

第一章 緒論

近年來由於物理學上自旋相依現象的發展及其多方面的應用，許多自旋電子學的研究正積極的展開，具備磁和電特性的自旋電子學(spintronic)已成為目前科學發展的主要領域之一。發展自旋電子學，即是希望能在單一電子元件中同時操縱電子的電荷及電子自旋。早期，科學家努力的尋找一種材料能同時具有鐵磁性及半導體特性，即所謂的鐵磁性半導體，在相關研究中，鐵磁性半導體(ferromagnetic semiconductor)被認為是利用電子自旋製作電子元件的最佳材料，其中最受矚目的則為稀磁性半導體(diluted magnetic semiconductor, DMS)，所謂的稀磁性半導體則是將過渡金屬摻入半導體的晶格中，同時結合了半導體的電性質及過渡金屬的磁性質。當傳導電子經過稀磁性半導體時，會與其內部的磁性原子外的電子產生交互作用，使通過的傳導電子能與稀磁性半導體擁有相同的自旋極化方向，使稀磁性半導體擁有更高的自旋電子極化率(spin polarization)，因此可成為自旋電子元件產生自旋極化的來源。將來或許可將自旋電子元件與半導體製程做整合，以創造出更多發展的元件，且因尚有許多未知的性質被研究出來，因此近年來已吸引許多科學家加入研究。

目前稀磁半導體雖然已有相當的發展，但有許多文獻指出稀磁性半導體的居禮溫度無法高於室溫以上，限制了其在各方面的應用；另一方面，稀磁性半導體也存在著磁性原子團(magnetic cluster)形成的問題，磁性原子團的形成會成為材料內部新的散射中心,使半導體的特性變差，且稀磁性半導體磁性的來源是起於傳導電子和磁性原子交互作用產生，磁性原子團的出現，使得磁性的來源是原子團的貢獻，而不是材料的本質性質。在2000年T. Dietl等人，利用平均場理論(mean field theory)預測出 ZnO 的居禮溫度可能超過室溫，且過渡金屬參雜氧化鋅後將具有室溫鐵磁性，因此氧化鋅摻雜鈷的材料開始廣泛地被科學家研究。

由於目前製作出來的稀磁性半導體材料大多是塊材或薄膜，維度為 2 維及 3 維，因此為了對一維稀磁性半導體材料的性質做深入的了解，我們便使用氧化鋅參雜鈷奈米線當研究材料，屬於一維奈米材料，其磁力來源、離子佈置濃度對磁力的影響等，都是可以探討的議題。我們利用磁力探針顯微鏡(Magnetic Force Microscopy, MFM)量測單根奈米線的磁性機制；相較於超導量子干涉儀(Superconducting Quantum Interference Device, SQUID)只能量測材料整體的磁性性質，磁力探針顯微鏡具有量測微小磁區的優點。實驗過程中，我們除了觀察奈米線磁區的翻轉、室溫鐵磁性外，更探討奈米線的居禮溫度，藉由加熱奈米線至各種不同溫度後降回室溫量測奈米線的磁力相位差變化，得到磁力相位差與溫度的關係，預測出氧化鋅參雜鈷奈米線的居禮溫度，且居禮溫度高於室溫以上，是個應用在自旋電子元件上的最佳材料之一。



第二章 磁力顯微鏡

2-1 實驗裝置

本實驗所用的儀器為 Seiko Scientific Instrument 的 SPA300 HV，此為高真空變溫掃描探針顯微鏡系統，整體系統分為兩個部分，分別是光學部份及掃描部份。光學部分包含有顯微鏡、光偵測器，其中顯微鏡含有物鏡、粗調和微調聚焦鈕。光偵測器包含有二極體雷射、反射平面鏡、四象限二極體偵測器等。掃描部份，包含壓電掃描器和回饋電路等。其他配備則包含了氮氣避震桌、液態氮降溫系統、真空幫浦、電腦控制系統等，如圖 2-1。



圖 2-1 SPA300HV 的架構

2-2 工作原理

原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)是利用探針和樣品間原子作用力的關係，得知樣品表面的幾何形狀，樣品可為導體或非導體。一般常用的操作模式分為兩種：(1)接觸式(contact mode)、(2)輕敲式(tapping mode)。接觸式處於斥力區如圖 2-3，由於探針與表面有接觸，因此探針與樣品間產生斥力，過大的作用力仍會損壞樣品，尤其是對軟性材質如高分子聚合物、細胞生物等。不過在較硬材料上通常會得到較佳的解析度。而輕敲式則是在引力區，探針有共振振動，振幅可調整而與樣品表面有間歇性接觸。掃描樣品時，樣品的表面高低起伏使得振幅改變，並利用掃描器的垂直微調能力及迴饋電路，讓探針與樣品間的交互作用在掃描過程中維持固定，此時兩者距離在數至數百埃之間，而只要記錄掃描面上每點的垂直微調距離，我們便能得到樣品表面的等交互作用圖像，這些資料便可用來推導出樣品表面特性，由於輕敲式擁有高解析度與不容易破壞樣品及探針的優點，因此為較常用的模式。

磁力顯微鏡(Magnetic Force Microscopy, MFM)的工作原理主要和 AFM 相同，不同的地方在於當掃描磁性樣品的磁性影像時，會多一個抬高的步驟(Trace distance)在距離樣品某高度沿著先前的掃描軌跡做重複掃描得到磁力影像。

基本的工作原理是利用磁性探針與磁性樣品間的交互作用力取得資訊，運作上是利用原子力顯微鏡的輕敲模式來進行，在使用該模式時，探針經過壓電陶瓷加一電壓快速震盪後，以很高的振動頻率約 200~400 kHz 上下快速擺動，在距離樣品表面約 30 nm 的高度下，與樣品做瞬間的接觸，此接觸使探針針尖和樣品表面的原子產生了作用力，改變了探針原有的共振頻率、振幅和相位，而此改變量隱含了樣品表面地貌的特徵及磁力變化的資訊。當掃描樣品時，由於磁力的作用使探針的共振頻率偏移，因此必須用鎖頻放大器鎖定固定共振頻率看像位的變化，將資訊送給回饋電路得到等作用力圖形，基本架構如圖 2-2。

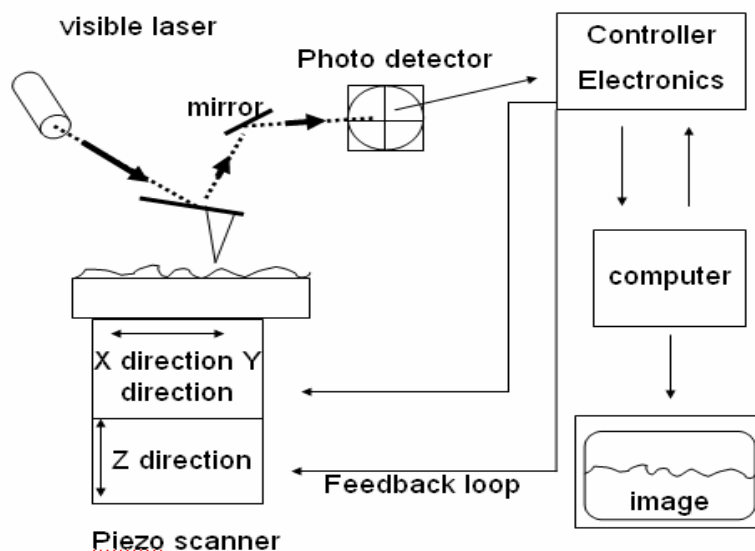


圖 2-2 磁力顯微鏡基本架構

2-2-1 磁力與凡德瓦力距離的關係

我們可將探針所受的力分解為磁力和凡德瓦力，磁力為遠程力，因此在離樣品較遠時，磁力為主要的貢獻，探針由遠處向樣品表面靠近，會先進到磁力的工作範圍。凡德瓦力為近程力，在離樣品較近時，凡德瓦力為主要的作用力如圖 2-3。若將工作範圍分為近場及遠場，由力的梯度大小來分辨此兩種範圍，則由圖 2-4 可得知在近場中凡德瓦力的梯度較大，掃描所得的影像可能是表面的影像，反之，在遠場中磁力的梯度比凡德瓦力大，此區域所得的影像，可視為磁力影像。因此，當掃描磁性樣品表面時，探針會採取二次掃描如圖 2-5，第一次掃描時，沿著表面地貌起伏掃描得到地貌影像，而後將探針抬高一個高度，沿著先前掃描的軌跡進行第二次掃描，並維持同一高度以獲得磁力影像。

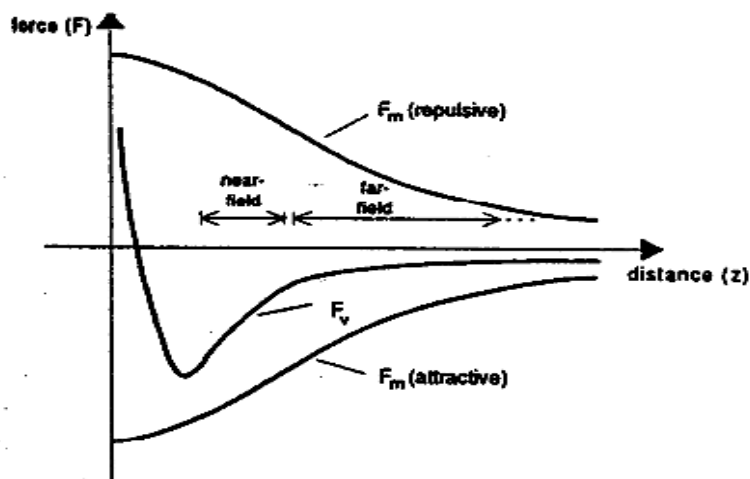


圖 2-3 磁力、凡德瓦力與距離的關係圖[1]

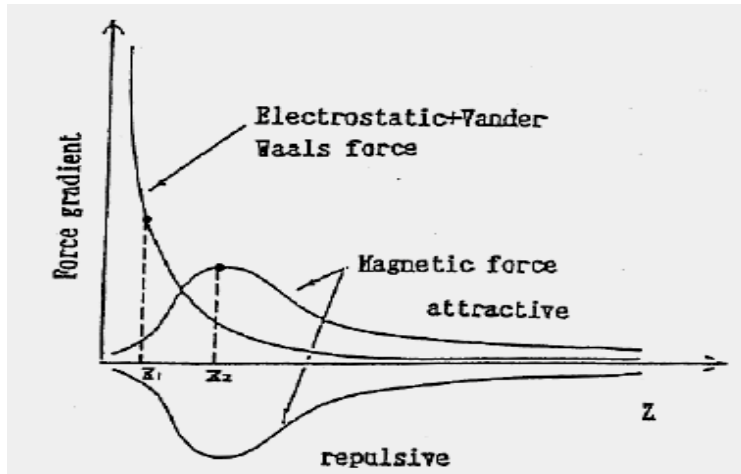


圖 2-4 磁力與凡得瓦力梯度與距離的關係圖[1]

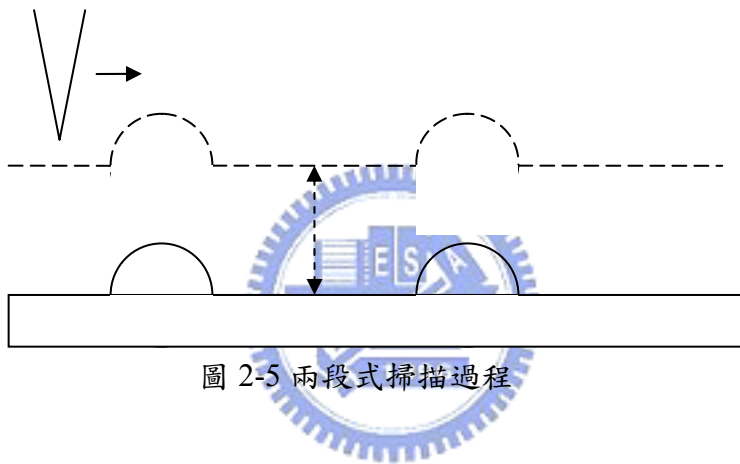


圖 2-5 兩段式掃描過程

2-2-2 磁性探針與樣品的作用

接下來探討探針跟樣品之間的交互作用，由文獻上的記載 D. Rugar 等人在 1990 年發表了一篇論文[2]，討論樣品磁化量與探針磁化量的相互影響。我們假設樣品是個理想的硬磁材料，磁化量不受探針的游離場影響，且進一步假設探針沿著針尖的方向均勻磁化，其磁化量不受樣品的游離場影響。在實際的情況下，探針磁化量毫無疑問是更為複雜的，且其磁化量的均勻性廣受爭議。樣品的游離場 $H(r)$ 可以從樣品的磁化量 M_s 來計算

$$H(r) = -\int_{\text{volume}} \nabla \cdot M^S \frac{R}{|R|^3} dV'' + \int_{\text{surface}} \hat{n}_s \cdot M^S \frac{R}{|R|^3} dS'' \quad (1)$$

$R = r + r'$ 為樣品到探針的位置變化量， \hat{n}_s 為樣品表面上方向向外的單位法向

量， M^S 為樣品磁化強度， $-\nabla \cdot M^S$ 為體磁荷密度， $\hat{n}_s \cdot M^S$ 則為表面磁荷密度，
磁針上所受的力為

$$dF_{mag} = \nabla [M^T(r') \cdot H(r+r')] dV' \quad (2)$$

其中 $M_T(r')$ 為探針的磁化強度， $H(r+r')$ 為樣品上的游離場，垂直於探針懸臂上的
的力為 $dF_{mag} = \hat{n} \cdot dF_{mag}$ ，而延著 \hat{n} 方向的力的微分 $d'F_{mag}$ 為

$$d'F_{mag} = \hat{n} \cdot \nabla \left\{ \hat{n} \cdot \nabla [M^T(r') \cdot H(r+r')] \right\} dV' \quad (3)$$

，積分之後對於任意的探針懸臂方向，我們得到總磁力微分

$$F'_{mag}(r') = \int_{up} \sum_{i=X,Y,Z} \sum_{j=X,Y,Z} \sum_{k=X,Y,Z} n_j n_k M_i^T(r') \times \frac{\partial^2 H_i(r+r')}{\partial r_j \partial r_k} dV' \quad (4)$$

在特別的情況下，假設懸臂平行於樣品表面，則 $\hat{n} = \hat{z}$ ，(4)式變成

$$F'_{mag}(r) = \int \sum_i M_i^T(r') \frac{\partial^2 H_i(r+r')}{\partial z^2} dV' \quad (5)$$

簡化(5)式，並假設磁針為一磁偶極 m ，則可得到

$$F_{mag} = m_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + m_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + m_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \quad (6)$$

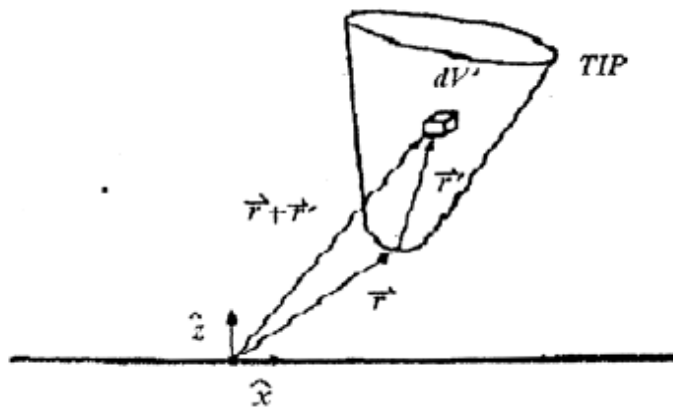


圖 2-6 計算樣品作用在針上的力的圖形表示[2]

由以上的概念，我們以簡單的示意圖說明磁性探針與磁性樣品間的作用力，
以圖 2-7 說明當樣品為水平磁化，探針為垂直磁化時，則樣品的磁區在磁壁向上
或向下時，受力最大，所得的影像區域分別為暗紋及亮紋。

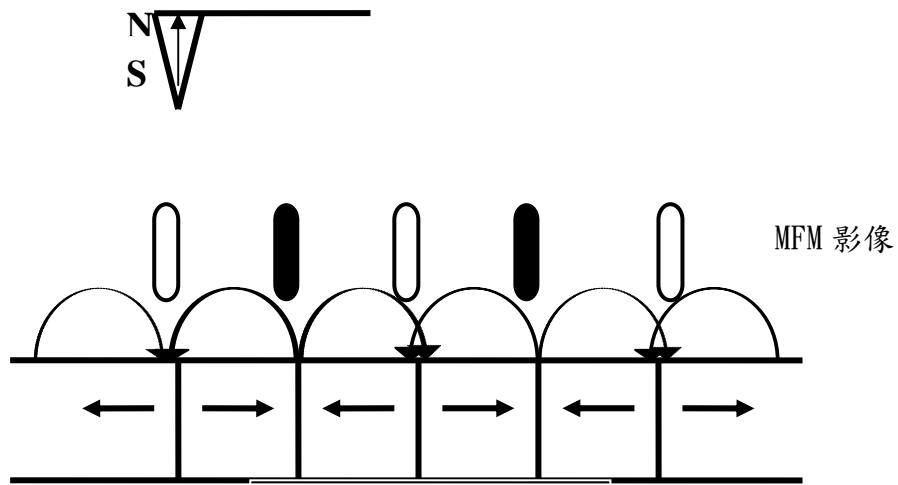


圖 2-7 水平磁化樣品

若以圖 2-8 說明垂直磁化，整個磁區的分佈非上即下，當垂直磁化的探針掃描磁區時可得到整片亮紋及整片暗紋的影像分佈，因此我們可藉此分辨垂直磁化及水平磁化的差異。

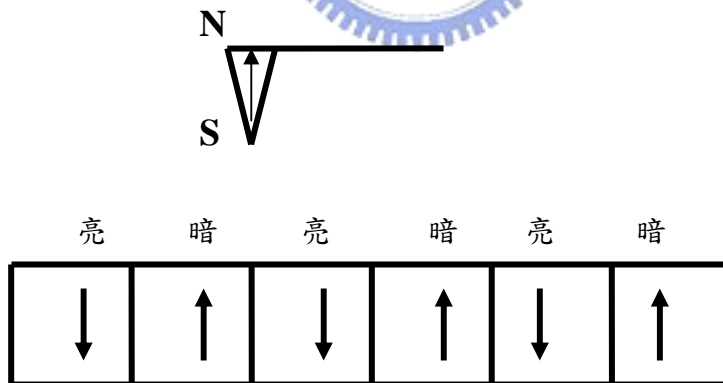


圖 2-8 垂直磁化樣品

2-2-3 外力作用下探針的運動方程式

為了探討探針與樣品表面間產生作用力時所發生的複雜物理現象，我們用了較簡單以及合理的物理模型[3]來說明當探針受到作用力時，會有哪些現象發生。

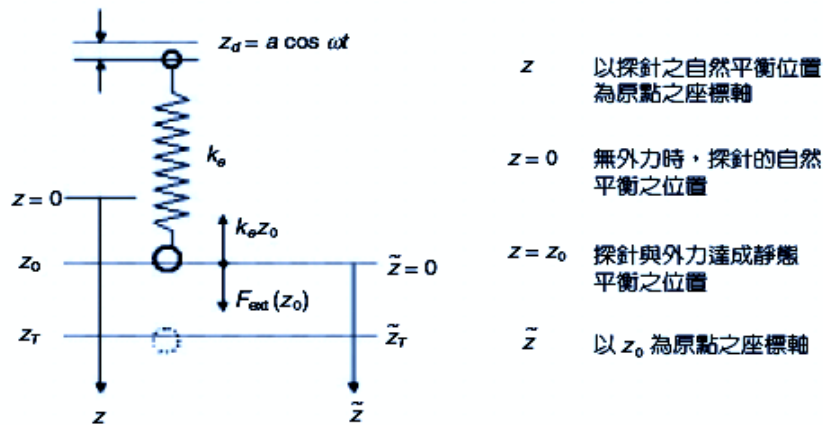


圖 2-9 外力作用時的探針等效模型[3]

如圖 2-9 所示，為了方便表示運動方程式，我們將 $Z=0$ 設為在探針不受力時的自然平衡位置 (equilibrium position)，並將探針的運動位置以 Z_r 來表示，當有一外力 F_{ext} 作用時，在不激振探針的狀態下，探針在與外力達成的新平衡位置 Z_0 的位置下，總受力為 0，可得到

$$K_e * Z_0 = F_{ext}(Z_0) \quad (1)$$

因此，受外力後的運動方程式可改寫成

$$M_e \ddot{Z}_r = -b \dot{Z}_r - K_e(Z_r - Z_d) + F_{ext}(Z_r) \quad (2)$$

將第一式除以 M_e 並重新整理後 如下

$$\ddot{Z}_r + \beta \dot{Z}_r + \omega_0^2 Z_r = A_d \cos \omega t + \frac{F_{ext}}{M_e} \quad (3)$$

上式為在外加力之下的阻尼震盪。 β 為阻尼項， A_d 以及 ω 為外界所設定的驅動振幅。由於外力 $F_{ext}(Z)$ 為位置的函數，因此將外力 $F_{ext}(Z)$ 對平衡位置 Z_0 做泰勒

展開，可得

$$F_{\text{ext}}(z) \cong F_{\text{ext}}(Z_0) + \frac{dF_{\text{ext}}}{dZ}(Z_0)(Z_r - Z_0) + O((Z_r - Z_0)^2) \quad (4)$$

在此做 $\tilde{Z}_r = Z_r - Z_0$ 的座標變換，我們假設探針的振幅很小所以將式(4)中的第二項忽略。因此，我們可將第3式改寫為

$$\ddot{\tilde{Z}}_r + \beta \dot{\tilde{Z}}_r + \omega_0'^2 \tilde{Z}_r = A_d \cos \omega t \quad (5)$$

其中

$$K_e' = K_e - F_{\text{ext}}' = K_e - \frac{dF_{\text{ext}}}{dZ}(Z_0) \quad (6)$$

$$\omega_0' = \sqrt{\frac{K_e'}{M_e}} = \sqrt{\frac{K_e - F_{\text{ext}}'}{M_e}} = \omega_0 \sqrt{\left(1 - \frac{F_{\text{ext}}'}{K_e}\right)} \quad (7)$$

K_e' 為受外力作用後的等效彈性係數， ω' 為受外力作用下的自然共振頻率。因此當探針受到外力作用時，探針的自然共振頻率會因等效彈性係數的改變而有一偏移量。

此偏移量與外力的位置變化有關，假設外力是一線性回復力(如彈簧)，即 $F_{\text{ext}} = -K_{\text{ext}} z$ ，則 $K_e' = K_e + K_{\text{ext}}$ ，將此值帶入式(7)，可發現探針的自然共振頻率往大的方向偏移，即。

此外，從式(7)可知只有當外力對於位置的改變量不為零時($\frac{dF_{\text{ext}}}{dZ} \neq 0$)，才會改變

其運動特徵。因此我們可以從式(5)中得到其中一組解為下列表示式

$$Z_p = D \cos(\omega_0' t + \delta) \quad (8)$$

我們將其代入式(5)可以求出

$$\delta'(\omega, \beta) = \tan^{-1}\left(\frac{2\omega\beta}{\omega_0'^2 - \omega^2}\right) \quad (9)$$

$$\delta(\omega, \beta) = \tan^{-1}\left(\frac{2\omega\beta}{\omega_0^2 - \omega^2}\right) \quad (10)$$

式子(9)及式子(10)分別為受外力以及不受外力作用下探針的相位訊號，兩式相減可得相位差訊號。

$$\Delta\delta = \frac{2Q\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{Q}{k_e} F'_{\text{ext}} \quad (11)$$

受外力後，探針的相位將會增加或減少一個量，而這個量正比於 $\frac{Q}{k_e} F'_z$ ，而 Q 的定義為 $\frac{\omega_R}{2\beta}$ ， ω_R 為在有阻尼時 ($\beta > 0$ ，如大氣中)，可讓探針具有最大振幅的驅動頻率，此最大振幅 A_R 則稱為共振振幅，當 Q 越大時，在共振頻率 ω_R 下，探針的共振振幅 A_R 就越大， Q 越大意味著等效阻尼係數越小，代表共振頻率 ω_R 越接近自然共振頻率 ω_0 。

如圖 2-10，若探針受到吸引力，則 $F' > 0$ 且 $\Delta\delta > 0$ ，得到的影像為暗紋，若受到排斥力則 $F' < 0$ 且 $\Delta\delta < 0$ 得到的影像為亮紋。

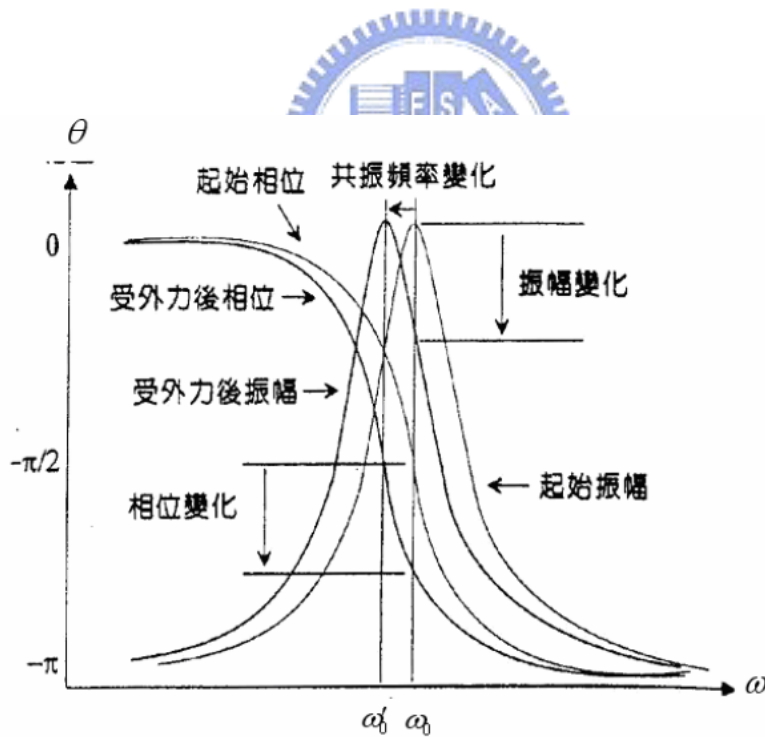


圖 2-10 受外力作用後，探針振幅與頻率的關係[3]

2-3 基本架構

磁力顯微鏡的基本架構包含(1)掃描系統、(2)掃描系統、(3)探針與陶瓷震盪片、(4)光偵測器、(5)控制回饋訊號系統，詳細說明如下：

(1) 掃描系統

掃描系統由步進器及掃描器組成，步進器是由步進馬達當作升降的動力，當樣品大幅度上升或下降時，步進馬達利用旋轉推進使載台上升或下降，掃描器由壓電材料組成，外加一微小偏壓可使壓電材料有最小幅度數埃的膨脹或收縮長度變化，因此掃描的解析度能達到奈米的等級。

當樣品跟探針的距離頗大時，使用步進器來驅動，當距離很靠近在微米之間時，系統便會使用壓電材料來達成細部的距離微調。

(2) 探針與陶瓷震盪片

解析度的大小取決於探針的半徑，目前所使用的探針其半徑約小於 10 nm，探針的背面通常會鍍上一層反射材料如鋁等，使雷射光的反射效率提高，而磁性的探針則會再鍍上鐵、鈷、鎳或是其化合物的磁性物質，在輕敲模式中，陶瓷震盪片是個不可或缺的角色，藉由加一交流電壓使壓電陶瓷快速振動驅使探針震盪，達到輕敲的效果。

(3) 光偵測器

當使用輕敲模式時，懸臂因受力彎曲而有高低位置變化，我們利用光偵測器把位置變化轉換成受力情形並透過回饋系統描繪出實際的地貌起伏，其靈敏度則為影響原子力顯微鏡的解析度及準確度的關鍵，常用的檢測方法有量子穿遂法及光學檢測法，本實驗即以光學檢測法也就是光槓桿反射原理為量測方法。

利用探針的光槓桿反射原理以及高靈敏度光偵測器便可以在不需要真空的環境下使解析度到達 0.1 奈米的高解析度，也可以偵測懸臂偏移量超過 100 nm 的偏移，當二極體雷射打在探針懸臂的背面，因背面鍍有金屬反射材料，雷射則會反射至光偵測器，為了增加解析度，常會在光反射的路徑上多增加幾個平面

鏡，使光走的路徑變長，經過一連串的反射後打至光偵測器上，因此些微的懸臂彎曲就能產生明顯的位移訊號。

光偵測器一般而言是四象限光電二極體，當光點打在四象限二極體時，四個象限的光電二極體分別所接受到的雷射強度經由電流放大，並將電壓訊號相減得到差分訊號。探針受樣品的作用力造成懸臂彎曲，此改變會造成差分訊號的改變，因此我們偵測到反射後的可見光雷射之垂直與橫向的偏移量，此偏移量能反映出樣品與探針表面相互作用力大小及形式。

如果光點打在四象限二極體的正中間，四象限所接受的雷射強度相同，其差分訊號皆為零，上述我們以 DIF 代表縱向位移的改變量，FFM 代表橫向位移的改變量。

(4) 控制回饋訊號系統

為了防止探針的損壞，我們利用回饋系統使探針和樣品表面之間的距離能保持固定，若沒有調整好，則會造成探針的破壞，此外，材料為軟性物質也容易使探針受損，因此適當的調整回饋參數能有效的避免此狀況產生。回饋系統由 Z 軸的壓電材料及光偵測器的配合來運作，並有五種不同增益值來當作控制元素，分別為(1)振幅衰減率、(2)I-gain、(3)P-gain、(4)A-gain 以及(5)S-gain，I-gain 和 P-gain 主要用來計算控制元素的操作，掃描品質的好壞與參數的適當調整有很大的關係，而 S-gain 和 A-gain 則為補足 I-gain 和 P-gain 在掃描中所不足的地方，以下將分別討論此五個參數。

(1) 振幅衰減率

通常使用自動調整設定的值，如果估計探針與樣品之間的距離在設定過程會增大時，可以設定小一點試試(因為是負值，絕對值大)，但如果設定過小的話可能會損壞懸臂及樣品。

(2) I-gain

設定值大約在 0.3 左右，樣品表面凹凸大時(幾百 nm 以上)，設定值稍大一點，樣品表面凹凸小時(幾十 nm 以下)設定值稍小一點(0.1 左右)，但是設定

值過大容易產生振動。

(3)P-gain

用來抑制 I-gain 過高所造成的軌跡超越原貌。設定值大約為 0.1 左右(小於 I-gain 的 1/2)，設定值過大容易產生振動

(4)A-gain

作為輔助用參數，設定值大約為 0~25，可以抑制 P-gain 和 I-gain 造成的共振，但消除的範圍有限，若太高也會造成震盪

(5)S-gain:

作為補助用的參數，設定值大約為 0~20，可使得探針遇到較大起伏時向下追蹤能力變強，增加掃描影像的品質，但所加的值太大的話也會造成共振震盪，要配合 A-gain 一起使用。

參考資料

[1] 廖泰慶, 交通大學電子物理所碩士論文, ”利用磁力探針顯微鏡測量氧化鋅摻雜鈷奈米線的磁力性質”(2007)

[2]D. Rugar,H. J. Mamin,P. Guethner, S. E. Lambert,J.E. Stern,I. McFadyen,

T. Yogi,J.Appl.Phys.68(3), 1 (1990)

[3]科儀新知第 27 卷第 3 期 94.12



第三章 基本簡介與文獻回顧

3-1 稀磁性半導體簡介

以往的半導體材料都是非鐵磁性材料，自 1980 年左右開始，許多科學家提出在半導體材料中摻雜少量的過渡金屬原子當作磁性的來源如圖 3-1[1]，在稀磁性半導體(Diluted magnetic semiconductor, DMS)中扮演傳導電子的角色，利用半導體內的傳導載子與過渡金屬原子外圍的電子產生交互作用，載子在半導體間移動使過渡金屬之間產生作用而保持固定的自旋極化方向，傳導載子傳遞自旋訊號，使通過稀磁性半導體的電子被極化呈同一方向。目前由磁學及電子學所發展出的自旋電子學及自旋電子元件的研究已漸漸成為未來科學發展的主流之一，而稀磁性半導體為目前廣泛研究的自旋電子材料。

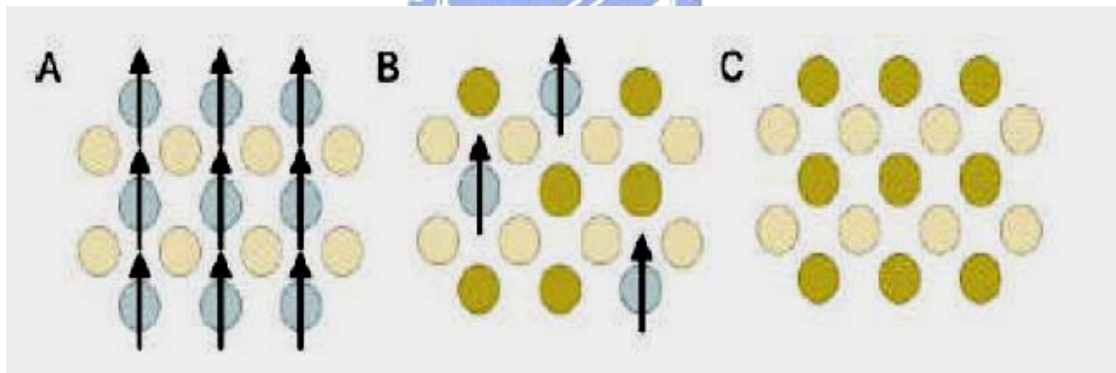


圖 3-1 稀磁性半導體磁性原子分佈示意圖，圖(A)磁性半導體-磁性半導體內的磁性原子為週期性排列圖(B)稀磁性半導體-參雜少量磁性原子於半導體內圖(C)非磁性材料(藍色圓點為磁性原子)[1]

3-2 為何要研究稀磁性半導體

由於稀磁性半導體在近年來蓬勃發展，與自旋電子學的興起密不可分，相較於傳統電子學裡利用電子和電洞紀錄資料 0 或 1 的訊號與傳輸訊號，自旋電子學利用的是電子自旋有向上及向下兩種量子態，由於一般的電流不具自旋向上或自旋向下的電子，因此電荷載子在傳遞時不攜帶任何訊息，而自旋電子學就是要克服這個困難發展出可利用自旋極化電流來處理訊息的電子元件。現今，已有許多自旋電子元件被提出，例如稀磁性半導體、磁性隨機存取記憶體 (Magnetic random access memory, MRAM)、自旋電晶體 (spin field effect transistor, Spin-FET) 穿隧式磁阻元件 (Tunnel magneto-resistance, TMR)，以及巨磁阻 (Giant magneto resistance, GMR) 其中由於稀磁性半導體是結合磁性與電性的元件，在研究上發展性很高，被視為是最熱門的材料之一，因此已有許多研究團隊加入研究。

3-3 稀磁性半導體發展歷史

在天然材料中，磁性原子與半導體共存於磁性半導體中，如圖 3-1，磁性元素在其中為長程有序的排列，常見的材料如 EuO 及一些具有半導體特性的尖晶石化合物 (semiconducting spinels) 等，其半導體能帶上的電子和本身的侷限電子交互作用下產生了許多獨特的特性，但他們都有一個共同的缺點，即是這類的半導體相對於矽或砷化鎵而言較難成長，需花費較多的時間、及較高的成本，不符合經濟效益。自 1980 年代開始，有許多研究者開始注意到稀磁性半導體，亦即在半導體中加入少量的磁性元素，大部分的磁性過渡元素價數與 II 族陽離子的價數相同，所以剛開始研究的焦點放在 II-VI 族化合物為主的 DMS，如 $(\text{Cd},\text{Mn})\text{Te}$ 、 $(\text{Zn},\text{Mn})\text{Te}$ 、 $(\text{Zn},\text{Co})\text{S}$ 、 $(\text{Hg},\text{Fe})\text{Se}$ 等。其優勢為 Mn 等原子為 +2 價為穩定態存在，對於磁性原子的溶解度較高。雖然他們在製作方便方面容易達到高密度磁性原子以及量子結構的製備，但卻很難去形成 P 型或 N 型的半導體，因此多數的 II-VI 族稀磁半導體體為絕緣體，磁性反應顯示出為反鐵磁態。

到了 1990 年代，稀磁性半導體的研究比較著重在 III-V 稀磁性半導體上，主要原因在於 III-V 族稀磁性半導體較容易形成 P 型或 N 型半導體，擁有優異的電性，大多能夠呈現有效的鐵磁性質。III-V 稀磁性半導體已被廣泛的用於高速電子元件以及光電元件中，因此 III-V 族為主的稀磁性半導體結合了電性、磁性、以及光學性質，被視為最適合當自旋電子元件應用的材料。

事實上，早在 1977 年已有科學家著手研究 III-V 稀磁性半導體，然而過渡元素在半導體的溶解度(solubility)相當低，且在一般的生長條件下容易形成合金團簇(clusters)，較低的溶解度也限制了磁性原子的強度，直接影響到整體磁性質的表現。1989 年 H. Ohno 與 H. Munekata 等人[2]低溫分子束磊晶(LT-MBE:Ts~250°C)的方式，在砷化鎵基板上成功的磊晶成長出(In,Mn)As 及(Ga,Mn)As 薄膜，開創了以 III-V 半導體為基材(host material)的研究。LT-MBE 是目前製備(In,Mn)As 及(Ga,Mn)As 等 III-V 族半導體合金薄膜最常見的方式，以非平衡態(non-equilibrium)晶體成長的方式將 Mn 摻入 GaAs 或 InAs 中，可提高 DMS 薄膜中 Mn 原子濃度及電洞載子濃度，產生鐵磁性。

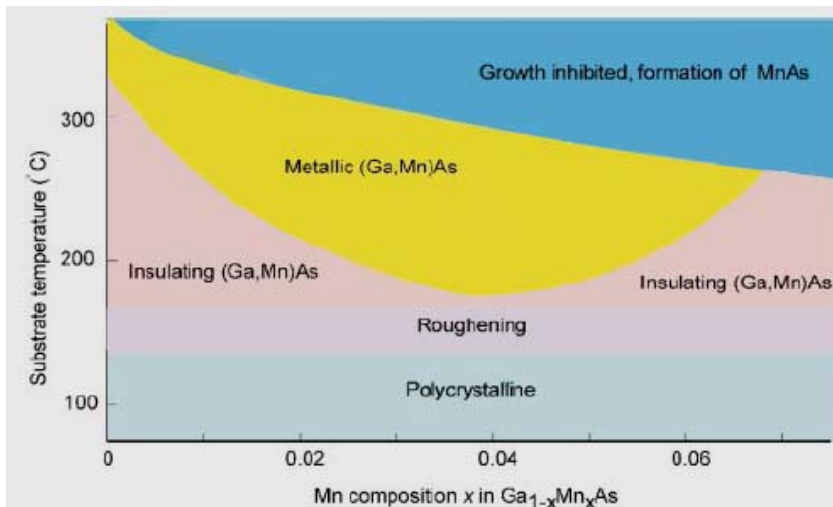


圖 3-2 利用 LT-MBE 方法直接生長在 GaAs 基板及(Ga,Mn)As 薄膜的相圖[2]

3-4 稀磁性半導體所遭遇到的難題

目前稀磁性半導體的發展存在著兩個問題分別為(1)居禮溫度的提升，(2)磁性原子團的排除：

(1) 居禮溫度的提升：

為了能將稀磁性半導體應用在自旋電子元件上，必須研發出能在室溫以上的工作環境運作的半導體，因此 DMS 的居禮溫度能超過室溫越高越好。居禮溫度為磁性材料的鐵磁性和順磁性的臨界溫度，當磁性材料的溫度超過其居禮溫度時，內部的磁矩會混亂排列成順磁態，在居禮溫度以下才呈現鐵磁態。目前發展最久的 III-V 族(Ga,Mn)As 系統中，有文獻指出其居禮溫度只達 160K，反觀 II-VI 族的系統，Matsumoto 等人[3]於 2001 年發表用雷射蒸鍍(pulsed laser deposition, PLD)的系統以 Co 摻入 TiO_2 可以形成居禮溫度高於 400 K 以上的稀磁性半導體。隨後 Chamber 等人[4]也利用電漿氧輔助分子束磊(oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy, OPMBE)系統形成的 CoTiO_2 ，也發現的室溫鐵磁性。此發展引起相關的研究單位的高度關注，紛紛投入心力以研究出更高 T_c 的稀磁性半導體。

(2)磁性原子團的排除:

我們希望在 DMS 中所摻雜的過渡金屬原子是均勻分散在半導體之中，而不是聚集成磁性原子團，一般來說，這些磁性原子團不是均質的，會對電子產生散射，使電子不能保持自旋的狀態，且 DMS 是希望由載子與磁性原子交互作用而產生磁性的貢獻，若磁性的來源是磁性原子團造成的話，就違背了本來預期的機制，因此稀磁性半導體在製作過程中要儘可能的避免磁性原子團的產生。實驗上常用的方法如離子佈植法(ion implantation)，雖然可以強迫將磁性原子打入半導體中，使其溶解度提升，但也因此產生許多缺陷。消除缺陷最好的做法就是退火，但此步驟可能也會產生磁性原子團，造成以離子佈植法製造稀磁性半導體的缺點。

3-5 氧化鋅的基本性質

氧化鋅的密度為 5.6 g/cm^3 ，熔點 $1975 \text{ }^\circ\text{C}$ ，晶格結構為六方最密堆積 ($a=b=3.25 \text{ \AA}$ ， 5.2 \AA ， $\alpha = \beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 120^\circ$)， c/a 值接近完美的 1.633，結構上屬於閃鋅礦結構(wurtzite)[3]，氧化鋅的能隙大小約 3.3 eV，為少數的直接能隙材料之一，適合作為藍光和紫外光的光電元件的應用，如雷射二極體(laser diodes)。在室溫的束縛能為 60 meV，遠大於其他直接能隙材料如 ZnSe(22 meV)、ZnS (40 meV)、GaN(25 meV)。

而氧化鋅的本質性缺陷如氧空缺使其容易成為 n-type，若摻雜 III 族元素如 Al、Ga、In 可以得到較高的電子載子濃度，由於 n-type 的氧化鋅具有較高的穿透率及導電率，在透明導電玻璃的應用上逐漸有了較高的發展，Hoffman 等人利用氧化鋅製造出在可見光波段範圍內，透光度達 75% 的薄膜電晶體，優點為製程簡單及成本低，他們認為若應用在平面顯示器或透明光電元件上，將會有很大的發展[5]。

3-6 過渡金屬在氧化鋅中的溶解度

在分子束磊晶及雷射脈衝沉積等可在低溫非平衡相薄膜成長的技術發展出來以前，過渡金屬在半導體中的溶解度，一直不能提高，而在半導體中 III-V 族半導體如 GaAs、GaN 對過渡金屬的溶解度較低，大多小於 5%，而 II-VI 族半導體如 ZnO 對於過渡金屬的溶解度較高，最高達 30% 左右，故對 II-VI 半導體而言，摻雜過渡金屬於其中是較容易的，且摻雜濃度的調整也較好控制。

Fukumura 等人利用分子束磊晶做實驗來了解過渡金屬在氧化鋅中的溶解度 [6]，由圖可知，溶解度與離子半徑都跟價態有很大的關係，過渡金屬的二態價較穩定，因此 Sc^{+3} 、 Ti^{+4} 、 V^{+4} 、 Fe^{+3} 、 Cu^{+1} 等離子較不穩定，溶解度較低，而 Mn^{+2} 的離子半徑為 0.066 nm， Co^{+2} 的離子半徑為 0.07 nm，皆與 Zn^{+2} 的離子半徑 0.06 nm 相差不大，因此溶解度較高，故過渡金屬離子在氧化鋅中的溶解度最高為 Mn，其次為 Co。

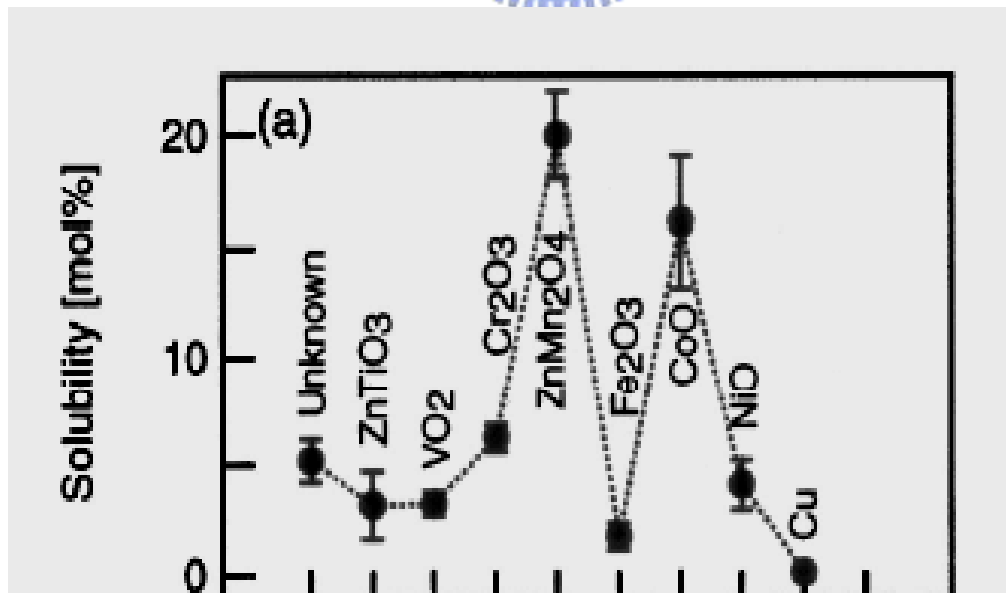


圖 3-3 過渡金屬在氧化鋅中的溶解度[6]

3-7 稀磁性半導體的應用

(1) 電子自旋發光二極體(Spin LED)

H. Ohno 等人[10]在 1999 年在發光二極體上加上一層稀磁性半導體薄膜，其結構如圖 3-3，利用稀磁性半導體可將注入的電子改變其極化方向，使其自旋皆朝同一方向，被自旋極化的電子，通過發光二極體及稀磁性半導體薄膜之間的界面時，在活化層與電洞結合而發出極化光，且發出的光會因電子自旋極化方向的不同，而有左旋及右旋光，此實驗證實稀磁性半導體有產生極化電子的能力，且極化程度會隨溫度而改變，溫度上升時偏極光的極化程度會下降，代表稀磁性半導體極化電子的能力越接近 T_c 時會越低，如圖 3-4，自旋發光二極體元件在未來的應用上，有多種發展如光通訊的密碼學(Cryptography)，及量子資訊中的自旋雷射(spin-laser)等。

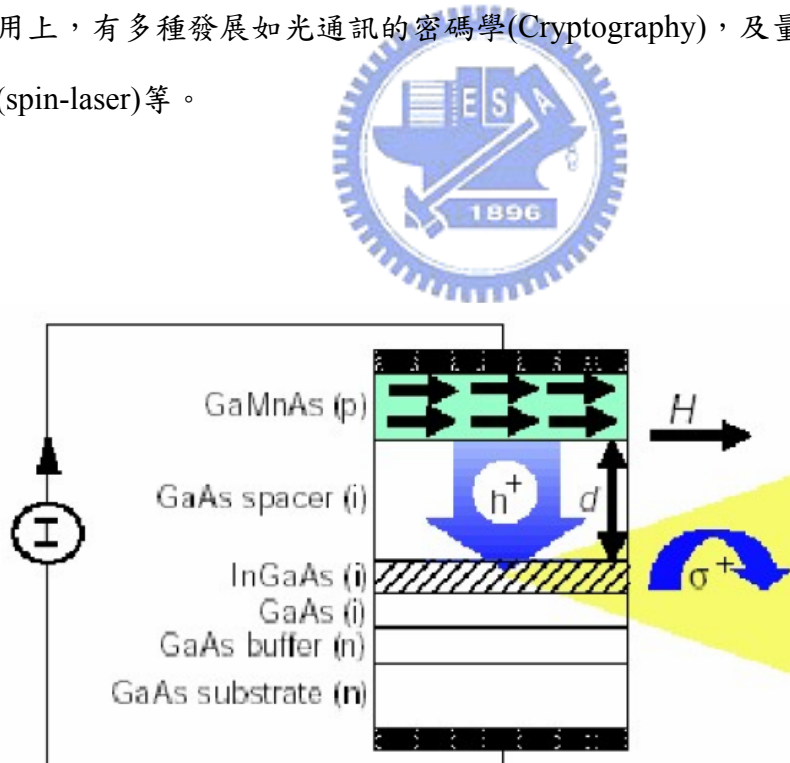


圖 3-4 Spin-LED 的結構圖[10]

(2)磁阻式隨機存取記憶體(MRAM)

在 1988 年 M. Baibich 等人[7]發現了巨磁阻的存在，在超低溫下 Fe/Cr 多層膜系統隨外加磁場的增加，其 dR/R 比率可以達 50%，由於其電阻變化率遠大於鐵磁性材料的異向性磁阻(AMR)，因此稱之為巨磁阻(GMR)，被視為是新的自旋電子元件研究的開端，隨後發展出的自旋閥巨磁阻系統，可當作硬碟的讀取頭(GMR read-head)[8]，應用在電腦上。GMR 的作用原理主要來自於(鐵磁金屬層/一般金屬層/鐵磁金屬層)這三層之間的自旋散射(spin-dependent scattering)現象，與層間耦合(interlayer coupling)作用，若將中間層的一般金屬換成薄的絕緣金屬氧化層即所謂的磁性穿遂接面(Magnetic Tunnel Junction)，利用穿遂磁阻的原理，應用上可作為新發展的記憶體-磁阻式隨機存取記憶體(Magneto-resistive Random Access Memory, MRAM)[9]。現在鐵磁性半導體材料的研究與製造技術已經不斷的提升，若我們能將上述的結構換成(鐵磁性半導體/非磁性半導體/鐵磁性半導體)，將更容易整合入現有的半導體元件中，發展出應用價值更高的自旋電子元件。

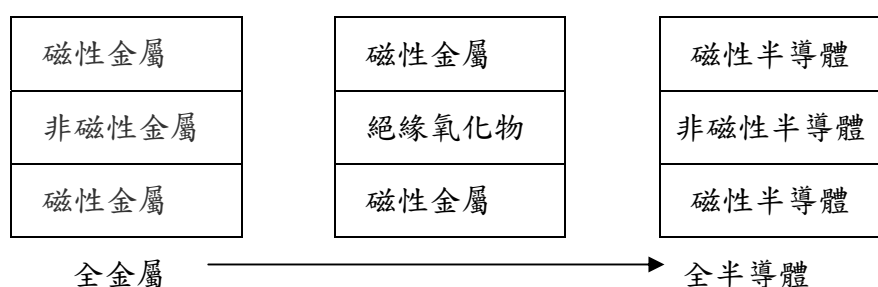


圖 3-5 磁阻式多層膜的形式

參考資料

- [1]H. Ohno, Science **281**, 951(1998)
- [2]H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, Armin Segmüller, L. L. Chang, and L. Esaki.Phys.Rev.Lett. **63**, 1849(1989)
- [3]Y. Matsumoto, Makoto Murakami, Tomoji Shono, Tetsuya Hasegawa, Tomoteru Fukumura, Masashi Kawasaki, Parhat Ahmet, Toyohiro Chikyow, Shin-ya Koshihara, Hideomi Koinumal, Science **291**, 854(2001)
- [4] S. A. Chambers ,S. Thevuthasan ,R. F. C. Farrow, R. F. Marks, J. U. Thiele, L. Folks, M. G. Samant, A. J. Kellock N. Ruzycki, D. L. Ederer, U. Diebold, Appl.Phys.Lett. **79**, 3467(2001)
- [5]R.L. Hoffman, Appl.Phys.Lett. **82**, 733(2003)
- [6]Zheng-wu jin,T. Fukumura, Appl.Phys.Lett. **78**, 3824(2001)
- [7] M. N. Baibich , J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas., Phys.Rev.Lett. **61**, 2472(1988)
- [8] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. Metin, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, P. Baumgart, D. R. Wilhoit, J.Appl.Phys. **69**, 4774(1991)
- [9]物理雙月刊第 26 卷第 4 期,2004
- [10] H. Ohno, T. Dietl,Science **402**, 790(1999)

第四章 實驗

4.1 樣品製作

氧化鋅奈米線的製作是由清大工科吳忠益學長利用物理氣相傳輸法(VLS)成長尺寸均勻的奈米線，結合離子佈植法將過渡金屬植入氧化鋅奈米線中，並可以選取不同的摻雜濃度來達到不同的樣品需求。首先，利用平均直徑為 40 奈米的金顆粒溶液當作催化劑，滴在玻璃基板上並以低溫烘烤使溶液揮發讓金顆粒散佈在石英管中。接著將裝有 ZnO 粉末的坩鍋放入石英管中的中央處並將數片清洗乾淨的玻璃基板放入石英管的後段處，紀錄 ZnO 粉末及金顆粒的相對位置圖 4-1，每個位置對應不同的溫度，ZnO 粉末所在的溫度為 950°C，由圖 4-2 可知金顆粒所在的位置約為 500°C 左右。

首先啟動幫浦及冷卻水將石英管內的氣壓抽至 20 Pa 後，並持續的通入氫氣使氣壓保持在 200 Pa，氣壓穩定之後隨即設定加熱程序開始加熱。

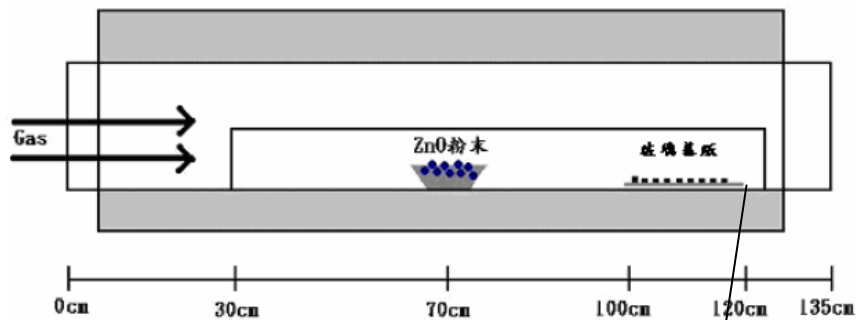


圖 4-1 氧化鋅奈米線與玻璃基板在高溫爐內的位置圖 [1]

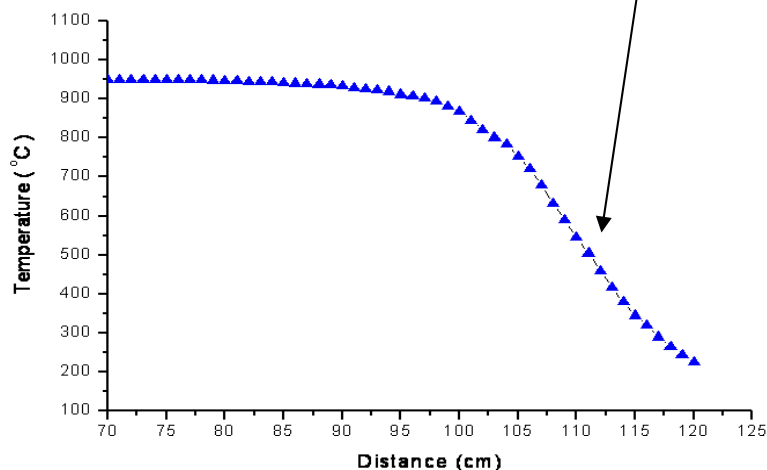


圖 4-2 距離爐管中心的溫度變化 [1]

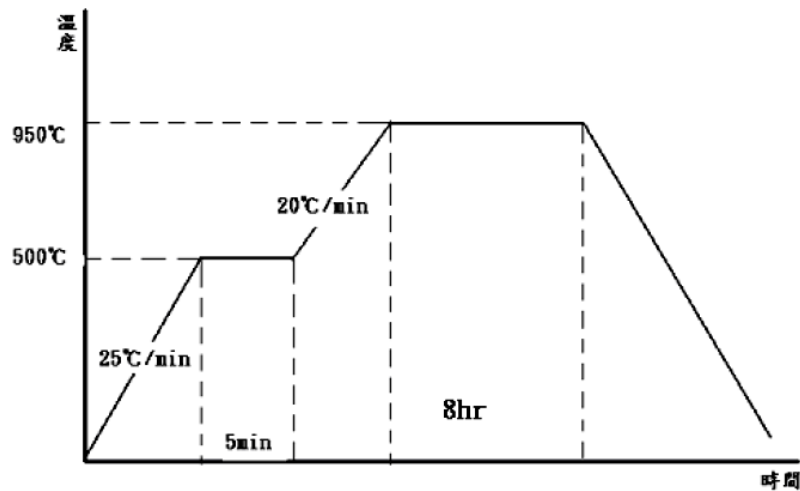


圖 4-3 成長氧化鋅奈米線所設定的高溫爐加熱過程 [1]

圖 4-3 為所設定的高溫爐加熱過程。一開始以每分鐘增加 25°C 的速度從室溫升溫至 500°C，升溫至 500°C 後並以此溫度維持五分鐘的時間，再以每分鐘增加 20°C 的速度將溫度提昇至 950°C 後並以此溫度維持八小時，加熱期間持續維持通氫氣進去，保持氣壓，經過 8 小時的成長時間後，便以每分鐘降低 100°C 的效率將高溫爐從 950°C 的溫度降回室溫，並取出樣品。便可以得到玻璃基板上的氧化鋅奈米線，若以不同直徑的金奈米顆粒當做催化劑，則可成長出不同直徑大小的奈米線。本實驗所用的氧化鋅奈米線直徑即為 40 奈米大小。

4.2 鈷離子佈植過程

成長完的奈米線從爐管取出後，可用肉眼觀察到玻璃基板上有一層金催化劑乾掉後的痕跡，此痕跡上有一層白色覆蓋物，即為成長後的氧化鋅奈米線，在 SEM 觀察下其平均直徑為 40 奈米，長度大約為 2~3 μm。我們將奈米線拿至離子加速器內，以 40 keV 的 Co 離子進行佈植，離子佈植法是利用放電腔將欲佈植的原子或分子游離以形成帶正電的離子，這些正離子受到一帶負電壓的萃取電極的影響而離開放電腔，形成離子束，並且可以藉由調整分析磁鐵的電流大小使特定的離子能通過分析磁鐵的出口，並進入加速腔以欲佈植的能量加速，並佈植入

奈米線中，在半導體技術上其主要用途是用來改變元件的基本特性。

4.3 實驗步驟

本實驗利用磁力探針顯微鏡來觀察單根奈米線的磁性，因成長完且摻雜鈷的奈米線彎曲糾結成團，且經離子佈植後奈米線上有許多缺陷，因此從製備單根奈米線的樣品到測量樣品磁性需經過幾個實驗步驟，分別為(1)退火、(2)灑奈米線、(3)磁化樣品、(4)掃描樣品。

1.退火

將成長完及摻雜鈷後的奈米線的放入石英管內，啟動機械幫浦和擴散幫浦抽氣使石英管內的氣壓抽至 5×10^{-5} mbar 的高真空環境中。再將石英管放入高溫爐中加熱至 600°C 後並維持此溫度持續加熱六小時，加熱完後再關閉加熱爐讓石英管溫度緩慢下降到室溫，此即為退火的過程。利用退火可將奈米線上的原子重新排列，增加氧的空缺鍵，並修補奈米線上的缺陷，同時也增加其鐵磁性性質。

2.灑奈米線

成長完的奈米線經 SEM 觀察下可得知為整團糾結在一起，因此我們無法直接用磁力探針顯微鏡做掃描，磁力探針顯微鏡適合掃描地貌起伏不大的樣品表面，如樣品表面起伏過大，將會造成掃描器劇烈晃動，不僅無法正確掃描出地貌，也可能加速造成掃描器及探針的損壞。所以我們將長滿奈米線的玻璃基板直接將正面壓在石墨表面上，目的使奈米線能夠單根單根的散佈在石墨表面上。經離子佈植法參雜鈷之後的氧化鋅奈米線其結構會被破壞，形狀會變得彎曲而糾結在一起，所以必須要輕輕的將長滿奈米線的玻璃基板壓在石墨上，避免奈米線整團糾結掉落在石墨上。最後以掃描式電子顯微鏡分別找出石墨上有單根奈米線分布的區域，利用周邊石墨的特徵作為記號以方面使用磁力探針顯微鏡做掃描。

3.磁化樣品

為了使氧化鋅摻雜鈷奈米線的磁力影像更明顯，我們用 7000 高斯的強力磁鐵分別對樣品及磁性探針做同方向的磁化，探針在掃描樣品時，若受到排斥力的影響，則會產生亮紋，若探針與樣品做反向磁化，則受到吸引力的影響，則會產生暗紋，如圖 4-4。

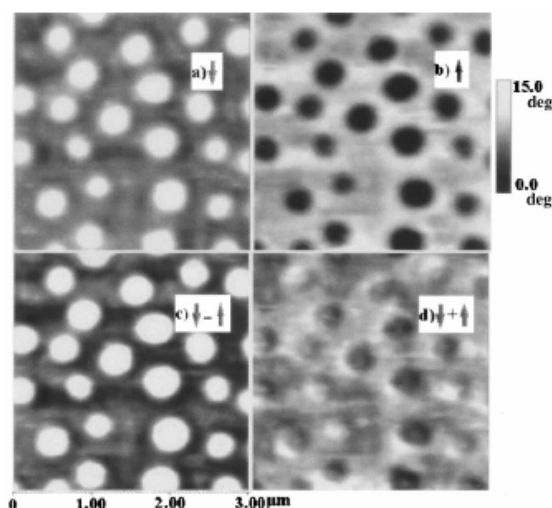


圖 4-4 探針與樣品不同方向磁化下的影響(a)針與樣品做同向磁化(b)反向磁化(c)同向磁化-反向磁化的結果(d)同向磁化+反向的結果[2]

4.掃描樣品

此實驗所用的儀器為日本精工 SPA-300HV，具有原子力顯微鏡、掃描穿隧顯微鏡、磁力顯微鏡，等多種掃描功能，並具有渦輪幫浦可將腔體抽至高真空約 10^{-6} torr，腔體固定在防震桌上，以氮氣填充避震，可隔絕外界的擾動，提升成像品質。更附有溫度控制器，有升溫加熱載台、及降溫冷卻載台，可控制樣品加熱或冷卻在想要的溫度，做不同溫度下的樣品掃描。

使用前先將所有線路檢查好，打開氮氣使避震桌充氣，並將樣品、探針放置好，軟體則在使用時設定好掃描器的規格，再利用 CCD 攝影機調整探針跟樣品

的距離，使在 CCD 的焦距下能清楚的看到探針跟樣品的影像，接著調整光偵測器上 ADD、DIF、及 FFM 等參數如圖 4-5，可將雷射光打在探針懸臂上而後反射到光偵測器上的位置校正好，使 ADD 值為最大，DIF 及 FFM 的值為 0，ADD 值為光偵測器接收到的雷射能量大小，DIF 即 FFM 分別為縱向及橫向位置的能量偏差。

接著選擇[Q curve]，驅動石英震盪器使探針產生共振測量出探針的共振響應曲線及相位響應曲線，並得到探針的驅動頻率，再來是設定[Scan console]中的 Amp.Ref 值，此值是用來確定探針與樣品間的距離，不同的值會有不同的距離，接著設定 I-gain、P-gain 值，使回饋系統反應較靈敏，避免探針受損，並設定 Trace Distance 值，使探針在第一次沿著地貌起伏掃描後，抬高一段距離沿著地貌的軌跡做第二次掃描。最後按下[Approach]中的 Area 使掃描器開始運作，等探針靠近樣品表面後，利用 Monitor 觀察掃描狀況，調整四個掃描參數來改善掃描品質後，則可開始掃描而獲得影像



圖 4-5 光偵測器旋鈕配置圖

參考資料

- [1] Z Y Wu, F R Chen, J J Kai, W B Jian, J J Lin, Nanotechnology **17**, 5511 (2006)
- [2] Zhi-gang Sun ,Tao Zhu,Zhen-rong Zhang,Bao-gen Shen,Bao-shan Han

第五章 結果與討論

在結果與討論中，我們會以硬碟作為標準樣品，藉由調整不同的掃描參數觀看相位差影像成像品質的好壞，隨著二次掃描所抬高的高度遞增，可得知磁力影像隨高度遞增而遞減，接著會探討奈米線的磁力影像中磁區的分布並觀察到磁區的翻轉，進而證明奈米線具有室溫鐵磁性質。最後，我們會量測不同溫度下奈米線的磁力影像，了解磁力和溫度之間的關係

5-1 掃描參數對於磁力影像的影響

我們分別對在掃描硬碟時以(1)不同的抬高高度及(2)不同的驅動頻率當作變因，來觀察參數的改變對於相位差影像的品質好壞影響，以下將詳細介紹此兩種控制參數的影響。

(1)Trace distance 和相位差影像

首先我們由抬高高度 10 奈米開始掃描，每次高度增加 10 奈米，一直到抬高 120 奈米為止，作多次的二次掃描，並測量其相位差訊號，發現磁力影像隨著抬高高度的增加有減弱的趨勢，由此可知抬高的高度越高，硬碟的磁力對於磁性探針的影響越小。

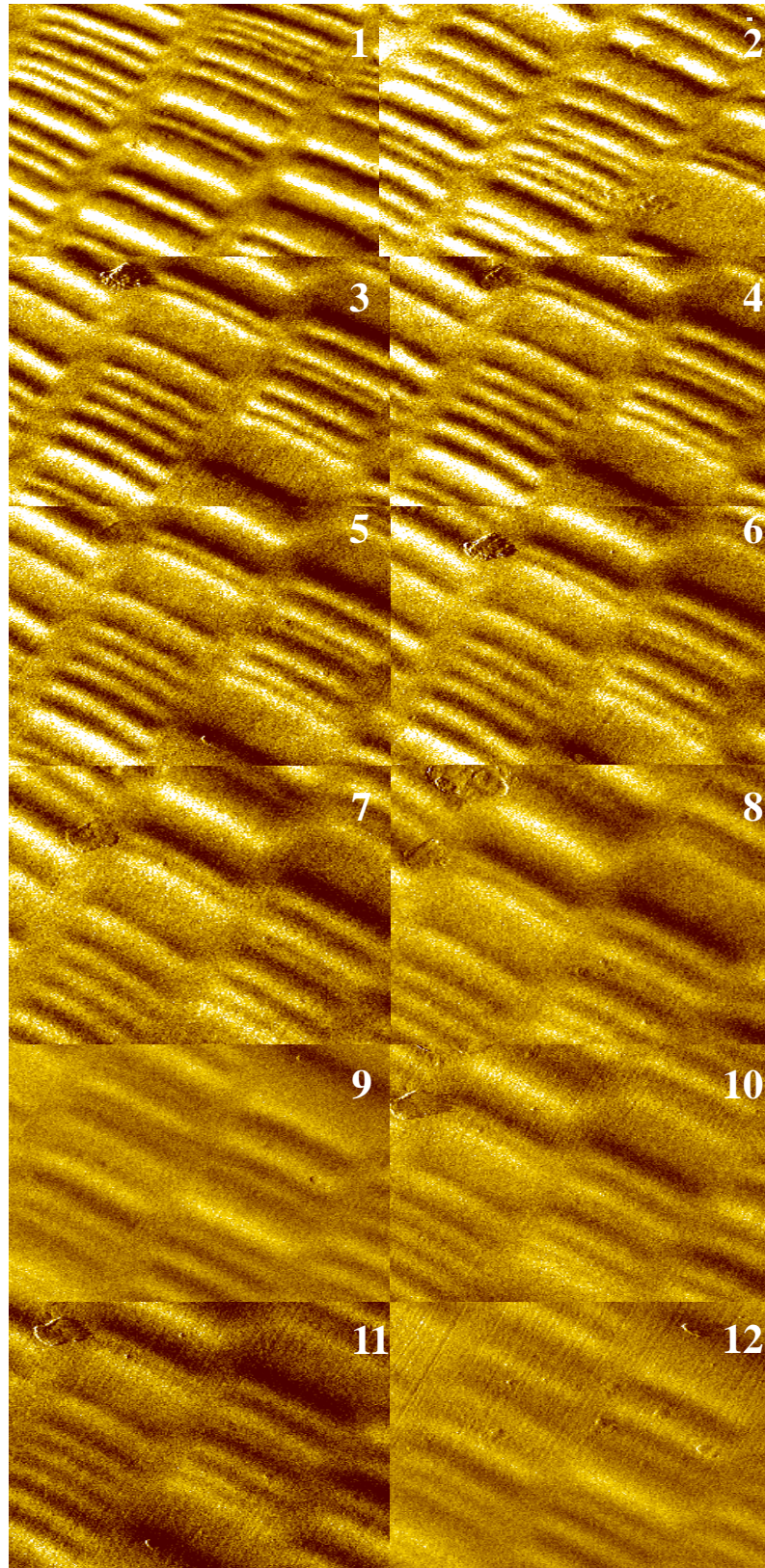


圖 5-1 抬高距離由 10 nm 至 120 nm 的硬碟磁力影像圖編號 1-12 依序為掃瞄
30
硬碟抬高 10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120 nm 的相位差
訊號圖，掃描範圍均為 5000 nm

測量每張圖中相同區域的相位差訊號，得到了抬高距離與相位差訊號強弱的關係，所抬的高度越高，得到的相位差訊號越弱。圖 5-2

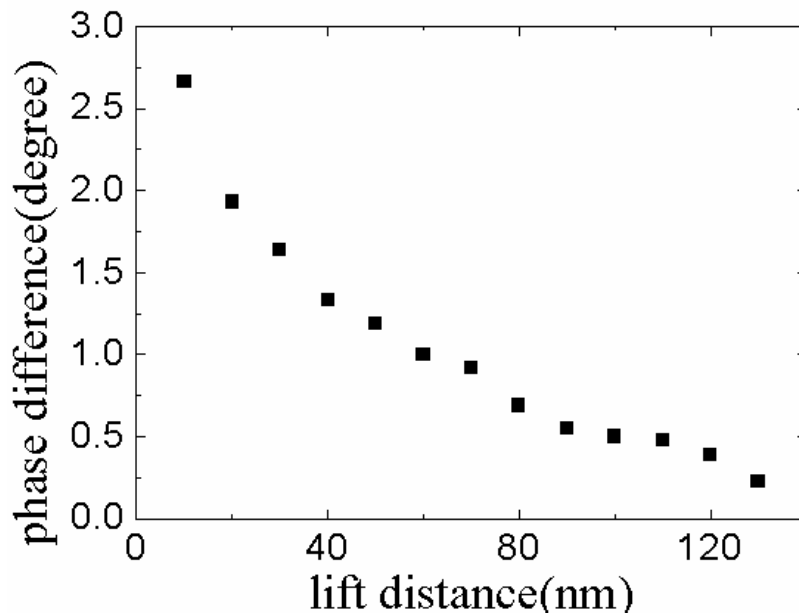


圖 5-2 抬高距離與相位差的關係圖

(2) 驅動頻率對相位圖像的影響

驅動頻率的選取，在輕敲模式中是很重要的，不論是一般掃描地貌的 AFM，或是掃描磁力的 MFM，選取適當的驅動頻率，使探針的共振頻率與驅動頻率一致，產生最大振幅，有助於提昇掃描的解析度，由圖 5-3 可發現，選取各種不同的驅動頻率，會影響相位差影像品質的好壞，若驅動頻率選取在自然共振的頻率上，可得到最清晰的相位差訊號，做選取的驅動頻率，遠離自然共振頻率，則可發現，偏離越多，所得的相位差訊號越弱。

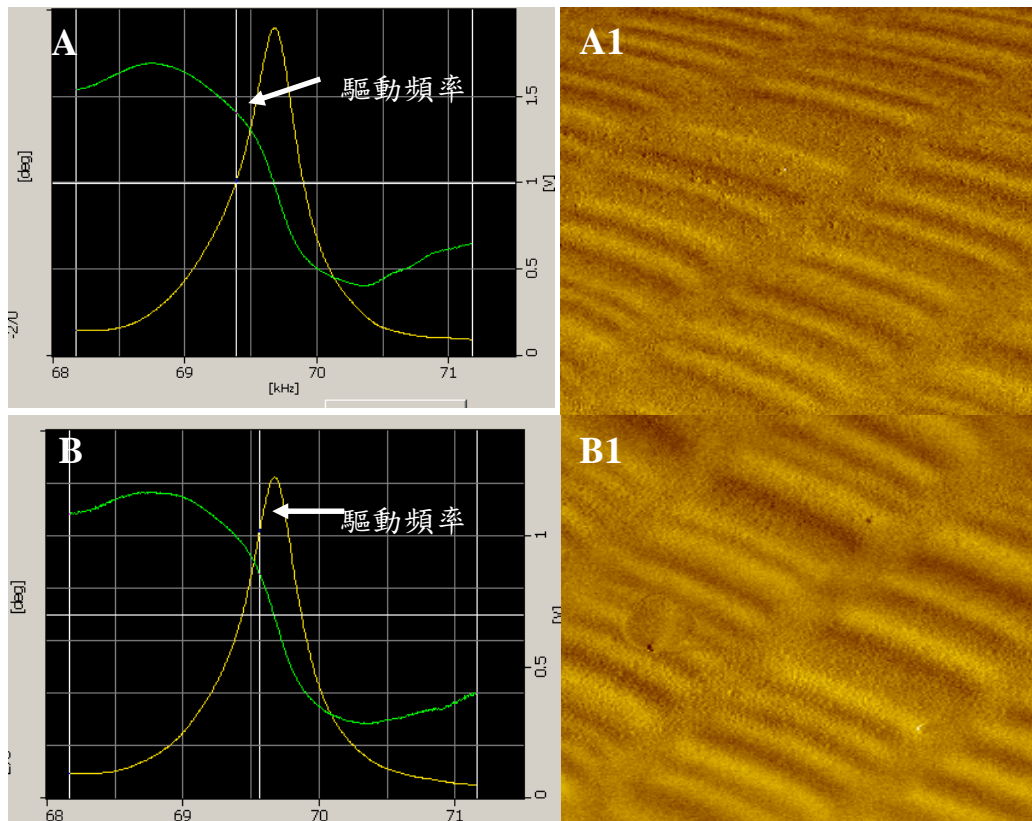


圖 5-3 共振頻率參數的選取對於相位影像的影響關係圖，圖 A、B 為探針的 Q-Curve 及選取的驅動頻率，圖 A1、B1 為使用選取頻率掃描範圍為 $5 \times 5 \mu\text{m}$ 的硬碟相位差訊號圖。

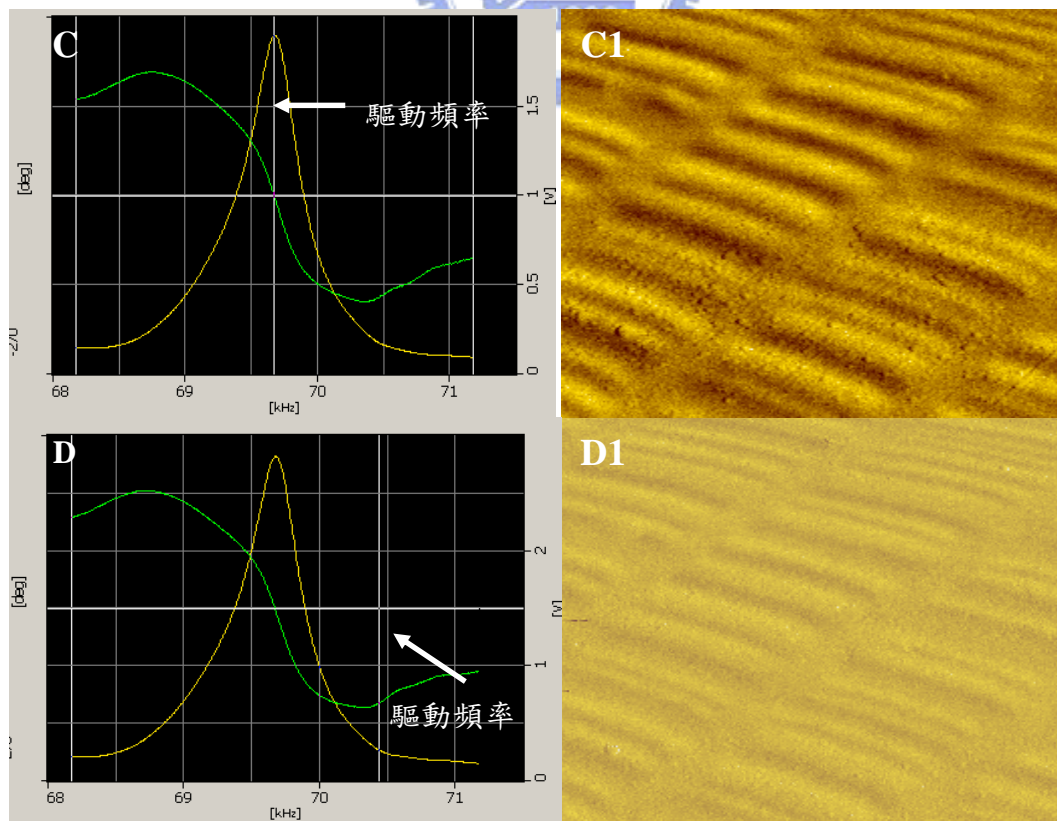


圖 5-4 共振頻率參數的選取對於相位影像的影響關係圖，圖 C、D 分別為選取頻率在自然共振頻率的峰值上及遠離峰值的驅動頻率，C1、D1 為其對應的硬碟相位差訊號圖

由圖 5-3、5-4，我們可發現，不同的驅動頻率，對於相位差訊號的影像有不同的影響，由圖(C)觀察到驅動頻率選取在自然共振頻率上，所得的相位差影像位最清晰的，根據第 2 章式(11)可得知 Q 值的選取可以決定相位差訊號的強弱大小。但要注意的是圖(C)的影像雖然較清晰，但是受地貌的影響也最明顯，因此一般常使用圖(A)的選取頻率，雖然影像清晰度弱了一點，但是能有效避免因地貌起伏所帶來的影響。若我們將每一個選取的驅動頻率下，所測得的相位差訊號統計下來可以得到驅動頻率與相位差訊號的關係圖

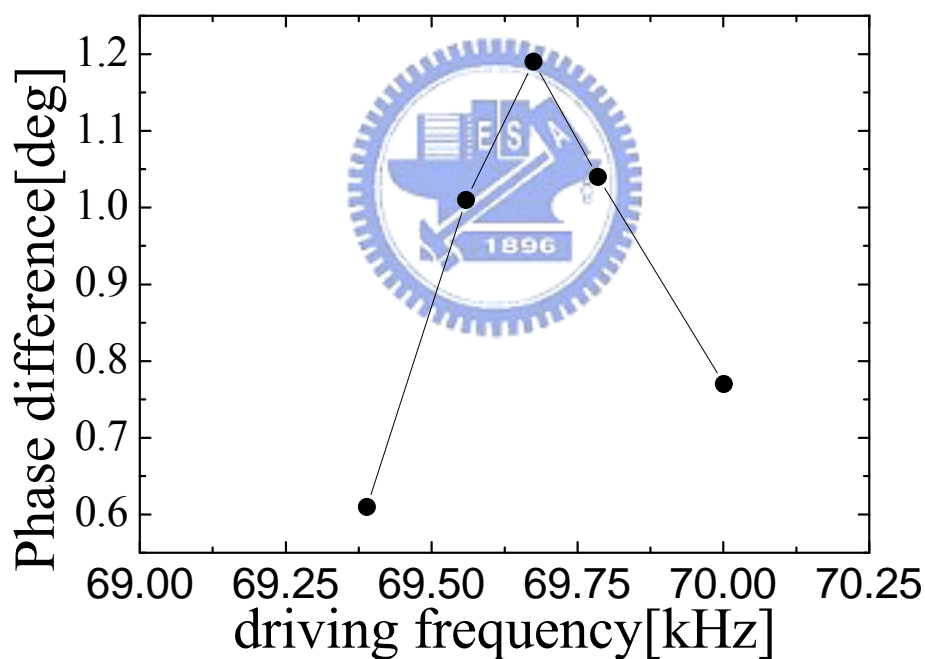


圖 5-5 相位差訊號與驅動頻率關係圖

由圖 5-5 可得到一個反相的關係，驅動頻率選取在振幅的峰值時，在受到相同的外力梯度下，得到最大的相位差訊號，選取的驅動頻率偏離峰值左邊或右邊的話，得到較弱的相位差訊號。

5-2 氧化鋅奈米線的磁性與磁區分佈

(1) 磁性性質

我們將成長完之後的氧化鋅奈米線，利用離子佈植法以 40 KeV 的佈植能量，分別將每平方公分含有 1×10^{16} , 2×10^{16} , 4×10^{16} , 6×10^{16} 個鈷離子打入氧化鋅奈米線中，得到了 $\text{Zn}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.954}\text{Co}_{0.046}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{O}$ ，等 4 種不同鈷含量的奈米線，並將奈米線放至高溫爐中真空退火 600°C 六小時，以增加奈米線的氧空缺，提高其鐵磁性，並利用超導量子干涉儀(SQUID)量測直徑約 38 奈米的 $\text{Zn}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{O}$ 奈米線的磁性，分別在 10 K、100 K、300 K 等 3 種不同的溫度下量測 M-H 圖如圖 5-6

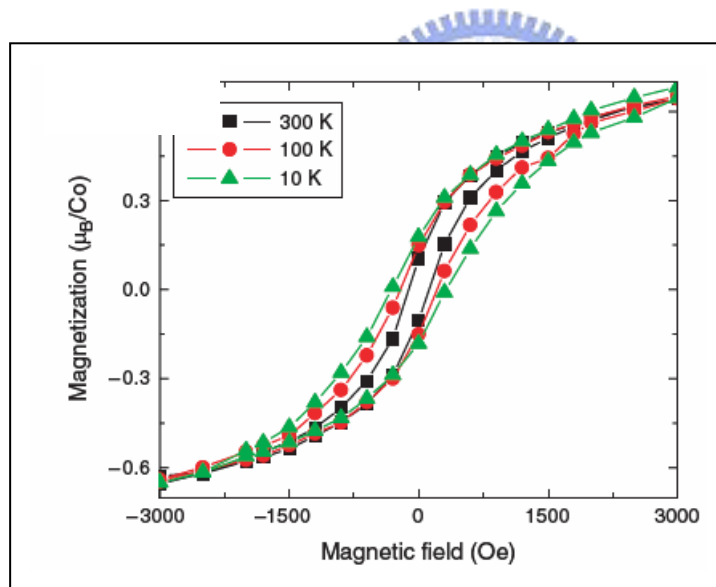


圖 5-6 真空退火 6 小時 直徑為 38 奈米的 $\text{Zn}_{0.89}\text{Co}_{0.11}$ 奈米線 三種溫度下的磁滯曲線

由圖 5-6 可知在 10 K 下有明顯的磁滯曲線，表示在此溫度下奈米線有較強的鐵磁性，而 100 K 及 300 K 的磁滯曲線相對來講較不明顯，是由於其矯頑力較弱，矯頑力隨溫度升高而降低，如圖 5-7。但在 300 K 下仍可觀測到其磁滯曲線，由此可知在室溫環境下氧化鋅奈米線擁有鐵磁性性質。

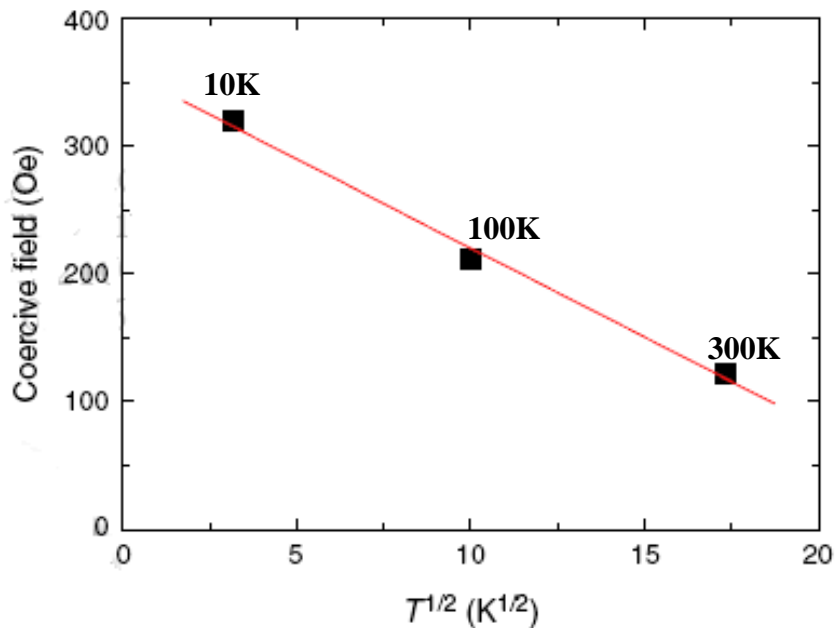


圖 5-7 矯頑場與溫度的關係圖

(2) 磁區分佈

先前我們利用強力磁鐵將奈米線磁化後，便將磁鐵移開，奈米線的磁滯曲線不會歸零，而是停留在某一個狀態，此狀態所具有的磁化量稱為該材料的殘餘磁化量 (remnant magnetization)，因此利用磁力探針顯微鏡掃描單根氧化鋅摻雜鈷奈米線，便是測量奈米線的殘餘磁化量，藉由磁力顯微鏡的量測可以觀看奈米線的磁區分佈。由於離子佈植法打入鈷離子的深度有限，只有約 100 nm 的深度的奈米線含有鈷離子，因此當將佈滿奈米線的玻璃基板壓在石墨上時，會有不含鈷離子的奈米線散布在石墨上。我們分別掃描有磁性及不含磁性的奈米線，藉以分辨相位差影像是來自地貌的影響或是磁力的影響，如圖 5-8、5-9。而圖 5-9 中也可發現含有磁性的奈米線斷裂成許多小碎片，因此掃描到有磁性的奈米塊。

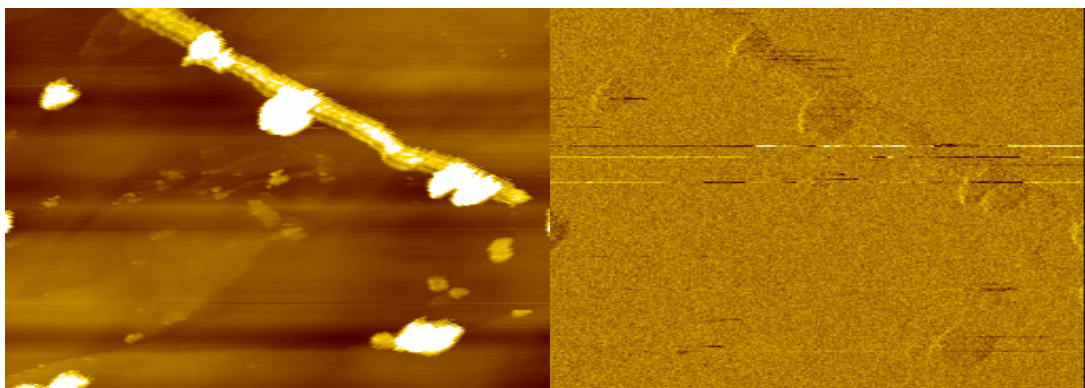


圖 5-8 無磁力的奈米線影像圖

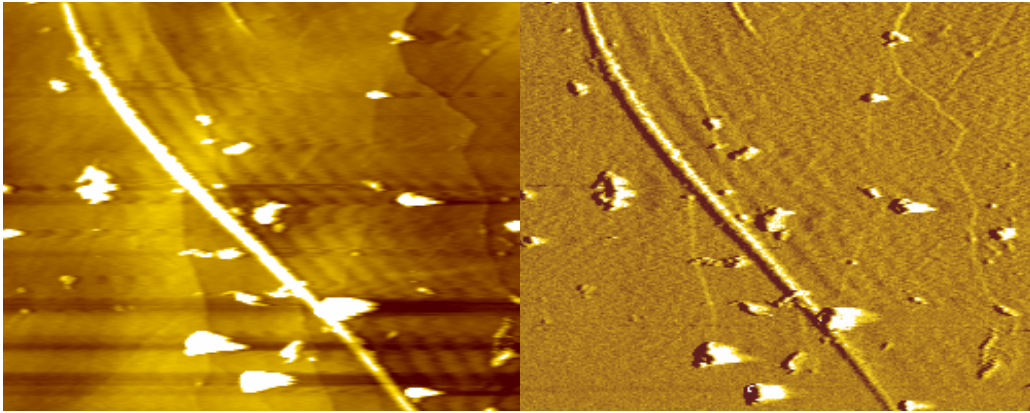


圖 5-9 有磁力的奈米線影像圖

無磁力的奈米線在相位圖上呈現的是暗紋，且若再不同的抬高距離下掃描無磁力的奈米線，將所得的相位差訊號與抬高距離作圖，可得到圖 5-10

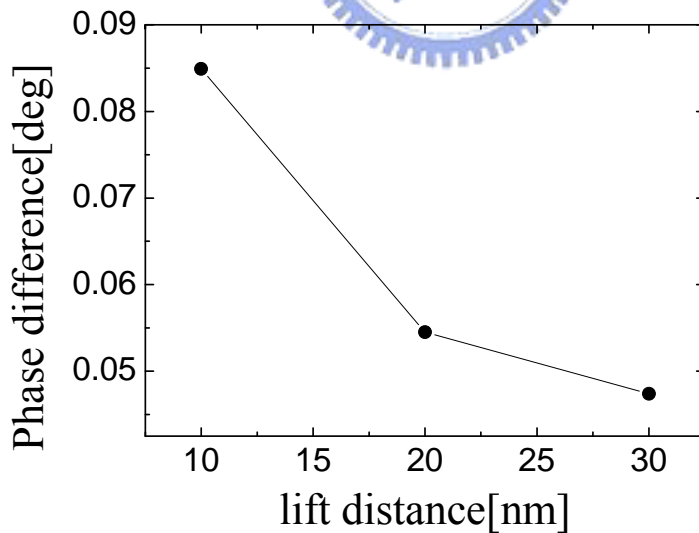


圖 5-10 無磁力奈米線相位差訊號與抬高距離關係圖

無磁力的奈米線其相位差訊號跟有磁力反應的奈米線相位差訊號相比較弱，且若奈米線的高度為 100 奈米以上，相位差影像會產生亮紋，此時若將掃描

方向改變 180° ，則發現亮暗紋的位置會改變，代表此亮紋是地貌起伏的影響，會隨掃描方向而改變，如圖 5-10，當掃描方向為 0° 時，先遇到起伏較高的地方則會先產生亮紋，若以 180° 的掃描方向時，則亮紋出現的位置會與 0° 地掃描方向相反，如圖 5-11。



圖 5-11 不同的掃描方向，地貌上的呈現也會不同

若相位差影像是來自於磁力的影響的話，則亮暗紋的產生跟掃描方向無關，即使改變掃描方向，亮暗紋的位置依然不改變，因此可藉由改變掃描方向來辨認相位圖中的亮暗紋是來自地貌或磁力的影響如圖 5-12。

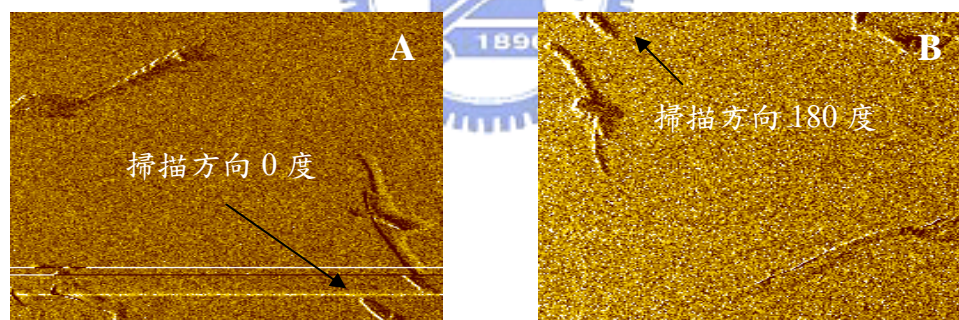


圖 5-12 同一條奈米線不同掃描方向下所得的相位差訊號圖(A)掃描方向 0 度(B)掃描方向 180 度

同時，除了之前對硬碟作不同高度的磁力量測，我們也對同一根奈米線作不同高度下的磁力量測，可發現使用磁力探針顯微鏡不管是掃描標準樣品硬碟，或者是有磁性的氧化鋅摻雜鈷的奈米線都可得到類似的磁力隨高度的變化圖，如圖 5-13。

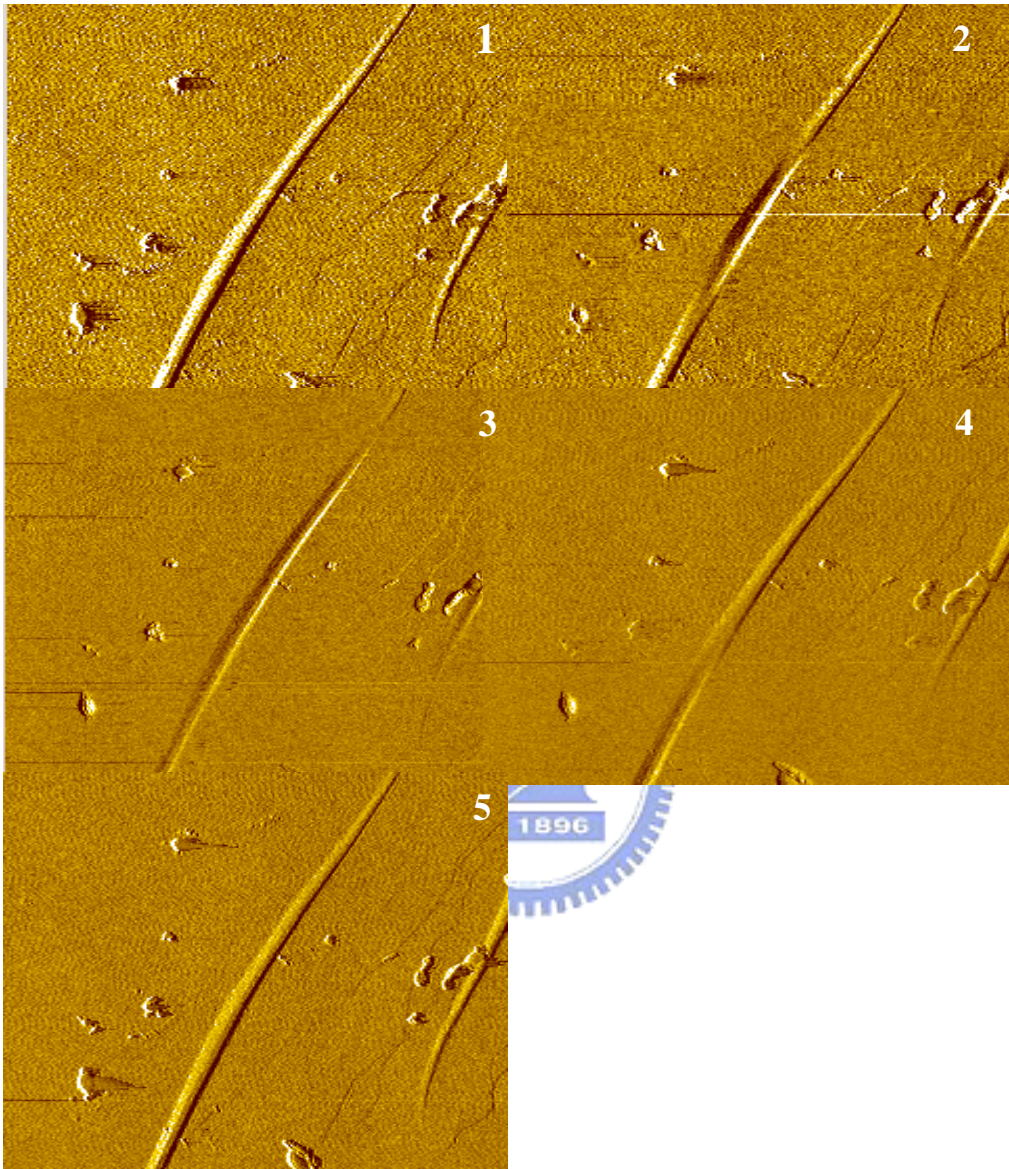


圖 5-13 單根奈米線在不同抬高距離下掃描所得的相位差訊號圖
 (1)lift 40 nm $\Delta\delta = 1.04$ (2)lift 80 nm $\Delta\delta = 0.93$ (3)lift 120 nm
 $\Delta\delta = 0.77$ (4)lift 160 nm $\Delta\delta = 0.67$ (5)lift 200 nm $\Delta\delta = 0.48$

每次掃描皆以增高 20 nm 為一個間距，直到抬高高度 200 nm 為止，將所得的相位差訊號與抬高距離作圖，可得到磁力隨高度衰減的關係圖，並可與先前對硬碟做不同抬高高度下掃描所得的相位差訊號圖做比較如圖 5-14。

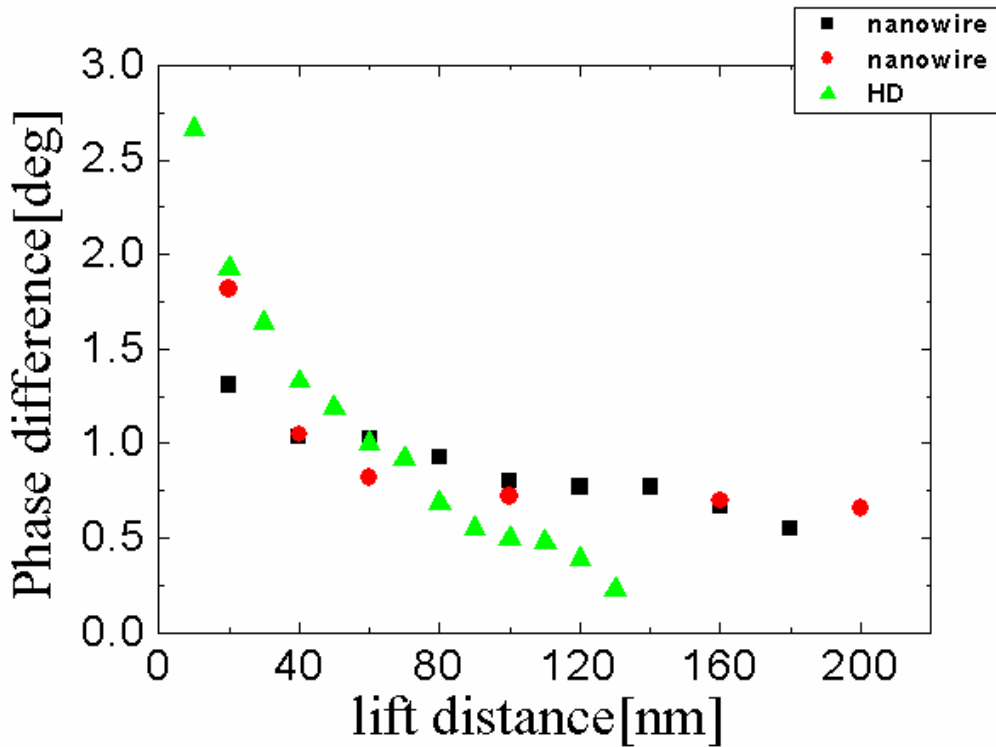


圖 5-14 奈米線及硬碟在不同高度下的磁力相位差訊號圖

(3)磁區翻轉

利用磁力探針顯微鏡掃描奈米線時，除了可發現磁力的相位差影像，另外也發現隨著掃描同一根奈米線的次數增多，觀察到每掃描一次，磁區就產生翻轉，相位差影像圖中亮暗紋的位置會不斷地改變，甚至有多段的磁區產生如圖 5-15，單邊亮紋或者是多區段的亮紋產生機率沒有一定，但隨著掃描的多條奈米線統計之下，可得知當掃描出左邊均為亮紋的相位差訊號圖時，接著以同樣參數在掃描一次，可得到右邊均為亮紋的相位差訊號圖。同樣地，若掃描出多磁區的相位差訊號圖，下一次掃描可得到跟前一次掃描亮暗紋完全相反的相位差訊號圖。

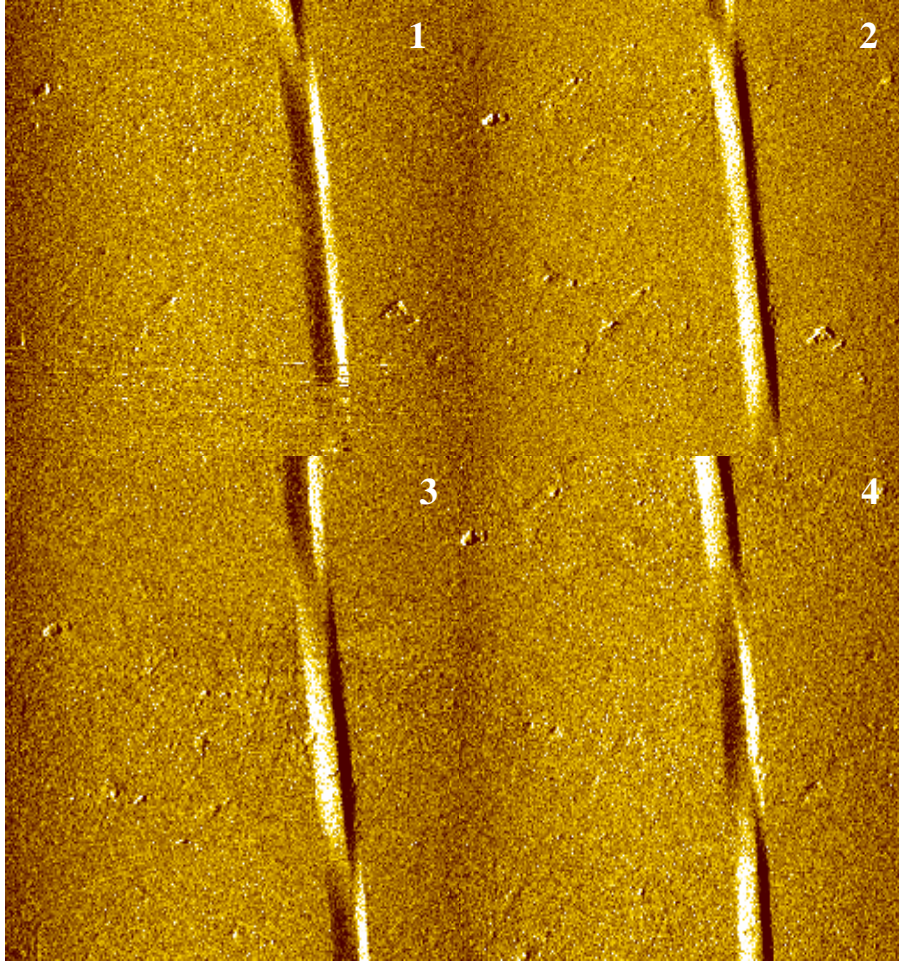


圖 5-15 單根奈米線多次掃描的相位差訊號圖

但到現在為止，磁區翻轉的機制是如何，我們也一直在探討中，是否當每次掃描時探針的磁場方向固定不會改變但所掃描到的奈米線磁區會改變，又或者是每次掃描時探針的磁場方向會改變進而影響所掃描到的奈米線磁區的翻轉，此現象尚未有一個合理的解釋，正積極研究中。

5-3 氧化鋅奈米線相位差訊號與尺寸的關係

若利用磁力顯微鏡測量不同尺寸下的氧化鋅摻雜鈷奈米線[1]，可以發現得到的相位差訊號與奈米線的直徑大小有著線性的關係。實驗上掃描了從直徑 10 nm 至 80 nm 各種不同直徑大小的奈米線，並統計其相位差訊號大小，由圖 5-14 中可發現圖(A)的奈米線直徑為 16 nm， $\Delta\delta = 0.15$ ；圖(B)的奈米線直徑為 26 nm， $\Delta\delta = 0.27$ ；圖(C)的奈米線，直徑為 60 nm， $\Delta\delta = 0.67$ ，由此可得知，相位差訊號的強弱跟直徑的大小有關，隨著直徑增加而變強。

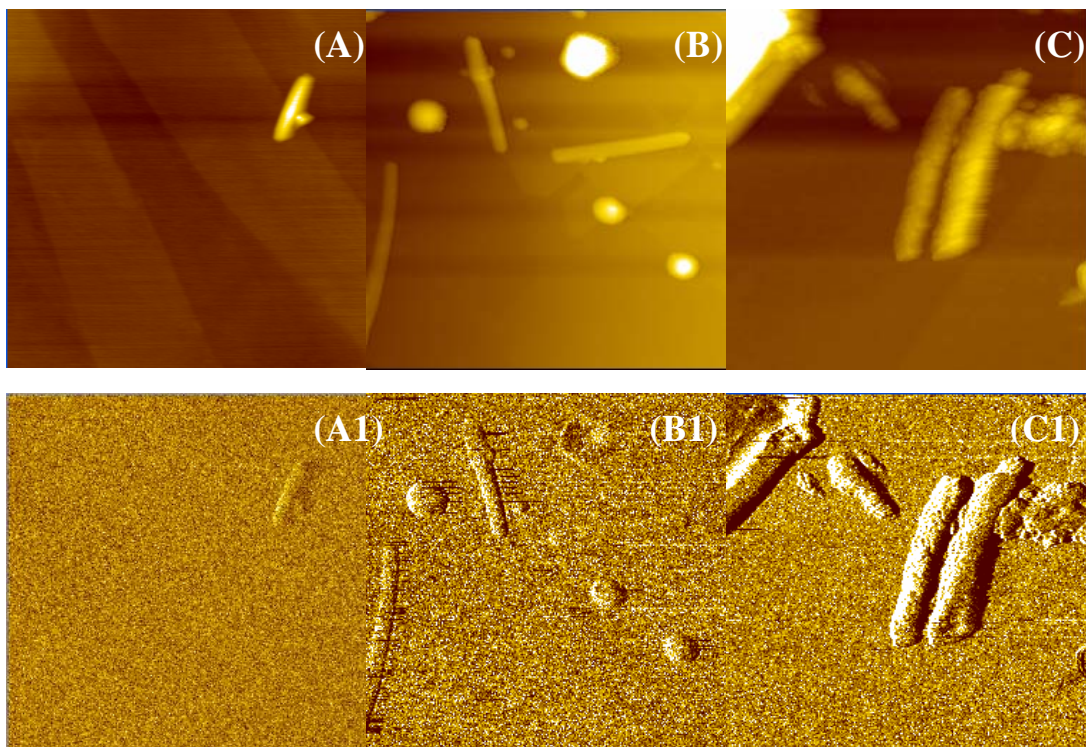


圖 5-16 不同直徑奈米線的相位差訊號圖(A)及(A1)直徑 16 nm $\Delta\delta = 0.15$ ，(B)及(B1)直徑 26 nm $\Delta\delta = 0.27$ ，(C)及(C1)直徑 60 nm $\Delta\delta = 0.67$

若統計所有的奈米線並對其直徑和相位差做圖，可以得到圖 5-17 的結果，從圖中可以看到各個直徑所對應到的相位差訊號大致上是呈現線性的關係。但是也有著很大的誤差，可能是離子佈值方法所佈值入的鈷在奈米線中分布不平均的關係。

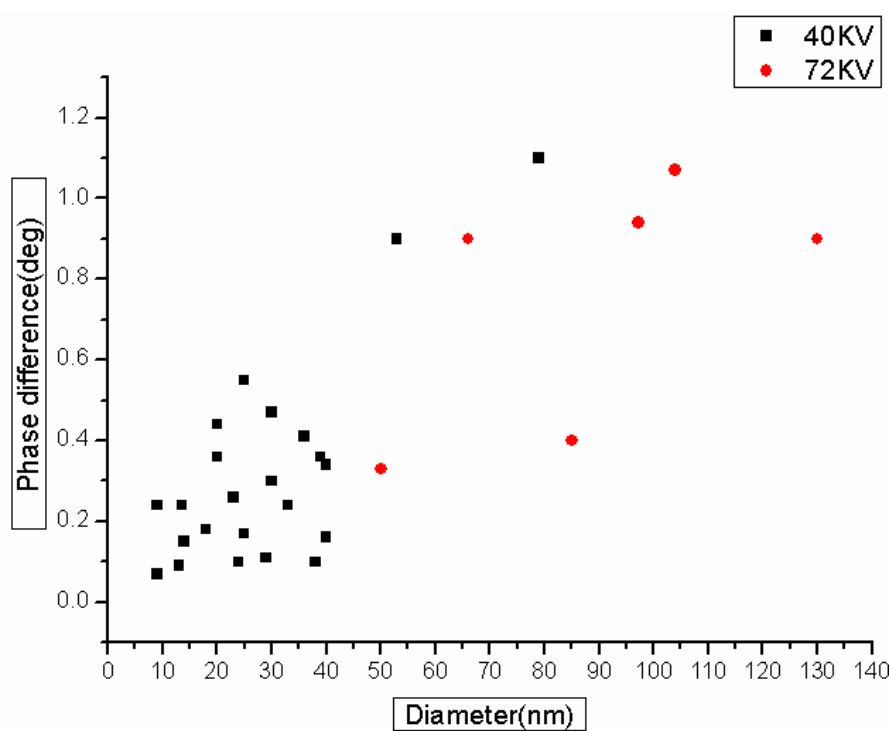


圖 5-17 奈米線尺寸和相位差訊號之間的關係

5-4 氧化鋅奈米線相位差訊號與溫度的關係

本實驗所用的儀器 SEIKO SPA300HV 具有真空幫浦，可將樣品放置的腔體抽至 10^{-6} torr 左右的真空度，並可搭配高溫載台控制樣品的加熱溫度，因此便利用此設備量測經過各種不同溫度加熱後的氧化鋅奈米線的磁力影像。

實驗剛開始先量測多根奈米線在室溫下的磁力影像，並將取得的相位差訊號做統計，接著利用高溫載台及幫浦將樣品抽真空加熱到 50 度，抽真空加熱是為了避免樣品在大氣中因加熱而氧化，等待加熱完降溫後，破真空回到大氣壓力下再重覆掃描多根奈米線，降溫的步驟是為了讓奈米線降到室溫並利用磁力探針顯微鏡測量奈米線的殘餘磁化量(remnant magnetization)，因為奈米線的磁力使探針的振動頻率、振幅偏移，因此可由頻率的偏移得知相位差訊號，並紀錄此相位差訊號，重複上述步驟，以每次升溫加熱增加 25 度為間距，直到加熱 250 度，共加熱了 50、65、75、90、100、125、150、175、200、250 等不同溫度，在 50 到 100 度之間取了較密集的加熱溫度。我們將獲得的奈米線地貌及相位差訊號圖統計如下，圖 5-18 為(A)室溫 25 度及加熱溫度(B)50 度、(C)75 度、(D)100 度、(E)125 度的地貌圖及對應相位差訊號圖 A1-E1，同樣地，圖 5-19 為加熱溫度(F)175 度、(G)200 度、(H)250 度，及對應的相位差訊號圖 F1-H1。

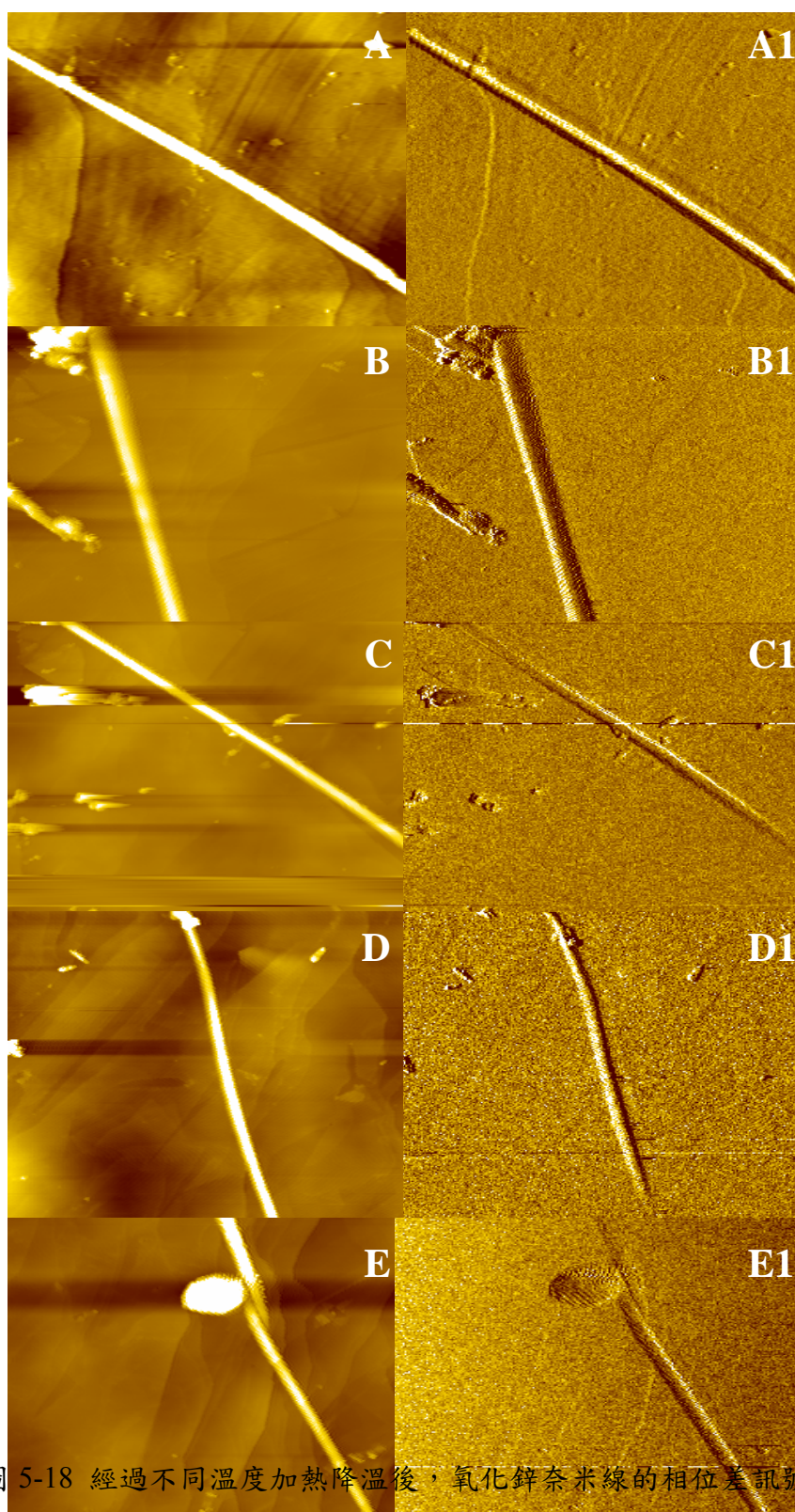


圖 5-18 經過不同溫度加熱降溫後，氧化鋅奈米線的相位差訊號圖
 A:25° C $\Delta\delta = 1.61$ 、B:50° C $\Delta\delta = 1.1$ 、C:75° C $\Delta\delta = 0.75$
 D:100° C $\Delta\delta = 0.73$ 、E:125° C $\Delta\delta = 0.42$ 掃描範圍均為 5 um * 5 um

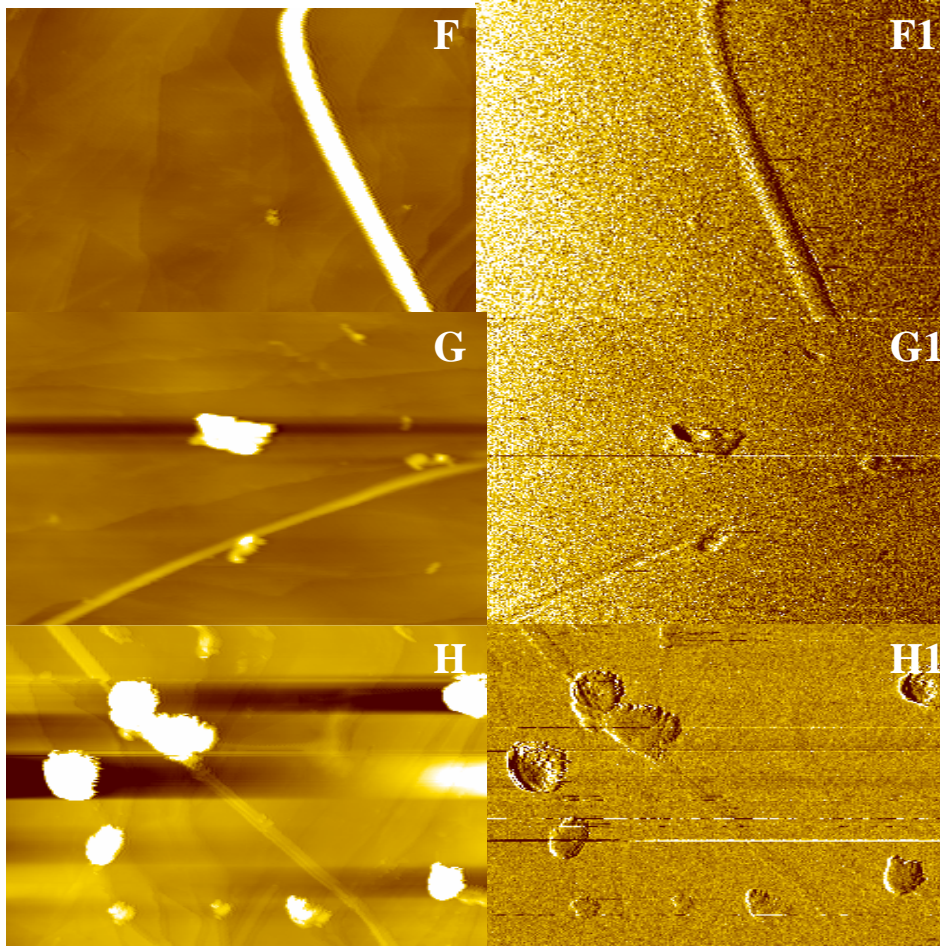


圖 5-19 經過不同溫度加熱降溫後，氧化鋅奈米線的相位差訊號圖
 F:175 ° C $\Delta\delta = 0.16$ 、G:200 ° C $\Delta\delta = 0.16$ 、H:250 ° C $\Delta\delta = 0$
 掃描範圍均為 5 μm * 5 μm

若能每次掃描都掃瞄同一條奈米線擷取在經過各種不同溫度加熱降溫後的相位差訊號，並對其做統計分析，這個情況是最好的，但是由於磁力探針顯微鏡在每次掃描時掃瞄範圍有限，因此對於尋找固定的奈米線必須花費相當多的時間，故退而求其次改成每次掃描到不同條的奈米線就統計其相位差訊號，每個溫度下都尋找數條奈米線，並將所得的資料統計作平均，也可得到我們所要的結果。

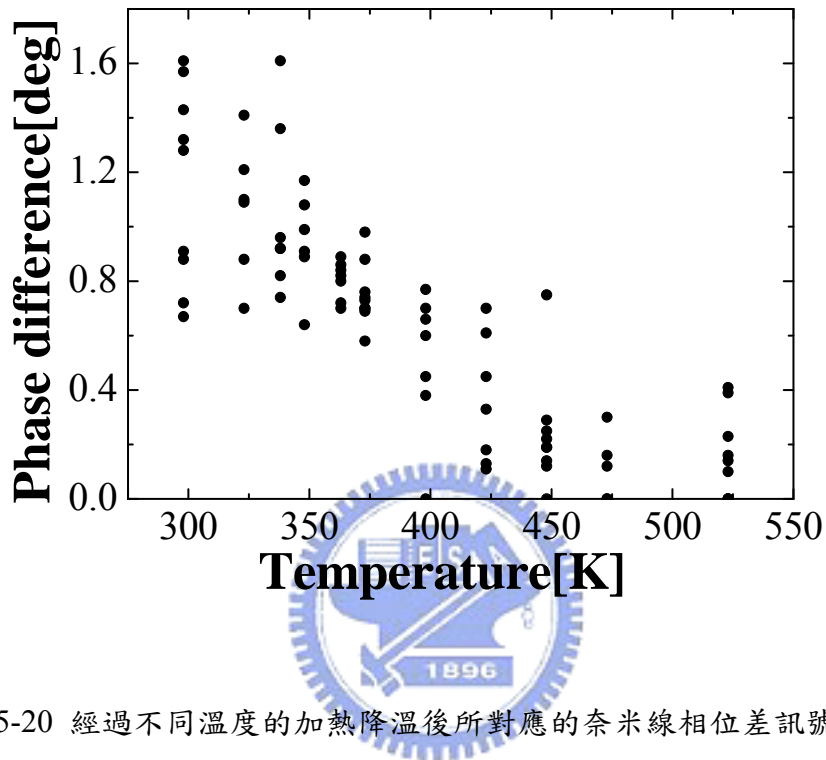


圖 5-20 經過不同溫度的加熱降溫後所對應的奈米線相位差訊號圖

由統計的相位差訊號圖 5-20 可看出，隨著所加熱的溫度提高，相位差的訊號會慢慢減弱，雖然每條奈米的長短不同，所含的鈷含量也不同，因此並不是測量到的每一條奈米線相位差訊號都會隨著加熱溫度的提高而有明顯的改變，但測量多條奈米線之後把所得的資料平均，還是可以看出有減弱的趨勢。

由於每條奈米線的直徑、長度不同，又因為離子怖植法所植入的鈷在每條奈米線中不是很均勻的，因此每條奈米線帶有的磁性大小不同，同一個加熱溫度在降溫後可能測量到各種不同相位差分布的奈米線。

若將圖 5-20 中每個溫度所對應的的相位差訊號數值平均起來並重新做圖可得圖 5-21，在 348 K 之後圖形就有一個明顯的驟降，代表奈米線的殘餘磁化量因為加熱溫度的提高而有大幅度的減弱，約 473 K 以後磁化量已減弱至一個程度，磁力探針顯微鏡不太能測量出相位差訊號，因此也幾乎沒有亮紋的產生，在圖形上呈現的是暗紋。

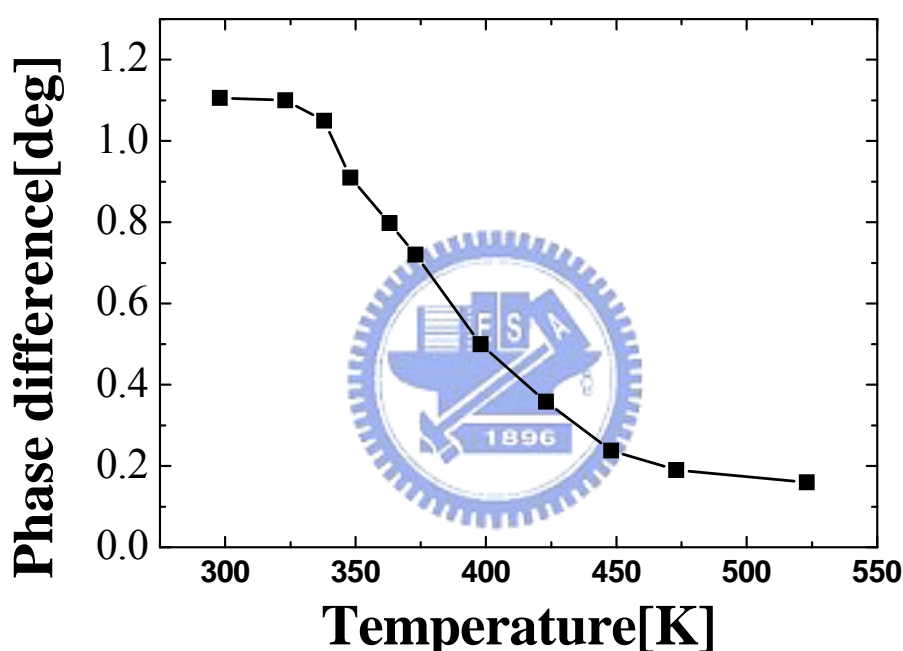


圖 5-21 數值平均後的相位差訊號與對應的溫度做圖

因此由實驗結果得知，藉由量測不同加熱溫度降溫後的奈米線磁力影像，我們得到一個磁力和溫度的函數並預測出氧化鋅奈米線的居禮溫度約為 175°C ，450 K 左右，遠大於室溫，是應用在自旋電子元件的最佳材料之一。

參考資料

1. 廖泰慶, 交通大學電子物理所碩士論文, "利用磁力探針顯微鏡測量氧化鋅摻雜鈷奈米線的磁力性質" (2007)

第六章 結論

使用磁力探針顯微鏡時，掃描參數的設定決定磁力影像的品質，因此我們先利用硬碟當標準樣品，對於二次掃描抬高的距離及掃描頻率的選取做了簡單的測試，若選取探針的共振頻率當做驅動頻率時，則可得到最清晰的相位差訊號，但是受地貌的影響也最大，因此經過測試後通常會以略小於共振頻率峰值的頻率當做驅動頻率，二次掃描時常會使用抬高距離 20 nm 的高度及振幅縮減量 30 % 的參數設定，因探針抬高距離後，沒有了針跟樣品間的凡得瓦力當斥力，故需要調整振幅縮減量，避免探針振幅太大破壞到樣品，若在真空中掃描沒有了空氣阻力，則需將抬高高度設定在 50 nm 以上，震幅縮減量為 70 %。

相較於超導量子干涉儀只能量測奈米線塊材整體的磁性，磁力探針顯微鏡的優點在於能直接測量單根奈米線的磁性，並方便對其做定性分析，在實驗中我們利用磁力探針顯微鏡發現了氧化鋅摻雜鈷奈米線具有多個磁區翻轉的現象，以及室溫鐵磁性的性質，這方面由超導量子干涉儀的量測也能得到相同的結果。也利用儀器具有真空幫浦及加熱載台的設備，對奈米線進行各種不同溫度加熱後降回室溫的磁力測量，我們可以發現奈米線的殘餘磁化量使探針產生相位差訊號，相位差訊號與溫度的關係圖中可得知氧化鋅摻雜鈷奈米線的居禮溫度約為 450 K 左右，此發現大大的證實了氧化鋅的居禮溫度遠大於室溫，對於現今熱門的自旋電子學具有重大的幫助，將可利用此材料發展出更具有應用價值的自旋電子元件。

