

國立交通大學

分子科學研究所

碩士論文

摻鈷氧化鋅奈米線之光學特性研究

Optical Properties of Co:ZnO Nanowires

研究生：林忠儀

指導教授：孫建文 博士

中華民國九十七年六月

摻鈷氧化鋅奈米線之光學特性研究

Optical Properties of Co:ZnO Nanowires

研究生：林忠儀

Student：Chung-Yi Lin

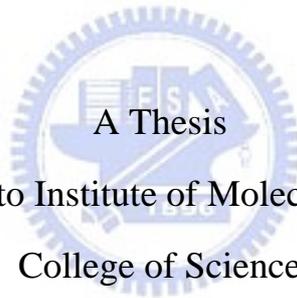
指導教授：孫建文 博士

Adviser：Dr. Kien-Wen Sun

國立交通大學

分子科學研究所

碩士論文



Submitted to Institute of Molecular Science

College of Science

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the degree of

Master of Science

In

Institute of Molecular Science

June 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年六月

摻鈷氧化鋅奈米線之光學特性研究

學生：林忠儀

指導教授：孫建文 博士

國立交通大學

分子科學研究所碩士班

摘要

稀磁半導體是研究自旋電子學很好的材料。因稀磁半導體在摻入些微磁性材料後能展現出磁性與半導體特性。磁性代表著未配對電子的自旋，摻入半導體可以廣泛被應用在現今半導體科技。摻鈷氧化鋅具有寬能隙與高激子束縛能的優異性質，此獨特光學與電學性質使其成為未來光電元件新穎材料之一。

本文將介紹我如何利用一系列的技術來量測摻鈷氧化鋅奈米線的光學與磁光特性。其中包括利用共焦顯微系統對奈米線量測光激螢光光譜與拉曼光譜，得知其光學性質與晶格震動特性，摻鈷氧化鋅與氧化鋅具有同樣良好的晶格週期排列。並且在低溫下量測到清晰的光激螢光光譜，並對其做變溫量測，得知其光譜如何隨溫度變化。

在磁光量測方面，藉由架設的低溫高磁光學系統得到低溫下的磁光特性。磁光上顯現出光強度的衰弱與反磁位移現象，透過反磁位移可推估材料的激子半徑。

Optical Properties of Co:ZnO Nanowires

Student : Chung-Yi Lin

Adviser : Dr. Kien-wen Sun

Institute of Molecular Science
National Chiao Tung University

Abstract

Diluted magnetic semiconductor is a very good material in making spintronics. Because they can be ferromagnetic with very low magnetic impurity concentrations in nonmagnetic semiconductors. Magnetic represents spin of unpair electron. When doping magnetic impurity in semiconductors, they can be applied in semiconductor technology widely. Cobalt doped zinc oxide has excellent properties of wide energy band gap and large exciton binding energy. The excellent optical and electronic properties make it a new material for optoelectronic devices in future.

This thesis will introduce how to make use of a series of technology to investigate the optical properties of cobalt doped zinc oxide nanowires. The technology includes using photoluminescence(PL) and magneto-photoluminescence (MPL) spectroscopy of nanowires by using Confocal microscope and dilution function. From those information we can know the optical and lattice vibration properties. The doped zinc oxide shows good lattice period as the bulk zinc oxide. We also measure the temperature dependence of PL.

The MPL were measured with a Low Temperature High Magnetic Optics System to get the MPL at low temperature. The PL intensity decreased with increasing magnetic intensity. We also observed diamagnetic shift at different magnetic field. These information were used to deduce the exciton radius of material.

致 謝

研究所兩年生涯漫長而飛快，過程中遇到許多挑戰與難題，但一點一滴克服的經歷，都讓我獲益良多與蛻變。

站在歷代巨人的肩膀回首，現今科學研究已無法一人獨力完成，每一項實驗的成果，都是眾多人的幫助或合作之心血結晶。在此感謝實驗室孫老師與學長們的教導。感謝老師的提點，常常提醒我們忽略的地方；感謝東華學長們：克瑜、鏡堯、承翰，在交大辛苦建構與承接起實驗室；感謝昱麟學長，總會提供自身淵博之經驗給予參考；感謝廷育學長與我的討論切磋，從大學至今無論是朋友、同學、或學長，這亦師亦友的相互瞭解與尊重，是我這輩子珍惜的；感謝昭凱學長與金鈴學姐在許多為人處事上的指點，讓我成長許多；感謝大鈞學長在實驗上的教導，在我迷惑之時，其豐富的學識常為我解惑；感謝同學建宏、子漢、琇雅，和你們的相互勉勵、砥礪，使我成長與堅持下去；也謝謝學弟們：柏帆、政元、庭源、晟嘉，你們的加入為實驗室帶來更多元的色彩與朝氣，相信聰明的你們在接下來的研生活會有很棒的表現與成果。也感謝孫允武老師、良箴學姐及育泰在實驗上各方面的協助與指教；感謝李積琛老師在研究上的指點，與其實驗室偉翔在實驗上的討論；感謝中原沈志霖老師與育凱同學，在實驗上的提供與幫助。

感謝一路上曾經幫助過我的人，無論是給予指教或幫助，都使我更加茁壯、成長。

最後無法以筆墨形容的感恩，是家人的支持與鼓勵，感謝爸媽在我求學生涯一路的陪伴與鼓勵，陪我度過低潮與困頓；更感謝姊姊佳靜在各方面給予的建議與當頭棒喝，總使我頓悟與向前。

謝謝你們！

目 錄

	頁次
中文摘要	I
英文摘要	II
致 謝	III
目 錄	IV
圖 目 錄	VI
第一章 緒論.....	1
1-1 奈米科技	1
1-2 奈米線材料	4
1-3 寬能隙半導體特性	7
1-4 研究動機	10
1-5 References	15
第二章 實驗技術與原理	18
2-1 光激螢光光譜與拉曼散射光譜	18
2-1-1 光激螢光光譜	18
2-1-2 拉曼散射光譜	19
2-2 共焦顯微量測系統	22
2-3 低溫高磁光學量測系統	24
2-4 References	36

第三章 研究方法與樣品備製封裝	37
3-1 樣品	37
3-2 樣品封裝	39
3-3 樣品量測技術	40
3-5 References	48
第四章 摻鈷氧化鋅的光譜量測與分析	49
4-1 拉曼光譜量測分析	49
4-2 光激螢光量測分析	50
4-3 磁光量測分析	52
4-4 References	62
第五章 結論.....	65

圖目錄

圖 1.1 硒化鎘的大小顏色關係	12
圖 1.2 金的晶體隨大小的熔點變化	12
圖 1.3 銻金屬的原子數目與磁性關係	13
圖 1.4 半導體激子束縛能分佈圖	13
圖 1.5 纖維鋅礦的六角結構.....	14
圖 2.1 拉曼、史托克、反史托克光譜示意圖	30
圖 2.2 共焦顯微鏡原理示意圖	30
圖 2.3 雷射光源聚焦架設.....	31
圖 2.4 光纖傳輸效率圖	31
圖 2.5 光纖導入樣品放置空間圖	32
圖 2.6 一字形光纖叢出口	32
圖 2.7 光譜儀 Triax320 的內部光路圖	33
圖 2.9 Blaze500 nm 光柵效率分佈圖	34
圖 2.10 Blaze2000 nm 光柵效率分佈圖	34
圖 2.11 編號 R5509-73 為光電倍增管的工作量子效率圖	35
圖 3.1 變化硝酸鈷 X%濃度的 XRD 圖譜	42
圖 3.3 純氧化鋅之 SEM 圖	43
圖 3.4 $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}(X=0.0009)$ 之 SEM 圖	43

圖 3.5	$\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}(X=0.002)$ 之 SEM 圖	44
圖 3.6	$\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}(X=0.005)$ 之 SEM 圖	44
圖 3.7	超導量子干涉元件量測出的 M-H 曲線圖	45
圖 3.8	各種硝酸鈷 X%濃度下樣品的吸收圖譜	45
圖 3.9	純 PMMA 的光激螢光圖譜	46
圖 3.10	樣品封裝方式圖	46
圖 3.11	液態氮 77K 下 $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}(X=0.002)$ 的低溫光激螢光光譜 ..	47
圖 3.12	儲存槽樣品入口圖	47
圖 4.1	氧化鋅與摻鈷氧化鋅奈米柱拉曼光譜	55
圖 4.3	隨濃度變化的 685 nm 光激螢光光譜	56
圖 4.4	室溫下由於氧化鋅缺陷造成峰頂 500 nm 的光譜圖	56
圖 4.5	溫度 10K 時氧 $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}(X=0.002)$ 樣品的光激螢光光譜.....	57
圖 4.6	變溫量測光激螢光光譜	57
圖 4.7	$\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}(X=0.002)$ 樣品在配對場晶格產生的各項能階分裂	58
圖 4.8	$\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}(X=0.002)$ 在 1.5 K 低溫高磁量測系統測得的 PL 圖	58
圖 4.9	升磁場下的磁光光譜	59
圖 4.10	降磁場下的磁光光譜	59
圖 4.11	外加磁場下 PL658.5 nm 的能量位移	60

圖 4.12 外加磁場下 PL678 nm 的能量位移60

圖 4.13 隨著磁場增加 PL664 nm 產生微弱的反磁位移61

圖 4.14 磁場下降時 PL664 nm 反磁位移圖61



表 目 錄

圖表 2.8	光譜儀內光柵密度與使用範圍.....	33
圖表 3.2	感應耦合電漿質譜分析儀得到的元素組成.....	42
圖表 4.2	拉曼光譜的波數與其對稱性.....	55



第一章 緒論

1-1 奈米科技

一奈米的長度，是 10^{-9} 公尺，相當於將一公尺分成十億等分，每小段就是一奈米。具體說，五個碳原子排列起來的大小約一奈米，以現實生活來說，平均一根頭髮的直徑約七萬奈米。記得曾經在課堂中，老師舉個我很喜歡的例子：精密外科手術的精細度約到 0.1 mm (10^{-4} m)，想像自己變成台灣島（約 100 km，即 100000 m）般的巨人，來為普通人做精密外科手術，這例子鮮明刻畫出奈米尺度的「小」。類似觀念在中國古代也曾經被提出過，《莊子》雜篇「天下」中公孫龍（約西元前 320 到 350）就曾提到：「一尺之棰，日取其半，萬世不竭。」。

何謂奈米科技 (Nano-technology) 呢？顧名思義，就是瞭解與掌握奈米尺度下的物性，找尋銜接現行生活中的技術，進而提供下一代科技平台上使用的介質、製成與機制。在此微小的世界，已被挖掘出許多奇妙的現象。著名的例子為蓮花出污泥而不染的「超疏水 (Superhydrophobicity)」能力，蓮葉表面具有大小約五至十五微米細微突起的表皮細胞 (Epidermal cell)，表皮細胞上又覆蓋著一層直徑約一奈米的蠟質結晶 (Wax crystal)。當水與這類表面接觸時，會

因表面張力形成水珠，加上葉表的細微結構，使水與葉面接觸面積更小而接觸角變大，因此加強了疏水性，同時也降低污染顆粒對葉面的附著力，即所謂奈米結構的「自潔(Self-cleaning)」。

早在西元一九零八年，Gustay Mie就第一個提出粒子的顏色會隨粒子大小不同而變化的假設，這是個能量量子化的觀念。接著在一九五九年，物理大師費曼 (Feynman) 更說：「There is plenty room at the bottom. ……The wires should be 10 or 100 atoms in diameter and circuits should be a few thousand angstroms across ……」【1】，預測奈米尺度結構裡存在許多令人興奮的現象。在一九五零到一九六零年的時間裡，物理學家探究許多金屬粒子奈米級的性質現象。爾後人類也體悟到量子力學在微小尺度元件中扮演著重要的角色。之後的一九九七年，介觀尺度的物理現象如量子點、量子井、量子線等更是被大量研究。

一般定義「奈米尺度」約在一奈米到一百奈米之間，當物體尺寸慢慢縮小至奈米尺度時，古典理論已慢慢不再適用，展現出統計力學和量子力學效應。而半導體奈米結構主要有兩大特色：表面積效應與量子效應。任何物體均有表面積覆蓋其體積上，以單晶而言，體積內的原子或分子藉適當的鍵結特性，如共價鍵、離子鍵、金屬鍵或凡得瓦爾鍵等形成有序的三維空間排列，相對地表面的原子有一邊面對真

空或空氣或異質結構材料，而破壞三維空間對稱性，導致表面原子有許多懸浮鍵（Dangling Bond），此獨特的表面效應使表面上的原子、分子對應的能帶結構，如能隙、狀態密度分佈等都與傳統塊材結構不同，此為奈米結構下的表面效應。而量子侷限效應，以簡單一維尺度為例，在奈米結構長度比電荷載子的物質波波長（ $\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{mv}$ ， $h=4.14 \times 10^{-15}$ eV-s 為普蘭克常數， mv 為電荷載子動量）略小時，位能井的量子侷限效應便須加以考慮。以質量 m 為例子，被侷限在厚度 L 的無窮高位能井內對應的量子化能階為：

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

此乃電子在厚度極薄的奈米位能井內的狀態與能階呈現的量子化。許多量子現象也以此為概念發展出現今美麗的科學世界。

此尺度下的物質呈現出有別於古典巨觀尺度的物理、化學和生物性質。例如：

- 物體的顏色會隨著材料的大小而改變，能量與波長長度成反比，例如奈米及的硒化鎘（Cadmium Selenide nanocrystals）的顏色變化，如圖 1.1【2】。
- 熔點會隨著晶體直徑的大小而改變，金（Gold）就是一個例子，關係曲線如圖 1.2【3】。

- 隨著材料的原子數目減少時，每個原子所呈現出來的磁性會增加，銠(Rhodium)原子就有如此的特性，關係變化如圖 1.3【4】。

1-2 奈米線材料

當塊材從巨觀做一維束縛縮小到奈米尺度時，即為二維奈米結構，形狀為扁平狀，諸如量子井、由許多量子井組成的超晶格、奈米薄膜等等。若是二維束縛縮小到奈米尺度時，稱為一維奈米材料，形狀為線條狀，如奈米柱、奈米帶、奈米針、奈米棒、奈米管等等。而三維束縛即形成零維的奈米材料，如奈米粒子、分子團、量子點（又稱人造原子，Artificial atom）等等。

一維奈米材料有豐富的變化性，但大多為單晶結構，這樣的材料優點在於長度與直徑容易調整、可大量製作、電性容易經由摻雜調控。而其力學性質，一般隨著尺寸的縮小，一維奈米材料會表現出比塊材更為良好的機械性能，如韌度變好、強度變強。其光學性質優，且可由奈米線形成奈米環、奈米樹、奈米梳子等，於近幾年引起許多人的注意，並廣為研究、應用。

奈米線以材料區分，可分為以下幾種類型，一、金屬奈米線（如：鎳、鎢、金等）。二、半導體奈米線（如：磷化銦（InP）、矽、氮化鎵（GaN）、氧化鋅（ZnO）等等）。三、絕緣體奈米線（如：氧化矽（SiO₂），氧化鈦（TiO₂）等等）。另外也有由重複的分子元組成的「分子奈米線」，其組成材料可以是有機的（如：DNA）或者是無機的（如：Mo₆S_{9-x}I_x）。

奈米線材的製作方法，主要有一、氣液固（VLS，vapor-liquid-solid）法（機制為 bottom up）。二、模板輔助成長法（機制為 top down）。三、氧化物輔助成長法。四、奈米晶粒輔助成長法。以下簡單介紹：

一. 氣液固法：

一維結構製作方法中最早的一種，可藉觸媒顆粒大小去控制奈米線的直徑大小分佈，而觸媒薄膜或顆粒的選擇性沉積，可在基板上選擇成長奈米管或奈米線。氧化鋅或氮化鎵都可以用此方法做成。

二. 模板輔助成長法：

此方法可細分為三種，1. 陽極氧化法（anodic alumina membranes, AAM），使其形成具有奈米尺度孔洞的多孔性氧化鋁為模板，接著再分別利用各種化學方法，或用碳微管或多孔性高分子基材，將材料沉積於奈米尺度孔洞中，形成奈米結構。2. 利用微胞或

逆微胞合成奈米金屬及半導體晶粒。3. 利用界面活性劑輔助合成一維奈米線材料。

三. 氧化物輔助成長法：

利用二氧化矽與矽固態混和物為靶材，用雷射加熱方式使其氣化，可在適當溫度下成長矽奈米線，成長過程無需觸媒的存在。

四. 奈米晶粒輔助成長法：

先在基板上長出奈米晶粒薄膜，作為緩衝層，再成長相同成分的一維奈米結構材料。【6】

這樣的一維材料奈米線，從量子力學來探討奈米結構中電子行為，電子在奈米線中在橫向受到量子束縛 (Quantum Confinment)，電子展現出波粒二象性，電子的物質波動特性由費米波長 $\lambda_F = 2\pi/k_F$ 所決定，而其束縛小於其波長時，產生不連續的能階。所以並非小到一百奈米以下的材料就一定會展現量子現象，真正的關鍵尺寸是由電子在材料內的費米波長來決定。一般而言，電子費米波長在半導體內較在金屬內長得多。

此量子束縛特性，在一些奈米線中（例如奈米碳管）表現在電阻值上，電阻值展現出非連續的孤立值。這種孤立值是由量子效應對通過奈米線電子數的限制所引起的。這些孤立值通常被稱為電阻的量子化，且為 $2e^2/h$ 此值的整數倍。相信這類奈米線有趣卻未知的量子

現象，近幾十年將會被大量挖掘與應用

例如，根據計算奈米線有潛力作為單模(single-mode)光波導來使用(類似於傳統光纖)。而在奈米尺度下，金屬內的電子運動會產生磁電特性，利用此特性加上選擇適當的硬磁材料，可製造超高密度磁記錄媒體，而金屬奈米線具有巨磁阻特性，已被應用於磁性動態記憶體(MRAM)的設計上。

1-3 寬能帶隙半導體特性



在固態物理學中，半導體晶體結構的電子由於受到晶格週期性位勢(periodic potential)散射，部份波段因破壞性干涉形成能隙(energy gap)，導致電子的色散關係(dispersion relation)呈帶狀分佈，此即電子能帶結構(electronic band structures)。半導體的價帶(valence band)頂端至傳導帶(conduction band)底端的能量差，就稱能帶隙(energy band gap)。而寬能帶隙(Wide energy band gap)半導體材料，顧名思義，其能帶隙較一般傳統半導體更大。一般半導體如矽(約為1.12 eV)、鍺(約為0.661 eV)、砷化鎵(約1.424 eV)等等。而寬能帶隙的材料有三五族的氮化鎵(約3.4 eV)、

二六族的氧化鋅（約3.3 eV）、碳化矽（約2.2到3.25 eV，依其結構型態而定）、鑽石（約5.47 eV）等等。【7】

這類寬能帶隙半導體材料具有獨特的電學與光學特性，使其成為光電元件新穎的材料之一。此類材料在電子電洞對（electron-hole pairs）下產生的熱能較矽材料少許多，足以到數個等級（order）的差別，這特性有助於P型或N型半導體元件，在高溫下仍能維持材料本有的特性，不因溫度變化而破壞元件。例如發光二極體（Light-emitting Diodes, LEDs）就有利用氧化鋅或氮化鎵這類材料（直接能隙特性）去製造，利用直接能隙的特性還能確保其充沛的發光效率。

另一個吸引人的優點，是這類寬能隙半導體在室溫下激子的效應。這類材料具有較大的激子束縛能（Exciton Binding Energy）。如激子在窄能隙半導體砷化鎵中，束縛能只有約4 meV，這樣的激子束縛能比室溫熱能（ $k_B T \sim 26$ meV）要低許多，為解決這樣的問題，需要做出量子井GaAs/Al_xGa_{1-x}As去限制激子行為以達到更高的激子束縛能。而氧化鋅、氮化鎵這類寬能隙半導體則不需要這樣費心，如氧化鋅就高達60 meV。這樣的高激子束縛能特性可確保在高溫下即使是低激發強度，仍能有效激發電子發光。在圖4.4可看到各類半導體材料中，激子束縛能隨能帶而增加的趨勢分佈曲線【8】。

氧化鋅和氮化鎵同樣為纖維鋅礦晶體結構（wurtzite crystal

structure) 【5】，如圖4.5。纖維鋅礦晶體結構是一種較為少見的硫化鋅礦物晶體形式，名字由來是以法國化學家Charles-Adolphe Wurtz的名字命名。纖維鋅礦晶體結構是六角形晶體系統的一員，包含四面等位的鋅和硫原子形成ABABAB型結構。這種結構與六方碳或者六角鑽石之結構有很大程度的關聯性。且此結構具有很好的化學和機械方面的穩定性，和良好的熱傳導性【9】。

應用上，第一個高亮度藍光發光二極體就是Nakamura以氮化鎵材料製作而成【10】，在那時恰好將其與紅光、綠光結合進而製造出等待已久的白光。1990年以來，這樣的材料被商業化製作為藍光、綠光、紫外光發光二極體、藍光二極體雷射、紫外光偵測器等等。

氧化鋅材料外觀為白色粉末狀，其寬能帶隙特性只有短波長能量方能激發，其輻射螢光光譜能量為紫外光波長的3.26 eV（即380 nm），如此短波長的輻射，適合應用在短波長光電元件【12】。其激子束縛能為60 eV，甚至高於氮化鎵材料（28 meV），此特性適合用於濕式蝕刻（wet etching）或晶體元件的塊材基板【8，11】。而2.3倍於室溫熱能的激子束縛能，使其近能帶邊緣輻射（near-band-edge emission）在室溫甚至高溫下能發展成為光激輻射元件【13，14】。由於高能隙與高激子束縛能的關係而具有廣泛性的應用，諸如催化劑【15】、發光二極體【16】、熱電元件

(Thermoelectric Devices) 【17】、平面顯示器【18】、表面聲子波元件【19】等等。除優越光電表現外，氧化鋅材料亦具備壓電效應的特性，這樣優異的機械性質可應用在壓電元件的製作上。

1-4 研究動機

拿到樣品的開始，樣品之吸收光譜在可見光區也有分佈，遂對此材料充滿好奇與期待，其性質亦有別於以往所知之三五族半導體，且現今的科技理論更預言【20-25】，氧化鋅中摻雜過渡金屬元素的鐵磁材料在室溫下具有很大的發展潛力，便引起探討研究的動機。

近半世紀來，半導體材料在可見光與紅外光範圍被大量研究，此乃侷限於雷射光源所致。在電腦普及的二十一世紀，許多電子元件都運用到磁性作為記憶元件，如硬碟內讀寫的「0」、「1」輸出入，甚至微波元件都是運用磁性材料。但在文獻資料上，奈米線材的研究以電性量測居多，探討氧化鋅摻雜磁性金屬鈷奈米線磁光性質更是寥寥可數，以氧化鋅材料居多。氧化鋅材料已有許多應用和產品，若能控制摻雜雜質濃度或其他參數，去調變氧化鋅材料的半徑、長度、發光等特性，將使其具有更廣泛的應用性。若能摻雜磁性金屬元素，則將成為磁性元件奈米材料的一大利器。

且半導體材料低溫下許多特性是人類未開發或未能利用的，若能將其延伸到室溫環境下，能開發出更多不同的半導體元件、光電原件等等，有助於人類在生活上更多的創新與運用。



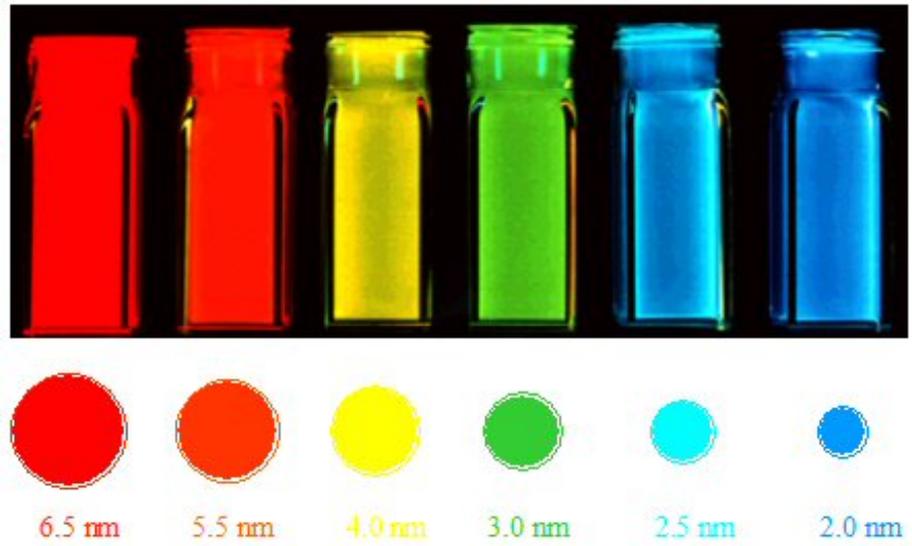


圖 1.1：硒化鎘的大小愈小，顏色愈藍【2】。

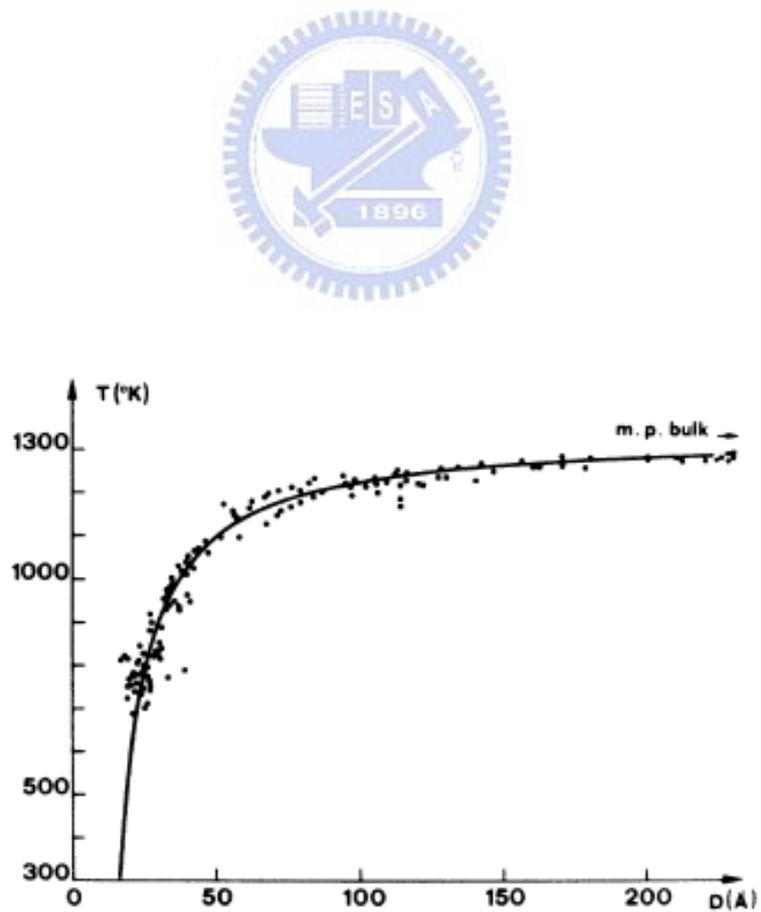


圖 1.2：金的晶體隨大小的熔點變化【3】。

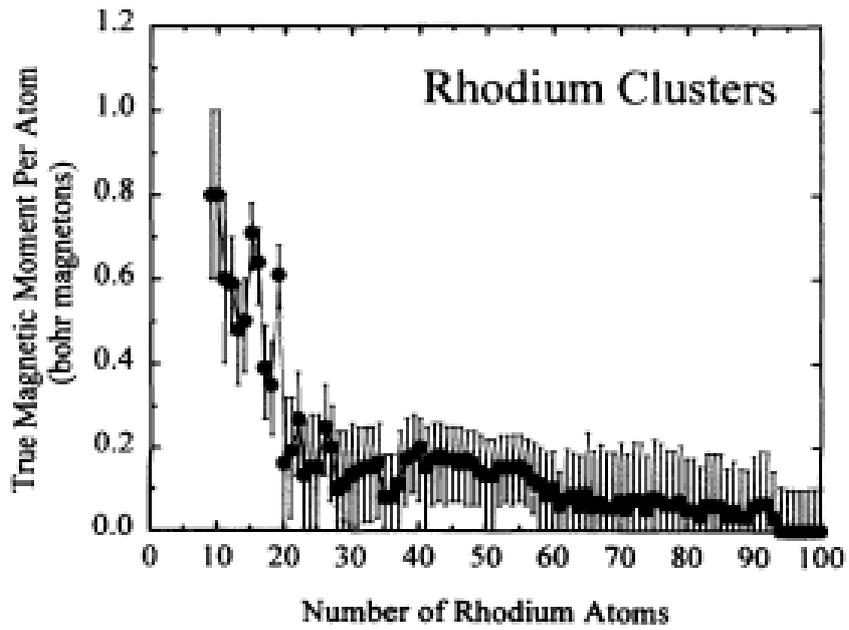


圖1.3：銻隨材料的原子數目減少，每個原子呈現出磁性增加【4】。

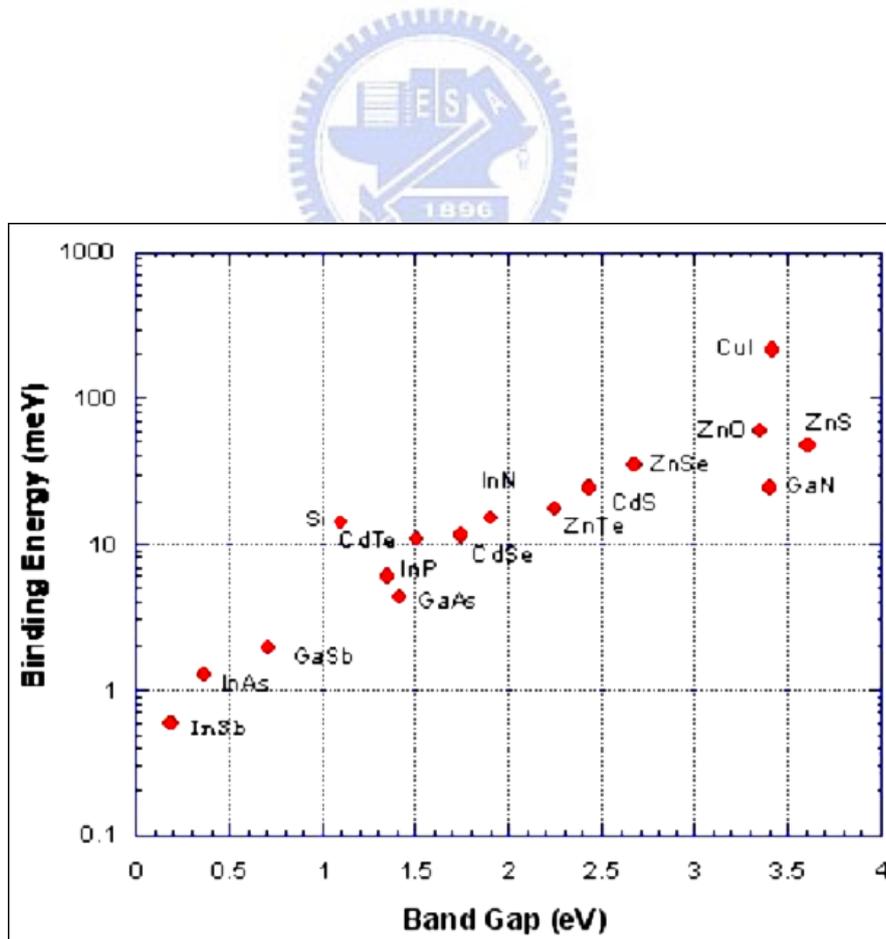


圖1.4：激子束縛能隨著能帶增加的分佈圖【8】。

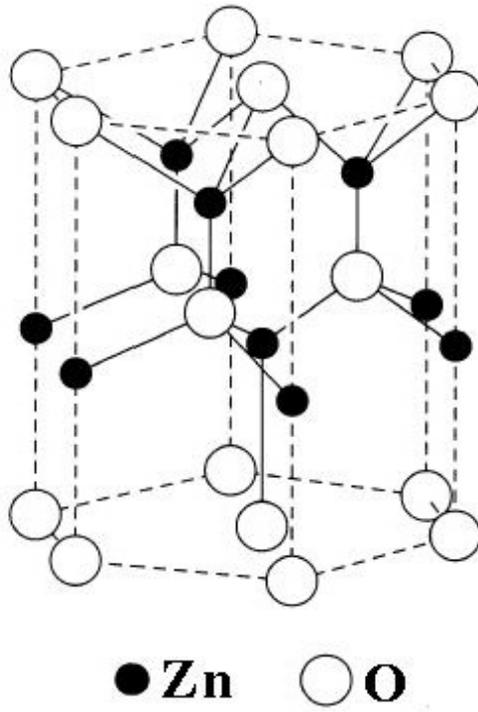


圖1.5：纖維鋅礦的六角結構【5】。



1-5 References :

【1】 <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>

【2】 <http://www.vanderbilt.edu/physics/matphys/research>

【3】 Ph. Buffat and J-P. Borel, Phys. Rev. A13, 2287 (1976)

【4】 A. J. Cox et al. Phys. Rev. B49, 12295 (1994)

【5】 ” Growth Mechanism and Characterizations of ZnO Nanowires

“曹福君 國立中央大學

【6】 楊承翰 Thesis : ” Using E-Beam Lithography design a substrate for measurement of optical properties of single Sb₂Se₃ nanowire”

【7】 <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html>

【8】 ” A planar violet electroabsorption modulator and modeling of electric effects on zinc oxide excitons” , XIYAO ZHANG , North Carolina State University

【9】 O. Ambacher, "Growth and applications of Group III nitrides," Journal of Physics D-Applied Physics, vol. 31, pp. 2653-2710, 1998.

【10】 S. Nakamura, S. J. Pearton, and G. Fasol, The blue laser

diode : the complete story, 2nd updated and extended ed. Berlin ;
New York: Springer, 2000.

【11】D. C. Look, "Recent advances in ZnO materials and devices,"
Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for
Advanced Technology, vol. 80, pp.383-387, 2001.

【12】S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. J. Lee, H. W. Shim, E. K.
Suh, and C. J. Lee, Chem. Phys. Lett. 363, 134 (2002).

【13】Hayashi H, Ishizaka A, Haemori M and Koinuma H 2003 Appl.
Phys. Lett. 82 1365

【14】Sharma P, Sreenivas K and Rao K V 2003 J. Appl. Phys. 93
3963

【15】Curri M L et al 2003 Mater. Sci. Eng. C 23 285

【16】Kim H, Horwitz J S, Kim W H, Makinen A J, Kafafi Z H and
Chrisey D B 2002 Thin Solid Films 420/421 539

【17】Ohtaki M, Tsubota T, Eguchi K and Arai H 1996 J. Appl. Phys.
79 1816

【18】Chen M, Pei Z L, Sun C, Gong J, Huang R F and Wen L S 2001
Mater. Sci. Eng. B 85 212

【19】Lee J, Lee H, Seo S and Park J 2001 Thin Solid Films 398/399

641

【20】 Dietl T, Ohno H and Matsukura F 2001 Phys. Rev. B 63 195205

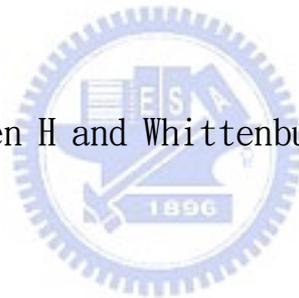
【21】 Uspenski Yu, Kulatov E, Mariette H, Nakayama H and Ohta H 2003 J. Magn. Magn. Mater. 258/259 248

【22】 Sato K and Katayama-Yoshida H 2001 Physica B 308 - 310 904

【23】 Sato K and Katayama-Yoshida H 2002 Phys. Status Solidi b 229 673

【24】 Sato K and Katayama-Yoshida H 2002 Semicond. Sci. Technol. 17 367

【25】 Jalbout A F, Chen H and Whittenburg S L 2002 Appl. Phys. Lett. 81 2217



第二章 實驗技術與原理

2-1 光激螢光光譜與拉曼散射光譜

2-1-1 光激螢光光譜

光激螢光 (Photoluminescence, 簡稱PL) 從量子力學理論上, 這一過程可描述為物質吸收光子(或電磁波)躍遷到較高能級的激發態後返回低能態, 同時放出光子的過程。光激螢光是多種形式螢光 (Fluorescence) 中的一個發光形式。在固態物理上進一步解釋, 主要為半導體受到光子刺激, 使電子電洞對 (electron-hole pairs) 形成的結合放光機制【2.1】。光電元件的操作多數都以電子電洞對的形成與滅絕為基礎, 電子電洞對形成主要為電子獲得足夠的能量後由價電帶 (Valance band) 躍遷至導電帶 (Conduction band), 而遺留一個電洞在價電帶的過程, 原則上, 任何活躍的粒子入射到半導體上, 它都會分給價電帶上的電子一個至少等於能隙大小的能量來促進躍遷而形成電子電洞對。發光過程包含三個步驟: 激發、熱平衡、再復合。激發的過程是指入射光子會提供相當的能量給位於價電帶上的電子, 然後將電子提升到導電帶上產生電子電洞對, 經由熱平衡這個非輻射性的分布後會再復合, 其能量以光子的方式放射。

結合放光的機制, 一般而言可分輻射性 (radiative) 和非輻射性

(nonradiative)兩種方式。在非輻射性的放光過程中，因為結合而釋放出的多餘能量通常以聲子或是熱的形式消失；而在輻射性的過程中，多餘能量則是藉光子的形式消散，通常此光子能量會等同於能隙大小，分析的螢光形式我們可得知其半導體之能隙結構。而材料內含的雜質與缺陷會在能隙中形成各種能階，而其對應能量會由輻射再復合過程產生放射或是經由非輻射再復合過程產生吸收。

光激螢光(Photoluminescence)光譜使我們可以快速分析材料中能階結構與載子躍遷的行為，從光激螢光光譜的特徵可分辨材料的摻雜雜質成分、晶格缺陷、計算材料能階大小、分析奈米結構中載子傳輸路徑與生命週期等。若搭配適當激發光源、準確的光譜儀器、快速精準的光偵測器及樣品掃描系統等，將會讓螢光光譜量測技術成為研究半導體材料非常有力的方法。

2-1-2 拉曼散射光譜

1928年印度物理學家拉曼(Raman)發現光通過透明物質時波長發生一定變化，此現象便以此命名，拉曼亦以此發現在1930年獲得諾貝爾物理學獎的殊榮。

拉曼散射(Raman scattering)是電磁輻射受物質聲子散射所產生的一種現象，通常以雷射做為入射光源。入射的光子會與物質發生能

量交換，如果是彈性碰撞，物質受到頻率 ω_0 入射光極化後，再發射出來的頻率為 ω_0 的光，即散射光的頻率與入射光相同，這種散射被稱為雷利散射(Rayleigh scattering)；若為非彈性散射，則產生入射光波的能量不足以使原子或分子發生電子能階躍遷，此現象則稱為拉曼散射。當碰撞發生時，聲子和光波交互作用，光子將部份能量給予分子，使得分子處於轉動-振動或是純轉動、純振動的狀態，因此光子的頻率減小，散射光的頻率小於入射光；若是分子處於轉動-振動或是純轉動、純振動狀態，則與光子碰撞後會把能量傳給光子，使得分子本身返回到基態，上面所提到的兩種非彈性散射，使得聲子產生含有 ω_1 、 ω_2 、 \dots 等頻率分量的混合運動狀態，所以光子在輻射的時候會發射出 $\omega_0 \pm \omega_1$ 、 $\omega_0 \pm \omega_2$ 、 \dots 等頻率的光波，我們稱這樣散射為拉曼散射，然後利用光譜儀及偵測器所獲取的光譜即為拉曼光譜(Raman Spectra)。以下配合數學運算闡述此一現象，將物質置於電場 \vec{E} 時，物質中的分子被誘發產生偶極矩 $\vec{P} = \alpha \vec{E}$ ，其方向與電場同向，式中極化係數 α 為純量，與分子本身的組態有關。若電場之電磁波頻率 ν_0 ，則可得：
$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

式中， E_0 為電場振幅。所以分子由這電場產生的偶極矩為：

$$P = \alpha \times E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

如果物質之極化率會隨時間改變，而分子以頻率 ν_k 轉動或振動，則：

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos 2\pi\nu_k t$$

式中 α_0 為平衡極化率， $\Delta\alpha$ 為其最大改變量，根據拉曼光譜的選擇律，當分子在運動時，極化係數在正則振動(Normal Vibration)平衡

位置的振盪不為零時，即： $\left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial \theta_k}\right)_0 \neq 0$ 。則樣品是呈現拉曼活性的

(Raman active)，此時會有很強的拉曼訊號。隨時間改變的偶極矩成為：

$$P = [\alpha_0 + \Delta\alpha \cos 2\pi\nu_k t] E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad , \text{ 利用積化和差得：}$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \Delta\alpha E_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t$$

$$+ \frac{1}{2} \Delta\alpha E_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t$$

式中的三項依序為雷利散射、反史托克 (anti-Stokes) 線、及史托克 (Stokes) 線，如圖 2.1。其中後面兩項即是電磁輻射受物質的原子或分子散射所產生的拉曼散射現象，也就是前面提到的，一個光子和一個分子交換能量後，當處於較低能階的分子被入射的光子激發時，分子會從光得到能量 $\hbar\omega_j$ ，其中 $j = 1, 2, 3, \dots$ ，激發後的分子就會躍遷到較高的能階上，因為內部電子此時處於非平衡態，又會釋放出能量 $\hbar(\omega_0 - \omega_j)$ ，而波長變長的光子，則散射譜線位置會由原來的 $2\pi c/\omega_0$ 的位置移動到 $2\pi c/\omega_0 - \omega_j$ ，稱此為史托克線，通常也簡稱為拉曼譜線。如果與光碰撞的分子原本就處在較高的能階時，在經過與入射光光子的交互作用後，分子交給光子 $\hbar\omega_j$ 的能量後，躍遷至較低的能階上，光子的能量因而增加為 $\hbar(\omega_0 + \omega_j)$ ，光波長相對變短，則譜線的位置將移動到 $2\pi c/\omega_0 + \omega_j$ ，此現象產生的譜線就稱為反史托克線。拉曼散射的譜線位移量是以 cm^{-1} 的波數 (wavenumber) 為單位。不論是史托克譜線或是反史托克譜線，同類的原子和分子的拉曼譜線位移量在光譜上就是一固定的數值，不會隨著不同的入射光頻率而改變。但是拉曼訊號的強度卻會因為入射光的頻

率而有所不同，對於不同的物質，特定波長的光源可能引起某些訊號強度異常的增加，特別在激發能量趨近樣品的能階時，就會形成共振現象(resonant enhancement)。【2.2】

對於液體化合物，它的強度只有入射束的 1/100,000. 拉曼譜線的圖樣是特殊分子類的標識，其強度與散射分子數成比例。因而，喇曼光譜可用於定性和定量分析。與喇曼頻移相應的能量由散射分子的轉動和振動量子躍遷能量構成。除簡單的氣體分子外，純粹的轉動移動很小，難以觀察。在液體中，轉動受到阻礙，沒有發現分立的轉動喇曼線。大多數喇曼效應方面的工作是振動躍遷，它對於氣體、液體和固體，給出較大的可觀察的移動。常壓下氣體的分子濃度低，因而研究較多的是液體和固體。

多數拉曼效應的工作是振動躍遷，對於氣體、液體和固體，給出較大可觀察的移動。常壓下氣體分子濃度低，因而研究主要以液體和固體為主。對材料來說，拉曼譜線可視一種標識，藉拉曼光譜的量測，我們可推測樣品的成分，用於定性和定量分析。由研究拉曼光譜的位置、譜線寬度、訊號強度以及拉曼位移，可進一步瞭解材料的結構、晶格振動等物理性質。

2-2 共焦顯微量測系統

光學顯微鏡自發明以來已四百多年，在人類科技發展上已有極大貢獻，在1955年終於由美國數學家兼電腦科學家的Marvin Minsky發明共焦掃描顯微鏡(Confocal scanning microscope)，其特色在於透過

「共焦」的理論可以有效提高光學顯微鏡的解析力【2.4】。共焦顯微系統在經過不斷改進與研究，才於1987年有商業化儀器出現。隨著近幾十年雷射廣泛應用與電腦性能的快速提升，使共焦顯微鏡技術更加成熟，在生物醫學上的3D顯微斷層掃描也是其應用之一。【2.5】

在1884年Ernest Abbe指出【2.6】，傳統光學顯微鏡受到光波繞射的影響，會使解析的能力受到限制。而其最小解析範圍 d 可藉Fraunhofer繞射條件，可計算出其極限值：

$$d \geq \frac{1.22\lambda}{2n \sin \theta} = 0.61 \frac{\lambda}{N.A.}$$

式中 λ 是使用的波長， n 是所在介質的折射係數， θ 是聚光至感測器所用的物鏡光孔穴(optical aperture)的半角， $N.A.$ 為數值孔徑(numerical aperture = $n \sin \theta = \frac{d}{f}$ ， d 為孔徑， f 為焦距)。由式中可看出，透過縮短使用波長 (λ)，或使用高折射係數介質 (n)，或選擇光孔徑半角大的物鏡(θ)，都可提升傳統光學顯微鏡解析能力。

共焦顯微鏡的「共焦」，是指顯微鏡的物鏡(Objective)焦點和聚焦透鏡(Focusing lens)的焦點位置互相對稱，樣本與影像的聚焦為點對點對稱，成為共軛焦的關係，見圖 2.2。

利用這樣的設計，一雷射光束經由物鏡聚焦於焦平面(Focus Plane)後，焦平面上的樣品被激發出螢光或雷射造成的散射光，訊號光經由物鏡收斂經分光鏡片(Beam splitter)分光和聚焦透鏡的聚焦，通過光路中的共軛焦針孔(confocal pin hole)將訊號光導入光偵測器(Photon Detector)偵測反射光強度。其中共焦針孔的設置可

有效阻擋來自非物鏡聚焦區域(Reference Plane)的雜光，並精確的收取聚焦平面上的訊號。當欲量測拉曼訊號時則會在光訊號進入偵測器前，放置一濾片(Notch Filter)，濾除雷射光的波段。這樣的設計使共焦顯微鏡具有傳統光學顯微鏡所沒有的光學切片能力(Optical Sectioning)，利用此種光學點探針的功能，我們可以藉由橫向與縱向的移動量測，截取半導體奈米結構的拉曼與光激螢光三維輪廓，且得到比傳統光學顯微鏡更清晰的訊號和更佳的鑑別率。經過計算共焦顯微鏡的橫向與縱向解析能力分別表示為：

$$d = 0.5 \frac{\lambda}{N.A.} \quad \text{與} \quad Z_{\min} = 2 \frac{\lambda \eta}{N.A.}$$

不論橫向或縱向皆優於傳統的光學顯微鏡。式中 η 為聚焦面介質的折射係數。傳統顯微鏡當量測偏離焦平面時，會產生散焦的情況，對焦平面所產生的影像造成干擾，而此時影像中心的強度也隨著降低；但共焦顯微鏡取得的訊號強度則會隨散焦距離而劇烈變化，較傳統顯微鏡敏感；且特殊的光學切片能力，可在不破壞樣品前提下得到三度空間影像訊號。【2.8】

2-3 低溫高磁光學量測系統

接下來介紹實驗所使用的低溫高磁光學量測系統的整體架構，見圖。包含了(1)雷射光源、(2)鎖相放大器(Lock-in-Amplifier)、(3)多功能插管系統(或VTI, Variable Temperature Insert)、(4)

大口徑杜瓦瓶 (Dewar vessel) 儲存槽、(5) 光譜儀、(6) 光偵測器。利用上述的儀器並搭配所需雷射源，藉由電腦Labview的控制系統，可量測在接近絕對零度環境下，變化外加磁場強度及以不同能量激發得到磁光 (Magneto-photoluminescence) 訊號。

實驗中我雷射光源的選擇主要有兩種類型，一為變波長的摻鈦藍寶石連續波雷射 (Ti:sapphire CW Laser)，另一種是固態雷射。摻鈦藍寶石雷射可調變範圍在紅外光區的700 nm到1000 nm，功率大約為1 W。固態雷射的波長有在綠光的532 nm與在藍光的488 nm，功率都大約在為50 mW，由於樣品吸收區在可見光範圍，遂使用較高能量的固態雷射為激發光源。而實驗的同時，亦向台大借到趨近紫外光的藍光405 nm固態雷射，功率大約在20 mW。

選定使用的雷射後，光束會先經過斬光器(Chopper)，見圖2.3。斬光器的頻率設定在700 Hz，斬光器又與前置放大器 (Preamplifier)、鎖相放大器連結。光路經過斬光器後，將光束透過10倍的物鏡聚焦，其數值孔徑為0.25。雷射聚焦是為了導入直徑1000 μm 的光纖，其可接收的角度範圍約25.4度，較佳傳輸效率波段依原廠規格雖只有圖示的600 nm到1900 nm (圖2.4)，但實際使用在380 nm到2400 nm耗損率都還在可接受範圍。

光纖在進入儲存槽的低溫環部分，先經過薄壁鋼管，用以固定與

保護光纖，而在光纖的外圍則佈滿8根直徑約 $600\ \mu\text{m}$ 的光纖叢，用以收集樣品的光激螢光。薄壁鋼管的外層為多功能插管，兩者皆為不銹鋼材質，多功能插管佈有14條低溫專用合金的DC電性量測線外，還有兩條高頻同軸纜線(可達18GHz)與光纖叢同時接入插桿，引入到樣品的放置空間，如圖2.5。高頻同軸纜線可以外加高達18GHz的高頻微波向量做多重磁光電量測；14條電線則可量測元件的量子傳輸特性。

多功能插管插入的儲存槽，為Oxford公司的低溫高磁系統。儲存槽是個內部具有超導磁鐵的低損耗液態氦儲存槽的設備。儲存槽裡的外層放置液態氦，內層放置液態氦，用以達到低損耗。磁鐵線圈降到4.2 K會形成超導磁鐵，可外加從0 T到14 T的連續磁場。而將Lambda Fridge抽氣時，可以把儲存槽的溫度降到趨近1.4 K，磁場則能夠提高至16 T。系統變化溫度的原理，是利用液態氦或熱交換氣體控制樣品區域的溫度，可從1.4 K連續變化到300 K。另有一套與儲存槽搭配之設備，最低溫可達24 mK、並在100 mK有80 W冷卻功率的稀釋致冷系統(Dilution System)。

我們將光纖叢的訊號出口排列為一字形，如圖2.6，其形狀配合狹縫形狀藉以提高收光率與訊號強度。收集到光激螢光後，在光纖叢的另一端出口，以F值9 cm (M_1) 和20 cm (M_2) 的透鏡收斂聚焦，如圖2.6。 M_1 透鏡是將發散的螢光收斂為平行光， M_2 透鏡則將平行光聚焦至

光譜儀狹縫上，進行分光。在到達光譜儀狹縫前，先放置濾鏡過濾擋下雷射光波段，532固態雷射是搭配Color Filter，過濾600 nm以下的光；488固態雷射則有488 nm Notch Filter；405固態雷射有擋住600 nm以下的Band Pass Filter。

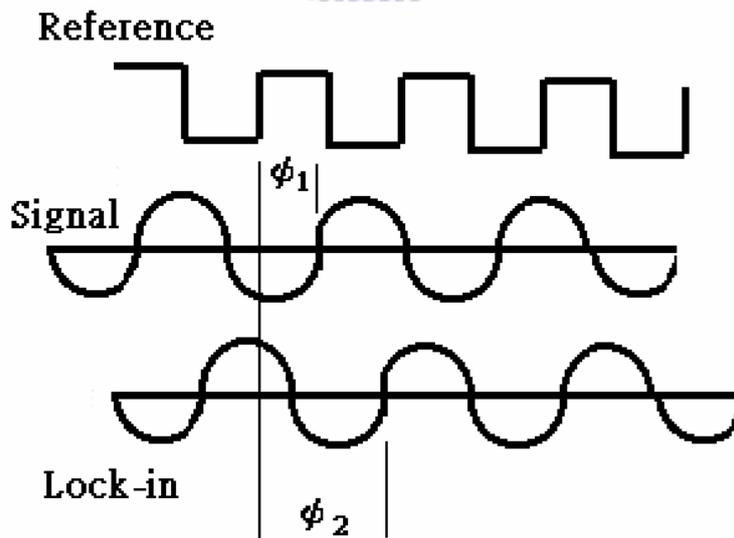
光譜儀的部分與共焦顯微量測系統相同，為JOBIN YVON公司的Triax320，不同處在於搭配的光柵不同。當訊號光進入光譜儀後，先經凹面鏡收斂到光柵上，透過光柵分光後藉由出光口狹縫的篩選可得到精確訊號，由連接在出口狹縫處的光偵測器量測，如圖2.7。內部搭配的三個光柵，最佳效率中心Blaze分別為：500、900、1200(nm)，其光柵密度與使用範圍分別如圖表2.8，500 nm和2000 nm的其效率分佈分別如圖2.9、圖2.10。

我們的光偵測器有兩種選擇，一為光電倍增管（Photo-multiplier Tube，PMT），另一個為SYMPHONY公司的IR-CCD（near Infrared light Charge Coupled Device）。CCD的材質為In/Ga/As，屬於液態氮冷卻（LN₂ cooling），具有1024個畫素（Pixel format），其最佳效率的範圍為800 nm到1700 nm，如圖2.11。光電倍增管的材質同樣為In/Ga/As，使用中需液態氮冷卻，其工作範圍為300 nm到1750 nm，量子效率分佈如圖2.12，偵測反應雖沒有CCD來得快，但除了本身具有放大光電子訊號的優點外，可搭配鎖相放大器過濾雜訊以

增加光解析度。透過兩台偵測器的交互使用，讓我們可以收集到300nm ~1750nm，提供我們作為分析的依據。

在電子儀器方面，主要為與斬光器連結的前置放大器與鎖相放大器。前置放大器的優點在於放大電子訊號的能力較好，而鎖相放大器則專司雜訊的處理。鎖相放大器可用來量測極小的交流訊號直至數個nV，甚至在訊雜比極差的條件下，訊號被比它大數千倍雜訊掩蓋時，仍能做正確的量測。其的優點在於利用為很窄的頻寬，將電路特定的頻率與相位抓出，並過濾掉雜訊去準確量得訊號。而鎖相放大器之所以能將電路中特定頻率、相位鎖住，是因其具有PSD(phase sensitive detector)。

其鎖相的量測是利用一組參考頻率方波，頻率 f_1 ，如下圖：



考慮輸入一個 e_1 訊號：

$$e_1 = E_1 \sin(2\pi f_1 + \phi_1)$$

與一個 e_2 參考訊號：

$$e_2 = E_2 \sin(2\pi f_2 + \varphi_2)$$

兩訊號通過混合器(mixer)混乘後得到一結果 e_3 訊號：

$$\begin{aligned} e_3 &= e_1 \times e_2 \\ &= E_1 E_2 \sin(2\pi f_1 + \varphi_1) \sin(2\pi f_2 + \varphi_2) \\ &= \frac{1}{2} E_1 E_2 \cos[2\pi(f_1 - f_2) + (\varphi_1 - \varphi_2)] \\ &\quad - \frac{1}{2} E_1 E_2 \cos[2\pi(f_1 + f_2) + (\varphi_1 + \varphi_2)] \end{aligned}$$

式中第一部分為差頻分量，第二部分為合頻分量。PSD 輸出的兩個訊

號均為交流電流，假如輸出的兩個訊號通過低通濾波器，交流電流訊

號將全被濾掉。如果 f_1 等於 f_2 時，差頻分量的訊號變成直流電流訊號，

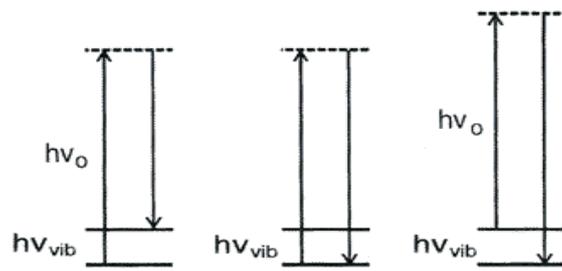
在這狀況下PSD 輸出為：

$$e_3 = \frac{1}{2} E_1 E_2 \cos s(\varphi_1 - \varphi_2)$$

這是個非常好的訊號，它是一個直流訊號 $\cos s(\varphi_1 - \varphi_2) \approx 1$ ，與

訊號振幅成比例的。

當樣品的訊號相當弱時，這樣的運算機制對我們的量測非常有用，可以大量過濾其他雜訊，有效量測出正確的訊號。



Rayleigh

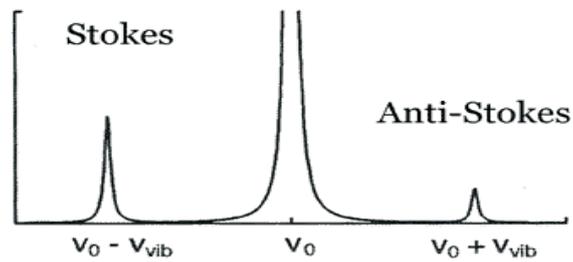


圖2.1：拉曼、史托克、反史托克光譜示意圖。

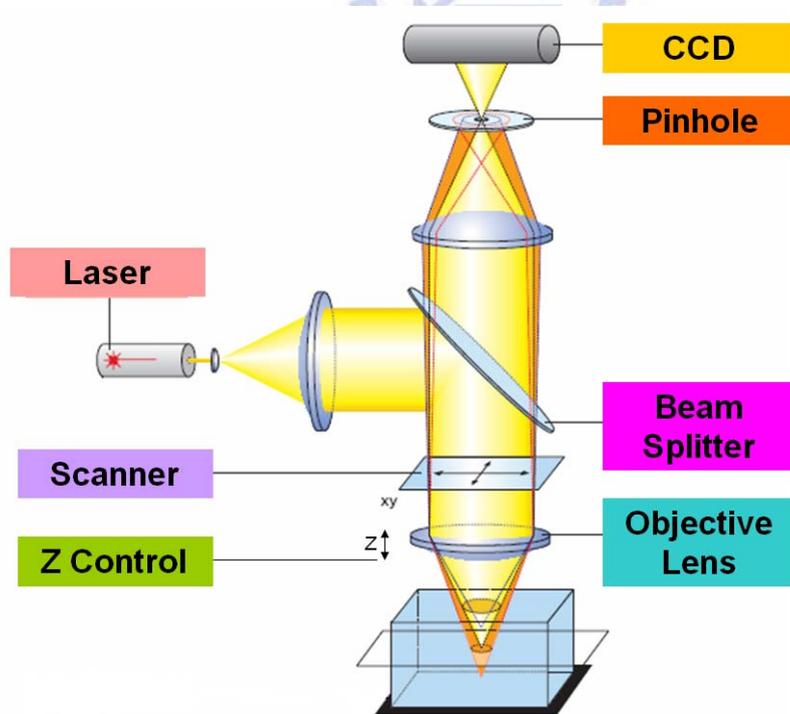


圖2.2：共焦顯微鏡原理示意圖。【2.7】

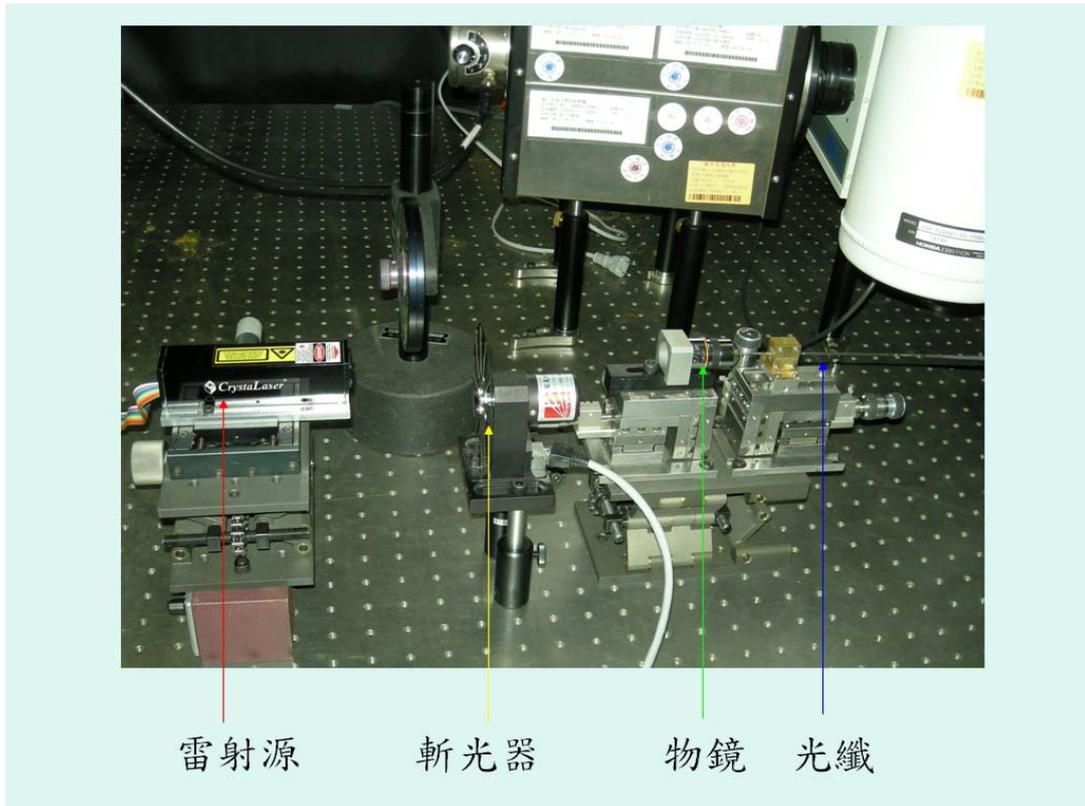


圖2.3：雷射光源聚焦架設。

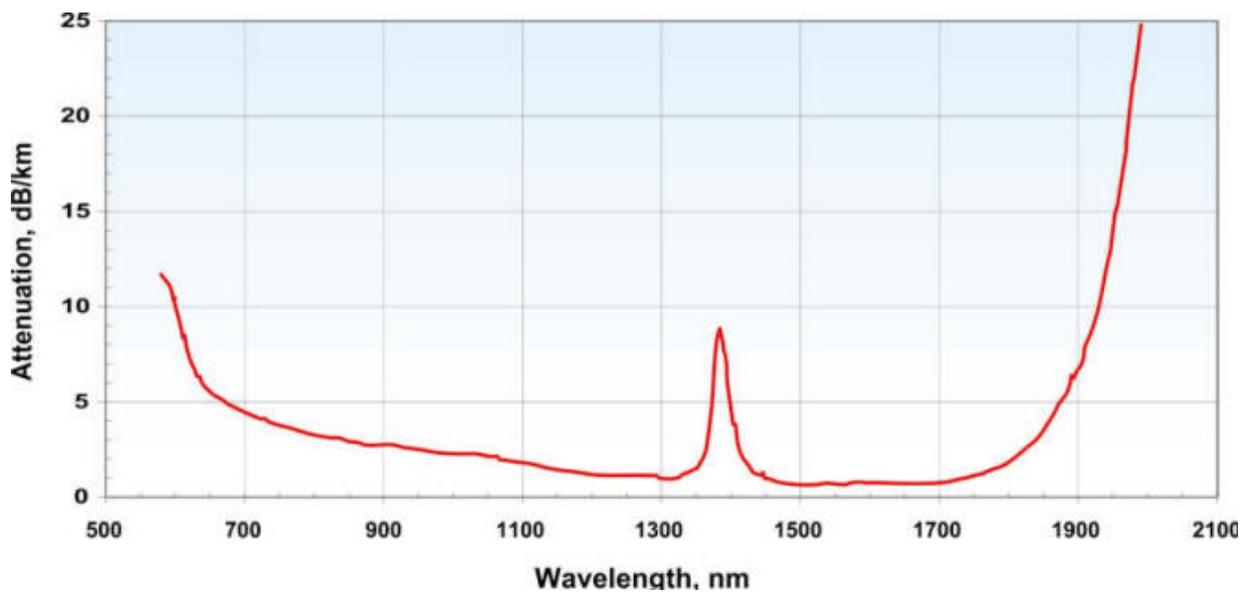


圖2.4：光纖傳輸效率圖。

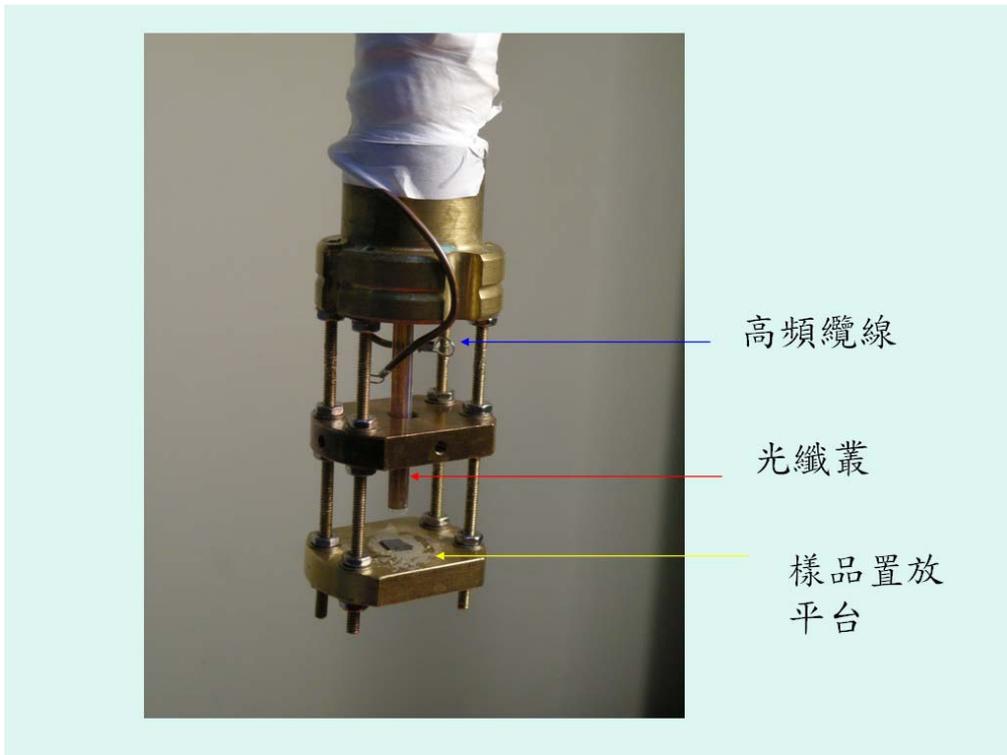


圖2.5：光纖導入樣品放置空間圖。

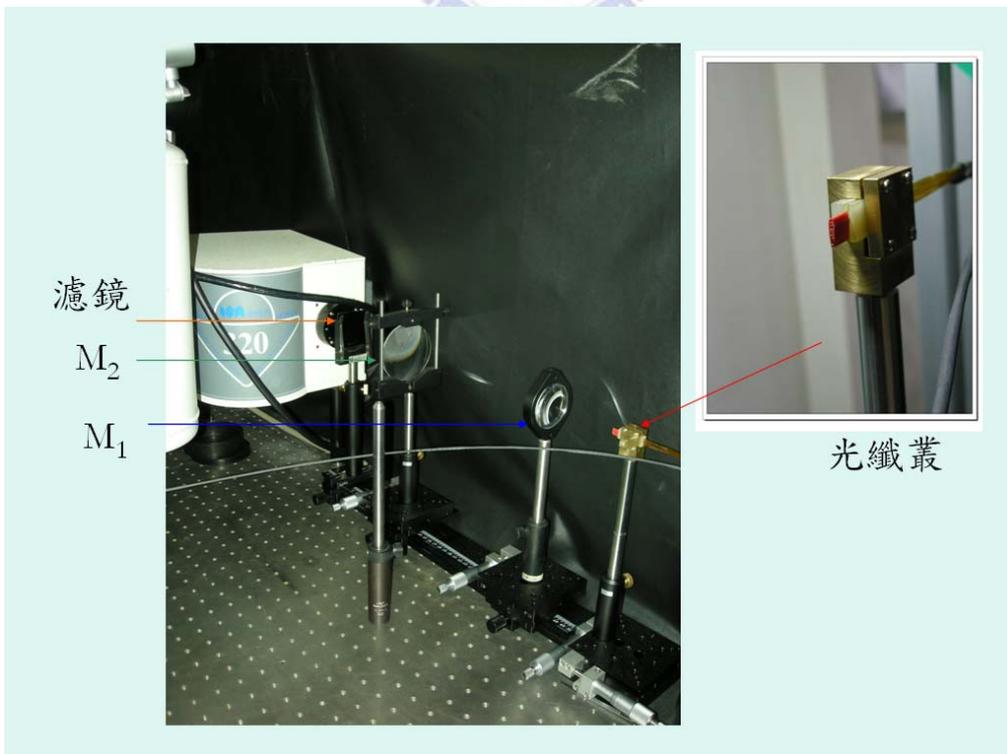


圖2.6：一字形光纖叢出口。

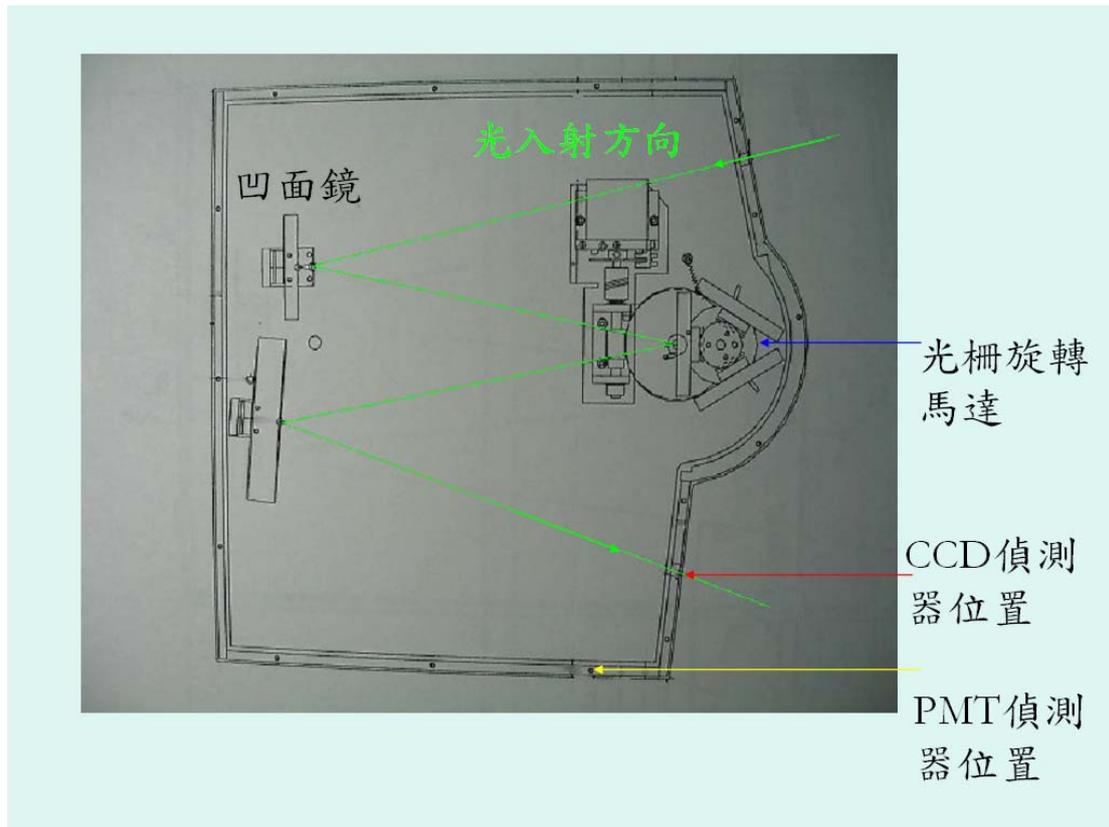


圖2.7：光譜儀Triax320的內部光路圖。

Blaze(nm)	500	900	2000
Groove Density(1/mm)	1200	1200	300
Spectral Range(nm)	360~1250	600~1600	1500~4500

圖表2.8：光譜儀內光柵密度與使用範圍。

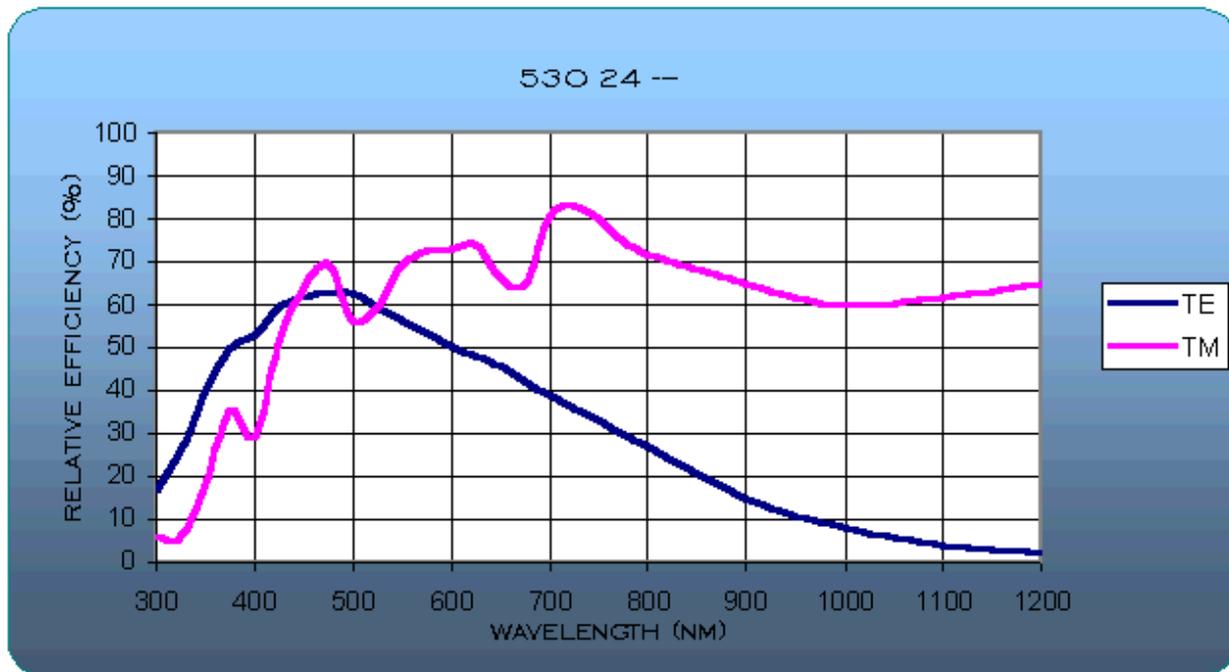


圖2.9：Blaze500 nm光柵效率分佈圖。

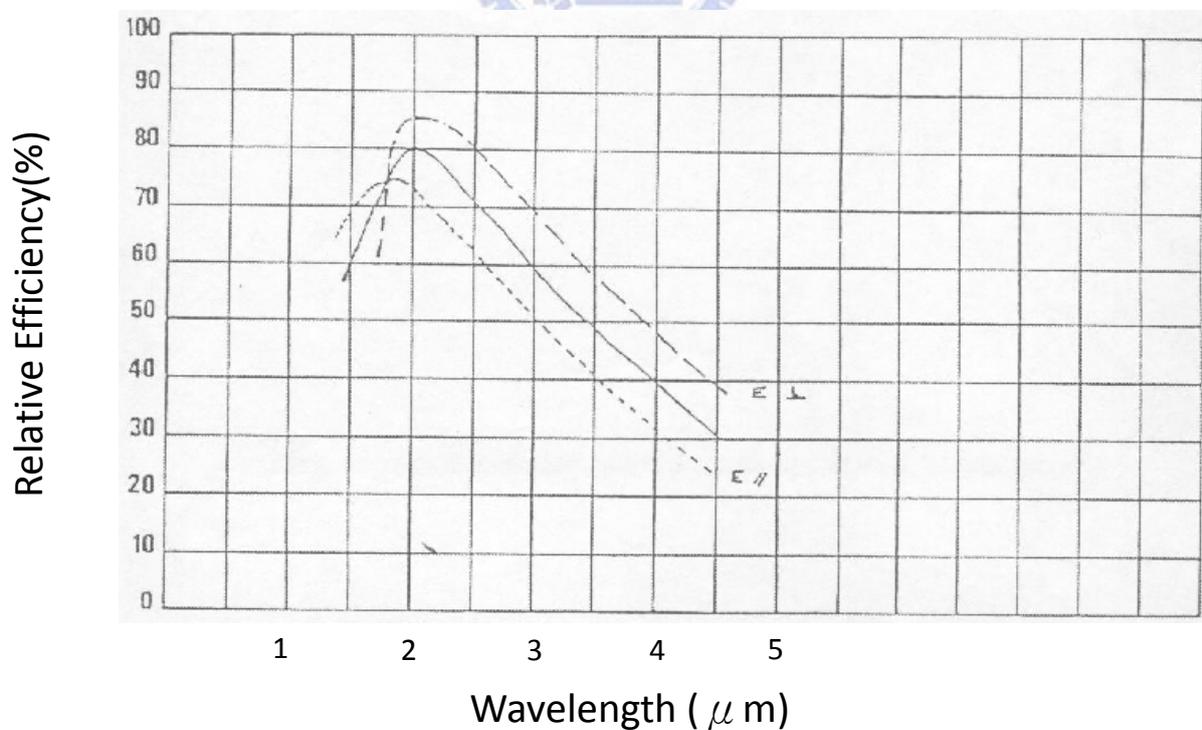


圖2.10：Blaze2000 nm光柵效率分佈圖。

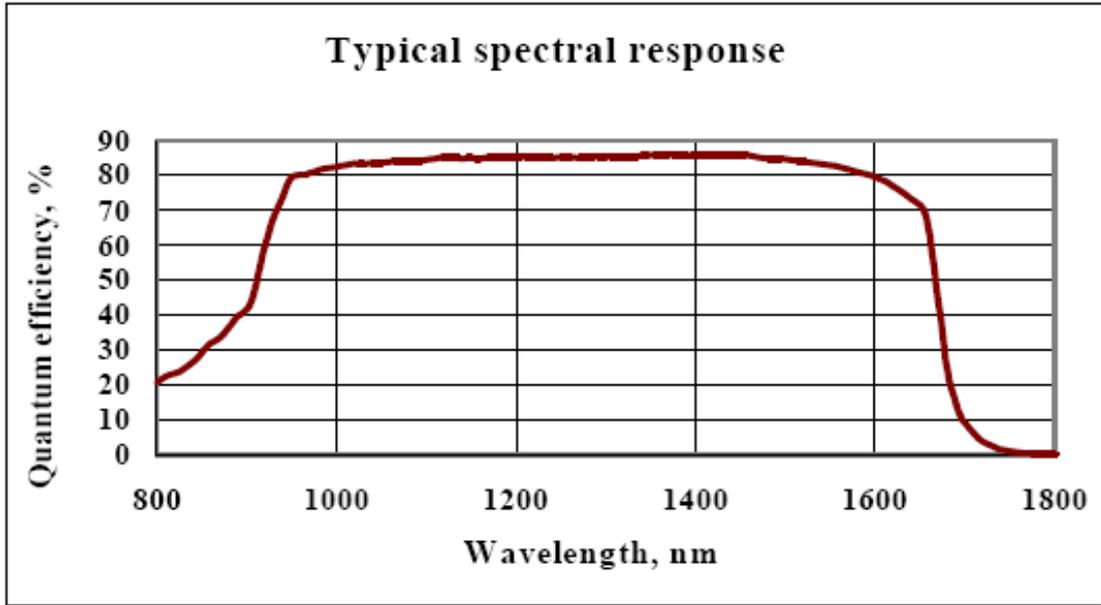


圖2.11：IR-CCD工作量子效率圖。

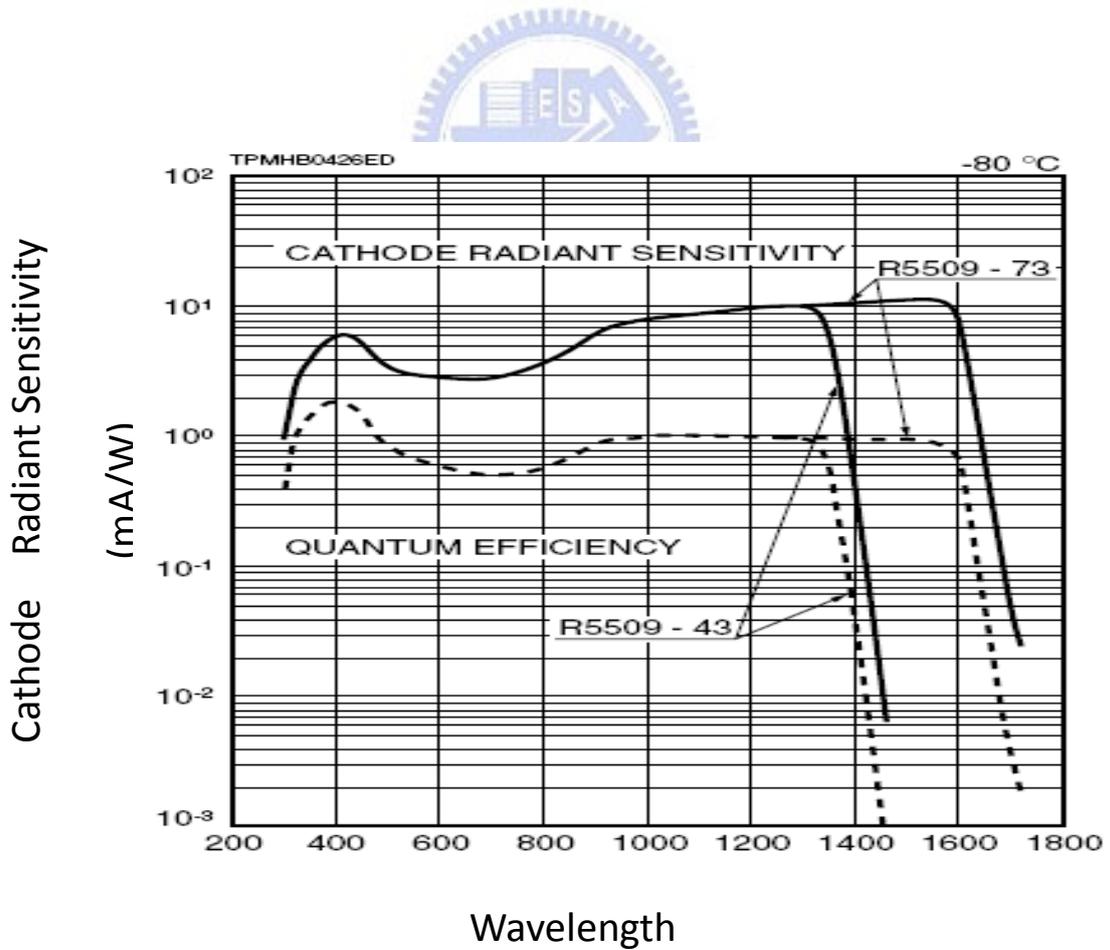


圖 2.12：編號 R5509-73 為光電倍增管的工作量子效率圖。

2-4 References :

【2.1】 B. Herman, “Fluorescence Microscopy ” , Springer

【2.2】 Kittel, “Introduction to Solid state Physics 7th”

【2.3】

http://131.104.156.23/Lectures/CHEM_207/CHEM_207_Pictures/Raman,%20Rayleigh,%20Stokes.gif

【2.4】

<http://wordpedia.eb.com/tbol/article?i=084170&db=big5&q=confocal>

【2.5】 T. Yamazaki, I. Komuro, and Y. Yazaki, J. Mol. Cell Cardiol. 27 (1995) 133.

【2.6】 M. Born et alibi, “Principles of Optics:” Oxford, Pergamon Press, 1980.

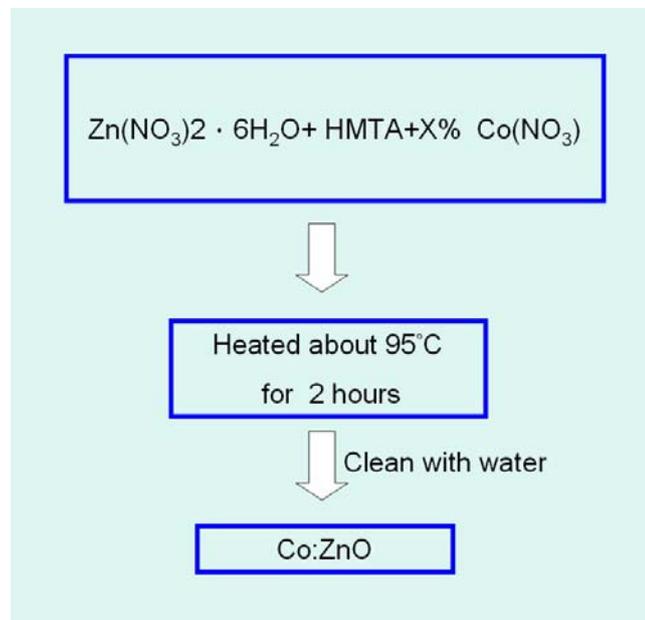
【2.7】 <http://www.zeiss.de/>

【2.8】 Chiang, Ke-Yu Thesis : Studies of depth profiles in semiconductor nanostructures and setting up a time-resolved system for investigatig spin relaxation in semiconductor nanostructures

第三章 研究方法與樣品備製封裝

3-1 樣品

實驗樣品是請交通大學應化所李積琛老師實驗室王偉翔同學製作，其方式是以水熱法 (Hydrothermal Method) 成長，製造出奈米級的線狀氧化鋅與氧化鋅摻鈷氧化物，製作的簡要過程如下圖：



其中HMTA為Hexamethylenetetramine或Hexamine，與含水硝酸鋅和硝酸鈷都可溶於水。HMTA的功能在於作為奈米線氧化鋅的晶核，從硝酸鋅得到正二價鋅離子，成長出六角形的纖維鋅礦結構，在成長的同時若有硝酸鈷提供正二價鈷離子，則形成摻鈷氧化鋅。藉由硝酸鈷比例X %的不同，可調控鈷金屬在氧化鋅裡的濃度，製作出純氧化鋅或不同濃度的摻鈷氧化鋅。

樣品結晶相的型態，可利用X光繞射技術（X-ray diffraction，XRD）得知，如圖3.1。X光繞射技術乃利用X光的波動性，當穿透過長程有序之週期排列的晶體，會產生繞射，且滿足布拉格定律的 $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ （ hkl 為Miller indices），因繞射角度與極化強度不同，產生建設性與破壞性干涉的圖案，為每一種晶體週期之結晶相的XRD特徵圖。圖3.1中的（ hkl ）為Miller indices，可得知樣品在各種摻雜濃度下，都具有相當好的晶格週期性。【3.1, 3.2】

而樣品的摻雜比例可由感應耦合電漿質譜分析儀（ICP-MS，Inductively coupled plasma mass spectroscopy）分析，得知摻雜進去的濃度，見圖表3.2。感應耦合電漿質譜分析儀是利用ICP將樣品原子化和游離化，再經過四極質譜儀（Quadrupole Mass Spectrometer）分離篩選出離子，最後以電子倍增器（Electron Multiplier）偵測離子並放大訊號。由圖表3.2可知摻雜進去的鈷金屬濃度微量。

藉由SEM（Scanning Electron Microscope）的掃瞄，可得知其形狀訊息，其SEM圖3.3到圖3.6依序為：純氧化鋅、摻鈷氧化鋅 $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ （ $x=0.0009$ ）、 $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ （ $x=0.002$ ）、 $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ （ $x=0.005$ ）。形狀上直徑都大約在200 nm，濃度在長度上則有較大的影響和變化，純氧化鋅長度約為6 μm ， $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ （ $x=0.0009$ ）約為4 μm ， $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ （ $x=0.002$ ）約為1 μm ，但在鈷摻雜比例 $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ （ $x=0.005$ ），則不再是

線狀而趨近於正方形。

此種磁性材料可經由超導量子干涉儀 (SQUID, Superconducting Quantum Interference Devices) 得知其磁性強度, 見圖3.7。SQUID 是由兩個約瑟芬元件 (Josephson Junctions) 以並聯方式組成, 具獨特的磁通與電壓的週期特性, 用以探測磁通量量子 (Magnetic Flux Quantum), 可精密測量微弱的物理量如磁場、磁化率等。由圖3.7的M-H 曲線看出樣品的殘磁量 (Remanence Permanent Magnet) 只有 10^{-3} emu/g, 展現的磁性非常微弱。【3.3】

各硝酸鈷濃度下樣品照射全頻譜光源 (氙燈、氬燈) 的吸收圖譜為圖3.8。有鑑於在可見光範圍的吸收, 遂引發之後量測其光激螢光與磁光的動機。

3-2 樣品封裝

由於我的目標是量測低溫下的摻鈷氧化鋅之磁光特性, 針對這樣未知的發光特性, 我選擇先以實驗室方便操作的共聚焦顯微量測系統偵測發光特性與拉曼光譜, 得知其發光波段主要在685 nm。但低溫高磁光學量測系統的儲存槽在低溫下, 是處在幫浦 (Pump) 抽器的低真空狀態, 摻鈷氧化鋅粉末極易因液態氦的瞬間揮發氣化飄散移動。遂

在進入低溫量測前，為避免污染儲存槽腔體，樣品需要不發光且透光性好的的材質做嚴密的封裝。樣品的基板選擇1×1 cm矽破片做承載，由於PMMA的透光性良好，遂選擇作為覆蓋的材料，過程中量測過市售的PMMA及自行調配的PMMA液體，經過光學量測皆具有發光的性質，故懷疑其發光來自PMMA本身，乃以488 nm雷射光源激發分子量350K的PMMA晶粒，見圖3.9，得知其發光是來自PMMA本體，為避免影響樣品發光區域，遂另尋其他方法。

最後選擇簡單的方式，以極薄的0.2 mm蓋玻片與Putty、矽利康（丙烯酸聚合物）作為封裝的方式，見圖3.10。選用0.2mm的薄蓋玻片是為了增加光穿透率，周邊的黏合測試過許多黏膠或低溫膠帶，以Putty和矽利康最好。選用兩者一起封裝，是因Putty在低溫下對蓋玻片造成的應力較小，但對矽基板附著力弱，由於其成分屬油灰類致使附著力較差。反觀矽利康在低溫下的應力較大，但對矽基板附著力強，適合做為外層的封合。

3-3 樣品量測技術

在進入儲存槽量測前，會先將樣品連同多功能插管系統一起浸泡到液態氮，量測低溫下的光激螢光，以節省液態氮的消耗。液態氮的

溫度約在77 K，用在405雷射光源激發 $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ ($x=0.002$)，測得在667 nm微弱的光激螢光訊號，得以進行1.5K下的量測，見圖3.11。由於當初實驗緊迫，只粗略掃描，光譜圖受雜訊擾動較大，但後來於中原大學物理所沈志霖老師實驗室利用短波長光源激發，量測低溫光激螢光，有更清晰的的光譜圖，可交互印證77K下的發光在667 nm。

將多功能插管系統進入儲存槽前，樣品放置在銅座樣品台上需以N-Grease黏附，N-Grease的特性在於到低溫時會固化將樣品黏著固定，避免樣品因液態氮的氣化而飄移。

多功能插管系統進入儲存槽，因幫浦持續抽真空中，需要注意步驟的先後，避免水氣進入儲存槽結成冰塊。進樣品的步驟如下，參考圖3.12，Step1.：首先打開氮氣鋼瓶做預備；Step2.：將抽氣的A閥關閉，從氮氣鋼瓶引入些微氮氣，流量約在5 ($2\text{kg}/\text{cm}^2$) 左右；Step3.：此時將進氮氣進氣閥B打開後，氮氣鋼瓶流量閥則可全開。在氮氣持續通過儲存槽內時，可將多功能插管系統插入儲存槽，在入口會有氮氣溢出，若沒通以氮氣則水氣易由插入口進入。當樣品進入完成後，關閉氮氣，恢復低溫的流程為：Step1.：關閉氮氣進氣閥B；Step2.：關閉氮氣流量閥與氮氣鋼瓶；Step3.：打開抽氣閥A。在進樣品的過程中儲存槽會略微回溫，在打開抽氣閥後需一段時間等待，待腔體溫度穩定即可開始量測。

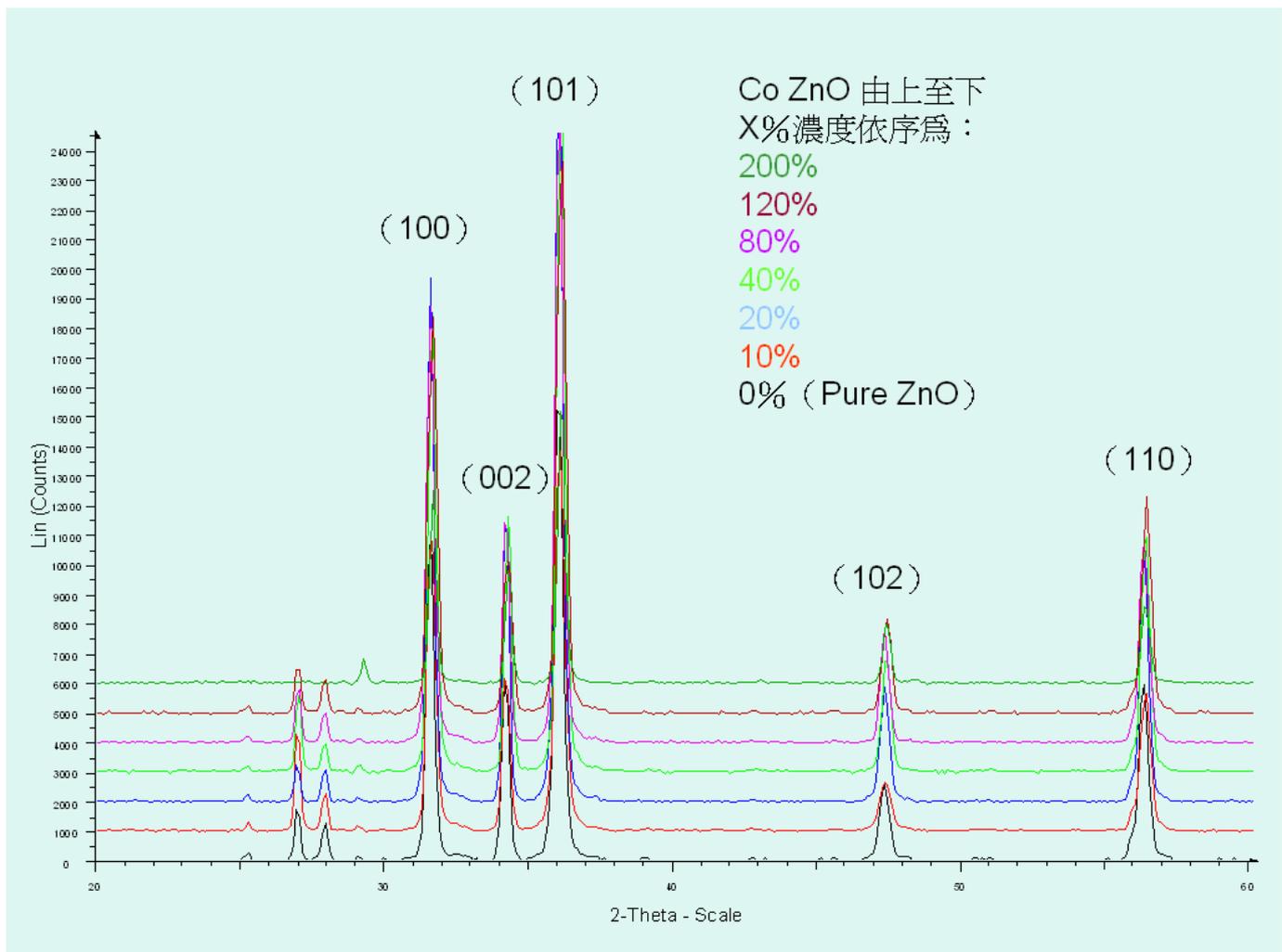


圖 3.1：變化硝酸鈷 X%濃度的 XRD 圖譜。【3.4】

Sample X%	Element Concentration	Co (ppm)	Zn (ppm)	Molar Ratio ($x = \frac{Co}{Co + Zn}$)
	CoZnO 40%		2.15	2388
CoZnO 90%		5.08	2479	0.00204
CoZnO 160%		4.68	911	0.00511

圖表 3.2：感應耦合電漿質譜分析儀得到的元素組成。【3.4】

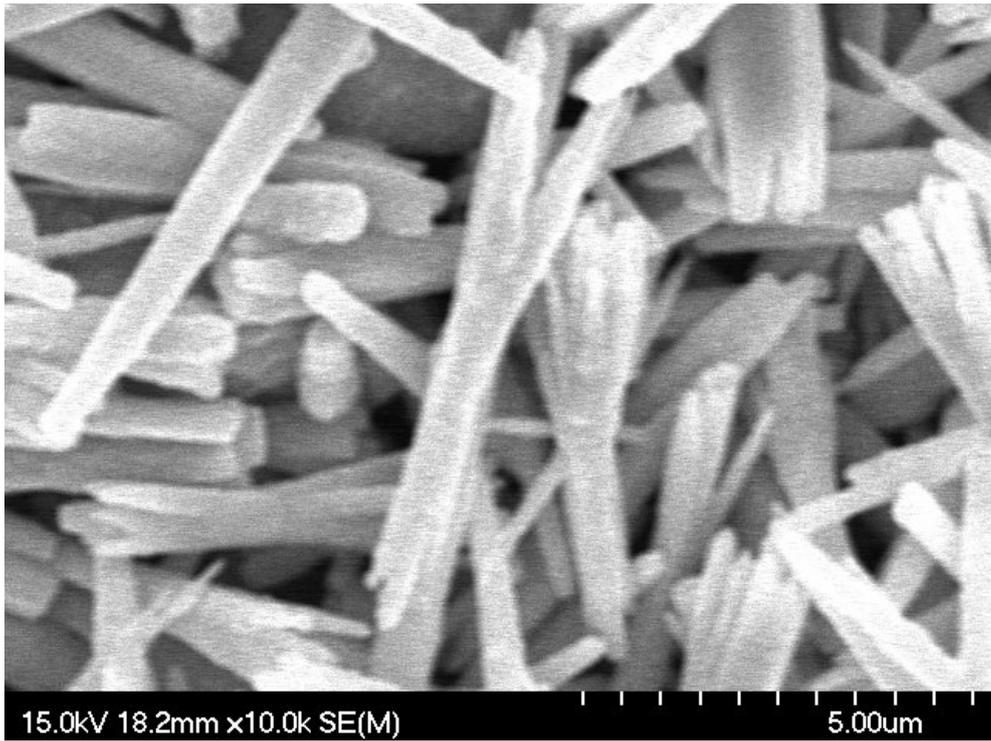


圖 3.3：純氧化鋅之 SEM 圖。【3.4】

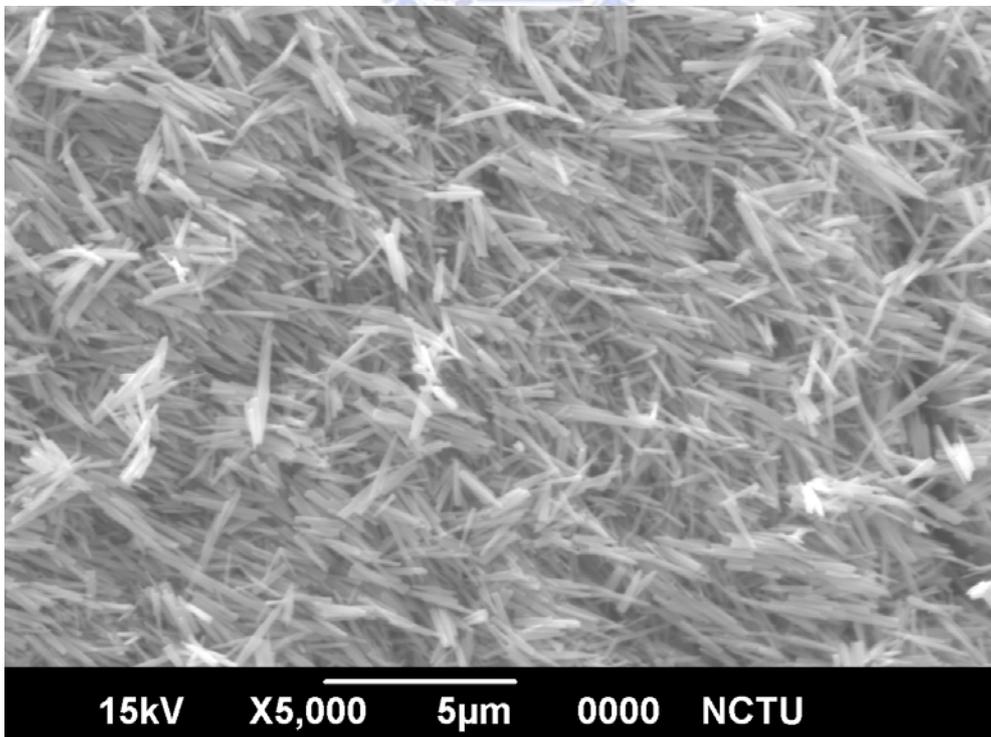


圖 3.4：摻鈷氧化鋅 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x=0.0009$) 之 SEM 圖。【3.4】

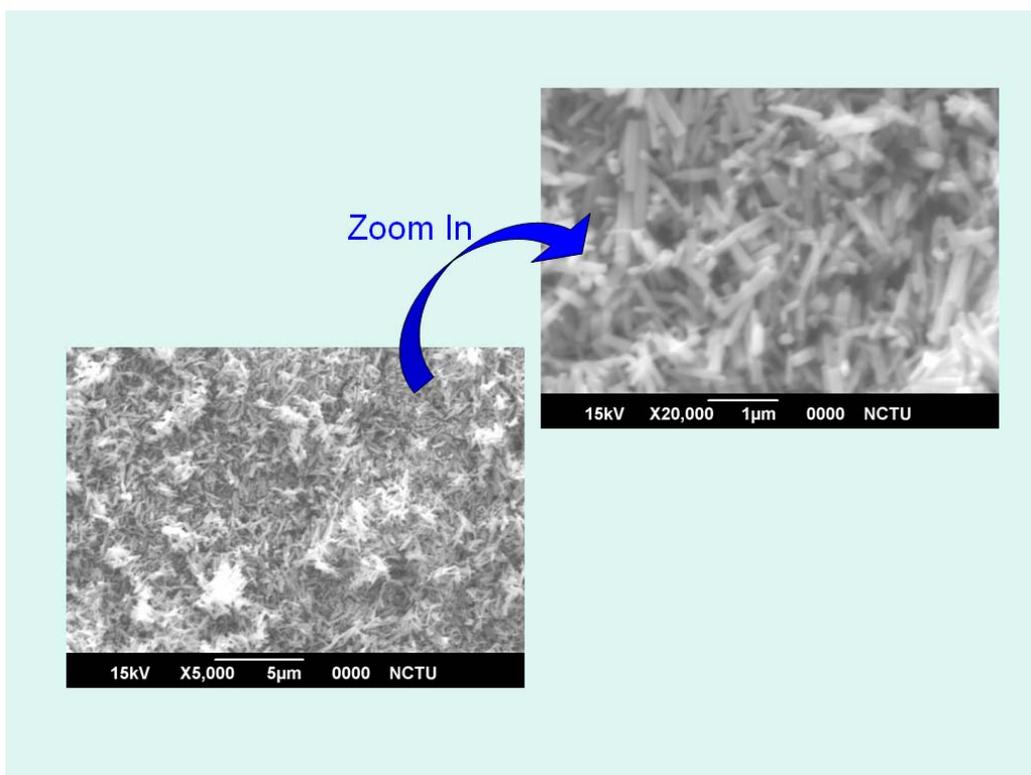


圖 3.5 : $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ ($x=0.002$) 之 SEM 圖。【3.4】

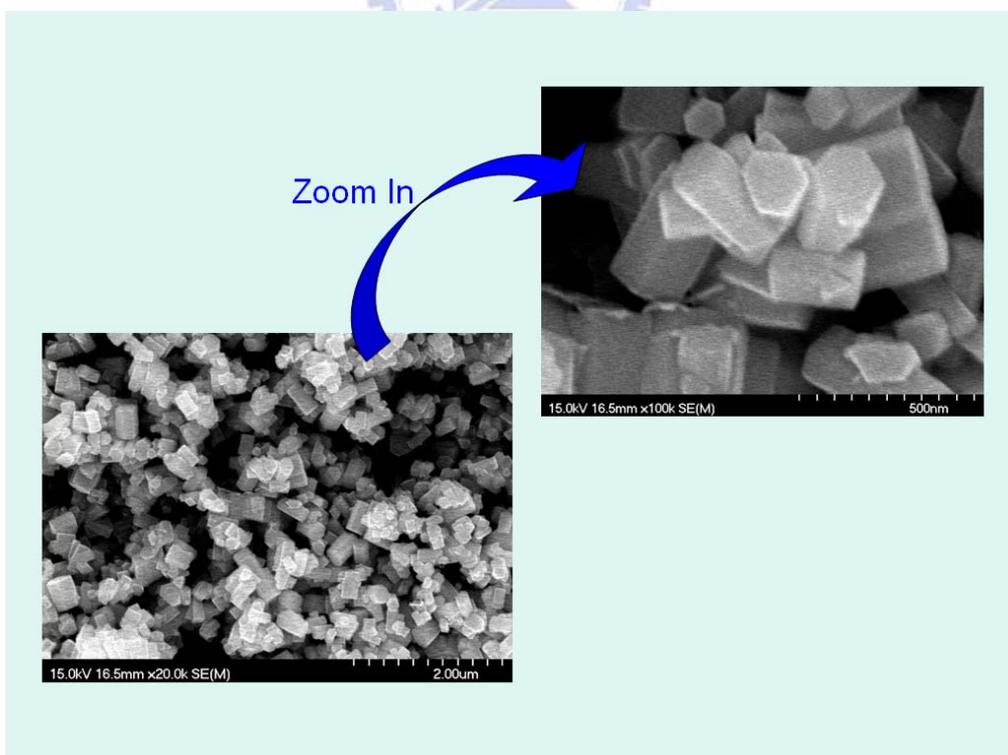


圖 3.6 : $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ ($x=0.005$) 之 SEM 圖。【3.4】

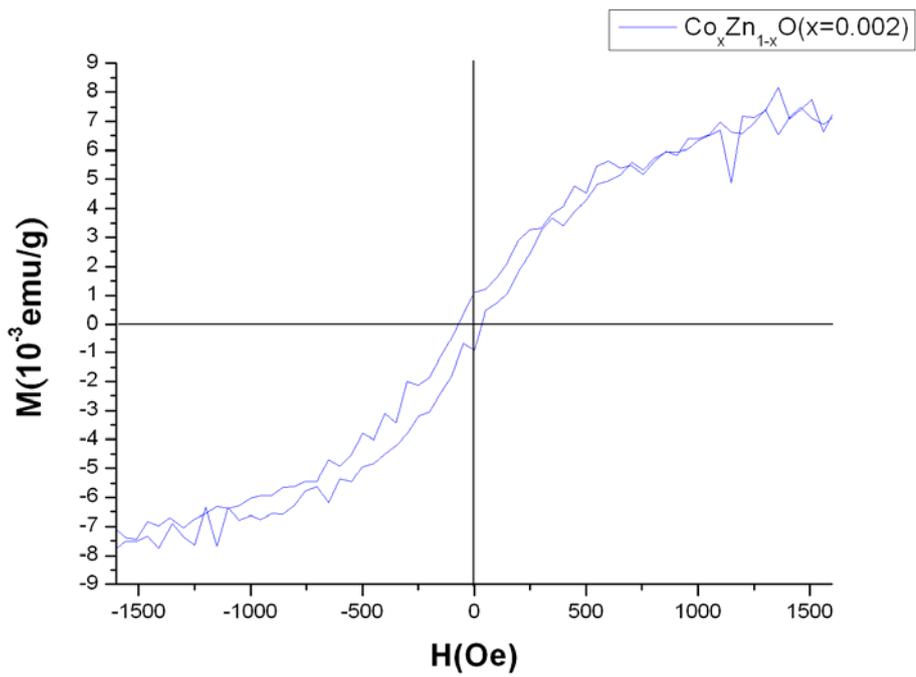


圖 3.7：超導量子干涉元件量測出的 M-H 曲線圖。【3.4】

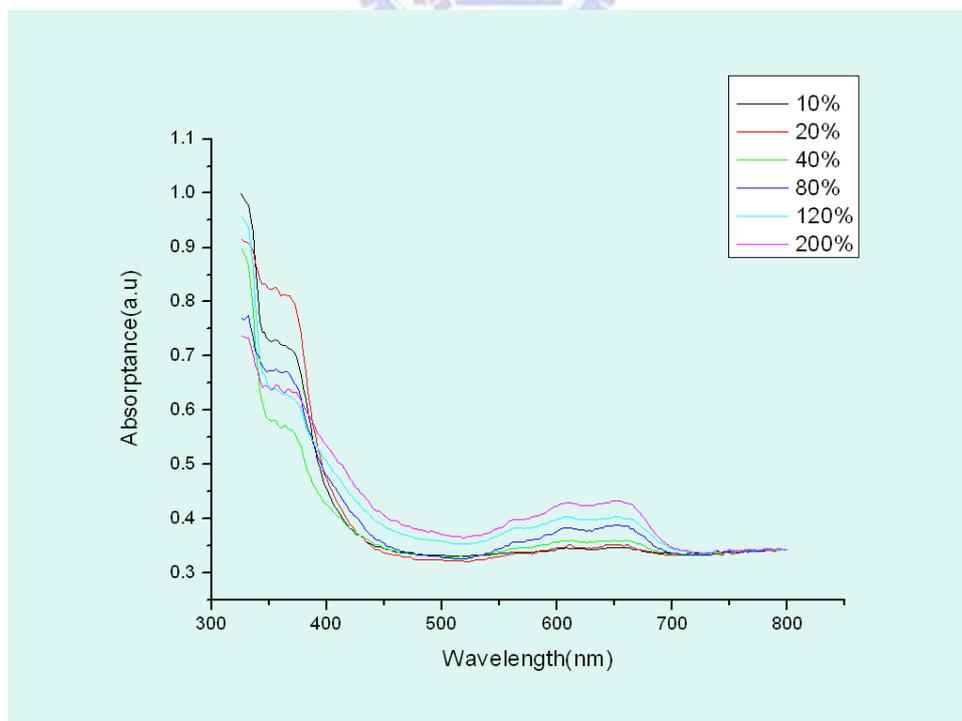


圖 3.8：各種硝酸鈷 X% 濃度下樣品的吸收圖譜。【3.4】

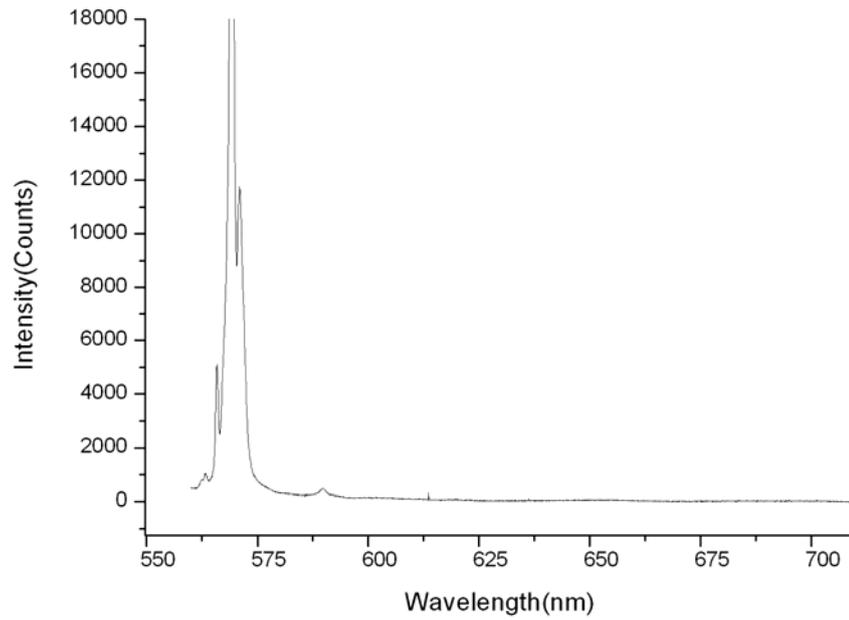


圖 3.9：純 PMMA 之光激螢光圖譜。



圖 3.10：樣品封裝簡圖。

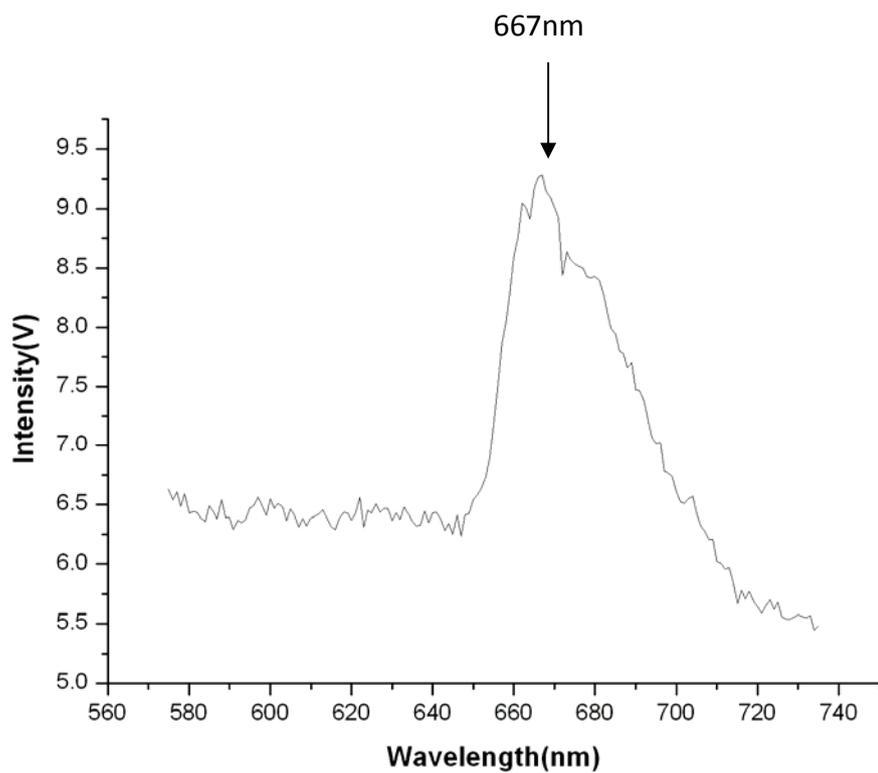


圖 3.11：77K 下 $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ ($x=0.002$) 之低溫光激螢光光譜。

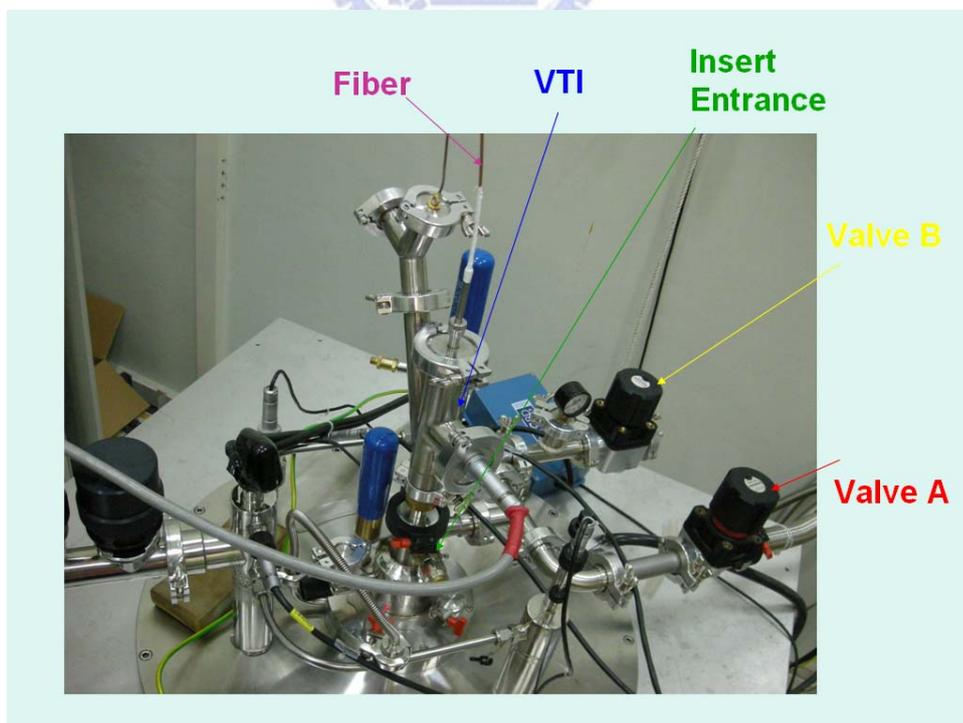


圖 3.12：儲存槽樣品入口圖。

3-5 References :

【3.1】 Ming Yin, Yi Gu, Igor L. Kuskovsky, G. F. Neumark, JACS
2004, 126, 20.

【3.2】 R. P. Wang, G. Xu, P. Jin, Phys. Rev. B 69, 113303 (2004).

【3.3】 K. Rode, A. Anane, O. Durand, Appl. Phys. 93, 10 (2003)

【3.4】 Citation from Wei-Hsiang, Wang.



第四章 摻鈷氧化鋅的光譜量測與分析

4-1 拉曼光譜量測分析

雖然經過 X 光繞射技術分析其晶體結構屬性，但透過共焦顯微系統量測拉曼光譜，可觀察晶格上細微的聲子震動模式。我以氧化鋅奈米線作為對照組，摻鈷氧化鋅 $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ ($x=0.002$) 為實驗組，進行拉曼光譜量測，得到結果見圖 4.1。由圖中可看出以此水熱法製作出的氧化鋅奈米線，有幾個較明顯的拉曼譜線，實驗組與對照組的譜線都顯現出相同的聲子震動方式，見圖表 4.2。且都可對應到文獻上的譜線與震動模式，特別是在 A_1 模式的 331 cm^{-1} ，橫向光學聲子之 A_1 模式的 383 cm^{-1} ，橫向光學聲子之 E_1 模式的 410 cm^{-1} ， E_2 模式的 437 cm^{-1} ，這些震動模式在既有的塊材、奈米線、奈米管文獻上都得到證實，甚至不同的製作方法也具有相同的模式【4.1~4.4, 4.8】。實驗結果證實摻鈷氧化鋅與氧化鋅奈米線中，具有相當好的晶格週期排列。透過光激螢光光譜與拉曼光譜量測，可交互印證鈷離子是取代鋅離子的位置。

4-2 光激螢光量測分析

在光激螢光光譜的量測上，我先利用共焦顯微量測系統於室溫量測，採用的雷射波長是488 nm，功率穩定在50 mW，量測摻鈷氧化鋅在各種濃度下的光激螢光光譜，量測到可見光區的發光峰頂在685 nm，見圖4.3。圖中X%為第三章描述的硝酸鈷濃度，90%經耦合電漿質譜分析儀測出的摻雜濃度為 $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ ($x=0.002$)，在此摻雜濃度以下尚有微弱發光，超過此濃度的樣品，包括 $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ ($x=0.005$)，則沒有光激螢光的輻射，在樣品摻雜濃度超過molar ratio $x=0.002$ 時，其型態上有明顯變化，趨近於方形而非線狀，會在長度上產生量子束縛影響光性。在 $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ ($x=0.002$)濃度下整體光性最強，甚至685 nm的發光呈現傾斜的趨勢，推估乃因氧化鋅摻雜後的缺陷造成短波長500 nm發光，見圖4.4，其發光較685 nm強許多，傾斜是500 nm尾巴的影響。後來因中原大學物理所沈志霖老師實驗室有短波長266 nm與396 nm雷射光源，功率在2.7 mW與0.8 mW，圖4.4乃使用其儀器於300K量測的光激螢光光譜圖。在量測低溫光激螢光時，實驗現場肉眼便可觀察到紅光，其紅光乃源自於659 nm附近的發光。【4.5~4.7】

數據分析上，為了消除500 nm造成的訊號傾斜，我用指數衰減方程式模擬，再消除背景影響，見下式：

$$I_{(\lambda)} = A + Be^{(-\lambda/t)}$$

，其中I為光激螢光光譜強度， λ 為波長。

在溫度10K下的發光則如圖4.5，數據處理上同樣做了模擬，消除背景傾斜。圖中可看出有明顯的六根光激螢光，其中心依波長由低至高為：659、665、671、679、685.5、692 nm。針對這幾個光譜我也做了變溫光激螢光的量測，見圖4.6。圖中顯示出，在低溫時光激螢光輻射強度隨著溫度升高強度漸弱，並出現紅位移的現象，到60 K時六根光譜已淹沒在一起，室溫300 K時的光譜位置已紅位移到685 nm。

在文獻上有闡述這些光激螢光光譜的機制，是屬於配位場 (Ligand field) 中的d-d電子躍遷 (d-d transition)。原始氧化鋅屬纖維鋅礦結構，其空間群為 $P6_3mc=C_{6v}^4$ ，當鈷摻雜進氧化鋅取代部分鋅離子後，空間群成為 C_{3v} ，也形成 ${}^4T_1(P)$ 、 ${}^2T_1(G)$ 、 ${}^2E(G)$ 的能階，而 ${}^4T_1(P)$ 能階分裂源自於氧化鋅中鈷離子3d軌域的七個電子，其電子波函數受Hamiltonian $H_0 = H_{Cb} + H_{cf}(T_d) + H_{cf}(C_{3v}) + H_{so}$ 作用，受庫倫力、晶格場、與自旋軌道交互作用產生能階分裂，如圖4.7【4.9】。其能量吸收的過程疊合 (superposition)，會從以下三個去選擇： ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$ ， ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ ，和 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_1(G)$ ，遂我量測到的光激螢光乃是 ${}^4T_1(P)$ 、 ${}^2T_1(G)$ 、 ${}^2E(G)$ 躍遷至基態的 ${}^4A_2(F)$ 。其中

的四個光激螢光來自於 ${}^4T_1(P)$ 躍遷，另兩個來自 ${}^2T_1(G)$ 、 ${}^2E(G)$ 躍遷至 ${}^4A_2(F)$ 。由文獻得知此光激螢光輻射導因於鈷離子以四配位方式取代鋅離子形成晶格場能階分裂，雖然實驗樣品的鈷離子摻雜微量，但仍有此輻射存在，證實實驗樣品中鈷離子為四配位鍵結。【4.9~4.14】在外觀上四配位與六配位鍵結亦有區別，四配位鍵結顏色會呈現綠色，六配位則為粉紅色。

4-3 磁光量測分析



利用低溫高磁光學量測系統，配合鎖相放大器消除雜訊的功能，可以量測樣品的微弱磁光現象。實驗時是以405 nm雷射光激發樣品 $Co_xZn_{(1-x)}O(x=0.002)$ ，未外加磁場時如圖4.8，其光激螢光光譜中心依波長由低至高為：658.5、664、670、678、684、692 nm，其位置較10 K的光譜短約1 nm。圖中的許多光激螢光強度都較圖4.5來得弱，但其光激螢光半高寬(FWHM)是相同的，以最強的光激螢光為例，在1.5K時的658.5 nm與10 K時的659 nm，半高寬都約1.5 nm。由於透過PMT配合鎖相放大器偵測，將雜訊干擾降至最低，而感測僅能做平均的功能，無法像CCD有積分的能力。

磁光的量測，是在在1.5 K溫度下每0.2 Tesla變化，從0 Tesla

磁場強度增加至14 Tesla，然後以同樣間距降場至0 Tesla。結果見圖4.9和圖4.10，為方便分析，我取2 Tesla為間距作圖，數據處理上同樣做了模擬，消除背景傾斜。由圖中可看出隨著磁場增強，光激螢光強度逐漸變弱，將其較明顯的幾個峰值相除，平均減少約23%強度。表示隨著磁場增加，在激子裡的電子波函數與電洞波函數被些微拉開，波函數重疊的面積減少，電子電洞復合機率降低，遂輻射的光子數減少。但波函數被拉開的物理機制還有待往下探討。

除了較明顯的光強度變弱外，我進一步分析細部數據，將波長換算為能量對磁場做圖研究其關係，發現具有微弱的能量位移。若能得知在每個能階上摻銻氧化鋅之有效質量(Effective Mass)，則能透過反磁位移(Diamagnetic Shift)現象計算激子半徑。我取較強的三個光激螢光作分析，分別為658.5 nm圖4.11、664 nm圖4.13與圖4.14、678 nm圖4.12，其中658.5與678只呈現線性關係，在664可看到較明顯的反磁位移現象，遂針對664作進一步的分析。圖4.13為升磁場時產生的反磁位移，圖4.14為降磁場，此反磁位移依然存在。透過反磁位移的現象，我們可以計算出樣品中激子(Exciton)半徑。反磁位移量與磁場的關係為：

$$\Delta E = \beta B^2 = \frac{e^2 \langle \rho^2 \rangle}{8m^*} B^2 \quad (4.1)$$

式中 β 為反磁係數， ρ 為激子半徑， m^* 為能階上激子有效質量。而激

子有效質量為：

$$m^* = \left[\frac{1}{m_{e^-}} + \frac{1}{m_{h^+}} \right]^{-1}$$

採用實驗的位移量與磁場的關係，藉由 (4.1) 式可以得到反磁係數為 $3.37 \mu\text{eV/T}^2$ ，當知道能階上激子有效質量時，便能從實驗數據得到激子半徑 ρ 值。

第二個計算激子半徑的方法是從介電常數著手得到理論值。若得知摻鈷氧化鋅奈米線之相對介電常數 (Dielectric Constant) ϵ_r 可求得激子半徑，其關係如下：

$$\rho_{e^*} = \epsilon_r \frac{m_0}{m^*} a_B \quad (4.2)$$

式中 $a_B = 0.0529 \text{ nm}$ ，為波爾半徑。而文獻中得知奈米結構氧化鋅的 ϵ_r 值為 10【4.24】。若以文獻上氧化鋅有效質量 $0.1565m_0$ 計算，則激子半徑實驗值為 4.899 nm ，理論值激子半徑 ρ_{e^*} 為 3.380 nm ，但由於此發光為 ${}^2T_1(G)$ 的能階躍遷，非能帶躍遷，遂激子半徑應比此值更小。

定性分析，其反磁位移量小乃因此材料之激子半徑較小，有效質量亦比一般半導體材料大許多（如砷化鎵有效質量為 $0.067 m_0$ ）。【4.18~4.20、4.23】

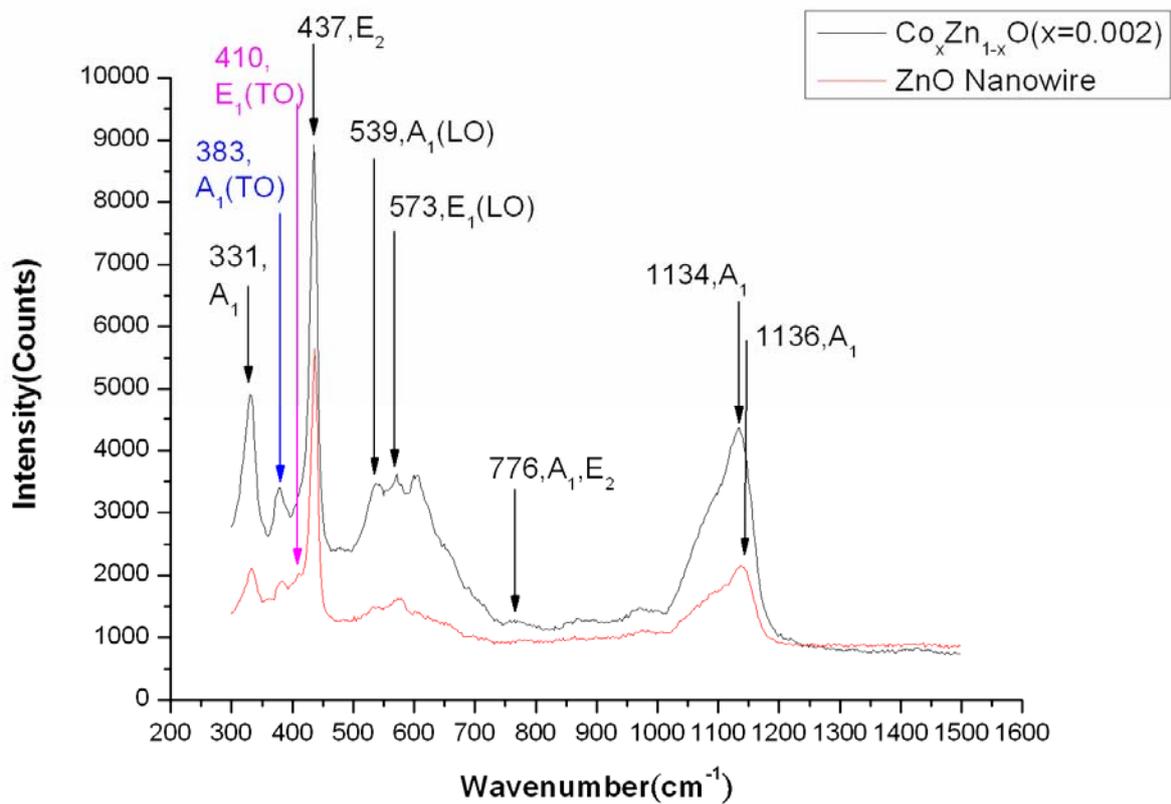


圖 4.1：氧化鋅與摻鈷氧化鋅奈米線拉曼光譜。

ZnO Nanowire (cm^{-1})	$\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x=0.002$) (cm^{-1})	Symmetry	Process (Assignments)	Ref 4.15 (cm^{-1})	Ref 4.16 (cm^{-1})	Ref 4.17 (cm^{-1})
331	331	A_1	Acoust. Overtone	331		
383	383	$A_1(\text{TO})$	First process	383	381	397
410	none	$E_1(\text{TO})$	First process	410	407	426
437	437	E_2	First process	438	441	449
539	539	$A_1(\text{LO})$	First process	540		559
573	573	$E_1(\text{LO})$	First process	584	583	577
776	776	A_1, E_2	Acoust. Opt. comb.	776		
1136	1134	A_1	Opt. overtone	1154		

圖表 4.2：樣品之拉曼光譜的波數與對稱性。

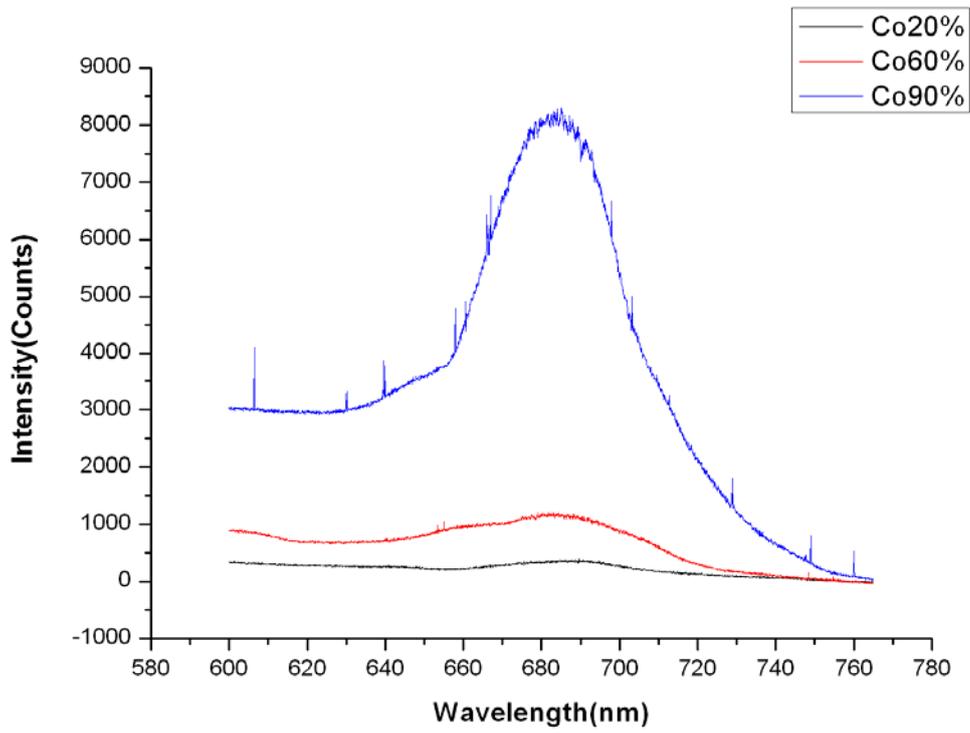


圖 4.3：隨濃度變化之 685 nm 光激螢光光譜。

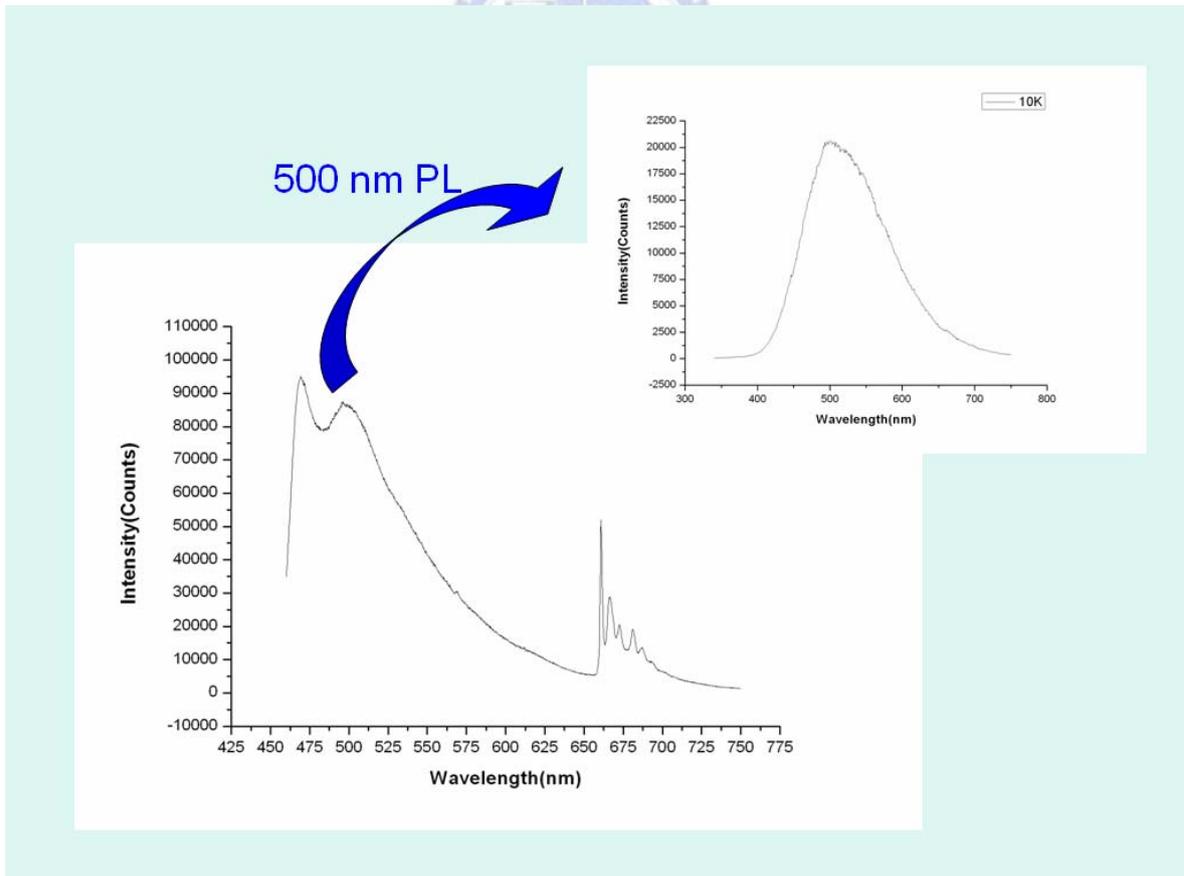


圖 4.4：10 K 下由於氧化鋅缺陷造成峰頂 500 nm 之光譜圖。

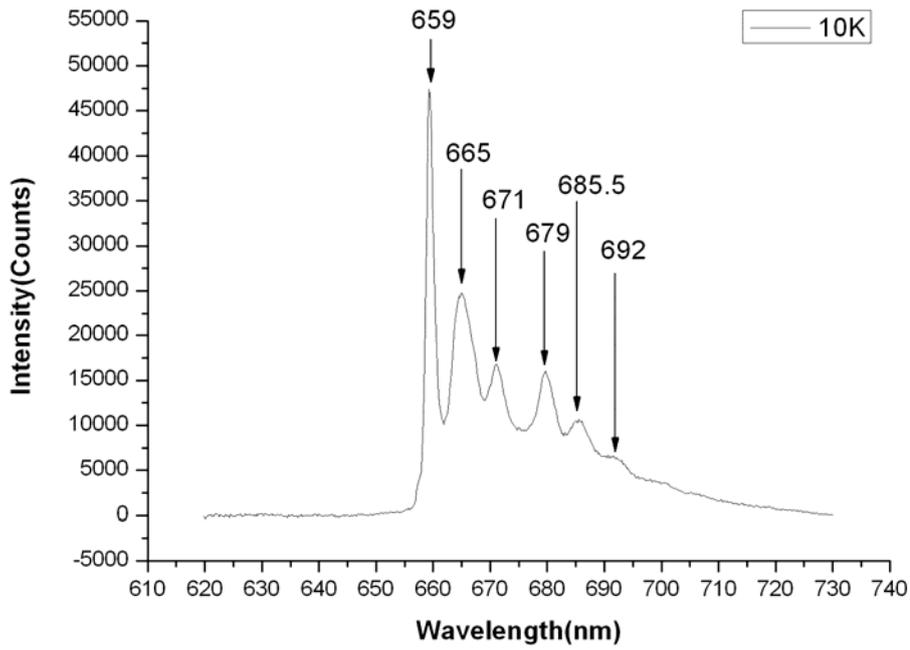
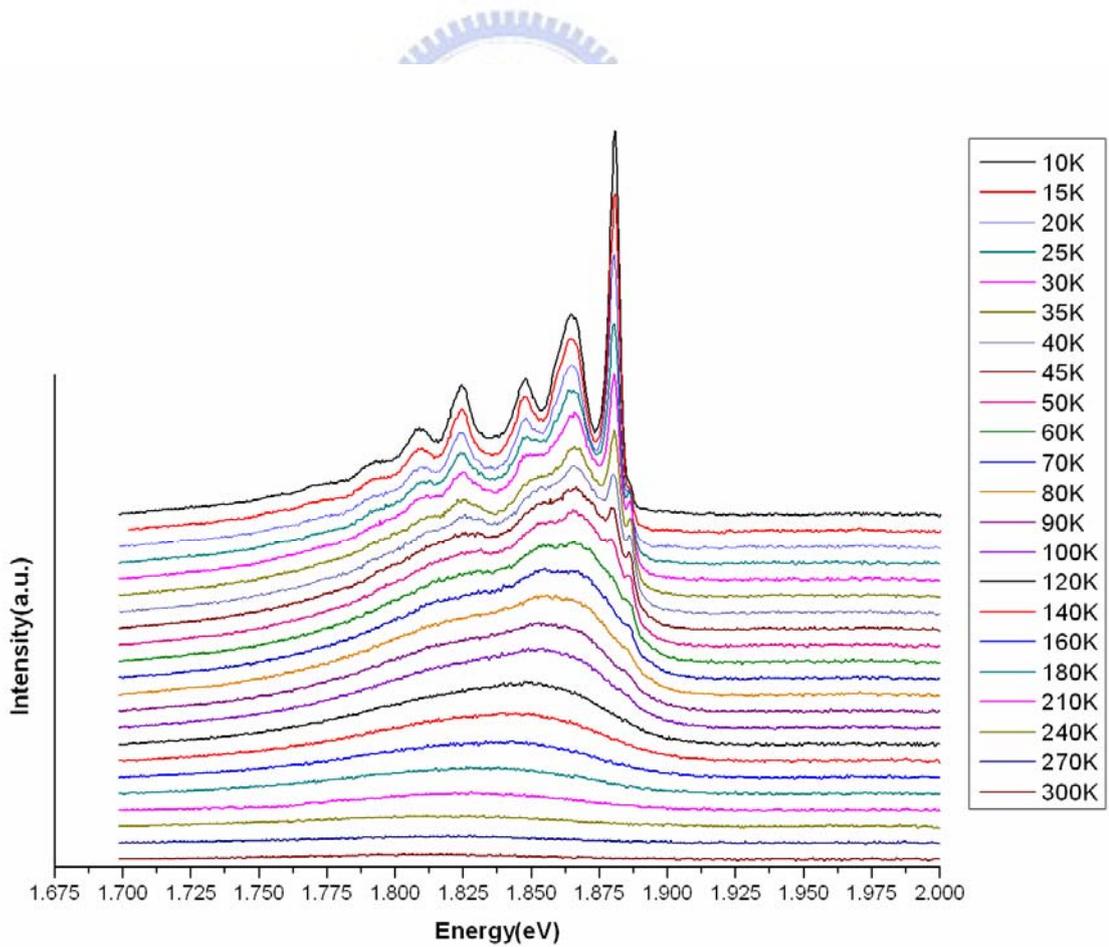


圖 4.5: 溫度 10K 時氧 $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ ($x=0.002$) 樣品之光激螢光光譜。



圖表 4.6: 變溫量測之光激螢光光譜。

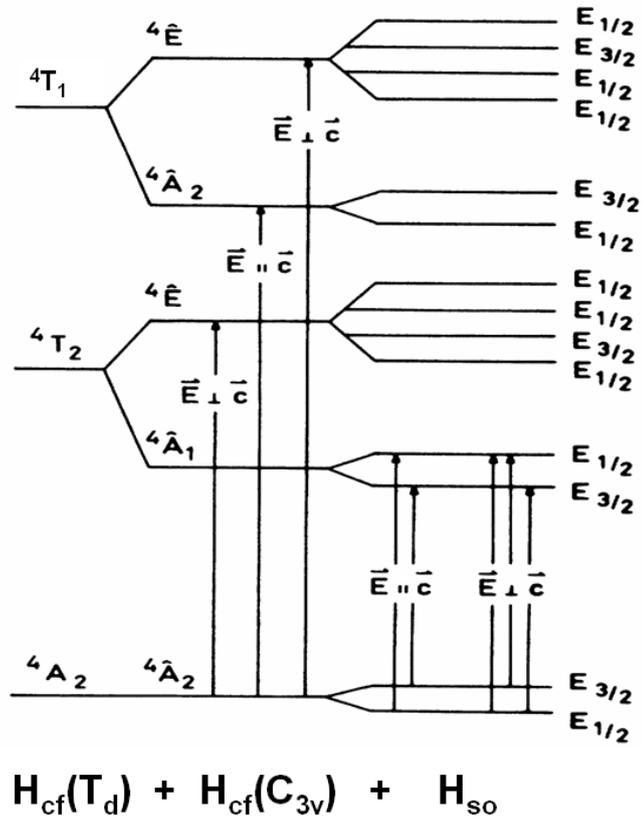


圖 4.7：樣品的配對場晶格產生之各項能階分裂。

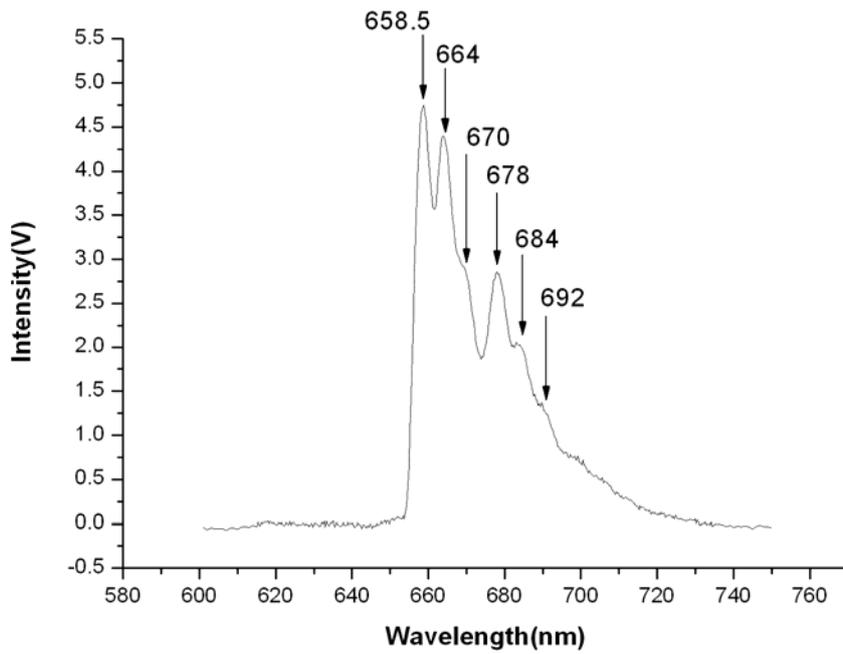


圖 4.8： $Co_xZn_{(1-x)}O(x=0.002)$ 在 1.5 K 下測得之 PL 圖。

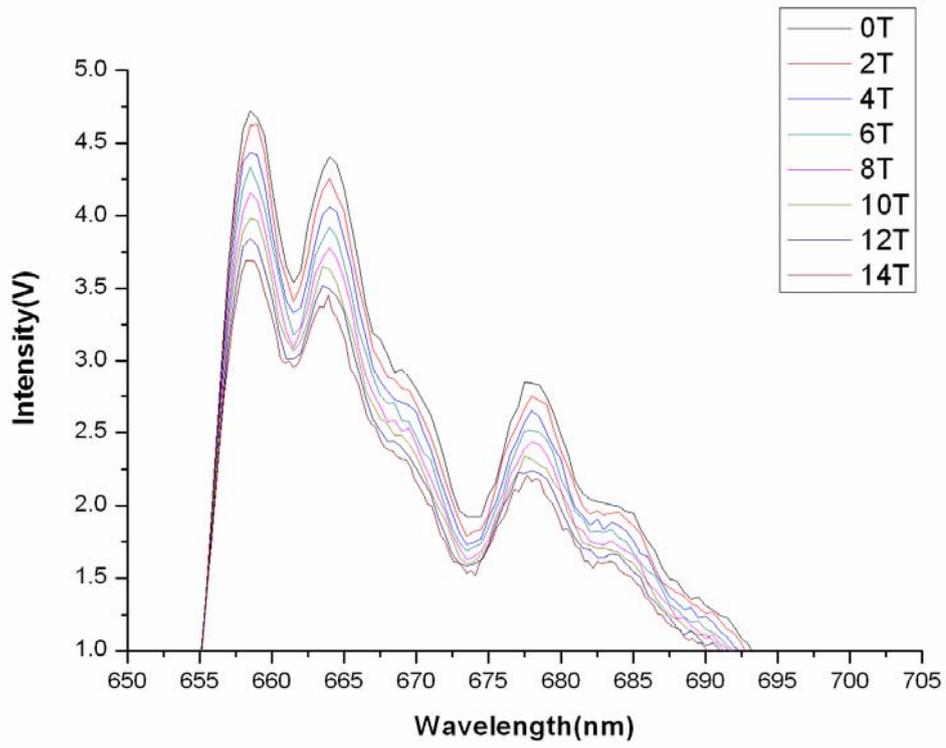


圖 4.9：升磁場下之磁光光譜。

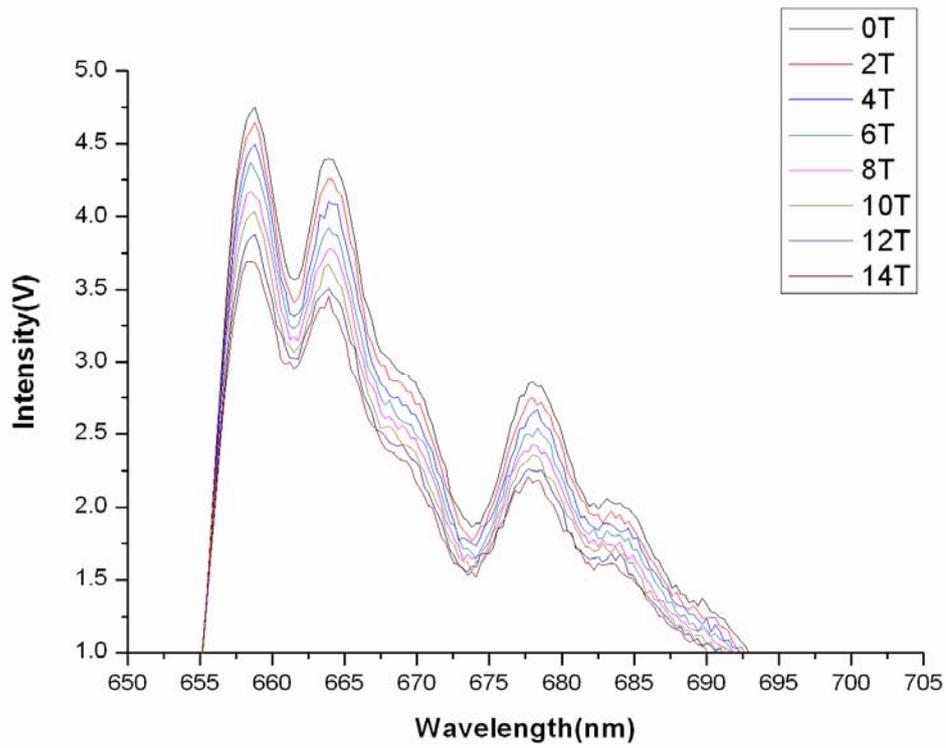


圖 4.10：降磁場下之磁光光譜。

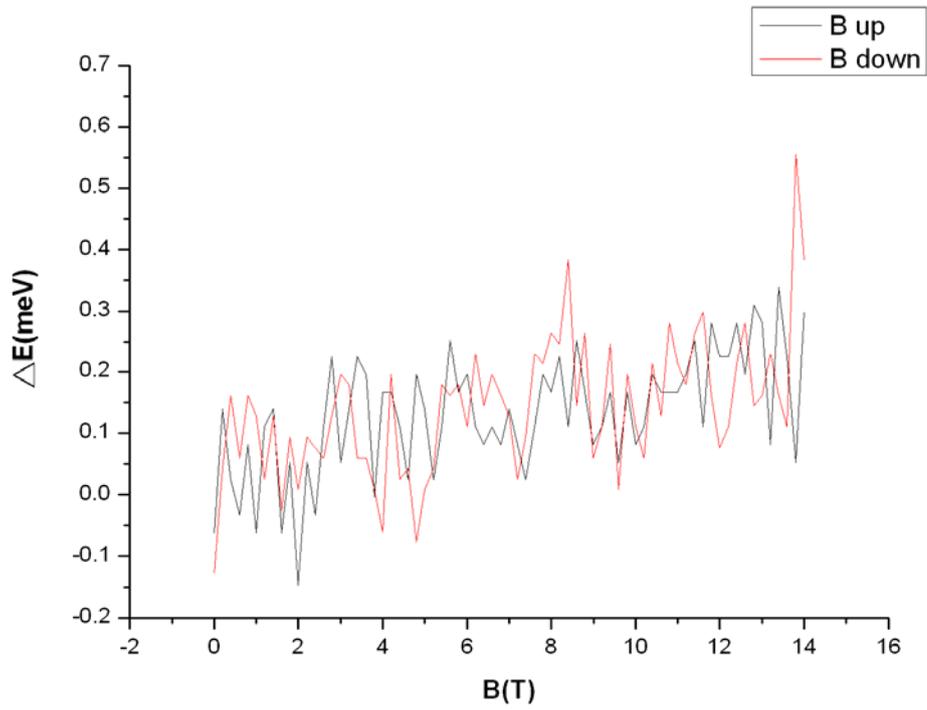


圖 4.11：外加磁場下 PL658.5 nm 之能量位移。

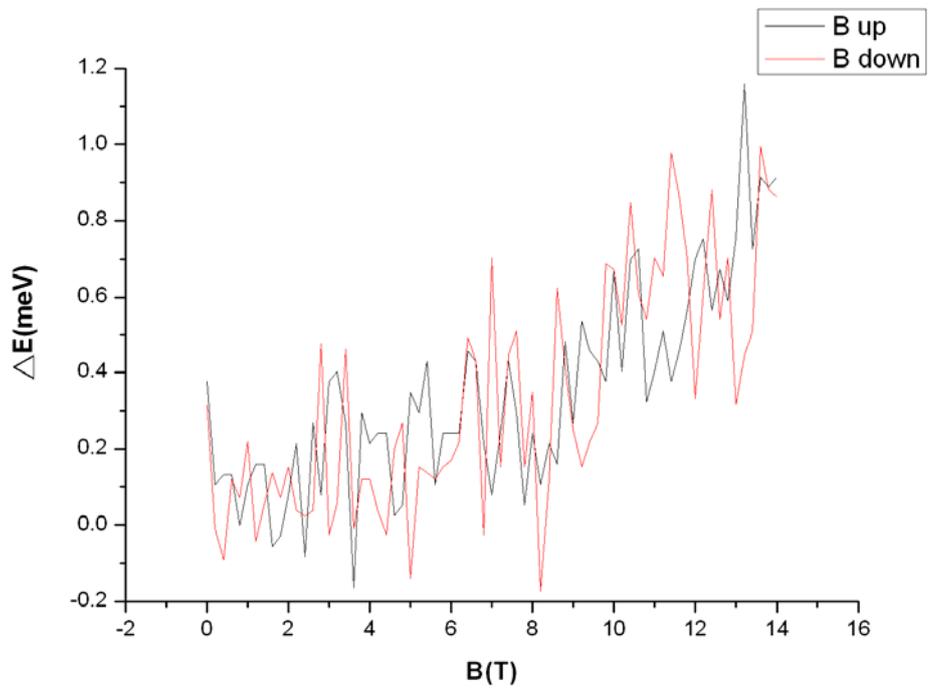


圖 4.12：外加磁場下 PL678 nm 之能量位移。

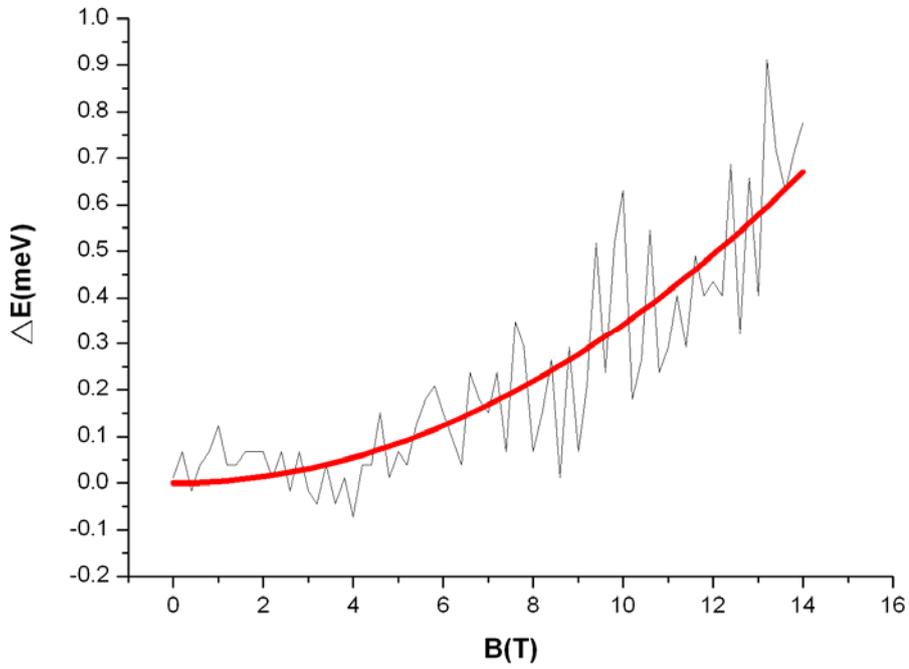


圖 4. 13：隨磁場增加 PL664 nm 產生微弱之反磁位移。

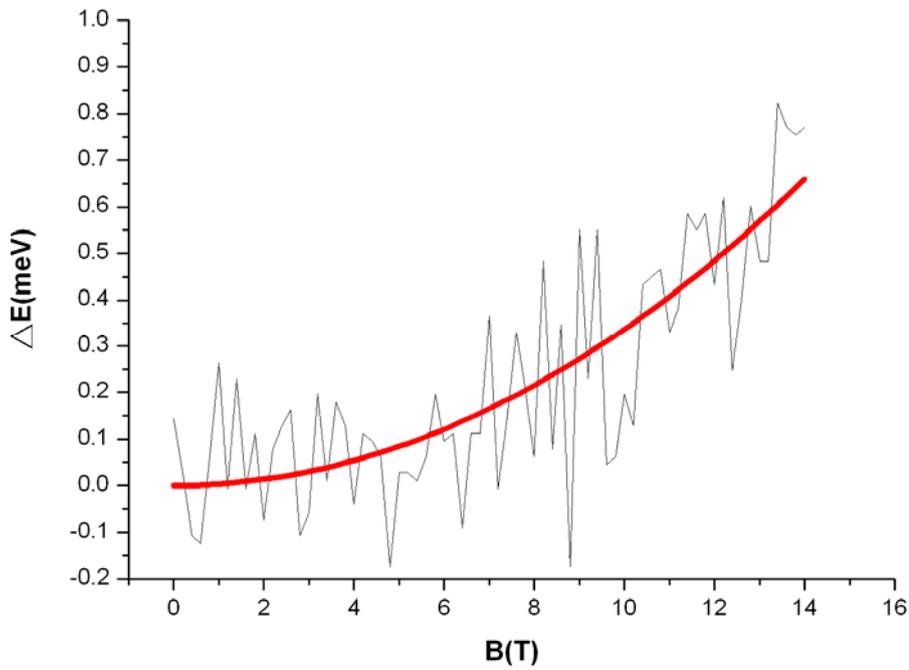


圖 4. 14：磁場下降時 PL664 nm 之反磁位移圖。

4-4 References :

- 【4.1】 R. P. Wang, G. Xu, P. Jin, Phys. Rev. B 69 (2004) 113303.
- 【4.2】 Z. W. Dong, C. F. Zhang, H. Deng, G. J. You, S. X. Qian, Material Chemistry and Physics 99(2006)160-163.
- 【4.3】 R. H. Callender, S. S. Sussman, M. Selders, and R. K. Chang, Phys. Rev. B 7, 3788 (1973).
- 【4.4】 F. Decremps, J. P. Porres, A. M. Saitta, J. C. Chervin, and A. Polian, Phys. Rev. B 65, 092101 (2002).
- 【4.5】 M. A. Reshchikova, H. Morkoc, B. Nemethc, J. Nausec, J. Xied, B. Hertogd, A. Osinskyd, Physica B 401-402(2007)358-361
- 【4.6】 L. Ding and W. K. Ge, H. Y. Chen and S. Gwo, Appl. Phys. Lett. 88, 103107 2006
- 【4.7】 D. Li, Y. H. Leung, W. K. Chan, Z. T. Liu, M. H. Xie, S. L. Shi, and S. J. Xu, Appl. Phys. Lett., Vol. 85, No. 9, 30 2004
- 【4.8】 Ramon Cusco, Juan Jiménez, Buguo Wang, Michael J. Callahan, Phys. Rev. B 75, 165202 2007 .
- 【4.9】 P. Koidl, Phys. Rev. B 1977, 15, 2493.
- 【4.10】 Benjamin D. Yuhas, David O. Zitoun, Peter J. Pauzauskie,

Rongrui He, and Peidong Yang , *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45,
420 - 423

【4.11】 J Hays, K M Reddy, N Y Graces, M H Engelhard, V
Shutthanandan, *J. Phys. : Condens. Matter* 19 (2007) 266203

【4.12】 Weakliem H A 1962 *J. Chem. Phys.* 36 2117

【4.13】 J. Ferguson, D. L. Wood, L. G. Van Uitert, *J. Chem. Phys.*
1969, 51, 2904.

【4.14】 H.-J. Schulz, M. Thiede, *Phys. Rev. B* 1987, 35, 18.

【4.15】 R. P. Wang, G. Xu, and P. Jin, *Phys. Rev. B* 69, 113303
2004 .

【4.16】 R.H. Callender, S. S. Sussman, M. Selders, and R. K. Chang,
Phys. Rev. B 7, 3788 (1973).

【4.17】 F. Decremps, J.P. Porres, A.M. Saitta, J.C. Chervin, and
A. Polian, *Phys. Rev. B* 65, 092101 (2002).

【4.18】 C.A. Duque, M. de Dios-Leyva, L.E. Oliveira,
Microelectronics Journal 39 (2008) 407 - 410

【4.19】 吴志浩 Thesis : Studies of Quantum Structures of InAs and
Related Material by Photoluminescence.

【4.20】 S.N. Walck and T.L. Reinecke, *Phys. Rev. B* 57, 9088

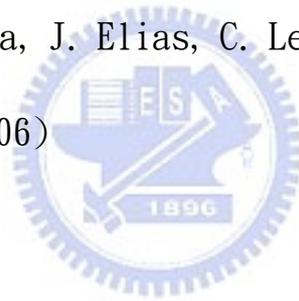
(1998).

【4.21】 Cao Li, Su Xiyu, Wu Zhenyu, Zou Bingsuo, Dai Jiahua, Xie Sishen, Chemical Journal on Internet, 2002 Vol.4 No.9 P.45

【4.22】 Y. Sidor, B. Partoens, and F. M. Peeters, Phys. Rev. B 71, 165323 (2005).

【4.23】 Xifan Wu, David Vanderbilt, D. R. Hamann, Phys. Rev. B 72, 035105 (2005).

【4.24】 I. Mora-Sero, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Levy-Clement, Appl. Phys. Lett. 89, 203 117 (2006)



第五章 結論

我們利用共焦顯微系統、低溫高磁光學系統研究以水熱法成長的氧化鋅摻鈷奈米線磁性材料，鈷金屬摻雜的優良與否可由 X 光繞射圖譜、拉曼光譜、光激螢光光譜顯示出，晶體結構具有媲美氧化鋅良好的晶相，在氧化鋅中鈷離子是取代鋅離子的位置。

但摻雜的濃度利用感應耦合電漿質譜分析儀得知非常微量，加上超導量子干涉儀量測樣品磁性強度，從曲線中亦可看出磁性微弱。可能摻雜比例需要達到一定的量才会有較強的磁性顯現。

在光學性質上，以目前樣品的製作方法，反映在光學性質上的有效摻雜濃度為 Molar Ratio $x=0.00204$ ，顯示當摻雜濃度繼續增加時，並沒有增加電子電洞對的趨勢。且在室溫 PL685 nm 發光，可以在接近絕對零度時看到清晰的六個發光光譜，隨著溫度增加，光激螢光逐漸衰弱且紅位移到 685 nm。

在磁光性質上，光激螢光強度的衰弱可能因外加磁場造成樣品 Non-radiation 機制增強，電子電洞波函數亦被拉開，遂復合機率降低。磁場對樣品能隙上亦有些微影響，產生微量的反磁位移，其能量變化微小是因其激子半徑微小。

總合這些量測，得知摻鈷氧化鋅之光激螢光與磁光特性，進而瞭解其結構、鍵結方式與磁場對樣品的效應。