

利用磁力探針顯微鏡測量氧化鋅參雜鈷奈米線的 居禮溫度

學生：侯朝振

指導教授：簡紋濱 教授

國立交通大學電子物理研究所碩士班

摘要

ZnO 為一室溫下具有寬能階 3.37 V 的半導體，是個適合在短波長及紫外光波段的光電子學應用上的材料。近年來已有物理學家根據理論以及實驗的預測結果顯示以 ZnO 或 GaN 為主的稀磁性半導體相當的被看好具有室溫鐵磁性，因此本實驗即利用磁力探針顯微鏡觀察 ZnO 參雜鈷的奈米線的磁力性質。

實驗上，利用高溫爐管成長出 ZnO 奈米線後，再利用離子佈植法將不同濃度的鈷打入樣品得到 $\text{Zn}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}$ ，不同參雜濃度的奈米線材料，選取佈植能量為 40 keV 以及鈷濃度為 11% 的氧化鋅奈米線為此實驗的量測樣品，因為 Co 離子佈植後會破壞奈米線的外型，隨著佈植劑量增高破壞越明顯，因此將奈米線放置在高溫爐中以氣壓 8×10^{-6} torr，600 °C 的溫度下做熱退火 6 小時的處理，以修復大部份的缺陷並增加氧的空缺提高奈米線的鐵磁性。

由磁力探針顯微鏡我們量測到氧化鋅參雜鈷奈米線具有室溫鐵磁性，且觀測到磁區的翻轉，也發現許多奈米線有多個磁區的分布，掃描得到的磁力影像顯示奈米線具有亮暗的帶狀磁區分別代表反平行或平行於探針的磁化方向。藉由量測不同溫度下奈米線的磁力影像可得到一個磁力和溫度的函數，並預測出奈米線的居禮溫度大約在 450 K 左右，高於其他稀磁性半導體的居禮溫度，適合用來發展室溫中應用的電子元件。

Obtaining Curie Temperature of
 $Zn_{1-x}Co_xO$ nanowires
by Using Magnetic Force
Microscopy

Student: Chao-Zhen Hou

Advisor: Prof. Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

ZnO is a semiconductor of wide bandgap 3.37 V in the room temperature, and it is suit for optoelectronics application in a short wave length and ultraviolet waveband. In recent year, physicist have predict that dilute magnetic semiconductor such as ZnO and GaN have the room temperature ferromagnetism according to theory and the anticipation of experiment result. Therefore, in this experiment, we use Magnetic Force Microscopy to observe magnetic property of $Zn_{1-x}Co_xO$ nanowires.

In our experiment, we use high temperature furnace to grow up ZnO nanowires, and implant different concentration of cobalt into ZnO nanowires by ion implanting. We can get the $Zn_{1-x}Co_xO$ nanowire for different concentration of cobalt as $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$, $Zn_{0.92}Co_{0.08}O$, $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$, $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ nanowires. We select $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$ nanowires for our sample which has implanted by 40 keV. After cobalt ion implanting, it will destroy the surface of the nanowires, and more apparent by increasing dose capacity. In order to increase the ferromagnetism of nanowires, we annealed nanowires at 873 K in vacuum 8×10^{-6} torr for 6h. It can increase numbers of oxygen vacancy to increase the ferromagnetism of $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$ nanowires.

We have measured the room-temperature ferromagnetism of individual $Zn_{1-x}Co_xO$ nanowires by using Magnetic Force Microscopy and observed the reverse of domain. We found that nanowires have multi domains and the phase image revealed both dark and bright domains along the edges of the nanowires indicate parallel or antiparallel to the magnetization direction of the tip.

By measuring phase images of nanowires at different heating temperature, we can get a function of phase difference and temperature. We predict the Curie Temperature is about 450 K, and the transition temperature is considerably higher than the Curie temperature of most DMS. More importantly, it is high enough for the purpose of device applications at room temperature.

致 謝

細數這兩年來的一點一滴，真的過的很充實，也要感謝許多幫助過我的人，讓我能在這段期間遇到挫折能夠不畏困難的解決它，首先要感謝我的指導教授-簡紋濱老師，在我的碩士生涯中給我許多幫助，不管是研究上的問題，還是課業上的問題，教導我用不一樣的的思考和態度去面對所遇到的種種困難和問題，在此獻上由衷的感謝之意。

此外也要感謝實驗室的博班大學長，林彥甫還有馮逸青學長，在他們身上學到了很多專業的知識，也看到了做實驗該有的嚴謹的態度與精神，也要感謝碩二的夥伴們：強哥、帥哥、Acer、祥智、建翔、捲毛、聖凱，兩年下來的相處，不管是生活上還是研究上，都得到你們許多的幫助，有很多美好的回憶，而且有一家人的感覺，跟你們在一起，感覺很自在，很歡樂。也要感謝怡然、一哥實驗上幫了我很多忙，讓我如魚得水，因此論文才能夠順利完成，還有文澤、小鄭、育偉、家弘、彥羽、紹謙，有你們的加入，實驗室變得很熱鬧，就像我的第二個家一樣。

感謝我的女朋友彩琴，當我遇到挫折時，能夠適時的陪在我身邊給我鼓勵，幫助我解決困難。最後，要感謝我的爸媽，在生活上或者學業上隨時的關心問候，並且有你們全力的支持，讓我在求學的路上能夠專心的往前衝，有你們的栽培才有現在的我，希望將碩士學位的榮耀與你們分享。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	IV
目錄.....	V
圖目錄.....	VI
第一章 緒論.....	1
第二章 磁力顯微鏡.....	3
2-1 實驗裝置.....	3
2-2 工作原理.....	4
2-2-1 磁力與凡得瓦力距離的關係.....	5
2-2-2 磁性探針與樣品的作用.....	6
2-2-3 外力作用下探針的運動方程式.....	9
2-3 基本架構.....	12
第三章 基本簡介與文獻回顧.....	15
3-1 稀磁性半導體簡介.....	15
3-2 為何要研究稀磁性半導體.....	16
3-3 稀磁性半導體發展歷史.....	16
3-4 稀磁性半導體所遭遇到的難題.....	18
3-5 氧化鋅的基本性質.....	19
3-6 過渡金屬在氧化鋅中的溶解度.....	20
3-7 稀磁性半導體的應用.....	21
參考資料.....	23
第四章 實驗.....	24
4-1 樣品製作.....	24
4-2 鈷離子佈植過程.....	25
4-3 實驗步驟.....	26
第五章 結果與討論.....	29
5-1 掃瞄參數對於磁力影像的影響.....	29
5-2 氧化鋅奈米線的磁力影像與磁區分佈.....	34
5-3 氧化鋅奈米線相位差訊號與尺寸的關係.....	41
5-4 氧化鋅奈米線相位差訊號與溫度的關係.....	43
第六章 結論.....	48

圖目錄

圖 2-1	SPA300 的基本架構圖.....	3
圖 2-2	磁力顯微鏡基本架構.....	5
圖 2-3	磁力與凡得瓦力強度與距離的關係.....	5
圖 2-4:	磁力與凡得瓦力梯度大小與距離的關係.....	6
圖 2-5	兩段式掃描過程.....	6
圖 2-6	計算樣品作用在針上的力的圖形表示.....	7
圖 2-7	水平磁化樣品.....	8
圖 2-8	垂直磁化樣品.....	8
圖 2-9	外力作用時的探針等效模型.....	9
圖 2-10	受外力作用後，探針振幅與頻率的關係.....	11
圖 3-1	稀磁性半導體磁性原子分佈示意圖.....	15
圖 3-2	利用 LT-MBE 方法直接生長在 GaAs 基板及(Ga,Mn)As 薄膜相圖...18	
圖 3-3	過渡金屬在氧化鋅中的溶解度.....	20
圖 3-4	Spin-LED 的結構圖.....	21
圖 3-5	磁阻式多層膜的形式.....	22
圖 4-1	氧化鋅奈米線與玻璃基板在高溫爐內的位置圖.....	24
圖 4-2	距離爐管中心的溫度變化.....	24
圖 4-3	成長氧化鋅奈米線所設定的高溫爐加熱過程.....	25
圖 4-4	探針與樣品不同方向磁化下的影響.....	27
圖 4-5	光偵測器旋鈕配置圖.....	28
圖 5-1	抬高距離由 10 nm 至 120 nm 的硬碟磁力影像圖.....	30
圖 5-2	抬高距離與相位差的關係圖.....	31
圖 5-3	共振頻率參數的選取對於相位影像的影響關係圖.....	32
圖 5-4	共振頻率參數的選取對於相位影像的影響關係圖.....	32

圖 5-5	相位差訊號與驅動頻率關係.....	33
圖 5-6	直徑為 38 奈米的奈米線 三種溫度下的磁滯曲線.....	34
圖 5-7	矯頑場與溫度的關係圖.....	35
圖 5-8	無磁力的奈米線影像圖.....	35
圖 5-9	有磁力的奈米線影像圖.....	36
圖 5-10	無磁力奈米線相位差訊號與抬高距離關係圖.....	36
圖 5-11	不同的掃描方向，地貌掃描示意圖.....	37
圖 5-12	同一條奈米線不同掃描方向下所得的相位差訊號圖.....	37
圖 5-13	單根奈米線在不同抬高距離下掃描所得的相位差訊號圖.....	38
圖 5-14	奈米線及硬碟在不同高度下的磁力相位差訊號圖.....	39
圖 5-15	單根奈米線多次掃描的相位差訊號圖.....	40
圖 5-16	不同直徑奈米線的相位差訊號圖.....	41
圖 5-17	奈米線尺寸和相位差訊號之間的關係.....	42
圖 5-18	經過不同溫度加熱降溫後，氧化鋅奈米線的相位差訊號圖.....	44
圖 5-19	經過不同溫度加熱降溫後，氧化鋅奈米線的相位差訊號圖.....	45
圖 5-20	經過不同溫度的加熱降溫後所對應的奈米線相位差訊號圖.....	46
圖 5-21	數值平均後的相位差訊號與對應的溫度做圖.....	47