阻還是探測表面磁矩的柯爾磁光效應皆無關，因為他們隨 YIG 厚度變化皆落在單一條曲線上。有趣的是，圖 10(e)–(f) 顯示平台隨 YIG 厚度及寬度的變化行為相當不一樣。隨著 YIG 厚度增加，平台寬度幾乎呈現近似線性的增長，然而，隨著 YIG 寬度增加，平台寬度則呈現指數型遞減行為，並且大致於 YIG 寬度為 25 mm 時趨近飽和。為了進一步研究形狀異向性在異常平台寬度之改變中所扮演的角色，我們將實驗中得到的平台寬度及計算得出的去磁因子 N^* ($N_w - N_l$) 進行歸一化 (normalization) 並進行比較。如圖 10(e)–(f) 所示，我們發現兩者之間非常的吻

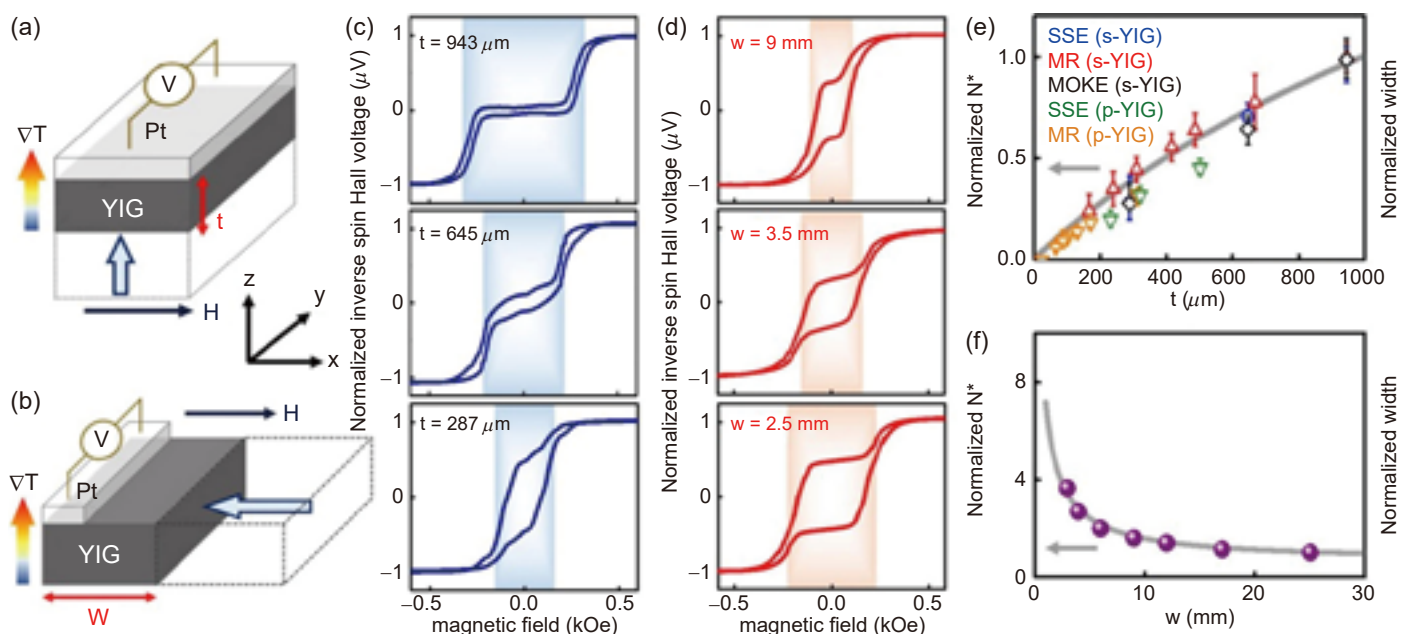


圖 10. (a) 改變厚度 (b) 改變寬度之反自旋霍爾效應示意圖。Pt/YIG 雙層結構之 (c) 厚度相關 (d) 寬度相關反自旋霍爾電壓對磁場關係圖。(e) 厚度相關 (f) 寬度相關之平台寬度對去磁因子比較⁽⁴¹⁾。

合，顯示出自旋傳輸中之平台行為同樣受控於 YIG 形狀的改變。最重要的是，我們的實驗結果指出，雖然自旋傳輸量測反應出的是表面磁矩行為，然而其也能詳細透露出整體 YIG 形狀樣貌的資訊 (長的、厚的還是窄的)⁽⁴¹⁾。因此，除了量測磁滯曲線，我們也可以利用自旋傳輸對去磁場效應進行定性分析。

六、結論

本文介紹自旋玻璃材料中之自旋漲落效應以及磁性材料中去磁場效應對操控純自旋電流的影響。我們證實透過自旋玻璃材料之自旋凍結過程所導致的自旋漲落交互作用可以增強純自旋電流的激發與訊號，此外，純自旋電流的激發與量測不但對表面磁矩靈敏，且會受到整個磁性材料之形狀樣貌所造成的去磁場效應調控。這些結果說明了如何利用磁性「絕緣體」和具有自旋軌道耦合作用的材料來有效操控純自旋電流，這將會在發展次世代高密度與低耗能的自旋電子學元件之過程中扮演重要的角色。

參考文獻

1. Po-Hsun Wu and Ssu-Yen Huang, 物理雙月刊, **39** (3), 29 (2017).
2. Yi-Jia Chen and Ssu-Yen Huang, 磁性月刊, **C** (61), (2017).
3. J. Sinova, S. O. Valenzuela, J. Wunderlich, C. H. Back, and T. Jungwirth, *Rev. Mod. Phys.*, **87**, 1213 (2015).
4. Y. Kajiwara, K. Harii, S. Takahashi, J. Ohe, K. Uchida, M. Mizuguchi, H. Umezawa, H. Kawai, K. Ando, K. Takanashi, S. Maekawa and E. Saitoh, *Nature*, **464**, 262 (2010).
5. Y. S. Chen, J. G. Lin, S. Y. Huang, and C. L. Chien, *Phys. Rev. B*, **99**, 220402 (R) (2019).
6. S. Y. Huang, X. Fan, D. Qu, Y. P. Chen, W. G. Wang, J. Wu, T. Y. Chen, J. Q. Xiao, and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 107204 (2012).
7. K. Uchida, H. Adachi, T. Ota, H. Nakayama, S. Maekawa, and E. Saitoh, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 172505 (2010).
8. D. Qu, S. Y. Huang, J. Hu, R. Wu, and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 067206 (2013).
9. T. Kikkawa, K. Uchida, Y. Shiomi, Z. Qiu, D. Hou, D. Tian, H. Nakayama, X.-F. Jin, and E. Saitoh, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 067207 (2013).
10. S. Seki, T. Ideue, M. Kubota, Y. Kozuka, R. Takagi, M. Nakamura, Y. Kaneko, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **115**, 266601 (2015).
11. K. Uchida, J.-i. Ohe, T. Kikkawa, S. Daimon, D. Hou, Z. Qiu, and E. Saitoh, *Phys. Rev. B*, **92**, 014415 (2015).
12. R. Lebrun, A. Ross, O. Gomonay, S. A. Bender, L. Baldrati, F. Kronast, A. Qaiumzadeh, J. Sinova, A. Brataas, R. A. Duine and M. Klaui, *Commun. Phys.*, **2**, 50 (2019).
13. R. Lebrun, A. Ross, S. A. Bender, A. Qaiumzadeh, L. Baldrati, J. Cramer, A. Brataas, R. A. Duine and M. Klaui, *Nature* (London) **561**, 222 (2018).
14. D. Qu, S. Y. Huang, B. F. Miao, S. X. Huang, and C. L. Chien, *Phys. Rev. B*, **89**, 140407(R) (2014).
15. D. Qu, S. Y. Huang, and C. L. Chien, *Phys. Rev. B*, **92**, 020418 (R) (2015).
16. C. Du, H. Wang, F. Yang, and P. C. Hammel, *Phys. Rev. B*, **90**, 140407(R) (2014).
17. T. Wang, W. Wang, Y. Xie, M. A. Warsi, J. Wu, Y. Chen, V. O. Lorenz, X. Fan and J. Q. Xiao, *Sci Rep*, **7**, 1306 (2017).
18. H. Wang, C. Du, P. C. Hammel, and F. Yang, *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 097202 (2014).
19. Z. Qiu, J. Li, D. Hou, E. Arenholz, A. T. N' Diaye, A. Tan, K.-i. Uchida, K. Sato, S. Okamoto, Y. Tserkovnyak, Z. Q. Qiu, and E. Saitoh, *Nat. Commun.*, **7**, 12670 (2016).
20. W. Lin, K. Chen, S. Zhang, and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.*, **116**, 186601 (2016).
21. T. Ambrose and C. Chien, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1743 (1996).
22. P. Gibbs, T. M. Harders, and J. H. Smith, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **15**, 213 (1985).
23. K. Emmerich, E. Lippelt, R. Neuhaus, H. Pinkvos, C. Schwink, F. N. Gygas, A. Hintermann, A. Schenck, W. Studer, and A. J. van der Wal, *Phys. Rev. B*, **31**, 7226 (1985).
24. Y. J. Uemura, T. Yamazaki, D. R. Harshman, M. Senba, and E. J. Ansaldo, *Phys. Rev. B*, **31**, 546 (1985).

25. J. Li, Z. Shi, V. H. Ortiz, M. Aldosary, C. Chen, V. Aji, P. Wei, and J. Shi, *Phys. Rev. Lett.*, **122**, 217204 (2019).
26. P. H. Wu, Y. C. Tu, D. Qu, H. L. Liang, S. F. Lee, and S. Y. Huang, *Phys. Rev. B*, **101**, 104413 (2020).
27. Sun, L., Searson, P. C. and Chien, C. L., *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4429 (2001).
28. M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. A. d. Broeder, and J. J. d. Vries, *Rep. Prog. Phys.*, **59**, 1409 (1996).
29. P. G. Gowtham, G. M. Stiehl, D. C. Ralph, and R. A. Buhrman, *Phys. Rev. B*, **93**, 024404 (2016).
30. J. Fu, M. Hua, X. Wen, M. Xue, S. Ding, M. Wang, P. Yu, S. Liu, J. Han, C. Wang, H. Du, Y. Yang, and J. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 202403 (2017).
31. E. C. Stoner, *Philos. Mag.*, **36** (7), 803 (1945).
32. J. A. Osborn, *Phys. Rev.*, **67**, 351 (1945).
33. R. I. Joseph and E. Schlomann, *J. Appl. Phys.*, **36**, 1579 (1965).
34. R. I. Joseph, *J. Appl. Phys.*, **38**, 2405 (1967).
35. D.-X. Chen, E. Pardo, and A. Sanchez, *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 1742 (2002).
36. D.-X. Chen, E. Pardo, and A. Sanchez, *IEEE Trans. Magn.*, **41** (6), 2077 (2005).
37. R. Prozorov and V. G. Kogan, *Phys. Rev. Applied*, **10**, 014030 (2018).
38. J. Fu, M. Hua, X. Wen, M. Xue, S. Ding, M. Wang, P. Yu, S. Liu, J. Han, C. Wang, H. Du, Y. Yang, and J. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 202403 (2017).
39. W. H. Von Aulock, Handbook of Microwave Ferrite Materials, *Acta Crystallographica*, **20** (5), 702 (1965).
40. P. H. Wu and S. Y. Huang, *Phys. Rev. B*, **94**, 024405 (2016).
41. P. H. Wu, Y. T. Chan, T. C. Hung, Y. H. Zhang, D. Qu, T. M. Chuang, C. L. Chien, and S. Y. Huang, *Phys. Rev. B*, **102**, 174426 (2020).

作者簡介

吳柏勳先生為台灣大學物理博士，現為台大應用物理所博士後研究員。

Po-Hsun Wu received his Ph.D. in Department of Physics at the National Taiwan University. He is currently a Postdoctoral Researcher in Department of Physics at National Taiwan University.

黃斯衍先生為交通大學物理博士，現為台大應用物理所副教授。

Ssu-Yen Huang received his Ph.D. in Department of Physics at the National Chiao Tung University. He is currently an Associate Professor in Department of Physics at National Taiwan University.

低溫高磁場 X 光吸收能譜

Low-temperature High-field X-ray Absorption Spectroscopies

秦伊瑩

Yi-Ying Chin

本文簡介以低溫高磁場 X 光吸收能譜來研究 BaCoO_3 及 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 。前者的有效磁矩大於 $1.73 \mu_B$ ，暗示非零的軌道磁矩，然而其晶體結構傾向磁量子數為零的基態；藉由 X 光磁圓偏振二向性實驗與理論模擬，我們發現 Co 之間的交互作用會造成能階的反轉，導致 Co 具有非零的軌道磁矩。後者在低溫會轉變為反鐵磁相，因 Tb 與 Fe 皆具有磁矩，我們利用 X 光線偏振二向性實驗確認其反鐵磁結構；此外，我們亦在不同磁場下進行實驗，以釐清其磁化量突然抬升背後的機制。

In this manuscript, the X-ray absorption spectroscopy studies on BaCoO_3 and $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ under high magnetic field are briefly introduced. For BaCoO_3 , the effective magnetic moment ($2.23 \mu_B$) extracted from the magnetic susceptibility is larger than $1.73 \mu_B$ (the value without any orbital moment), while its crystal structure prefers the hole occupation of the a_{1g} orbital with $m = 0$. Combining the X-ray magnetic circular dichroism and theoretical calculations, we found that the short distance between Co ions along the c axis makes the a_{1g} orbital lower in energy and thus leads to the finite orbital moment. On the other hand, we employed X-ray linear dichroism to determine the antiferromagnetic structure of $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and performed experiments under various magnetic field to investigate the significant enhancement of the magnetization in the antiferromagnetic phase.

一、背景介紹

金屬氧化物擁有多樣化的物理性質，並具備工業應用的潛力，因此成為熱門的研究課題。由於製程的進步，許多材料得以合成，如超晶格系統、異質結構、磁性多層膜、高氧化物，而新穎的現象亦隨之產生，如鐳鋁氧 (LaAlO_3) 與鋇鈦氧 (SrTiO_3) 介面上的二維電子氣體⁽¹⁾ 及超導體與鐵磁材料之間的電子轉移和軌道重組⁽²⁾。以上研究指出，異質結構材料間的交互作用可能導致其性質與各組成的材料有所差異，並可能引發嶄新的物理性質；非單一材料時，較難判斷其特性在何處產生，因此需要進行進一步的實驗來解析。由於不同的元素其原子核帶電量不同，因此激發特定軌域所需的能量亦隨之變化，故使用特定能量的 X 光可分別探究欲研究的組成元素，幫忙我們理解其特性背後主導的機制。

原子內的電子躍遷須遵循選擇定律 (dipole selection rules)，使得可發生的躍遷較 X 光光電子能譜少，因此 X 光吸收能譜 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) 的譜線亦隨之較狹窄；因其譜線與探測原子的電子結構有關，所以可用來決定電子結構，如：價態、軌道佔據數與自旋態。有別於 XAS 使用無偏振的入射光，我們可以利用特定偏振光來獲取更多的訊息。X 光磁圓偏振二向性 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) 主要利用圓偏振光探究鐵磁材料與順磁材料，而 X 光線性偏振二向性 (X-ray linear dichroism, XLD) 則可使用於決定特定元素的能階及研究反鐵磁材料。由於順磁材料的磁矩隨溫度上升急遽下降，因此需要更穩定的光源及長時間的數據累積，而實驗的困難度亦較高。另一方面，一般磁性量測僅能提供少量關於反鐵磁材料的資訊，若欲了解其磁矩排列的情形，實需較大的磁場來觀察其相變所對應的磁化量的變化；倘若想研究的反鐵磁系統具有兩個以上磁性原子，將大幅提升獲得正確資訊的困難度。由於以上種種因素，我們近年在國家同步輻射研究中心 (簡稱同輻中心) 建置低溫高磁場的實驗站，希望能拓展順磁材料與反鐵磁材料研究的領域；本文以 BaCoO_3 及 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的研究為例，介紹如何利用低溫高磁場實驗獲得想要的資訊。

如圖 1 所示， BaCoO_3 不同原子鏈間的距離較大，而交互作用亦大幅降低，因此被歸類於近一維的二維材料；其低維度的磁交互作用預期將造成複雜的磁性表現。根據文獻指出， BaCoO_3 在低溫時會發生鐵磁與反鐵磁相變，而利用高溫的磁化率量測，可得知其有效磁矩約為 $2.23 \mu_B^{(3-5)}$ ；由於此化合物中，僅有 Co 擁有非全填滿的電子結構，故此磁矩應全由 Co 所提供。在 BaCoO_3 中，Co 應為四價，有 5 個 3d 電子；雖然根據 Hund's rules，Co 的自旋量子數應為 $5/2$ (如圖 2(c) 所示)，但由於 Co-O 鍵長甚短 ($1.874 \text{ \AA}$)，造成其晶體場足以克服自旋間的交互作用，導致低自旋態 ($S = 1/2$) 的能量較低，繼而成為基態 (如圖 2(a))。然而，若 Co 處於低自旋態，則其自旋提供的有效磁矩僅為 $1.73 \mu_B$ ，略小於實驗量測的結果，此差異推測應來自於軌道磁矩的貢獻。由於 BaCoO_3 其晶體結構為八面體沿著 c 軸 ([111]) 拉伸，低自旋態於 t_{2g} 能階內的單一電洞應傾向佔據 $3z^2-r^2$ 軌道，然而此為磁量子數為零的軌道，因此無法解釋有效磁矩大於自旋磁矩。由於合成的困難性， BaCoO_3 僅有多晶或極小的單晶，因此無法直接利用 XLD 決定電洞佔據的軌道與能階高低；然而，根據先前的研究，XMCD 配合理論模擬亦可決定軌道佔據⁽⁶⁾，所以我們將藉由 XMCD 實驗來決定 Co 的能階高低，以了解為何 Co 具有較大的有效磁矩。

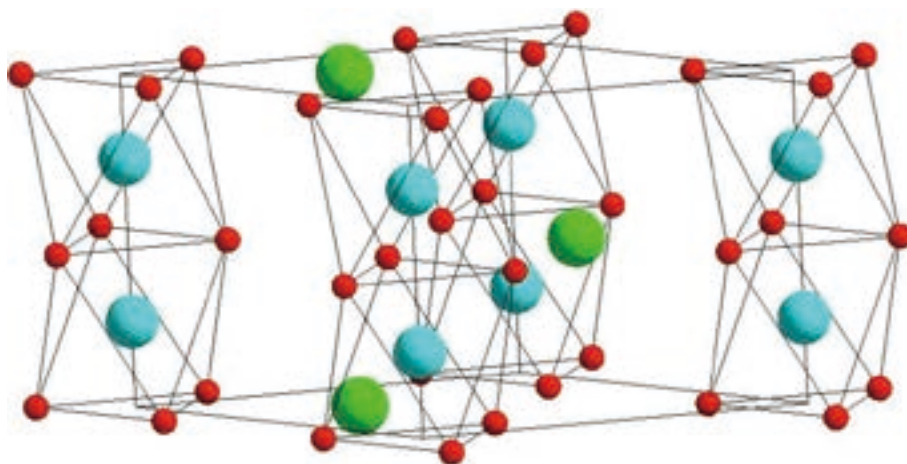


圖 1. BaCoO_3 晶體結構 (水藍色為 Co，紅色為 O，綠色為 Ba)。

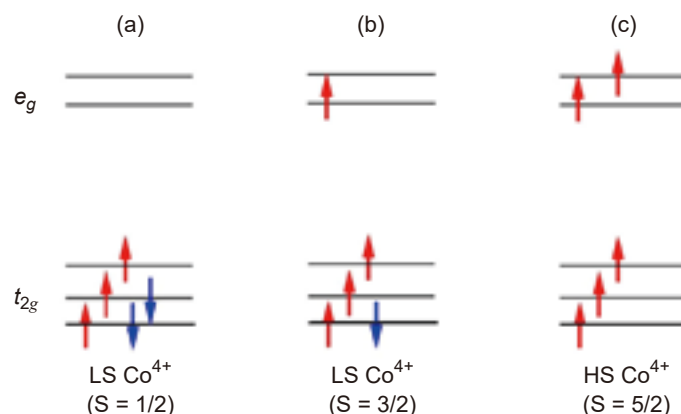


圖 2. Co^{4+} 的低自旋態 (low-spin, LS) (a)、中間自旋態 (intermediate-spin, IS) (b) 以及高自旋態 (high-spin, HS) (c)。

$\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (R 為稀土元素或 Y) 具有結構相變與反鐵磁相變⁽⁷⁻¹⁰⁾；結構相變 (由室溫的 R32 空間群轉變為 P3₁21 或 P3₂21) 的溫度較高，且相變溫度隨著稀土元素的離子半徑變化，差異可達 100 K，足見稀土元素主導了此系統中的結構相變；另一方面，反鐵磁相變發生於相對窄的溫度區間，大約為 34 K 到 40 K 之間，且 Fe 彼此之間的距離短於稀土元素的間距 (如圖 3 所示)，因此推論 Fe 應在反鐵磁現象中具主導地位；不得不提的是， $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 並非都具有相同的反鐵磁結構，如 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的反鐵磁軸為 c 軸，而 $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的反鐵磁結構為 easy-plane⁽⁷⁻¹⁰⁾，暗示反鐵磁結構仍與稀土元素息息相關，亦指出複雜磁交互作用存在的可能性，畢竟稀土元素亦具有非零的磁矩；此外， $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 甚至具有兩個反鐵磁相變⁽¹¹⁾。我們進行了 XLD 實驗並利用理論模擬來決定在 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的磁矩如何排列；此外，磁性量測實驗觀察到 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的磁化量會因外加磁場突然抬升⁽¹²⁾，因此我們利用 XMCD 實驗搭配理論模擬以釐清磁化量陡升的原因。

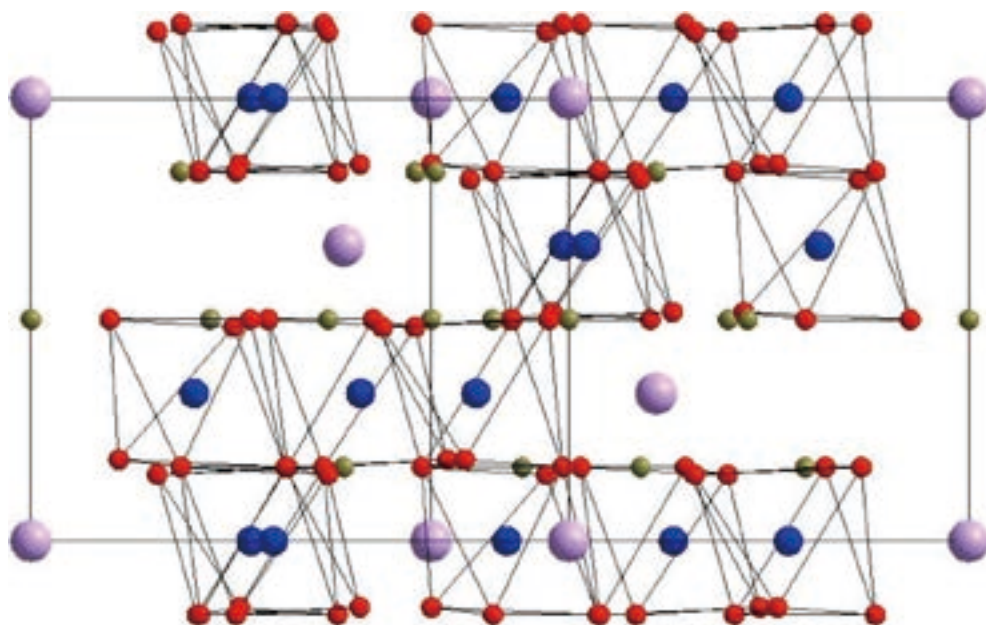


圖 3. $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 晶體結構 (藍色為 Fe，紅色為 O，土黃色為 B，紫色為 Tb)。

二、樣品製備與實驗儀器介紹

1. 樣品製備

(1) BaCoO_3

2H-BaCoO_3 多晶是通過兩步法製備的。首先，我們以 1 : 1 混合 BaCO_3 和 $\text{CoO}_{4/3}$ ，將混和物在 900°C 中進行脫碳後，再將所得黑色粉末顆粒分別在 1000°C 、 1100°C 和 1200°C 下燒製。爾後，在 700°C 與 100 大氣壓的氧氣壓力處理該粒料⁽¹³⁾。

(2) $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$

$\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 單晶的製備方式如下：在研鉢中充分混合 Tb_2O_3 (8.24 g)、 Fe_2O_3 (6.20 g)、 B_2O_3 (6.94 g)、 Bi_2O_3 (14.9 g)、 MoO_3 (13.8 g) 等粉末，再將其加熱溶解 (1000°C)；為促進合成反應與避免形成 Fe_2O_3 單晶，需不斷攪拌樣品達 20 小時。爾後，將樣品緩慢降溫至 (950°C) 先種結晶，之後再長時間生長單晶；並通過將樣品浸泡在鹽酸中，從助焊劑中分離出綠色透明單晶。

2. 實驗儀器介紹

由於同步輻射可提供高強度與連續能量的 X 光，因此 X 光吸收能譜 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) 的實驗多在同步輻射相關設施進行；以入射光的偏振性來區分，一般分為無特定偏振方向的 XAS、線性偏振光的 X 光線偏振二向性 (X-ray linear dichroism, XLD) 以及圓偏振光的 X 光磁圓偏振二向性 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD)。首先，我們先簡介新建造的低溫高磁場實驗站能提供的實驗條件。

(1) 低溫高磁場實驗站 (Low-temperature high-field end-station)

低溫高磁場實驗站將架設於同輻中心的台灣光源 (Taiwan Light Source, TLS) BL11A，此光束線目前開放使用配備一最高可達 1 T 電磁鐵的實驗站，以供外來用戶進行 XMCD 實驗。相較於目前使用的實驗站而言，新建造的實驗站配備 Oxford 公司的超導磁鐵，可提供高達 10T 的磁場。此外，由於電磁鐵僅使用水冷卻系統，而磁極距離樣品座甚近，即使使用液態氮將樣品降溫也只能降到 20 K 左右；而超導磁鐵使用液氮循環降溫，若樣品座直接鎖在降溫平台，能將樣品溫度穩定降到 10 K 以下；因此，此實驗站可用以研究更低溫的相變及磁場引發的變化。

此光束線的光源為軟 X 光；因為費米面 (Fermi surface) 附近的電子會主導其材料性質，故倘若欲研究 3d 過渡金屬或 4f 稀土材料，則需激發 3d 過渡金屬的 2p 電子到 3d 的空態或是 4f 稀土元素的 3d 電子到 4f 的未佔據態，以獲得這些材料在費米面附近的電子結構資訊，進而探究其特性背後之機制；這兩個躍遷所需的能量大約在 400 電子伏特至 1600 電子伏特，故須使用軟 X 光為光源進行實驗。通常軟 X 光的實驗是藉由量測經由電流計從地表回填的電流來推估被入射光所激發的電子數，主要因為軟 X 光較硬 X 光容易被散射吸收，因此較難使用穿透方式來進行實驗；由於量測電流，對於導電性不佳的樣品量測容易失真，故會改用螢光產率的方式量測。螢光產率法的機制為量測入射光所激發的螢光，其過程為光進—光出，因此可用來測量絕緣材料，亦具備較大的探測深度；若結合前者，則可分別量測來自介面與塊材的訊號，繼而決定介面與塊材不同的電子結構，如之前提到在介面上發

生的軌道重組⁽²⁾。另一方面，軟 X 光極易被吸收，故光束線以及實驗站皆須處於超高真空；為了節省烘烤真空腔的時間，低溫高磁場實驗站亦配備一樣品裝載－閉鎖傳送腔 (load-lock chamber)，可將計畫量測的樣品先放置於此真空室，抽真空數小時後即可傳入主真空腔進行實驗，大幅減少實驗準備時間。

以下將針對 XAS、XMCD 與 XLD 這些實驗技術能提供的資訊加以介紹。

(2) 軟 X 光吸收能譜 (soft X-ray absorption spectroscopy, soft XAS)

由於材料的特性與其價電子相關，故利用 XAS 可探究其特性背後之物理機制。其價電子數或價態可由能譜的能量決定，主要原因為外層電子受原子核吸引的位能會因價電子間的屏蔽效應而減低，然而當價電子數下降時，屏蔽效應的減弱會造成激發所需的能量上升，故可利用 XAS 能譜的能量來決定特定元素的價態，如 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 中 Co 的價態會因結晶水的存在而與化學式預測的值不同⁽¹⁴⁾。在具有稀土元素的合金內，許多研究發現稀土元素的價數會隨著外加磁場改變，其近藤效應 (Kondo effect) 亦與其價態的變化有關^(15, 16)；文獻指出，價態的變化量會隨著外加磁場增加，因此需要使用足夠高的磁場進行量測，以獲得更多的資訊。

(3) 軟 X 光磁圓偏振二向性 (soft X-ray magnetic circular dichroism, soft XMCD)

由選擇定律 (dipole selection rules) 可知，可藉由不同偏振的圓偏振光激發不同磁量子數的電子，且自旋磁矩亦經自旋－軌道交互作用而與軌道磁矩耦合，故可利用圓偏振光來獲得自旋與軌道磁矩的資訊，因此 X 光磁圓偏振二向性 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) 常應用於磁性材料的研究。由於耦合軌道角動量在不同吸收緣 (absorption edge) 不同 ($L + S$ 與 $L - S$)，因此我們可使用 XMCD 總和定則 (XMCD sum rules) 決定特定元素的軌道與自旋磁矩，以釐清磁性多層膜或異質結構其磁性背後主導的機制⁽¹⁷⁻²⁰⁾。自旋磁矩與軌道磁矩的 XMCD 總和定則如下：

$$m_{spin} = -\frac{6 \int_{L_3} (I_+ - I_-) dE - 4 \int_{L_2} (I_+ - I_-) dE}{6 \int_{L_3+L_2} (I_+ + I_-) dE} \frac{(10 - n_{3d})}{1 + \frac{7 \langle T_z \rangle}{2 \langle S_z \rangle}}$$

$$m_{orbit} = -\frac{4 \int_{L_3+L_2} (I_+ - I_-) dE}{3 \int_{L_3+L_2} (I_+ + I_-) dE} (10 - n_{3d})$$

其中 n_{3d} 為 3d 軌道的電子佔據數， S_z 為磁偶極算符， T_z 為磁四極子算符，而 I_+ 與 I_- 為圓偏振吸收能譜。需特別提及的是，原子序較小元素的自旋－軌道交互作用與電子之間的交互作用大小相近，致使兩吸收邊的強度會因電子之間的交互作用而轉移，因此造成 XMCD 總和定則存在相當的誤差⁽²¹⁾；此誤差無法藉由其他方式避免，需借助理論模擬方能獲得正確的資訊。

XMCD 的訊號正比於磁化量的平均值，故鐵磁材料的訊號較大，雖然順磁材料亦有相當的 XMCD 訊號，卻遠小於鐵磁材料，因此需要長時間的量測以確保訊號遠大於噪音；基

於以上因素，同輻中心的 BL11A 近來建置了低溫高磁場實驗站，其配備的超導磁鐵可提供高達 10 T 的外加磁場，藉由大幅提升 XMCD 的訊號來拓展順磁材料的研究。另一方面，當磁矩完全抵銷(完全反鐵磁)的情況下，並無明顯的 XMCD 訊號，因而需要使用 X 光線偏振二向性(X-ray linear dichroism, XLD)來探索反鐵磁材料。然而，若外加磁場可克服反鐵磁的交換能時，我們亦可藉由外加磁場來翻轉磁矩，觀察其磁化量的上升情況與 XMCD 的訊號變化，則可用以決定其反鐵磁結構，故強磁場系統亦可應用於研究反鐵磁材料因外加磁場而產生的相變，特別是材料不只一個磁性的來源時。

(4) 軟 X 光線偏振二向性 (soft X-ray linear dichroism, soft XLD)

X 光線偏振二向性主要用於探測電子雲分布在空間的各向異性，此異向性有兩個來源，一為低對稱的晶體結構，另一個則為磁交互作用。前者會造成能階劈裂，致使電子傾向佔據能量較低的軌道，因而造成電子雲非各向同性的分布⁽²²⁾；材料內稟的磁交互作用將使電子自旋沿特定方向排列，而自旋的各向異性會藉由自旋-軌道交互作用導致不同軌道的佔據數有所差異，亦致使電子雲空間分布存在著異向性⁽²³⁾，因此內稟的磁場方向可藉由 XLD 量測。當欲研究的系統同時具備低對稱性與反鐵磁相變時，則需要借助不同溫度的量測及理論模擬的幫忙來分辨晶體場與磁交互作用的貢獻，進一步決定材料的反鐵磁結構⁽²⁴⁾。

(5) 原子模型計算 (configuration-interaction cluster calculations)

當研究的體系具有強電子關聯性時，我們無法忽略電子之間的交互作用，則須借助原子模型來分析實驗數據。此一理論包括單原子內的價電子間的交互作用、價電子與內核電洞的交互作用、自旋-軌道交互作用、配位原子提供的晶體場、軌道混成以及電荷交換^(25, 26)；藉由模擬實驗能譜，我們可獲得系統的量子數以及其他資訊，如：軌道佔據、軌道角動量、自旋角動量、能階以及磁交換場的方向及大小。原子模型計算通常應用於絕緣體或是能帶較窄的系統，主要是受限於計算量，此模型多半只考慮特定原子與其周遭的原子，因此較適用於局域化的系統；當研究良導體時，無法忽略彼此間的交互作用，則需要考慮較大的尺度，造成計算時間會大幅上升。

三、實驗結果與討論

1. BaCoO₃

由於 BaCoO₃ 中的 Co 其有效磁矩大於 1.73 μ_B ，我們推測 t_{2g} 的電洞應佔據 e_g^π 軌道(圖 4(b))，而非因晶體延伸而能量較高的 a_{1g} 軌道(圖 4(a))；如果想要決定軌道佔據狀態，應以 XLD 為首選，然而，由於並未有足夠大的 BaCoO₃ 單晶，因此我們需要藉由 XAS 與 XMCD 搭配理論模擬來定下能階順序，進而決定軌道佔據數。

首先，利用 XAS 能譜(圖 5 中的紅線)與其他參考樣品的比較(Na_{0.5}CoO₂、EuCoO₃ 與 CoO)，我們可知 Co 在 BaCoO₃ 中確實為四價。順帶一提，BaCoO₃ 能譜中虛線的部分為 Ba-M_{4,5} 的吸收緣，我們利用減去 BaFeO₃ 的 XAS 能譜來移除 Ba 的訊號。我們想要進一步利用理論模擬來決定 Co 的自旋態，但若完全依據文獻中的晶體結構計算，我們無法獲得良好的模擬結果；因此，我們認為 Co 的晶體場並非為純粹的 D_{3d}，研判實際 Co 的對稱性應低於 D_{3d}。然而，如同前面討論，XAS 能譜並不足以偵測低對稱性的差異，因此我們將利用

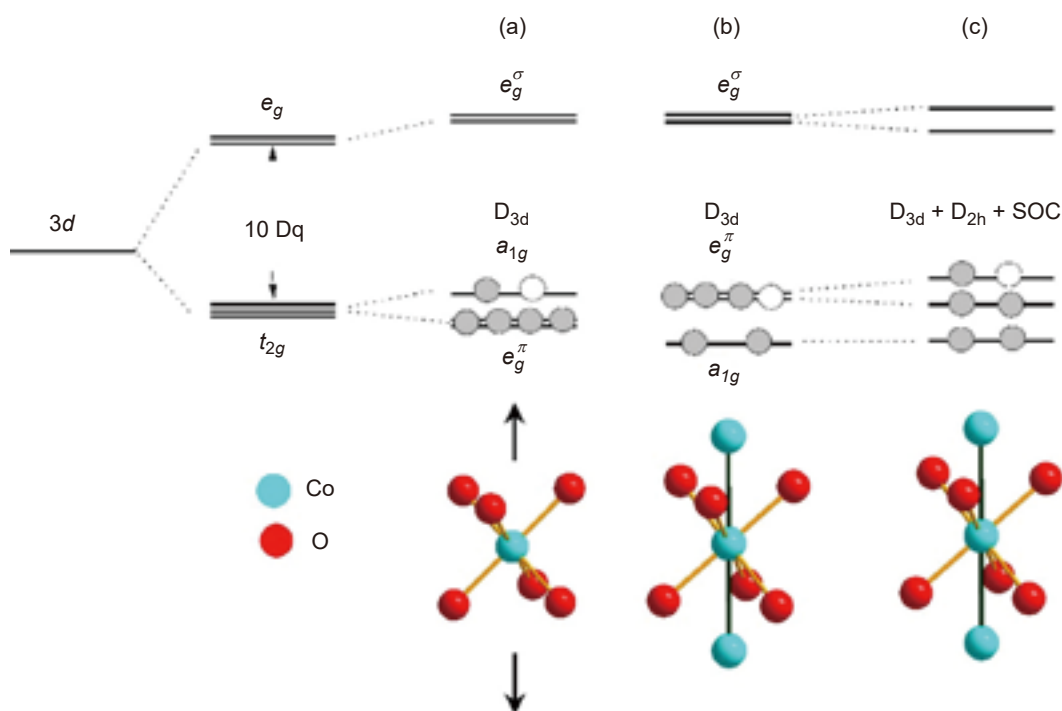


圖 4. Co 的能階：(a) 電洞佔據 a_{1g} 軌道；(b) 電洞佔據簡併的 e_g^π 軌道；(c) 電洞佔據非簡併的 e_g^π 軌道。

XMCD 來判斷電洞所佔據的軌道。由於 BaCoO_3 具備半導體性質，即其電阻隨著溫度下降而急遽上升，造成我們無法在極低溫進行實驗，只能在 50 K 量測。此時，我們需藉由高磁場來提升 XMCD 的訊號，實驗結果以藍線繪製於圖 6(b)，785 eV 的噪音主要來自 Ba 的貢獻。藉由觀察圖 6(b)，我們發現 Co-L_2 的 XMCD 訊號遠小於 Co-L_3 ；由於自旋磁矩在兩吸收邊貢獻相反，而軌道磁矩則同向^(27, 28)，此一比例暗示 Co 確實擁有非零的軌道磁矩，即 Co 的能階應與不同於拉伸的晶體結構，電洞應佔據 e_g^π 軌道。

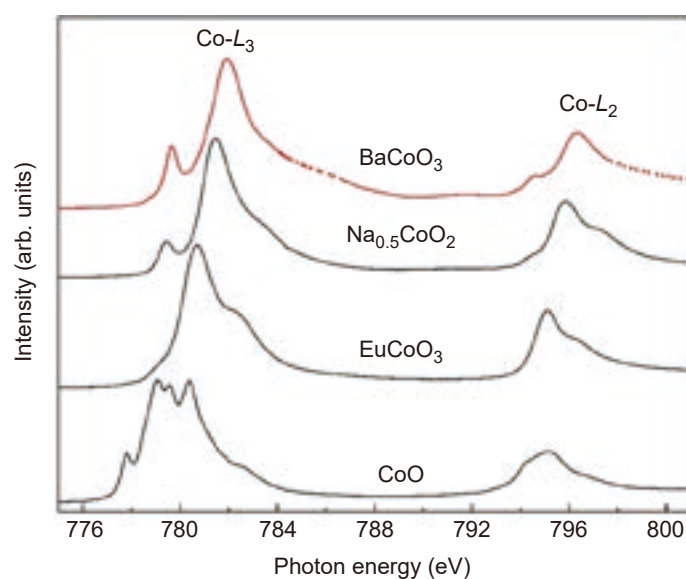


圖 5. $\text{Co-L}_{2,3}$ XAS 能譜，由上而下： BaCoO_3 、 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 、 EuCoO_3 與 CoO 。

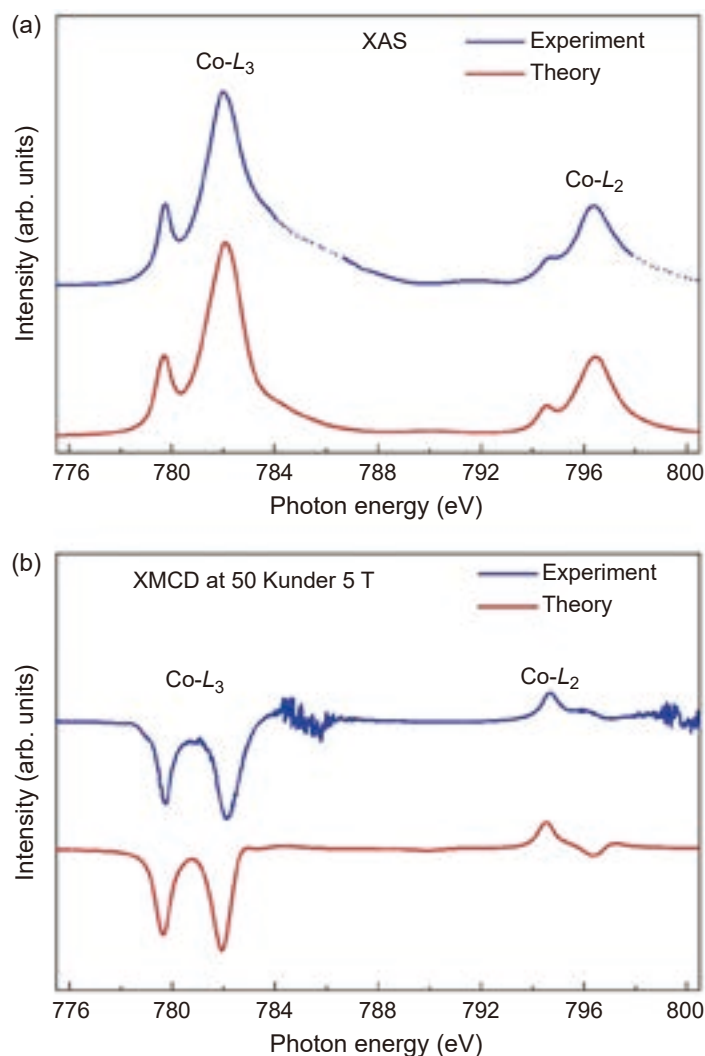


圖 6. (a) Co- $L_{2,3}$ XAS 能譜 (藍線) 與理論模擬 (紅線)；
(a) Co- $L_{2,3}$ 的 XMCD 訊號 (藍線) 與理論模擬 (紅線)。

低自旋態 Co^{4+} 的 t_{2g} 軌道僅有單一電洞，能帶計算的論文指出，若此電洞佔據 e_g^π 軌道，此軌道應進一步劈裂，以降低整體的能量，如圖 4(c)⁽²⁹⁻³²⁾；因此我們引入額外的晶體場劈裂，並嘗試模擬實驗所獲得的能譜，模擬的結果展示於圖 6(a) 與 (b) (以紅色繪製)。藉由理論模擬得到的能譜與實驗所測得的結果相近，我們得以驗證 Co 在 BaCoO_3 中的確處於低自旋態，其原因應為極短的 Co-O 鍵 (1.874 Å) 導致的強晶體場⁽³³⁾。另一方面，當電洞位在非簡併的 e_g^π 軌道時，理論計算的能譜與 XMCD 實驗數據最為相近，提供能階反轉並進一步劈裂的證明⁽³⁴⁾。根據 BaCoO_3 的晶體結構 (圖 1)， t_{2g} 能階的反轉應該是來自於沿著 c 軸的 Co 間距很短， Co^{4+} 的電子與 Co^{4+} 離子之間的庫倫場將降低 $3z^2-r^2$ 軌道的能量，導致電洞傾向處在 e_g^π 軌道；由第二近鄰造成的能階反轉在 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 亦曾觀察到⁽³⁵⁾。

由於需引進對稱性更低的晶體場方能獲得與實驗數據接近的擬合，我們可歸結 e_g^π 不再簡併，電子將佔據能量較低的軌道，此一軌道佔據預期將引發軌道的有序排列，與能帶計算預測的結果一致^(29, 30, 32)。此外， e_g^π 具有接近 $1 \mu_B$ 的軌道磁矩，暗示磁異向性的存在，近來 BaCoO_3 薄膜的磁性量測數據的確證實此系統具有垂直異向性⁽³⁶⁾。為了與理論預測比較，

我們亦使用 XMCD 總和定則來決定 BaCoO_3 的軌道磁矩與自旋磁矩；由於外加磁場在 50 K 時無法使 Co 的磁矩完全平行於磁場，因此我們會利用自旋與軌道的比值來決定軌道磁矩，並與理論計算獲得的數值比較。然而，我們發現 XMCD 總和定則所得到的軌道磁矩為 $0.40 \mu_B$ ，而利用理論模擬獲得的軌道磁矩為 $0.61 \mu_B$ ，且前者亦與高溫磁化率獲得的數值有所出入，而後者則與磁化率的結果一致；仔細分析 XMCD 總和定則，自旋部分在等式的兩邊皆與自旋磁矩的期望值有關，且一邊為自旋磁矩與磁四極子 (magnetic quadrupole) 的比值，因此無法簡化此等式。對於無強磁異向性的材料，此項的貢獻相當小而被忽略，因此可直接使用 XMCD 總和定則來決定自旋磁矩，進而在磁化量未飽和的情況下獲得軌道磁矩；然而，由於 BaCoO_3 具有相當強的磁異向性，磁四極子將帶來顯著的影響。造成軌道磁矩被大幅的低估，而與磁性量測的結果不同。簡而言之，對於具有磁異向性的材料，使用 XMCD 總和定則必須相當謹慎。順帶一提，根據我們的分析， e_g^π 軌道的劈裂導致 Co 的軌道磁矩大幅小於 $1.0 \mu_B$ 。

2. $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$

如前所述，低對稱的晶體結構與磁交互作用都會導致電子雲在空間中的各向異性；然而， Fe^{3+} 的 3d 軌域為半填滿 (因為其電子數與 Co^{4+} 相同，可參考圖 2(c))，即每個軌道皆有一個電子，故晶體場提供的 XLD 應遠較磁交互作用貢獻小。此外，相關文獻亦指出，反鐵磁軸翻轉將導致 Fe-L_2 的 XAS 能譜改變，因此可進行 XLD 實驗來研究 Fe 的反鐵磁排列方式^(23, 37)。入射光的電場沿著 c 軸與垂直 c 軸的量測結果呈現於圖 7(a)，我們可以觀察到兩個 XAS 能譜具有極大的差異。若與 SmFeO_3 的結果比較⁽³⁸⁾，似乎反鐵磁軸應該垂直於 c 軸，與藉由磁化率量測所獲得的結論相反⁽¹²⁾；然而，此差異或許來自於晶體結構的不同，因此我們必須利用理論模擬來計算不同反鐵磁結構的 XAS 能譜，以確認 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的反鐵磁結構。理論計算的結果呈現於圖 7(b)；經由比較圖 7(a) 與 (b) 可得知， $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的反鐵磁軸確實沿著 c 軸，與磁性量測觀察的結果一致⁽¹²⁾；因此，若晶體結構不同，我們無法直接比較其他參考樣品的 XLD 數據來決定反鐵磁結構，必須要針對特定的晶體結構來進行理論模擬。

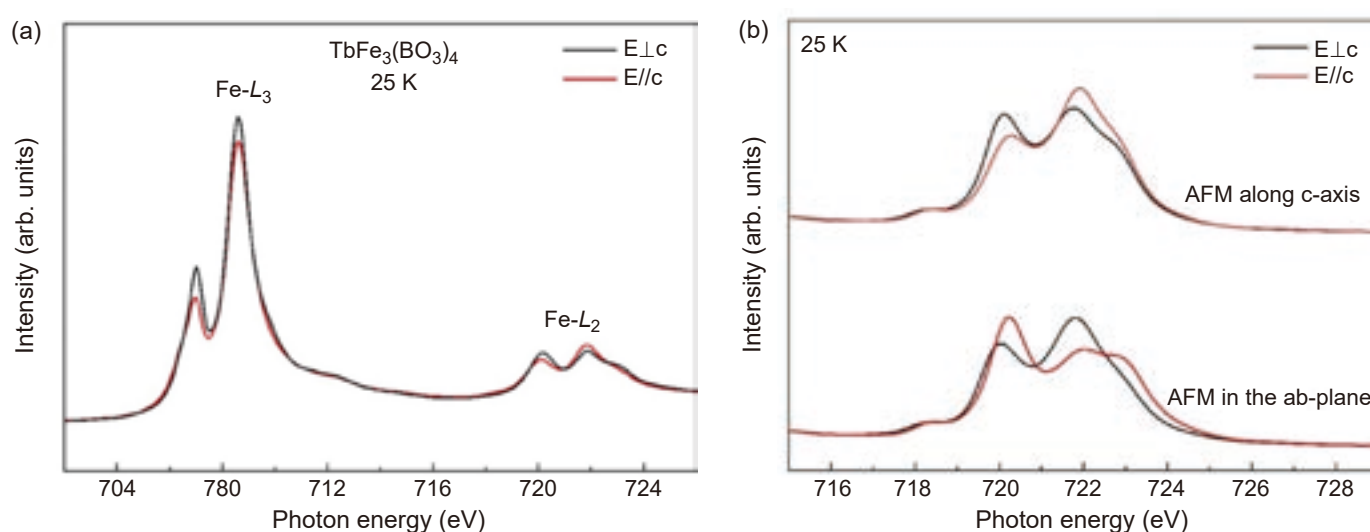


圖 7. (a) 利用不同方面的線偏振光量測 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的 $\text{Fe-L}_{2,3}$ XAS 能譜 (25 K)；(b) 不同反鐵磁結構的線偏振 Fe-L_3 XAS 能譜 (25 K)。

除了反鐵磁結構之外，先前的磁性量測亦觀察到 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的磁化量與外加磁場並非簡單線性關係⁽¹²⁾；M-H 實驗中， $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的磁化量在特定磁場下存在著突然的抬升，這現象通常與反鐵磁結構被破壞有關，因此我們希望利用 XMCD 實驗來研究其反鐵磁結構如何受外加磁場影響。因為磁化量偏離直線所需的磁場為 3 到 6 T (與溫度有關)，因此必須使用低溫強磁場實驗站進行實驗。根據文獻，當溫度為 25 K 時，磁化程度在 5.2 T 左右有突然的增加⁽¹²⁾，因此我們在外加磁場為 4.0 T 與 6.5 T 時進行量測。首先，我們將左旋與右旋光的能譜相加，則獲得電場垂直入射方向的線偏振 XAS 能譜，結果展示於圖 8(a)，可以在 Fe 的 L_2 上觀察到明顯的變化。若與圖 7(b) 的理論計算比較，可得知 Fe 的反鐵磁結構自 easy-axis 轉變為 easy-plane；因此，當外加磁場足夠強時，將破壞 Fe 沿著 c 軸的反鐵磁排列，將磁矩翻轉為躺在 ab 平面。另一方面，如圖 8(b) 所示，當沿著 c 軸的外加磁場為 4.0 T 時，Fe 的磁矩幾乎為零，與其反鐵磁軸為 c 軸所預測的結果一致；當外加磁場大於翻轉

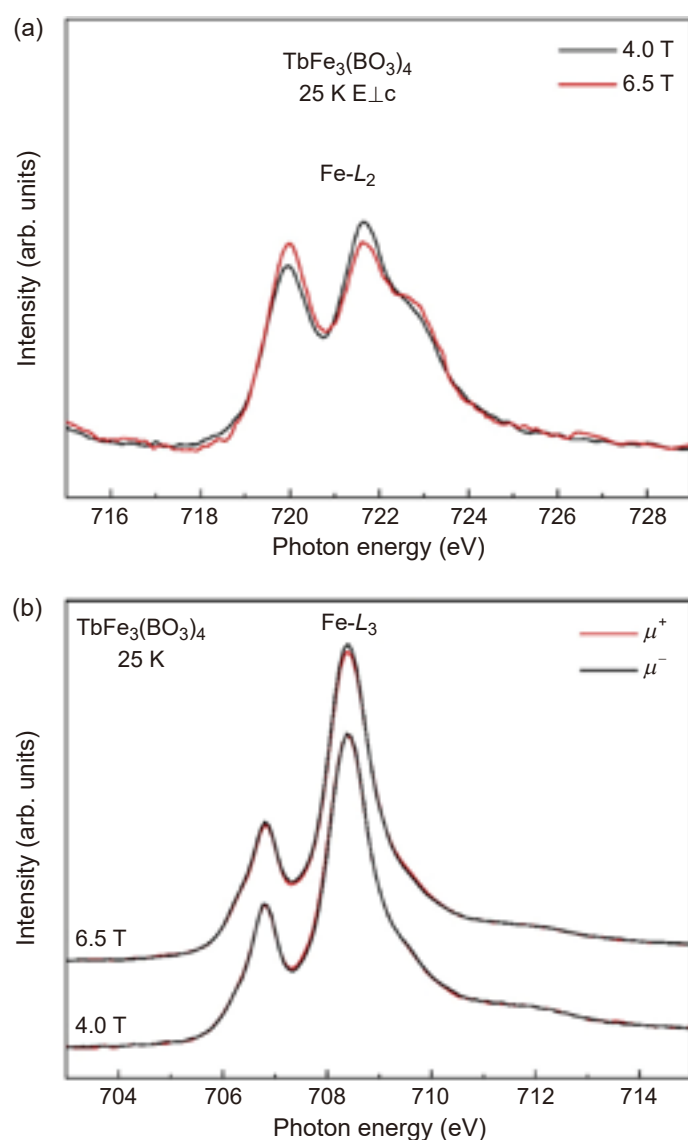


圖 8. (a) 外加磁場為 4.0 T 與 6.5 T 的 Fe- L_2 XAS 能譜 (入射光的偏振方向垂直於 c 軸)；(b) 外加磁場為 4.0 T 與 6.5 T 的 Fe- L_3 XAS 能譜 (入射光為左旋與右旋光)。

磁矩所需的大小時，Fe 的磁矩將被外加磁場極化而有平行於 c 軸的分量，且隨著磁場而增加。然而，自 4.0 T 至 6.5 T 增加的磁矩仍遠小於磁性量測的差距，暗示其磁化量的急遽增加應有來自 Tb 的貢獻；因此，我們亦進行了 Tb- $M_{4,5}$ XMCD 的量測，結果繪製於圖 9。當外加磁場自 4.0 T 提升到 6.5 T 時，XMCD 的結構並無改變，顯示 Tb 並未發生相變；然而，XMCD 訊號的增幅卻大於 0.625，顯示 Tb 的磁矩與外加磁場並非呈現線性關係。根據圖 3 的晶體結構，Tb 間的距離遠大於 Tb 與 Fe 之間的距離，因此 Tb 磁矩的排列方式主要受其最近鄰的 Fe 所牽制；當磁場小於 Fe 的反鐵磁軸翻轉所需的值時，外加磁場無法使 Tb 的磁矩完全平行於磁場，而當 Fe 的磁矩翻轉後，對於 Tb 的羈絆有所下降，致使 Tb 較有效地被外加磁場磁化，因此整體的磁化量會急遽的上升。

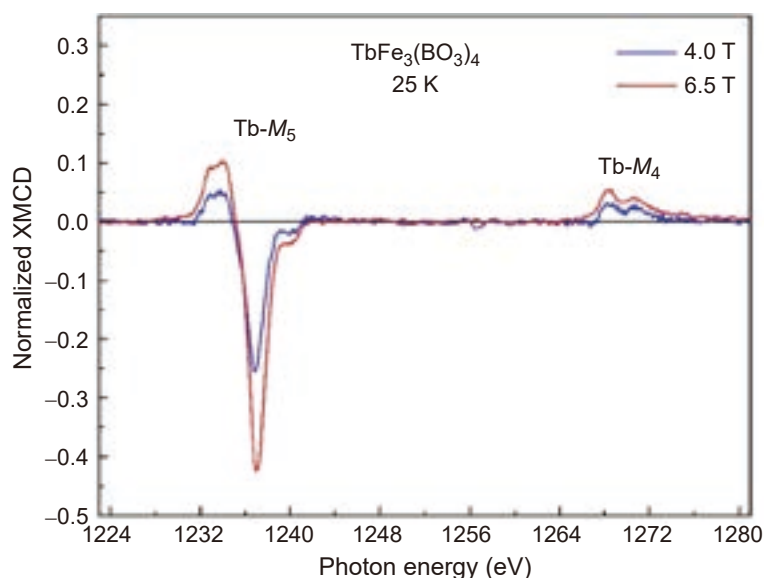


圖 9. 在外加磁場 4.0 T (藍色) 與 6.5 T (紅色) 時，Tb- $M_{4,5}$ 的 XMCD 訊號。

四、結論

受益於元素解析的能力，X 光吸收能譜在研究材料的特性上應用甚廣；然而，順磁系統或反鐵磁材料的磁矩不易被外加磁場所磁化，特別在溫度較高的情況，導致 X 光磁圓偏振二向性 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) 的訊號不大，故需要極長的時間與穩定的光源來獲得可靠的數據；因此，將量測溫度降低與外加磁場提高可大幅降低研究順磁與反鐵磁體系的門檻；近來建造的低溫高磁場實驗站已大致測試完成，預計於 2022 年開放用戶申請使用。本論文藉由 BaCoO_3 及 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 的研究成果闡述低溫高磁場實驗站的重要性。對於 BaCoO_3 而言，根據磁化率量測所獲得的有效磁矩大於自旋磁矩可提供的大小，而其晶體結構傾向於讓電洞佔據磁量子數為零的軌道，因此軌道磁矩應接近零，無法解釋磁矩的差值；藉由 XMCD 實驗與理論模擬，我們發現 Co 之間的交互作用會造成能階的反轉，繼而使 Co 具有非零的軌道磁矩。另一方面， $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 在低溫具有反鐵磁特性，因 Tb 與 Fe 皆具有磁矩，我們必須利用 X 光線偏振二向性實驗與理論計算確認其反鐵磁結構；此外，我們也在不同磁場下進行 XMCD 實驗，確認 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 磁化量的增加並非全部來自於 Fe 磁矩有部分平行於 c 軸的貢獻，亦受 Tb 磁化量增加的影響。

參考文獻

1. A. Ohtomo and H. Y. Hwang, *Nature*, **427**, 423 (2004).
2. J. Chakhalian *et al.*, *Science*, **318**, 1114 (2007).
3. J. Sugiyama, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **72**, 064418 (2005).
4. H. Nozaki *et al.*, *Phys. Rev. B*, **76**, 014402 (2007).
5. K. Yamaura, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **146**, 96 (1999).
6. T. Burnus *et al.*, *Phys. Rev. B*, **77**, 205111 (2008).
7. A. N. Vasiliev, *et al.*, *J. Mag. Mag. Mater.*, **300**, e382 (2006).
8. M. N. Popova *et al.*, *Phys. Rev. B*, **94**, 184418 (2016).
9. D. Fausti *et al.*, *Phys. Rev. B*, **74**, 024403 (2006).
10. Y. Hinatsu, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **172**, 438 (2003).
11. A. I. Pankrats *et al.*, *J. Exp. Theor. Phys.*, **99**, 766 (2004).
12. E. A. Popova *et al.*, *Phys. Rev. B*, **75**, 224413 (2007).
13. S. Hebert, *et al.*, *J. Mag. Mag. Mater.*, **316**, 394 (2007).
14. H. Ohta, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 066404 (2011).
15. K. Yoshimura, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 851 (1988).
16. Y. H. Matsuda *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 046402 (2009).
17. B. T. Thole *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1943 (1992).
18. P. Carra *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 694 (1993).
19. B. T. Thole, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **50**, 11466 (1994).
20. C. T. Chen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 152 (1995).
21. A. Scherz *et al.*, *Physica Scripta*, **2005**, 586 (2005).
22. C. T. Chen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2543 (1992).
23. P. Kuiper *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1549 (1993).
24. C. Aruta *et al.*, *Phys. Rev. B*, **80**, 140405 (2009).
25. A. Tanaka and T. Jo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 2788 (1994).
26. F. M. F. de Groot, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **67**, 529 (1994).
27. P. Gambardella *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 047202 (2002).
28. P. Gambardella *et al.*, *Science*, **300**, 1130 (2003).
29. V. Pardo, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **70**, 144422 (2004).
30. V. Pardo *et al.*, *J. Mag. Mag. Mater.*, **290-291**, 349 (2005).
31. J. Lopez Cacheiro *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.*, **91**, 252 (2003).
32. V. Pardo *et al.*, *Phys. Rev. B*, **76**, 165120 (2007).
33. H. Taguchi *et al.*, *Acta Cryst. B*, **33**, 1298 (1977).
34. Y. Y. Chin *et al.*, *Phys. Rev. B*, **100**, 205139 (2019).
35. H. Wu *et al.*, *Phys. Rev. B*, **84**, 155126 (2011).
36. H. Wang *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **430**, 52 (2015).
37. J. C. Yang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 247606 (2012).
38. C. Y. Kuo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 217203 (2014).

作者簡介

秦伊瑩小姐為德國科隆大學物理博士，現為中正大學物理學系助理教授。

Yi-Ying Chin received her Dr. rer. nat. from Institute of Physics II at University of Cologne in Germany.

She is currently an Assistant Professor in Department of Physics at National Chung Cheng University.

自驅動系統於環境與生物抗菌之應用

Application of Self-powered Systems in Environmental and Biological Disinfection

何軒羽、鄭妤英、何信璇、林宗宏

Hsuan-Yu Ho, Yu-Ying Cheng, Hsin-Hsuan Ho, Zong-Hong Lin

「殺菌」與「抗菌」是疫情時代人人皆須面對之生活日常，除了勤洗手維護個人衛生，環境清潔也極為重要。然而，既有之殺菌方式存在著毒性、低生物相容性、耗能、低效率等問題。因此，開發低毒性、環保且能有效殺菌之技術進行環境清潔是一項重要的課題。本團隊將熱電材料、光／壓電材料、摩擦奈米發電機應用在殺菌，此三種裝置藉由收集環境中之溫度、光、機械能，產生電穿孔效應或產生活性氧物質之方式，達到殺菌效果。

"Disinfection" is crucial in our daily life, especially during this pandemic time. In addition to frequent hand washing to maintain personal hygiene, environmental cleanliness is also extremely important. However, traditional disinfection methods have drawbacks such as toxicity, low biocompatibility, energy consumption, and low efficiency. Therefore, there is an urgent need to develop low-toxicity, environmentally-friendly and effective disinfection technologies. Our team utilizes thermoelectric materials, optical/piezoelectric materials, and triboelectric nanogenerators to fabricate different types of disinfection devices. These three devices achieve the disinfection effect by respectively converting temperature, light, and mechanical energy from the environment to produce electroporation or generate reactive oxygen species.

一、前言

疫情肆虐的期間，使世界各國的公共衛生安全與個人衛生防護面臨嚴峻的挑戰。「殺菌」與「抗菌」成為最基本的防疫手段，好將微生物病原體如細菌、病毒和原生動物從環境中清除，以免病原體藉由現代便利的交通，隨著人之接觸、移動而繼續傳播下去。傳統的殺菌方法，如：氯的使用，因少量即可對人體造成傷害且不當使用會釋放有毒氣體，存在著嚴重的安全問題和生態風險；酒精的使用，也因其易燃、易揮發、不適用於各式表面清潔，而無法大規模應用。其他方法，如耗時與耗能源之超音波法、只適用於表層抗菌消毒之紫外線法等等，使科學家仍致力於開發低風險、省能源且有效殺菌之方式。

由於材料科學的進步，電極材料的發展使電解微生物病原體之殺菌方式具有極大的潛力，其殺菌機制目前被認為是因為電穿孔效應⁽¹⁾ 和產生活性氧物質 (reactive oxygen species, ROS)，例如 H_2O_2 ^(2, 3)，使微生物病原體失去活性。但此方法因須有高壓以產生足夠之電場進行殺菌，仍受限於需要外部供應電。自創立以來，本團隊一直致力發展環保且能有效抗菌之裝置，因此構想出將裝置所需電力來源回歸到環境本身，如：熱電或光電材料抗菌裝置，藉由環境中之「溫度」(圖1) 或「光」來促使抗菌功能啟動；穿戴式抗菌裝置，則由「人類」活動時，收集人類的動能轉換成裝置所需之電能，以達到自身供電，故稱之為自驅動。本團隊將便易取用之能量，轉換成抗菌裝置所需之形式。由於不需供電即可使用之優點，抗菌裝置之使用地點將不再受到限制，裝置尺寸也可大幅縮減，亦可提供更長效之抗菌效果。此技術之開發，對於第三世界國家與偏遠地區，具有不可或缺之地位。



圖 1. 本團隊開發之利用熱電材料塗布之抗菌口罩示意圖。

二、已發展之活性氧物質技術

活性氧物質 (reactive oxygen species, ROS) 被廣泛應用於環境與健康衛生領域。活性氧物質會與微生物細胞膜上的脂肪酸反應，破壞細胞膜的完整性，還會與細胞膜蛋白發生交錯鏈結反應，使得蛋白質結構發生變異及變性，喪失活性，進而影響微生物代謝功能。市面上常見的活性氧物質為過氧化氫 (hydrogen peroxide, H_2O_2)，因為其穩定性相較其他活性氧物質佳，也對環境較友善，故較常被使用。傳統上產生過氧化氫的方式為蒽醌法 (anthraquinone method)，然而此方法存在很多限制，包含生產過程繁複，產物及副產物難以分開，以及生產過程耗費大量能源等等^(4, 5)。為了克服此問題，使用再生能源生成活性氧物質以取代傳統化學合成法在近幾年愈加受到重視⁽⁶⁻⁹⁾。近年來較為興起的活性氧物質生成方式是光催化法 (photocatalysis) 與壓力催化法 (piezocatalysis)，利用光照及機械震動提供能量刺激光催化作用與壓力催化作用，使得半導體材料產生電子電洞對 (electron-hole pairs) 分離，使材料表面發生電化學反應，進而生成活性氧物質⁽¹⁰⁾。然而，對光催化反應來說，水中懸浮物會導致溶液透明度下降，使得光催化反應產生 ROS 的效率大受影響。此外，對於要全天候應用此技術進行滅菌也因為日照時數有限而受到限制⁽¹¹⁾。另一方面，要在自然界中找到連續不斷，並能有效驅動壓力觸媒的合適機械能，也帶給壓力催化法在實際有效應用上的發展瓶頸。因此，設計出有效率並能不間斷產生 ROS 的催化方式是勢在必行的。

三、自驅動系統活性氧抗菌技術

溫度是環境中最重要的因素之一，而溫差幾乎存在於環境中的每一處。熱電物質 (thermoelectric material) 的發現，為收集環境廢熱及溫差並進一步利用開拓了新道路，舉凡能量轉換器及感測器等皆可看到其應用的蹤跡^(12, 13)。熱電材料的應用十分廣泛，一般而言是透過溫差使得熱電材料的正負電荷分離，將熱能轉換為電能並加以利用⁽¹⁴⁾。透過溫差而產生正負電荷分離的現象使得熱電材料也具有產生活性氧物質的潛力^(15, 16)。用來進行催化反應的熱電材料被稱為熱催化劑 (thermocatalyst)，熱催化劑具有許多優點，首先，只要環境中一直有溫差存在，熱催化劑便可源源不斷地產生活性氧物質，此外，透過溫差產生的電荷分離現象可以避免電子電洞對的再結合，如此可確保更高的活性氧物質生成。本實驗室的一項技術是透過熱催化劑產生活性氧物質 H_2O_2 並對其殺菌效果進行探討。研究團隊測試三種常見熱電材料，三碲化二鉍 (Bi_2Te_3)、三碲化二銻 (Sb_2Te_3) 和碲化鉛 (PbTe) 在絕對溫差 20 度條件下產生過氧化氫的效率與光催化劑二氧化鈦 (TiO_2) 的比較 (圖 2)。

由測試結果得知三種熱電材料皆可產生 H_2O_2 ，而其中效果最佳的為 Bi_2Te_3 。此結果背後的原理是因為 H_2O_2 的生成量跟熱電材料的塞貝克係數 (Seebeck coefficient) 有密切的關係。賽貝克係數代表的是一熱電材料在單位溫差下產生的電位差。賽貝克係數之絕對值越高，代表單位溫差下物質產生的電位差愈高，表 1 為此三種熱電塊材的塞貝克係數，由此可知因為 Bi_2Te_3 的賽貝克係數之絕對值最高，在 20 度溫差下其產生的電位差最高而可以產生最多的 H_2O_2 ，因此 Bi_2Te_3 在此研究中最適合做為產生 H_2O_2 的催化劑。故後續的研究便以 Bi_2Te_3 做為主要殺菌效果的探討對象。研究團隊隨後探討 Bi_2Te_3 塊材與 Bi_2Te_3 奈米粒子產生活性氧物質的效率，如圖 3 所示，同樣溫差下塗布上 Bi_2Te_3 奈米粒子的碳纖維布產生活性氧物質 H_2O_2 的效率遠高於 Bi_2Te_3 塊材。

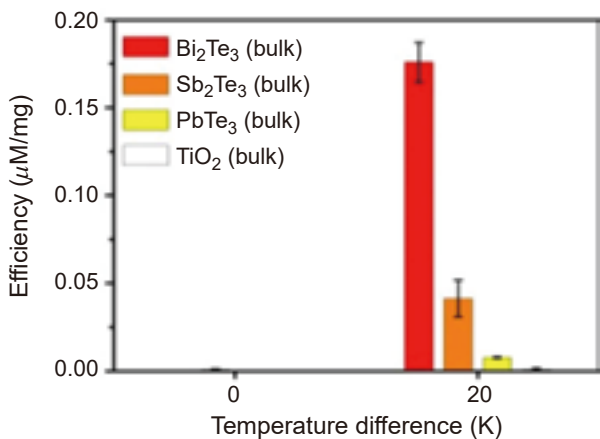


圖 2. 三種熱催化劑在溫差 20 度下的活性氧物質生成率與光催化劑二氧化鈦 (TiO_2) 的比較。

表 1. 三種熱催化劑與其塞貝克係數。

熱催化劑	塞貝克係數 ($\mu\text{V/K}$)
Bi_2Te_3	-230
Sb_2Te_3	185
PbTe	-180

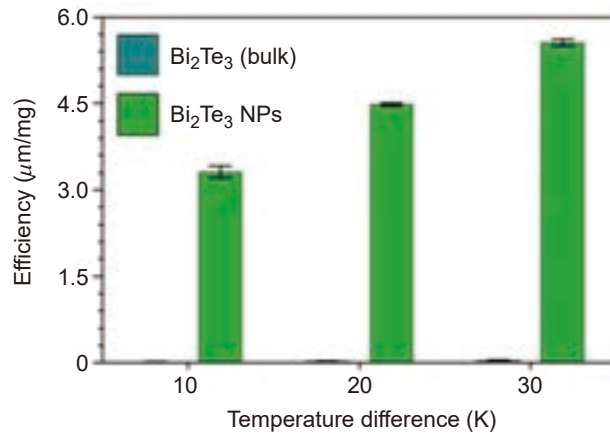


圖 3. Bi_2Te_3 塊材與 Bi_2Te_3 奈米材料在不同溫差下之過氧化氫生成率。

將塗布上 Bi_2Te_3 奈米粒子的碳纖維布裝在冷氣口上，如圖 4(c)，並觀測在 30 天內碳布上大腸桿菌的數量，可發現細菌的數量在這 30 天內保持穩定，並無明顯增長，由此證明此抗菌纖維可以有效的控制微生物的生長。除此之外，圖 4(a) 與圖 4(b) 分別為裝在冷氣口的碳布第一日與第三十日的掃描式顯微鏡圖。由圖 4(b) 可發現經過了 30 日，碳纖維表面的 Bi_2Te_3 奈米粒子依舊完好包覆，顯示此二種材料結合的穩定性。由實驗結果可知，此熱催化劑透過產生活性氧物質可以有效控制微生物的生長，並且此技術兼具環保且無額外耗能，對環境十分友善。

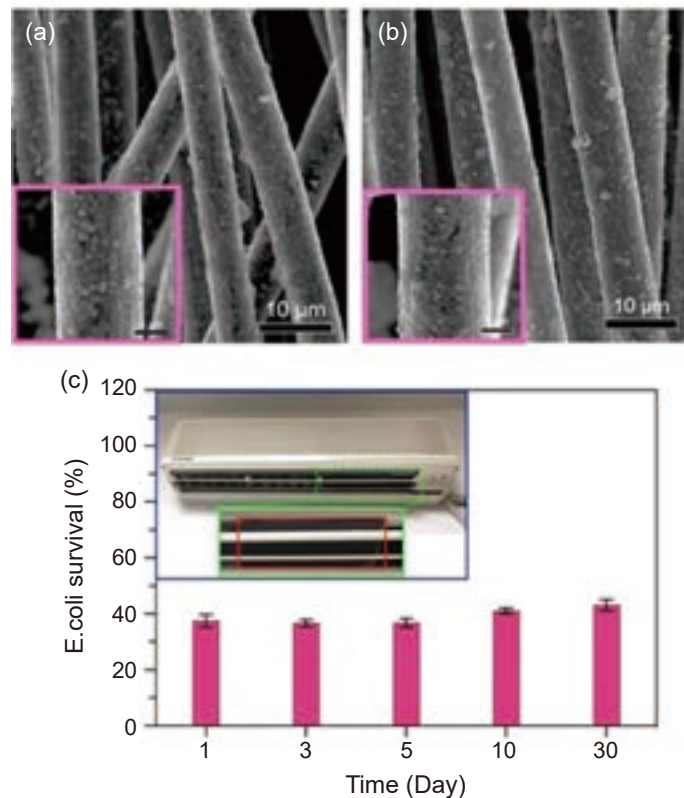


圖 4. 塗布 Bi_2Te_3 奈米粒子在碳纖維布上 (a) 第一日與 (b) 第三十日的掃描式電子顯微鏡圖以及 (c) 放置在冷氣出風口第一到三十日的大腸桿菌數量與示意圖。

本團隊也研究了利用壓電材料產生活性氧物質的殺菌技術。壓電效應 (piezoelectric effect) 就是當物體受外力產生形變而導致內部晶體排列發生改變，造成內部電洞對 (electrical hole pairs) 分離產生極化 (polarization) 現象，進而產生電位差⁽¹⁷⁾。由於壓電材料具有將機械能 (mechanical energy) 轉換成電能的特性，其應用非常廣泛，如超音波感測器、石英振盪器。在此我們將介紹透過壓電材料產生的壓電效應，進而產生活性氧物質來抑制細菌生長。

我們使用的壓電材料為二硫化鉬 (molybdenum disulfide, MoS_2)， MoS_2 的優點在於它可作為壓力催化劑及光催化劑⁽¹⁸⁾。當 MoS_2 作為壓力催化劑時，可經由簡單的試管震盪器 (vortex) 給予外部刺激進而產生內部電位差 (圖 5)；而作為光催化劑時，因具有低能隙寬度的優點，所以當受到可見光照射，電子會躍遷至導帶 (conduct band) 因而在兩旁形成電子電洞對。

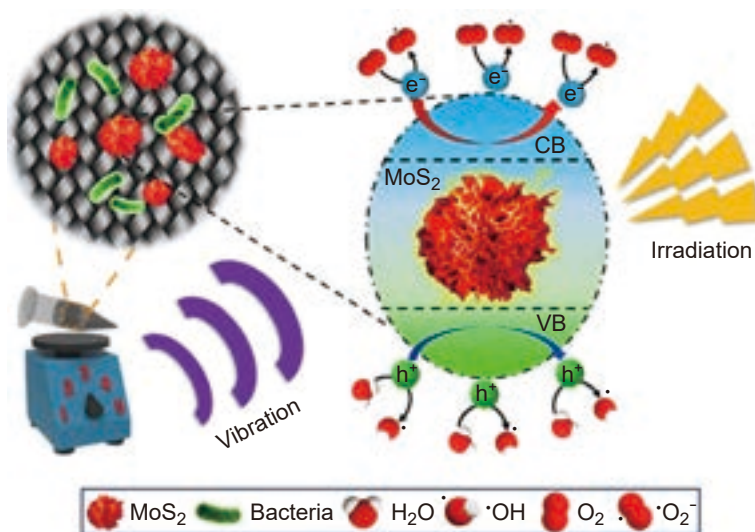


圖 5. MoS_2 產生活性氧物質之示意圖。

實驗團隊便是利用振動與光照刺激含有 MoS_2 及細菌的水溶液，進行殺菌測試。振動與光照會使 MoS_2 內部電子電洞對分離，催化水被解離並生成 ROS，進而達到殺菌效果。為了提升 MoS_2 的效能，本團隊以水熱法合成奈米等級的 MoS_2 。圖 6 為本團隊自行合成之 MoS_2 奈米粒子在穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 的外觀以及細微結構。 MoS_2 奈米粒子在 TEM 下呈現奈米花狀 (圖 6(a))。若將花瓣放大，可以觀察到單層或多層結構 (圖 6(b))，這樣的結構使得 MoS_2 奈米粒子可催化反應的面積增加。相較於塊材，將材料奈米化後，在物理及化學特性上會有許多改變。當材料尺寸縮小成奈米等級，隨著粒徑縮小，比表面積 (specific surface area) 增大，使物質活性顯著性地提升。因此我們製作 MoS_2 奈米粒子來提升壓電與光電效應的效能。

圖 7 說明 MoS_2 塊材與奈米材料的差別。在有外部振動的組別，奈米材料的殺菌效果有顯著性的提升，在短短的三十分鐘內可降低約 100 倍的細菌濃度，經過六十分鐘可將絕大部分細菌殺除。

在上述提到 MoS_2 除了可當作壓力催化劑還能作為光催化劑。接下來介紹 MoS_2 在當作光催化劑的殺菌效果。當我們以可見光照射 MoS_2 ， MoS_2 會吸收光的能量，而若光的能量大於 MoS_2 的能階則會使電子躍遷至導帶，並於邊界形成電子 (e^-) 與電洞 (h^+) 對，這些電子

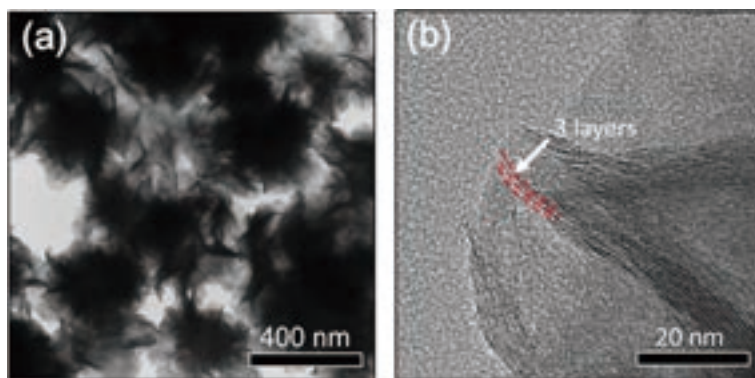


圖 6. 研究團隊自行合成之 MoS_2 奈米粒子的 (a) TEM 影像及 (b) 層狀結構。

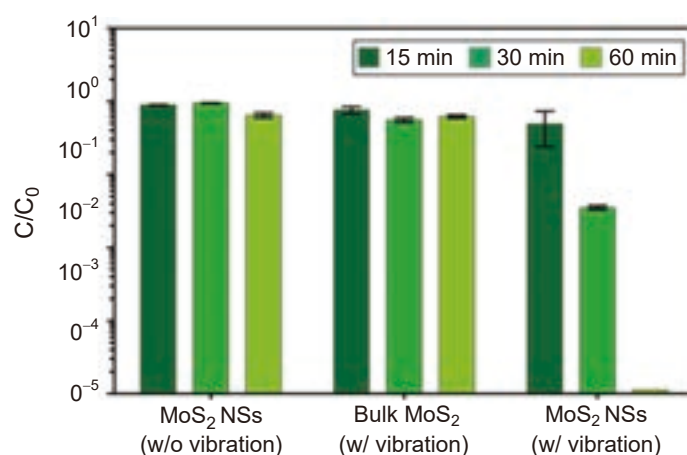


圖 7. MoS_2 塊材與奈米材料的差別 (w/ vibration 表示有外部振動刺激；w/o vibration 表示沒外部振動刺激；C 為最後經過殺菌後的細菌濃度； C_0 為細菌的初始濃度)。

與電洞能與環境中物質反應產生活性氧物質來殺菌。圖 8(a) 表示將光照在有 MoS_2 附著的碳纖維布上可驅動 MoS_2 的光觸媒特性並於邊界分別產生電子及電洞對，因此在碳纖維邊緣有活性氧物質生成。圖 8(b) 實驗結果可表現 MoS_2 的光催化效果，在連續 30 分鐘的光照下， MoS_2 可殺死將近 100% 的細菌。若再加上附著金 (Au) 奈米粒子的情況下，能夠達到更快速的殺菌效果。

圖 8(c) 表示若 MoS_2 -金奈米粒子同時受到振動及光照的刺激，即可在短短的 15 分鐘內，將原始細菌濃度降低約 10000 倍，顯示出比單一刺激的結果有更良好的殺菌效果，因此我們可以很明確的瞭解到壓電／光電材料在殺菌上有良好的效能。

除了熱催化劑與壓力催化劑，本研究團隊的另一個研究是摩擦奈米發電機 (triboelectric nanogenerator, TENG)。摩擦機械能存在於生活中的各種舉動，舉凡走路、梳頭髮、穿衣服及開門。摩擦起電效應是接觸起電 (contact electrification) 現象中的一種，指的是當兩種不同材料經過接觸後，其表面會開始產生帶電的現象。摩擦奈米發電機的技術融合摩擦起電效應 (triboelectric effect，或稱 triboelectric charging) 及靜電場誘導 (electrostatic induction)。

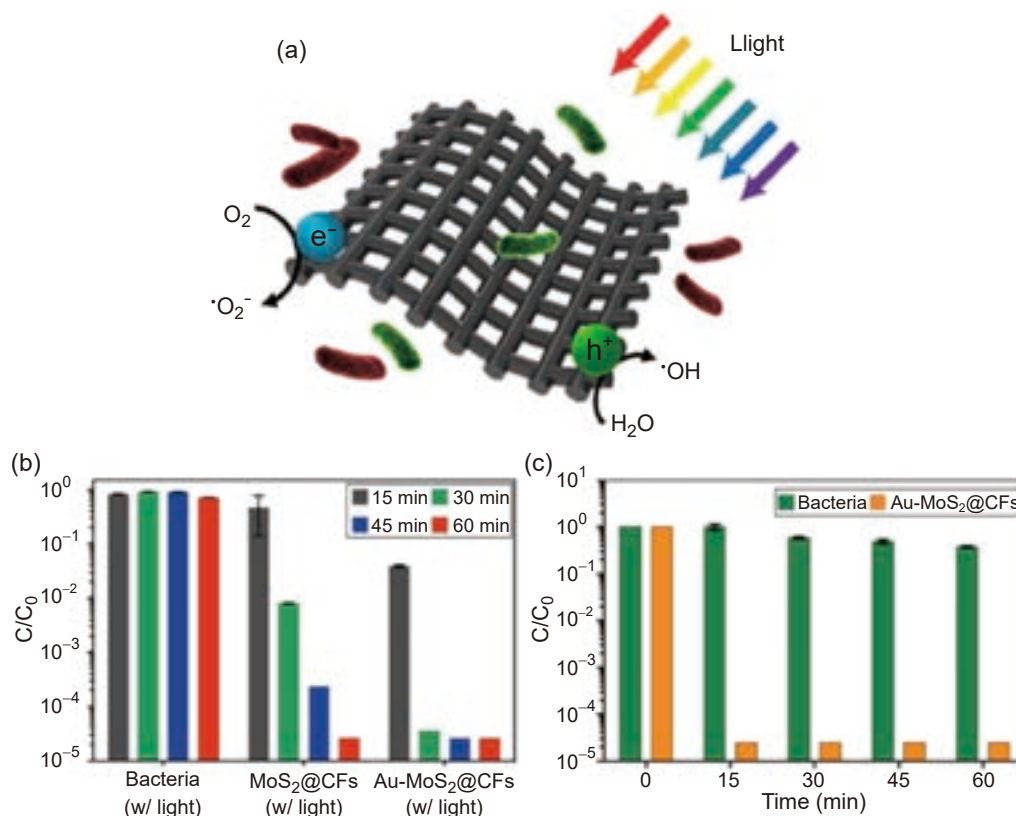


圖 8. (a) MoS₂ 作為光催化劑的示意圖 (b) 未含 MoS₂ 之細菌溶液在不同光照時間之濃度變化、含 MoS₂ 之細菌溶液在不同光照時間下之殺菌效果、含 MoS₂ 奈米粒子之細菌溶液在不同光照時間下之殺菌效果 (c) 比較未含與含 MoS₂-金奈米粒子之細菌溶液在同時接受光照及振動的隨時間變化之殺菌效果。

本實驗室基於摩擦奈米發電機的發電效應提出一組根據人體動作控制的殺菌系統。此殺菌系統由一組多層摩擦奈米發電機及可導電之纖維組合而成，因發電機具高電壓輸出特性，此系統具複合殺菌效應，包含高電壓所導致的電穿孔 (electroporation) 及活性氧物質的產生 (1-3)。

我們提出一可穿戴且自供電的抗菌纖維，其具有可穿戴、可撓及生物相容性等優點，更重要的是，它可以直接且有效的將我們身體活動產生的機械能轉換成電能。因為發電機的高輸出，此自供電的抗菌纖維提供複合殺菌效應。圖 9 為摩擦奈米發電機原理。當兩種不同材料接觸時發生摩擦起電效應，使兩種材料表面產生不同電性的電荷 (圖 9(b))。接著，當兩種材料分離時，由於靜電感應效應，材料背部的電極會感應出相反電性的電荷，兩電極間因此存在電位差，此時電流由正端流向負端，以平衡電位差 (圖 9(c))，最終因達到電位平衡，而不再有電流 (圖 9(d))。當再有外力使材料靠近時，兩電極間電荷再次失去平衡，此時產生一反向電流平衡電位差，最後達到平衡，如圖 9(e) 至 (b)。

我們利用革蘭氏陽性菌 (金黃色葡萄球菌, *S. aureus*) 及革蘭氏陰性菌 (大腸桿菌, *E. coli*) 進行自供電殺菌系統之效果驗證。首先由於摩擦奈米發電機含有高電壓輸出之特性，為此可用於電穿孔殺菌效應。我們將摩擦奈米發電機與作為電極的抗菌導電纖維以電線連

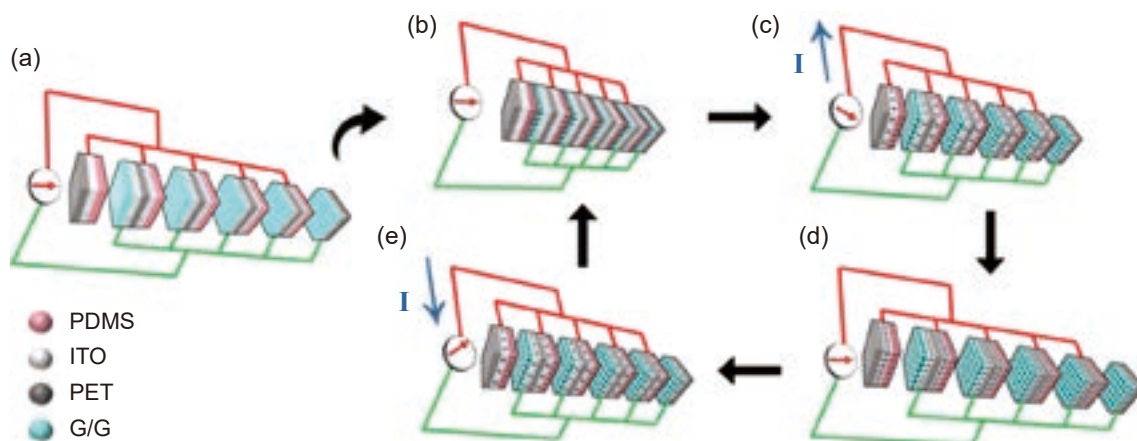


圖 9. 摩擦奈米發電機運作原理。

接，並將電極置於細菌兩旁，透過輸出的高電壓破壞細菌外膜產生小孔洞，達成電穿孔效應 (圖 10(a))。並且將細菌受到高電壓刺激的前後外觀置於電子顯微鏡 (SEM) 下觀察 (圖 10(b)–(e))。我們可以明顯的看到，在高電壓刺激後細菌外膜有明顯的孔洞及破損的現象產生，此明確的表示此系統具電穿孔殺菌效應。

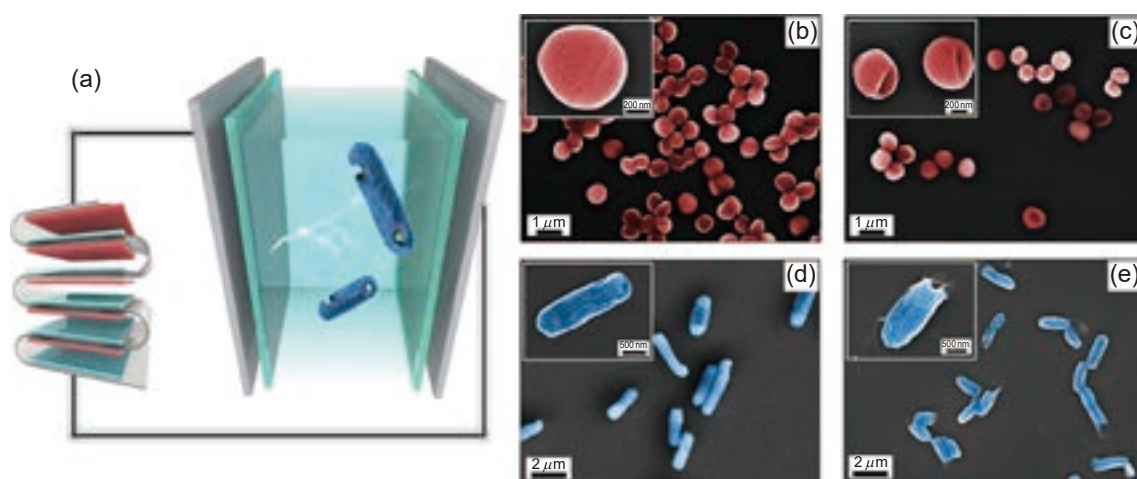


圖 10. 電穿孔效應 (a) 示意圖；(b)–(e) 為細菌受到電穿孔處理前後之 SEM 圖。金黃色葡萄球菌受到 (b) 電穿孔處理前 (c) 電穿孔處理後；大腸桿菌受到 (d) 電穿孔處理前 (e) 電穿孔處理後。

我們還可以利用摩擦奈米發電機的輸出來產生 H_2O_2 。一樣我們將電極置於水的兩旁，透過電解水來產生活性氧物質並達成殺菌的效果 (圖 11)。

為了達到持續抗菌之效果，我們利用摩擦奈米發電機收集人體機械能轉換為電能。為此我們設計了一個簡單的可充電及可控放電線路 (圖 12(a))，並分別將奈米摩擦發電機與殺菌纖維置於鞋墊與褲管 (圖 12(b))。首先我們用摩擦奈米發電機透過走路收集電能，並藉由開關來釋放電能，我們可依自身需求來控制 H_2O_2 的產生。由圖 12(c) 的數據顯示，隨著充電與放電次數 (times) 的增加， H_2O_2 的濃度也跟著增加，而細菌的濃度則明顯降低。

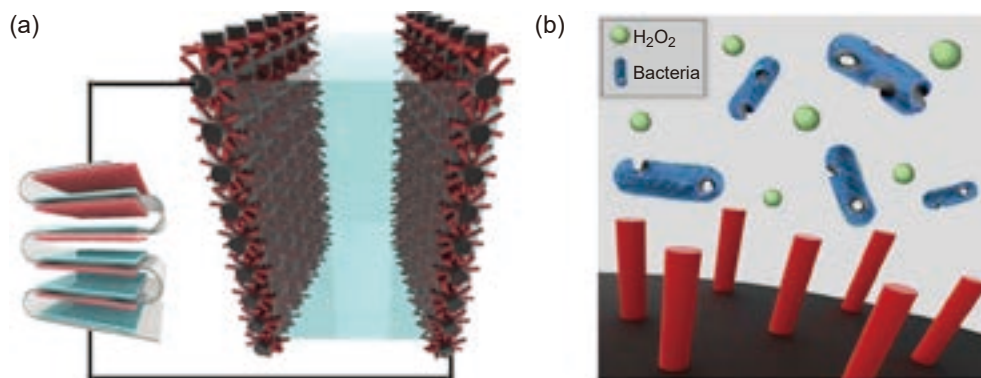


圖 11. H_2O_2 的 (a) 產生與 (b) 作用示意圖。



圖 12. 殺菌系統裝置 (a) 內部元件 (b) 裝置應用示範 (c) 不同充電放電次數之下細菌存活率與 H_2O_2 產生濃度。

四、結論

綜觀以上，「殺菌」與「抗菌」是防疫期間重要的一環，然而既有的殺菌方式無法滿足大眾需求。本團隊成功開發出熱電材料、壓電／光電材料、摩擦奈米發電機之殺菌裝置，此三種裝置以電穿孔效應或產生活性氧物質方式，有效且長效的進行殺菌、抗菌。此技術之開發，使得低風險、省能源之殺菌方法能融入日常生活，時刻保護大眾健康與環境衛生。

參考文獻

1. T.Y.Tsong, Electroporation of cell membranes, *Biophys. J.*, **60**, 297 (1991).
2. Z.Qiang, J.H.Chang, C.P.Huang, *Water Res.*, **36** (1), 85 (2002).
3. C.A.Martinez-Huitle, E.Brillas, *Angew Chem Int Ed Engl.*, **47** (11), 1998 (2008).
4. T.Berglin1, N.-H.Schöon, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**, 150 (1983).
5. Q.Chen, *Chem. Eng. Process.*, **47**, 787 (2008).
6. C.Xu, P.R.Anusuyadevi, C.Aymonier, R.Luque, S.Marre, *Soc. Rev.*, **48**, 3868(2019).
7. S.Li, Z.Zhao, J.Zhao, Z.Zhang, X.Li, J.Zhang, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 1063 (2020).
8. M.B.Starr, X.Wang, *Sci. Rep.*, **3**, 2160 (2013).
9. M.Wang, B.Wang, F.Eng Huang, Z.Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 7526 (2019).
10. A.Biswas, S.Saha, N.R.Jana, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 1120 (2019).
11. J.Ma, Z.Wu, W.Luo, Y.Zheng, Y.Jia, L.Wang, H.Huang, *Ceram. Int.*, **44**, 21841 (2018).
12. Y.H.Tsao, R.A.Husain, Y.J.Lin, I.Khan, S.W.Chen, Z.H.Lin, *Nano Energy*, **62**, 268 (2019).
13. H.Yang, L.A.Jauregui, G.Zhang, Y.P.Chen, Y.Wu, *Nano Lett.*, **12**, 540 (2012).
14. R.Feng, F.Tang, N.Zhang, X.Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **11**, 38616 (2019).

15. A.Achour, K.Chen, M.J.Reece, Z.Huang, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1701430 (2018).
16. J.Gallagher, Thermoelectric avenue, *Nat. Energy.*, **2**, 834 (2017).
17. H.Zhu, Y.Wang, J.Xiao, M.Liu, S.Xiong, Z.Jing Wong, Z.Ye, Y.Ye, X.Yin, X.Zhang, *Nat. Nanotechnol.*, **10**, 151 (2015).
18. J.Ming Wu, W.En Chang, Y.Ting Chang, C.-K.J.Chang M Wu, W.E.Chang, Y.T.Chang, C.Chang, *Adv. Mater.*, **28**, 3718 (2016).

作者簡介

何軒羽小姐現為國立清華大學動力機械工程系所碩士生。

Hsuan-Yu Ho is currently a M.S. student in Department of Power Mechanical Engineering at National Tsing Hua University.

鄭好英小姐現為國立清華大學生物醫學工程所碩士生。

Yu-Ying Cheng is currently a M.S. student in Institute of Biomedical Engineering at National Tsing Hua University.

何信璇小姐為日本京都大學農學博士，現為清華大學生物醫學工程所博士後研究員。

Hsin-Hsuan Ho received her Ph.D. in Agriculture from Kyoto University, Japan. She is currently a Postdoctoral Researcher at Institute of Biomedical Engineering, National Tsing Hua University.

林宗宏先生為國立台灣大學化學所博士，現為國立清華大學生物醫學工程所、動力機械工程學系教授。

Zong-Hong Lin received his Ph.D. in Chemistry from National Taiwan University. He is currently a Professor in Institute of Biomedical Engineering and Department of Power Mechanical Engineering at National Tsing Hua University.

蛻變中的先進「智」造—國研院儀科中心智慧製造技術平臺

Evolving Advanced Intelligent Manufacturing: The Intelligent Manufacturing Platform of TIRI

黃建堯

Chien-Yao Huang



國研院儀科中心扮演前瞻儀器客製研發平臺之提供者，多年來協助國內產學研界創新研究開發各類前瞻儀器設備，上至太空遙測衛星光學酬載，下至深海高光譜系統，皆可看到儀科中心卓越貢獻。近年來儀科中心除本身發展智慧製造技術外，亦開放場域協助學研各界驗證所開發之感測器及相關智慧製造技術，加速學研界技術落地應用；本文綜整近年儀科中心及參與平臺之學研團隊所發展之智慧製造技術應用成果，冀望在未來更多學研團隊可藉由儀科中心的協助，使更多學研成果落地應用。

Taiwan Instrument Research Institute (TIRI) of National Applied Research Laboratories (NARLabs) is a provider of the customized advanced instrument research and development platform required for innovative domestic research. Over the years, it has been committed to helping industry, academia, and research circles develop various advanced instruments and equipment. TIRI's outstanding contributions can be found in areas from the optical payload of space remote-sensing satellites to the deep-sea hyperspectral system. In recent years, in addition to its development of intelligent manufacturing technology, TIRI has been, by providing its facilities, assisting academic and research circles in verifying developed sensors and related intelligent manufacturing technology. By so doing, TIRI has helped to accelerate the application of technology in the field. This article summarizes the application results of intelligent manufacturing technology developed by TIRI and the academic research teams participating in the platform in recent years. It is expected that more academic and research teams will realize their innovations through the assistance of TIRI in the future.

國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心 (儀科中心) 長久以來扮演著創新研究所需前瞻儀器客製研發平臺提供者，協助轉譯學界研究成果，自 2015 年執行科技部智慧機械相關計畫 (包括感測器、智慧機械聯網與先進製造資安等專案)，並以自身光學工廠為例，發展智慧製造技術與產線應用 (圖 1)，藉此帶領臺灣機械產業邁向數位製造演進之旅。



圖 1. 儀科中心智慧製造技術應用實例。

智慧機械聯網專案，整合臺大、中央、中正、正修、臺科大及中興等學術界團隊，將機臺即時資訊顯示於智慧機械聯網戰情室 (圖 2)，學界團隊可共享彼此數據，作為優化數據應用層面之技術力，進行智慧製造技術突破，如：儀科中心發展車削定心系統轉臺熱變位預測準確度 (r-score) 可達 0.997；中正大學團隊以感測器融合，同步擷取 28 個訊號，並將訊雜比提升至 5 dB 以上；臺灣大學團隊建立精密模具製程優化系統，將同一製程時間縮短 12%，表面粗糙度可降低至 10%；中央大學團隊發展智慧放電加工機聯網優化估測技術，預測加工後表面粗糙度準確率為 91.58%，實現虛擬量測目標。

感測器服務平臺，提供感測器元件後端系統電路、模組化設計服務，藉以縮短技術整合與產業化銜接時程，提高感測器自主化研發能量與國際競爭優勢。圖 3 為高雄科大薛丁仁教授團隊利用本平臺所發展之感測器模組 (具類比／數位轉換電路、運算和通訊功能)，可利用無線通訊進行數據傳輸，適合應用於智慧機械 (整機／關鍵組件)、電動手工具及行動裝置用氣體感測模組。



圖 2. 智慧機械聯網戰情室。

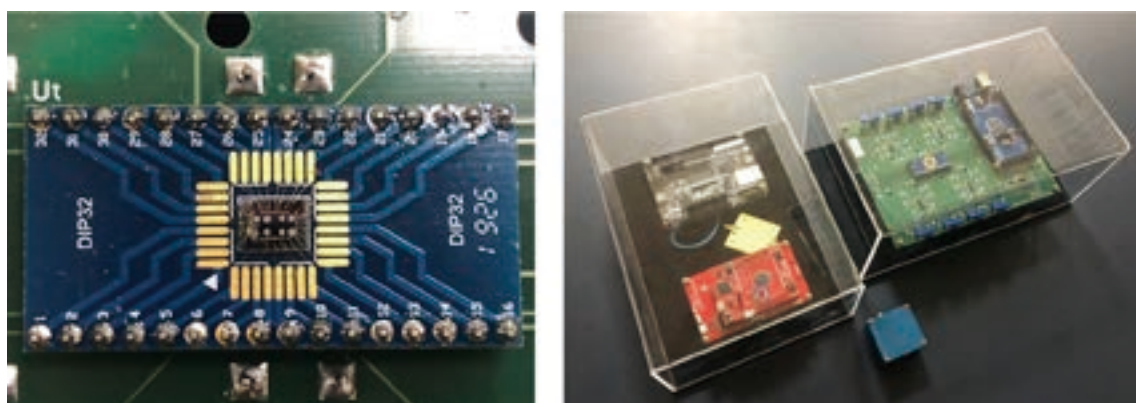


圖 3. 感測器連網系統整合測試平臺 (合作單位：高雄科大薛丁仁教授團隊)。

發展智慧製造技術的同時，資安防護也相對重要，儀科中心除已通過 ISO 27001 認證外，今年起打造智慧製造資安實測場域，盤點工控資安相關議題 (圖 4)，以縱深防禦概念導入 IEC 62443 工控場域資訊安全認證制度，預計將於 2022 年成為國內第一個取得 IEC 62443 的工控資安認證場域。此外，亦串連 8 所學校團隊 (36 位教授、84 位學生)，針對各團隊共 108 項智慧製造設備，透過實地攻防演練瞭解場域資安防護狀態。同時與德國萊因 (TÜV Rheinland) 合作，共同培育工控資安技術人才 100 人次，可望緩解產業界因智慧製造技術發展所欠缺之工控資安高階人力缺口。

以縱深防禦策略發展資訊安全技術，
面向涵蓋智慧製造場域各層防護

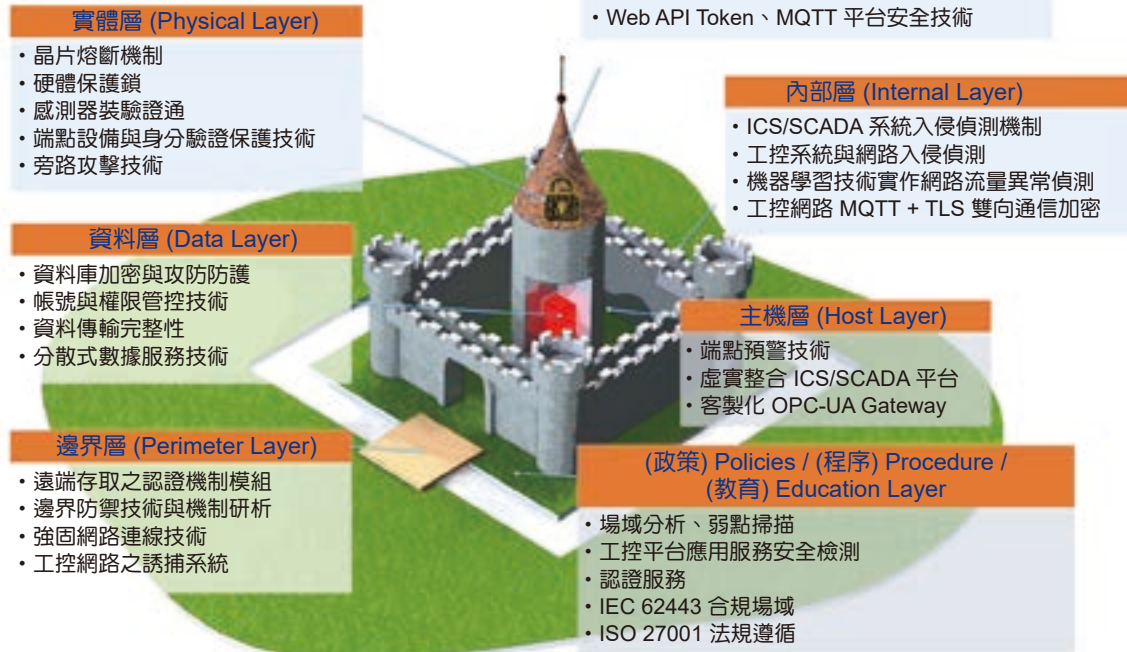


圖 4. 工控資安技術盤點。

儀科中心未來將強化智慧製造相關設施技術 (包含多種型態加工與檢測設備及技術)，並導入 5G 專網訊號，透過環境控制與 MES 製程管理，作為智慧製造技術驗證協作平臺，供學研界長期進行 AI 演算法與自製感測器等技術驗證 (圖 5)。讓學研團隊之智慧製造技術與應用產品更貼近產業界實際所需，加速技術及產品落地應用。

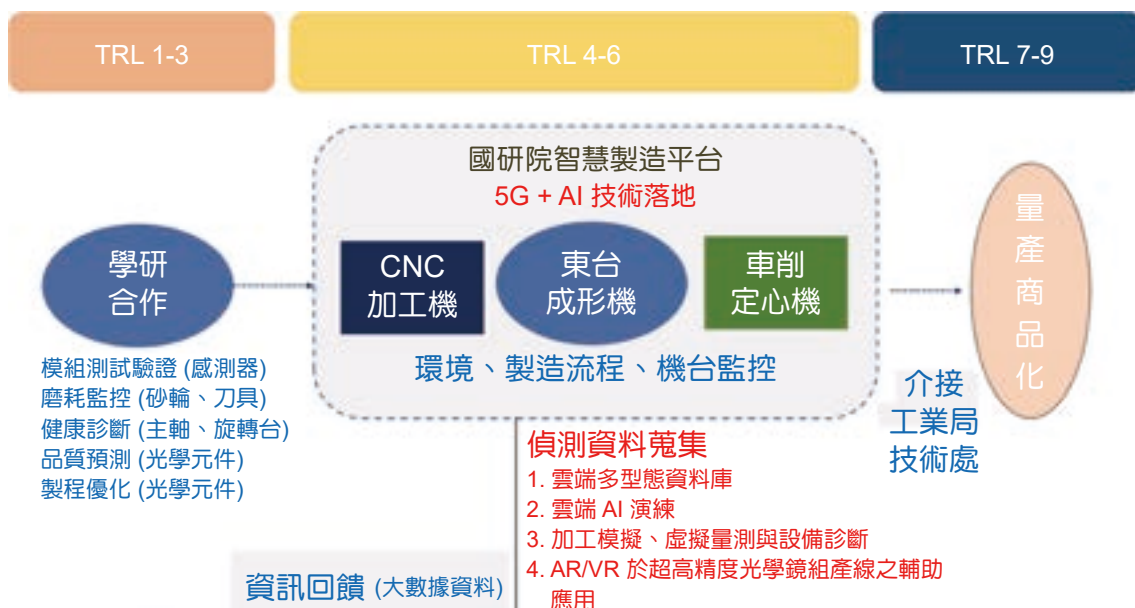


圖 5. 學研技術養成與驗證平臺。

作者簡介

黃建堯博士畢業於國立交通大學機械所，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心研究員，專長為光機元件與系統研製與智慧製造技術應用，本身亦具有多年 ISO 9001、ISO 27001、ISO 17025 及 IEC 62443 品質與資安系統相關經驗，目前負責智慧製造及工控資安技術開發與應用。

Dr. Chien-Yao Huang received his Ph.D. degree in mechanical engineering from National Chiao Tung University. He is currently a research fellow at Taiwan Instrument Research Institute (TIRI) of NARLabs. His expertise includes optical and mechanical components R&D and intelligent manufacturing application. Dr. Huang has years of experience in ISO 9001, ISO 27001, ISO 17025, and IEC 62443 standard systems. He is currently responsible for the R&D and application of intelligent manufacturing and industrial control systems security.