

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

摻雜錳原子對 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒磁性之影響

Influence of Mn ion on magnetism in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ nanocrystals



研究生：陳怡然

指導教授：簡紋濱 教授

中華民國九十八年七月

摻雜錳原子對 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒磁性之影響

學生：陳怡然

指導教授：簡紋濱 教授

國立交通大學電子物理學系碩士班

摘要

過去二十年來，半導體奈米顆粒由於其所具有的新穎物理性質以及其作為製造奈米元件最小單位的潛力而廣受科學家關注。為了進一步控制奈米顆粒的物理性質，科學家試著摻雜各種不同元素以控制半導體奈米顆粒的物理特性。摻雜磁性原子的半導體奈米顆粒，即稀磁半導體奈米顆粒，由於其結合了磁學，光學，與電學的性质在近幾年來引起科學家的注意。然而，至今仍然少有文獻討論摻雜磁性原子對稀磁半導體奈米顆粒的磁學性質之影響。

在本論文中，我們將討論摻雜錳原子之硒化鎘奈米顆粒磁性之影響。我們使用超導量子干涉磁量儀量測摻雜錳原子之硒化鎘奈米顆粒在低溫下磁化量隨磁場變化之行為，以及其在小磁場下磁化量隨溫度變化之行為。我們觀測到在低溫以及大磁場下將有一磁化量不飽和的現象，此現象隨著錳原子摻雜濃度越高而越明顯，並且不能被錳原子內部自由載子產生的庖利順磁所解釋。我們在小外加磁場下量測磁化率對溫度的變化，由量測與最佳擬合的結果可知其小磁場下磁化率對溫度的變化行為不能被居理定律所解釋。在考慮奈米顆粒中自由載子本身的庖利順磁後我們發現在摻雜濃度越小的情況下摻雜錳的硒化鎘奈米顆粒其磁性較接近磁性原子的磁性與庖利順磁的疊加，當摻雜濃度越高由於摻雜錳原子對庖利順磁的磁性影響越顯著因此其磁性行為越不能被磁性原子的磁性與奈米顆粒本身磁性的疊加所解釋。

Influence of Mn ion on magnetism in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ NCs

Student: I-Jan Chen

Advisor: Prof. Wen-Bin Jian

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University

Abstract

Semiconductor nanocrystal has been widely studied in last two decades, not only because the novel physical properties it has but also the potential of being building block of nanodevice. To modify semiconductor nanocrystal's physical properties, doping impurities in nanocrystal is a widely used approach. Magnetic ion doped semiconductor nanocrystal, named diluted magnetic semiconductor nanocrystal (DMSNC), such like $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ etc., has attracted scientists attention in recent years because of its potential of being new building block of nanodevice and combination of magnetic, electrical, and optical properties. Although the optical properties in this kind of material have been widely studied and the magnetic properties have been discussed in theoretical approach, the experimental study of magnetic properties in DMSNC is still lack.

In this article, the magnetic properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ nanocrystal with different size ($d=5, 8$ nm) and concentration ($x=0.375\%$, 0.15%) have been studied by using SQUID magnetometer. Magnetic field dependence of magnetization (M-H curves) has been measured under 2 K and temperature dependence of magnetic susceptibility (χ -T curves) has been measured under external magnetic field in 100 Oe. The non-saturated phenomenon has been observed in all of the M-H curves. This phenomenon has been more manifest in higher concentration sample. We also observed that Curie law can not explain the χ -T curves of all of our samples because the nonzero magnetic susceptibility under high temperature region. After considering the Pauli paramagnetism comes from the free carriers in nanocrystals, we observed that, in lower concentration samples, magnetic properties could be explained by a summation of magnetic properties come from the Mn ions and the free-carriers in nanocrystal. However, in higher concentration samples, the Mn ions will affect the magnetic properties of free-carriers in nanocrystal thus making the magnetic properties more complex.

致謝

走筆至此，這本論文與兩年的碩士生涯便堪堪告一段落了。兩年碩士生涯雖算不上嘔心瀝血，這本論文更談不上驚才絕艷；縱然如此，兩年碩士生涯仍然讓我見識了不少人事，學習了不少知識。若說時光是條長長的江，人便是江水；江河仍是江河，但水已變了；在奔流的過程中匯聚週遭的細流，變得更深更遠更大。

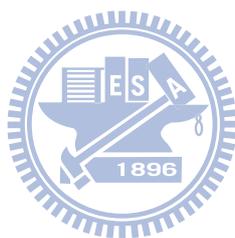
這些在實驗室的日子首先要感謝簡紋濱老師的指導，老師處理實驗的方式以及對待數據的態度著實令人印象深刻，令我獲益良多。兩位博士班的學長彥甫以及歐爺工作認真負責的態度亦足為後生之楷模，而兩位扎實的做事方式以及每次的討論也總令我有醍醐灌頂之感。同屆的同學們也各具特色，有段時間跟我一起做實驗的一哥、淞芳，還有坐事很認真的育偉，白天安靜半夜打打殺殺的家弘，常被嫌抽菸的文澤，還有精神永在的彥羽，你們讓工作變成不那麼無趣的一件事，希望每個人都能在畢業後找到自己的出路。在我們畢業的同時，學弟妹也要開始為自己的畢業論文打拼了，杰倫、文嘉、子昌、麵包、宋竹芸都是很有活力的人，也希望妳們把活力發揮在工作上，做實驗跟念書起步都是很無聊的，總是要先熬出興趣來才能開始學到東西。希望妳們在交大的兩年能帶走很多屬於妳們的東西，不論是朋友、技術、還是知識。兩年好像是很長的日子，算算也不過二十四個月七百三十個日子，我走完了這段日子，你們剛跌撲過了一半，祝你們接下來走得比我們都要順遂。最後更要感謝我的家人，從我打定主意轉念物理以來便給我大力的支持，令我可以全無後顧之憂的專注在研究工作上，能專注在自己的工作上便是家人給我最大的幸福。也要感謝口琴圈的學弟妹以及學長姐，每次的練習與教課讓我有時間浸泡在音樂中，給我在研究中理性的腦袋施以感性的雨露，也讓我在青燈黃卷中的壓力得以宣洩。

致謝到了尾聲，論文的撰寫與兩年的日子齊齊走到了盡頭。碩士的研究生涯剛到了岸邊，可往後的學習才正起錨；有幸和所有人在這段日子站在風口浪尖度高低浪潮；這一趟，我滿載而歸。

目錄

第一章	緒論.....	1
1.1	奈米科技之源起及早期發展.....	1
1.2	使用奈米材料作為製造元件的最小組成單元.....	1
1.2.1	現今操作奈米線做為製作元件最小組成單元之技術.....	2
1.2.2	現今操作奈米顆粒做為製作元件最小組成單元之技術.....	4
1.3	使用摻雜方式改變奈米材料之特性.....	6
	參考文獻:.....	7
第二章	文獻回顧與理論.....	9
2.1	摻雜磁性原子之二六族半導體之發展.....	9
2.1.1	摻雜入半導體中的磁性原子之磁性:自旋團模型(spin cluster model).....	10
2.1.2	磁性原子與半導體中載子之交換相互作用(sp-d exchange interaction)[2].....	17
2.2	錳摻雜二六族半導體奈米顆粒簡介.....	19
2.2.1	錳摻雜二六族稀磁半導體奈米顆粒之製備.....	19
2.2.2	稀磁半導體奈米顆粒中錳原子所造成的巨大內部磁場(giant intrinsic magnetic field).....	21
2.2.3	錳原子造成的群體自旋翻轉(collective carrier spin-flipping).....	24
2.3	稀磁半導體奈米顆粒磁性之研究近況.....	25
2.4	摻雜錳之 CdSe ($Cd_{1-x}Mn_xSe$)奈米顆粒簡介.....	30
2.4.1	表面包覆層對膠態 CdSe 奈米顆粒之影響.....	30
2.4.2	膠態 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒物理性質之研究近況.....	33
	參考文獻.....	37
第三章	實驗.....	41
3.1	超導量子干涉磁量儀(SQUID Magnetometer)簡介.....	41
3.1.1	SQUID 量測系統(SQUID detection system).....	42
3.1.2	溫度控制系統(temperature control system).....	47
3.1.3	液氦系統(liquid helium system).....	48
3.1.4	磁場控制系統(MPMS magnetic field control).....	49

3.2 樣品製作.....	50
參考文獻.....	52
第四章 結果與討論.....	53
4.1 Cd _{1-x} Mn _x Se 奈米顆粒樣品介紹	53
4.2 Cd _{1-x} Mn _x Se 奈米顆粒在低溫下磁化量對磁場行為.....	54
4.3 Cd _{1-x} Mn _x Se 奈米顆粒在低溫下磁化量對磁場變化行為之分析.....	56
4.4 Cd _{1-x} Mn _x Se 奈米顆粒在小磁場下磁化率對溫度變化行為之分析.....	59
參考文獻:.....	62
第五章 結論.....	63



圖目錄

圖 1-1 C. M. Lieber 等人製造的(a) (b)奈米等級光電元件、(c)可操作性網路以及(d) (e)可發出不同波長光波奈米等級 LED。圖(c)中的比例尺為 500 nm。[2, 3, 6]... 2

圖 1-2 C.M. Lieber 等人製造的雙極電晶體之示意圖(a)與 SEM 圖(b)，圖(b)中的比例尺為 500 nm。圖(c)與圖(d)為集極與基極電流對基極電壓之變化圖，可明顯看出電流被放大近兩個數量倍。圖(e)與圖(f)為 Lieber 等人以同樣技術製造的互補反向器示意圖。[4]..... 3

圖 1-3 Lieber 等人以奈米線為最小組成單位製造的 OR(a)、AND(b)以及 NOR(c)邏輯閘。(d)為將 AND 與 NOR 邏輯閘串接後獲得的 XOR 邏輯閘之輸入輸出曲線。(e)為由 XOR 與 AND 邏輯閘組成的半加法器及其輸入輸出真值表(f)。[5]..... 4

圖 1-4 C. B. Murray 等人以直徑 5 nm 的 CdSe 奈米顆粒製造的超晶格結構之(a) (001),(b) (111)以及(c) (100)面之 TEM 圖。(d)為超晶格結構以及各晶格面示意圖。[15] 5

圖 1-5 (a), (b) F. X. Redl 等人製造的 γ -Fe₂O₃ 與 PbSe 奈米顆粒的雙重超晶格結構。(c), (d)為 U. C. Coskun 等人放置在電極上的單顆金奈米顆粒鍊。[16, 17]..... 6

圖 2-1 沒有磁性的半導體(a)、以磁性原子製作的半導體(b)與稀磁半導體(c)示意圖，藍色與綠色球表示沒有磁性的原子，黃色球與紅色箭頭表示磁性原子及其磁化量。..... 9

圖 2-2 D. Heiman 等人量測到 $x=0.05$ (a), 0.1 (b), 0.2 (c), 0.3 (d)的 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 磁化量隨磁場變化圖。[10] 11

圖 2-3 Y. Shapira 等人以 Brillouin function 及線性修正項描述 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 之磁化量在大磁場下不飽和的行為。[11]..... 12

圖 2-4 摻雜磁性原子在 wurtzite 結構中形成各種狀態自旋團之機率。..... 13

圖 2-5 (a)在外加磁場下磁性原子成配對狀態的能階圖，紅色虛線標示出基態的變化。(b)在配對狀態的磁性原子表現出的磁化量階梯。[8] 14

圖 2-6 V. Bindilatti 等人以理論模擬不同溫度下($kBT/|J|=0.25, 1, 3$)成配對狀態

(a)與開放式三角形狀態(b)的磁化量與磁場變化圖。(c)考慮孤立磁性原子以及配對與開放性三角形狀態自旋團的磁化量與磁場變化圖。(d) dM/dH 對磁場變化圖 [15]。..... 15

圖 2-7 (a)、(b)Y. Shapira (c) R. L. Aggarwal 等人在 1.5 K 量到的磁化量階梯。(d) E. D. Issacs 等人在 0.5 K 下量到的磁化量階梯以及相應的 H_1 和 H_2 。 [16, 17, 18] 16

圖 2-8 U. Gennser 等人量測到的 $Cd_{1-x}Co_xSe$ 之磁化量(a)與 Zeeman 能量(b)對磁場變化圖[20]。(c) D. Heiman 等人量測到的 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 之 Zeeman 能量對磁場變化圖[10]。..... 18

圖 2-9 (a), (b), (c) C. B. Murray 等人製造的 CdSe 奈米顆粒之 TEM 圖。(d) C. B. Murray 等人製造的 CdS, CdSe, CdTe 奈米顆粒以及(e)不同尺寸的 CdSe 奈米顆粒之 X-ray 繞射圖樣。由圖中可看出奈米顆粒的 Wurtzite 結構。 [29, 30]..... 19

圖 2-10 (a) $Mn_2(\mu-SeMe)_2(CO)_8$ 結構圖。(b)使用 $Mn_2(\mu-SeMe)_2(CO)_8$ 作前驅物 (2) 與使用其他分子作為前驅物(2)經過 pyridine 清洗前的 EPR 光譜，圖中可明顯看到錳原子造成的六個尖峰。經過 pyridine 清洗後可以看到以 $Mn_2(\mu-SeMe)_2(CO)_8$ 作前驅物的樣品依然具有六個尖峰(3)而其他樣品的光譜則沒有這個現象(4)。(c) 外加磁場與摻雜錳原子對直徑 4 nm 之 CdSe 奈米顆粒 FLN 光譜之影響。 [33] 20

圖 2-11 D. M. Hoffman 等人在 $Cd_{1-x}Mn_xS$ 奈米顆粒中觀察到的 Zeeman 分裂(實線)以及理論值(虛線)。 [34] 22

圖 2-12 P. I. Archer 等人由 MCD 光譜換算得到 CdSe/ $Cd_{1-x}Co_xSe$ (a)、 $Cd_{1-x}Co_xS$ (b) 與 $Cd_{1-x}Co_xSe$ (c)之磁化量與磁場之變化[38]。(d) D. J. Norris 等人在 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒中量得的 EPR 光譜(1)以及 Zeeman 分裂對外加磁場的變化情形(2)[37]。 23

圖 2-13 (a)F. Perez 在 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 量子井中量到的拉曼光譜以及(b)得到的 Zeeman 能量。(c)不同樣品中 Z^* 與 Z 的關係。 [40] 24

圖 2-14 (a)M. Hanif 等人量測到鈷原子間的交換交互作用在奈米顆粒中增強的現象。(b)D. Magana 等人在退火後的 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒中量測到的矯頑場 (coerivivity)對溫度的變化。 [43, 44] 25

圖 2-15 F. Qu 等人以理論模擬量子點中電子造成磁性原子之交互作用的結果。兩

子點中載子數量分別為 1 (a), 2 (b), 6 (c)個載子。[47].....	26
圖 2-16 (a)在半徑為 a nm 的奈米顆粒中心的錳原子之示意圖。(b)具有一個電子的奈米顆粒與錳原子產生 sp-d 交換交互作用後隨磁場變化的能量圖。(c)錳原子與奈米顆粒產生 sp-d 交換交互作用後($\alpha \neq 0$)對磁場的影響，圖中虛線表示不考慮 sp-d 交換交互作用($\alpha=0$)的結果，插圖為 $\alpha=0$ 時系統的能量隨磁場變化圖。[49].....	27
圖 2-17 錳原子在半徑 a nm 具有三個電子的奈米顆粒中(a/2, 0, 0)位置(a)以及(0, 0, a/2)位置(b)示意圖。(c)/(d)為在(a)/(b)情況下系統的隨磁場變化的能量圖。(e)在不同位置的錳原子對具有系統磁性的影響。[49].....	28
圖 2-18 (a), (b)錳原子在(a/2, 0, 0)位置(a)以及(0, 0, a/2)位置(b)對有四個電子的奈米顆粒之能量隨磁場變化圖。(c)不同位置的錳原子對有四個電子的奈米顆粒之磁性的影響。[49].....	29
圖 2-19 多顆錳原子的平均磁化量與摻雜濃度與奈米顆粒半徑之關係。[51]...	29
圖 2-20 wurtzite CdSe 奈米顆粒示意圖[57].....	30
圖 2-21 (a)暴露在氧氣中 24 小時(1)與未接觸空氣(2)的 CdSe 奈米顆粒之 XPS 光譜。(b)剛製備的 CdSe 奈米顆粒(1)以及暴露在空氣中 24, 48, 72, 96, 120 小時(2~6)後的 XPS 光譜。[56].....	31
圖 2-22 (a) Cd:Se 比例隨奈米顆粒半徑變化圖。(b)過剩的 Cd 原子數隨奈米顆粒半徑變化圖。(c)CdSe 奈米顆粒表面 Se 原子氧化示意圖。[57].....	32
圖 2-23 K. Wada 等人以 CdSe 奈米顆粒鋪成的 NANO 字樣[65]	33
圖 2-24 錳原子間交換交互作用隨著摻雜濃度增加與奈米顆粒尺寸縮小而增強[67]。	34
圖 2-25 (a)外加磁場與摻雜磁性原子造成 Zeeman 分裂示意圖。(b)P. I. Archer 等人 Cd _{1-x} Mn _x Se 中量得的 XPS 光譜。(c)P. I. Archer 等人在 6 K 下獲得的磁化量行為與磁場變化圖，虛線為只考慮摻雜磁性原子之影響，實線為考慮外加磁場影響後的理論結果。[68].....	35
圖 3-1 Quantum Design SQUID Magnetometer MPMS-XL7	41

圖 3-2 超導量子干涉元件示意圖.....	42
圖 3-3 (a)約瑟芬結示意圖 (b)交流約瑟芬效應示意圖.....	43
圖 3-4 約瑟芬結的電流-電壓曲線圖	43
圖 3-5 在外加磁場下的約瑟芬結.....	44
圖 3-6 (a) I_s 隨磁場變化的現象[4] (b) I_s 隨磁場的週期性變化[5].....	44
圖 3-7 dc SQUID 示意圖	45
圖 3-8 (a) R.C. Jaklevic 等人於 1964 年製造的 SQUID 示意圖 (b)通過 SQUID 兩端約瑟面接面的電流在磁場影響下的變化。 [7].....	46
圖 3-9 SQUID 磁性量測示意圖.....	47
圖 3-10 MPMS-XL7 (a) 溫度控制模組 (b) 樣品室與溫度控制模組織剖面圖... 47	47
圖 3-11 液氦面位置圖	49
圖 3-12 No overshoot 模式與 Oscillate 模式示意圖	49
圖 3-13 (a) 以牙線固定在吸管中的膠囊。(b) 扣除膠囊訊號後的數據。	51
圖 4-1(a)直徑 5 奈米 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒 SEM 圖，插圖為對應的 TEM 圖。(b) 相對應的尺寸分布圖[3].....	53
圖 4-2 wurtzite 結構之單位晶胞示意圖[4].....	54
圖 4-3 直徑為 5 奈米(a)與 8 奈米(b)的 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒在 2 K 時磁化量對磁場變化的行為。圖中實線為使用 Brillouin function 擬合的結果。	55
圖 4-4 錳原子在奈米顆粒中成孤立(singler)、配對(pair)與其他(else)結構的機率。	55
圖 4-5 不同摻雜濃度之(a) 5 奈米與(b) 8 奈米 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒在 2 K 下磁化量對磁場變化行為。圖中直線為將 5 Tesla 至 7 Tesla 之間的數據作線性擬合而得	

到的結果， m 值為線性擬合後所得到的斜率。..... 56

圖 4-6 圖中直線為以 $NMngJBJ(g\mu_B H/kBT) + \chi \text{ Linear}H$ 對不同摻雜濃度之(a) 5 奈米與(b) 8 奈米 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒在 2K 下磁化量對磁場變化行為做最佳擬合後所得到的結果。..... 57

圖 4-7 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒磁化率對外加磁場之變化圖 58

由以上的討論可知， $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒在外加磁場加至 7 Tesla 的大磁場下將有一個不會飽和的磁化量，使 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒在低溫下的磁性行為不能被簡單的布理淵函數所描述；奈米顆粒中的自由載子受外加磁場所產生的泡利順磁亦不能解釋此一在大磁場下不飽和的行為。此在大磁場下的磁化量在不同尺寸的 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒中隨著錳原子摻雜濃度增加而增加；在相同的摻雜濃度下，在較大的 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒中也會觀測到更大的磁化量。..... 59

圖 4-8 不同摻雜濃度之(a) 5 奈米與(b) 8 奈米 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒在 100 Oe 外加磁場下磁化率對溫度變化行為，圖中直線為使用 C/T 做最佳擬合的結果。插圖為高溫部分的數據放大圖。..... 59

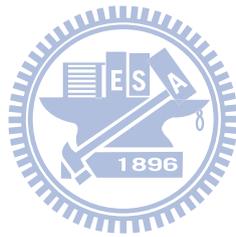
考慮在 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒中的錳原子彼此之間可能產生的交互作用，我們試著使用居理-外斯定律(Curie-Weiss law)對我們的數據做最佳化擬合。圖 4-9 為使用居理-外斯定律 $\chi = C/(T + T_0)$ 對我們的數據做最佳化擬合的結果，由圖中可以看出我們的數據不能被居理-外斯定律描述，其原因為在高溫下不論是居理定律或居理-外斯定律都迅速的衰減至趨近於零，而 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 的奈米顆粒在高溫下上有一正的磁化率。..... 60

圖 4-9 使用居理-外斯定律對不同摻雜濃度之(a) 5 奈米與(b) 8 奈米 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒在 100 Oe 外加磁場下磁化率對溫度變化行為化做最佳化擬合的結果。插圖為高溫部分的數據放大圖。..... 60

在 Ref. 5 中，S. Neeleshwar 等人在未摻雜的 CdSe 奈米顆粒中觀察到來自於奈米顆粒中自由載子的泡利順磁，其在高溫會貢獻一磁化率。考慮此來自奈米顆粒本身的磁化率貢獻後，我們使用 $\chi = C/(T + T_0) + \chi \text{ Pauli}$ 對我們的數據做最佳化擬合。圖 4-10 為使用 $\chi = C/(T + T_0) + \chi \text{ Pauli}$ 小磁場下磁化率對溫度變化的數據使用。..... 60

圖 4-10 對不同摻雜濃度之(a) 5 奈米與(b) 8 奈米 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒在 100 Oe 外加磁場下磁化率對溫度變化行為化使用 $\chi = C/(T + T_0) + \chi \text{ Pauli}$ 做最佳化

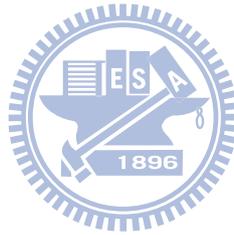
擬合的結果。插圖為高溫部分的數據放大圖。 61



表目錄

表 2-1 摻雜錳原子之塊材二六族稀磁半導體與其晶格結構和摻雜濃度[2] 10

表 4-1 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒之尺寸及摻雜濃度與樣品編號表..... 54



第一章 緒論

1.1 奈米科技之源起及早期發展

1959 年費曼在美國加州理工以一篇探討操作與控制微小物體可能性的演說 (There is plenty of room at the bottom [1]) 為人類敲開了通往奈米世界的大門。在這篇演說中費曼提出了幾個觀點:操作與觀察微小物體的技術與這樣的技術可能為生物科學及資訊科學作出的貢獻、製造微小物體的方式以及其可能遭遇的物理問題、利用微小物體製造出電子元件的可能性,以及操作原子的可能性。這些想法為之後奈米科技的發展規劃出了全面性的藍圖。

在費曼提出這些觀點後,科學家開始從兩個不同的方向研究奈米科學;一部分的科學家試著將系統尺寸縮小至奈米等級並觀測到在小尺寸系統中許多新穎的物理特性。這種藉由將巨觀材料縮小尺寸而獲得具有新穎物理性質材料的方式被稱作由上至下的方式(Top-down approach)。另一部分的科學家則致力於發展觀察及操作微觀世界的技術,這些科學家希望藉由觀察及操作原子的技術可以將不同原子以人工排列的方式製作全新的材料,甚至藉由這種方式由原子等級開始製造出全新的應用工具或材料。這種將微觀世界的原子或分子以人力重新排列過後製造不同元件或材料的作法稱為由下至上的方式(Bottom-up approach)。

1.2 使用奈米材料作為製造元件的最小組成單元

近年來由於對奈米材料的研究蓬勃發展,許多具有新穎特性的奈米材料陸續被發現,而製造這些奈米材料的技術也漸趨穩定,科學家遂認為可以利用具有新穎物理特性的奈米材料作為最小組成單元(building block)以由下至上的方式製造出電子元件。

1.2.1 現今操作奈米線做為製作元件最小組成單元之技術

在 2001 年，哈佛大學 C. M. Lieber 教授所領導的研究團隊陸續發表各種以奈米線作為最小組成單元(building block)製造的電子元件[2-7]。他們成功的以 *p*-type 與 *n*-type 的 InP 奈米線作為最小組成單元製造了場效電晶體(field-effect transistor, FET)，並將兩種 InP 奈米線跨接獲得 *p*-*n* 接面並證實了其可作為光電元件[2];同年 Lieber 等人也發表了以一維奈米結構為最小組成單元製造大片可操作網路(functional network)的技術[3]，在 2005 年更使用類似的技術將不同材料的 *n*-type 奈米線與 *p*-type 矽奈米線跨接從而獲得了可以發出不同色光的奈米光學元件[6] (圖 1-1)。

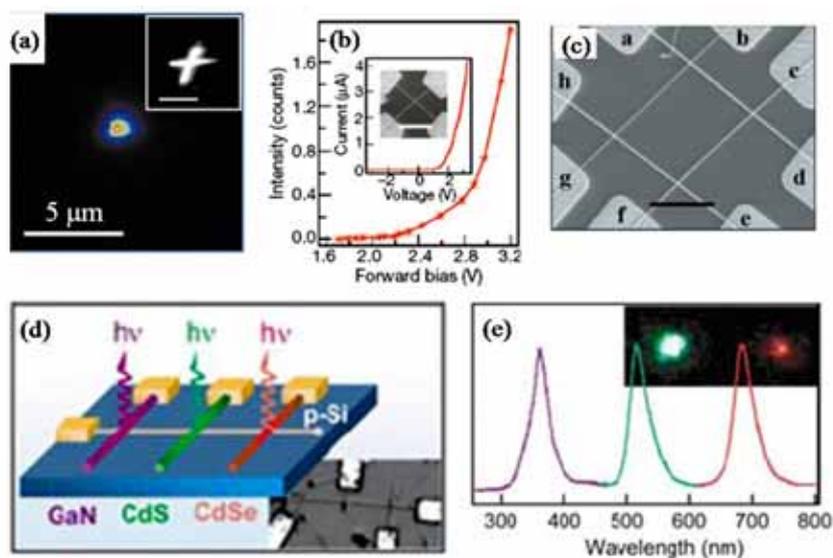


圖 1-1 C. M. Lieber 等人製造的(a) (b)奈米等級光電元件、(c)可操作性網路以及(d) (e)可發出不同波長光波奈米等級 LED。圖(c)中的比例尺為 500 nm。[2, 3, 6]

由於 p-n 接面是許多電子元件的基礎，使用具備 p-type 與 n-type 不同性質的奈米線製造出 p-n 接面意味著以同樣的技術製造更複雜的電子元件是可行的。在獲得使用奈米結構製造 p-n 接面的技術後，Lieber 的研究團隊成功使用 p-type 與 n-type 矽奈米線為基礎製造出雙極電晶體(bipolar transistor)與互補反向器(complementary inverter)[4](圖 1-2)，其中雙極電晶體作為放大器能夠將電流訊號放大兩個數量極，為在奈米尺度下極好的放大器。這些操作奈米線製造電子元件的技術為製造更複雜的計算邏輯閘奠定了基礎。

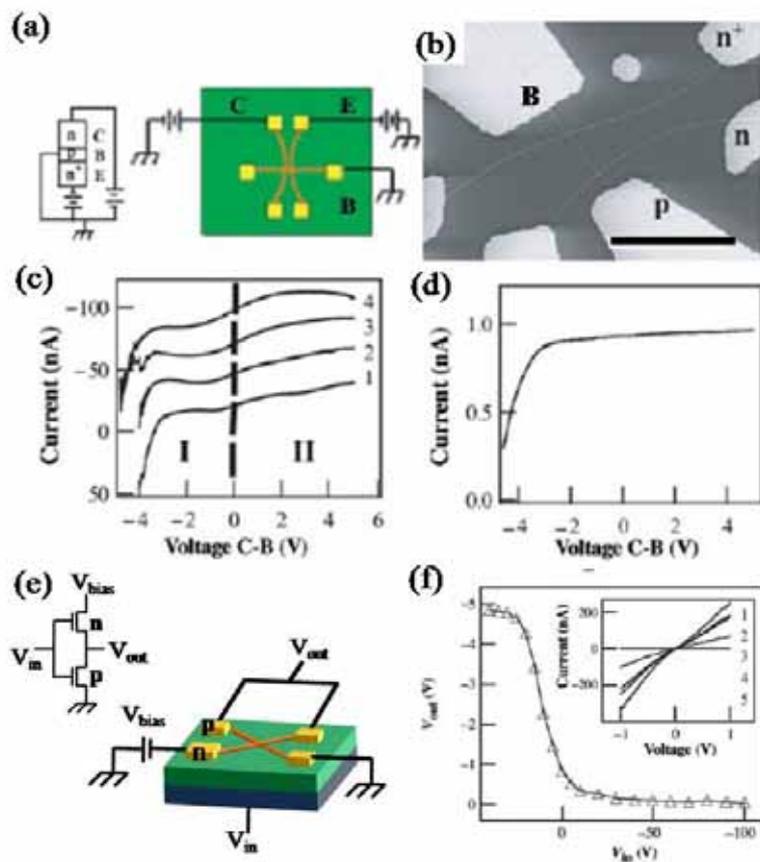


圖 1-2 C.M. Lieber 等人製造的雙極電晶體之示意圖(a)與 SEM 圖(b)，圖(b)中的比例尺為 500 nm。圖(c)與圖(d)為集極與基極電流對基極電壓之變化圖，可明顯看出電流被放大近兩個數量倍。圖(e)與圖(f)為 Lieber 等人以同樣技術製造的互補反向器示意圖。[4]

為了製造可供應用的奈米電子元件，AND 邏輯閘、OR 邏輯閘與 NOR 邏輯閘等計算邏輯閘相繼被製造出來，以這些邏輯閘為基礎，科學家成功製造了 XOR 邏輯閘與半加法器(half adder)等更進階的邏輯閘[5] (圖 1-3)。

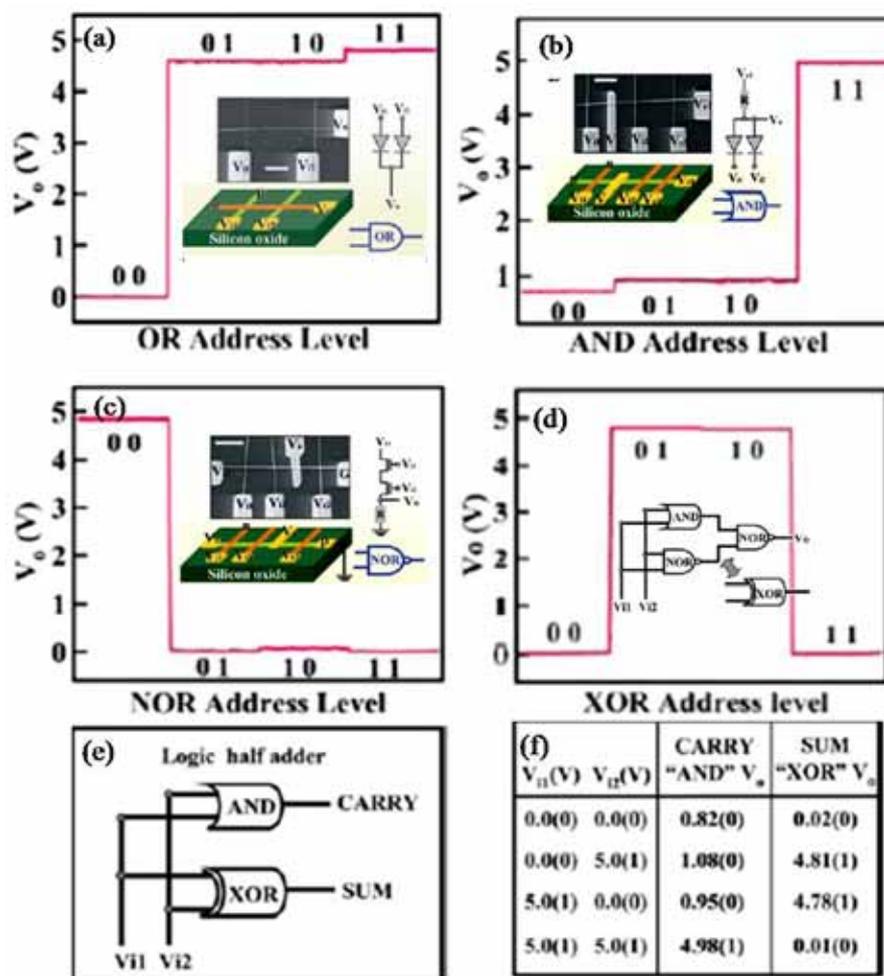


圖 1-3 Lieber 等人以奈米線為最小組成單位製造的 OR(a)、AND(b)以及 NOR(c) 邏輯閘。(d)為將 AND 與 NOR 邏輯閘串接後獲得的 XOR 邏輯閘之輸入輸出曲線。(e)為由 XOR 與 AND 邏輯閘組成的半加法器以及其輸入輸出真值表(f)。[5]

1.2.2 現今操作奈米顆粒做為製作元件最小組成單元之技術

除了奈米線之外，奈米顆粒也被認為可以做為製造電子元件的最小組成單元 [8]；其中半導體奈米顆粒由於其物理性質會隨著形狀以及尺寸顯著的改變以及其可以與生物體結合的特性特別吸引科學家的注意[9-14]。

為了達到以奈米顆粒為基礎做成較大尺度元件的目的，科學家嘗試將奈米顆粒鋪成微米等級大小的薄膜。1995年 C. B. Murray 等人成功的以 5 nm CdSe 的奈米顆粒為基礎製造了規則排列的三維奈米顆粒陣列(3-D ordered array of nanocrystal)(圖 1-4)，由於其周期性排列的特徵，此種週期性排列的陣列又被稱為超晶格結構(superlattice)[15]。

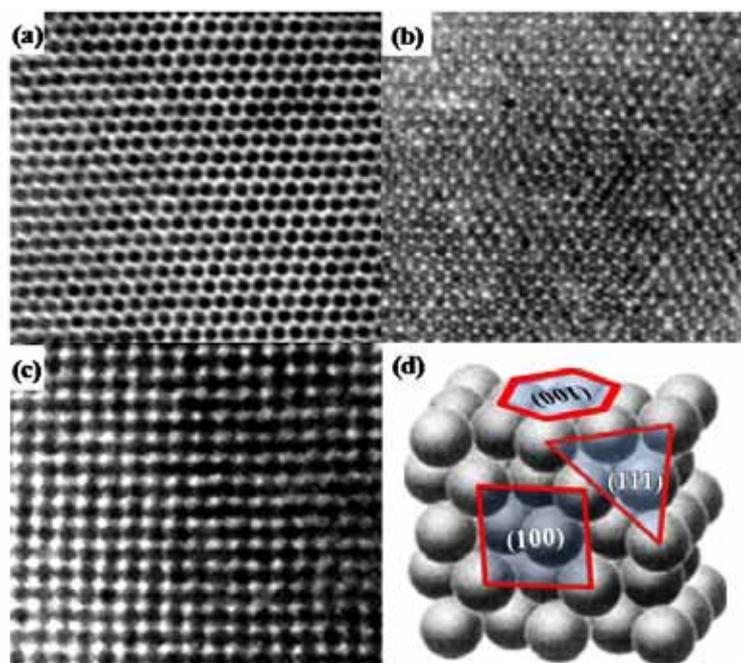


圖 1-4 C. B. Murray 等人以直徑 5 nm 的 CdSe 奈米顆粒製造的超晶格結構之(a) (001),(b) (111)以及(c) (100)面之 TEM 圖。(d)為超晶格結構以及各晶格面示意圖。
[15]

2003年 F. X. Redl 等人成功的將 11 nm 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性奈米顆粒與 6 nm 的 PbSe 奈米顆粒形成雙重超晶格結構(binary superlattice)[16]。這種混合兩種不同性質奈米顆粒形成超晶格的技術，使科學家相信利用不同物理性質奈米顆粒製造大尺度的元件是可能的。另一方面，為了進一步使用奈米顆粒製造可使用的元件，2008年 U. C. Coskun 等人使用了選擇性沉積(selective deposition)的方式將奈米顆粒沉積在二氧化矽基板上特定的區域裡，並且製造出以單顆金奈米顆粒串接而成的鏈狀結構[17](圖 1-5)。至此，科學家已經能夠利用單一或是混合的奈米

顆粒製造出周期性的陣列，並且能使奈米顆粒選擇性的沉積在電子元件上所需要的位置。

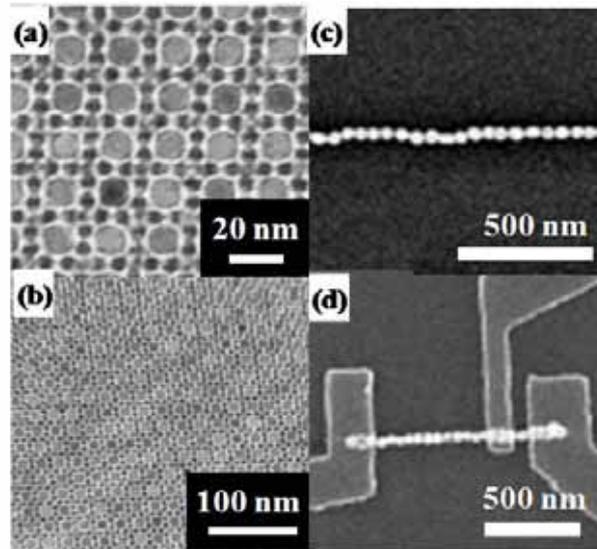


圖 1-5 (a), (b) F. X. Redl 等人製造的 γ -Fe₂O₃ 與 PbSe 奈米顆粒的雙重超晶格結構。(c), (d) 為 U. C. Coskun 等人放置在電極上的單顆金奈米顆粒鍊。[16, 17]

這些操作奈米結構的技術除了使科學家開始試著製造更複雜的元件，同時也指出了開發具有新穎物理特性的奈米結構之重要性。結合開發新的奈米材料與持續精進操作奈米結構的技術將使得科學家能以這種由下至上的方式創造更新穎的應用元件。

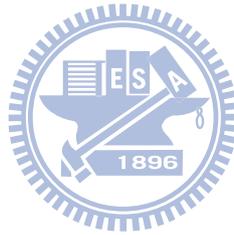
1.3 使用摻雜方式改變奈米材料之特性

在材料中摻雜其他原子為傳統半導體物理中改變材料物理特性的方式，如今科學家也藉由各種摻雜的方法試著改變奈米材料的物理性質。除了摻雜載子以改變奈米材料的電性之外[18-20]，科學家同樣試著以摻雜磁性原子的方式改變奈米材料的磁性。然而，現今針對摻雜磁性原子後奈米結構物理性質的研究大部分集中在摻雜後之薄膜或是奈米線的物理性質；摻雜磁性原子的半導體奈米顆粒雖然在光學上有部分的研究成果，卻鮮少有關於摻雜後奈米顆粒磁性的探討，因此本論文將對參雜磁性原子的半導體奈米顆粒磁性進行探討。

參考文獻：

- [1] R. Feynman, “There’s Plenty of Room at the Bottom”
- [2] X. Duan, Yu Huan, Yi. Cui, Jianfang Wang, and C. M. Lieber, *Nature*, 409, 86 (2001)
- [3] Yu Huang, X. Duan, Q. Wei, and C. M. Lieber, *Science*, 291, 630, (2001)
- [4] Yi Cui and C. M. Lieber, *Science*, 291, 851, (2001)
- [5] Yu Huang, X. Duan, Yi Cui, L. J. Lauhon, K. Kim, and C. M. Lieber, *Science*, 294, 1313, (2001)
- [6] Yu Huang, X. Duan, and C. M. Lieber, *Small*, 1, 142, (2005)
- [7] Wei Lu and C. M. Lieber, *Nature Mat.*, 6, 841, (2007)
- [8] A.P. Alivisatos, *Endeavour*, 21, 56, (1997)
- [9] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.*, 37, 326, (2004)
- [10] Y. Xao and P. E. Barker, *Nucleic Acids Research*, 32, e28, (2004)
- [11] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, and S. Weiss, *Science*, 307, 538, (2005)
- [12] T. Pellegrino, S. Kuderan, T. Liedl, A. M. Javier, L. Manna, and W. J. Parak, *Small*, 1, 48, (2005)
- [13] C. P. Collier, T. Vossmeier, and J. R. Heath, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 49, 371-404, (1998)
- [14] Y. Yin, and A. P. Alivisatos, *Nature*, 437, 664, (2005)
- [15] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, *Science*, 270, 1335, (1995)
- [16] F. X. Redl, K. -S. Cho, C. B. Murray, and S. O’Brien, *Nature*, 423, 968, (2003)
- [17] U. C. Coskun, H. Mebrahtu, P. B. Huang, J. Huang, D. Sebba, A. Biasco, A. Makarovski, A. Lazarides, T. H. Labean, and G. Finkelstein, *App. Phys. Lett.*, 93, 123101, (2008)

- [18] C. Thelander, P. Agarwal, S. Brongersma, J. Eymery, L. F. Feiner, A. Forchel, M. Scheffler, W. Riess, B. J. Ohlsson, U. Gösele, and L. Samuelson, *Mat. Today*, 9, 28, (2006)
- [19] Wei Lu and C. M. Lieber, *J. Phys. D*, 39, R387, (2006)
- [20] D. J. Norris, A. L. Efros, and S. C. Erwin, *Science*, 319, 1776, (2008)



第二章 文獻回顧與理論

在緒論中我們已經介紹了奈米科技現今的發展，也介紹了摻雜磁性原子改變奈米材料的物理性質以製造更多樣化奈米元件的可能性。本章中將分成四部分介紹本論文的主題，第一部分介紹摻雜磁性原子後半導體之物理性質，第二部分介紹摻雜磁性原子之二六族半導體奈米顆粒現今之發展，第三部分介紹二六族稀磁半導體奈米顆粒磁性研究之近況，最後針對本實驗之主題摻雜錳之硒化鎘(CdSe)奈米顆粒介紹其現今研究近況。

2.1 摻雜磁性原子之二六族半導體之發展

早在 1980 年代，科學家為了增加半導體的使用維度，於是有了製造鐵磁性半導體的想法；稀磁性半導體(Diluted Magnetic Semiconductor, DMS)就在這樣的期待下因應而生。起初科學家試著以磁性原子直接合成磁性半導體(圖 2-1(b))，然而合成的成本過高以及製作方式困難而難以獲得進一步的實用價值。為了解決這個問題，科學家試著將少量的磁性原子摻雜入不具磁性的半導體中(圖 2-1(c))，希望藉由這樣的方式改變半導體的磁性，由於摻雜的磁性原子數量極稀少，因此被稱做稀磁性半導體[1]。

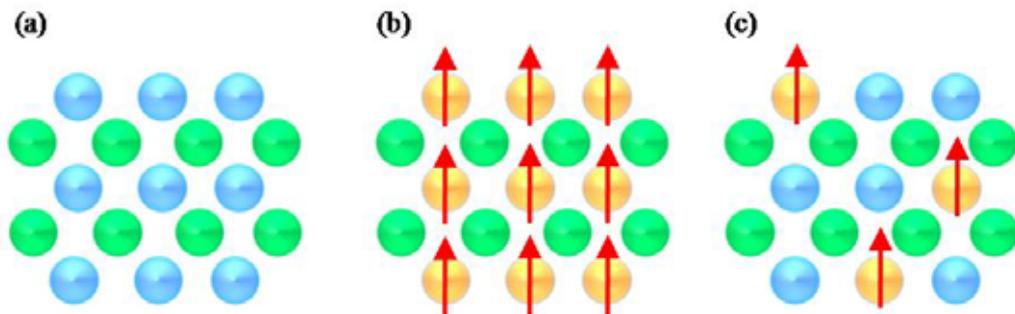


圖 2-1 沒有磁性的半導體(a)、以磁性原子製作的半導體(b)與稀磁半導體(c)示意圖，藍色與綠色球表示沒有磁性的原子，黃色球與紅色箭頭表示磁性原子及其磁化量。

利用摻雜錳原子進二六族半導體做成的稀磁半導體塊材在 1980 年左右就被製造出來，當時主要研究的材料包括了摻雜錳原子的硒化鎘($Cd_{1-x}Mn_xSe$)、碲化鎘($Cd_{1-x}Mn_xTe$)、硫化鎘($Cd_{1-x}Mn_xS$)、硒化鋅($Zn_{1-x}Mn_xSe$)與碲化汞($Hg_{1-x}Mn_xTe$)等材料。科學家成功製造出這些單晶材料並且在這些材料中摻雜了各種不同比例的錳原子，當時製造出的各種稀磁半導體其晶格結構與摻雜濃度如表 2-1 所示 [2-4]。

Materials	Crystal structure	Range of composition
$Zn_{1-x}Mn_xS$	zinc blende	$0 < x < 0.10$
	wurtzite	$0.10 < x < 0.45$
$Zn_{1-x}Mn_xSe$	zinc blende	$0 < x < 0.30$
	wurtzite	$0.30 < x < 0.57$
$Zn_{1-x}Mn_xTe$	zinc blende	$0 < x < 0.86$
$Cd_{1-x}Mn_xS$	wurtzite	$0 < x < 0.45$
$Cd_{1-x}Mn_xSe$	wurtzite	$0 < x < 0.50$
$Cd_{1-x}Mn_xTe$	zinc blende	$0 < x < 0.77$
$Hg_{1-x}Mn_xS$	zinc blende	$0 < x < 0.37$
$Hg_{1-x}Mn_xSe$	zinc blende	$0 < x < 0.38$
$Hg_{1-x}Mn_xTe$	zinc blende	$0 < x < 0.75$

表 2-1 摻雜錳原子之塊材二六族稀磁半導體與其晶格結構和摻雜濃度[2]

然而摻雜入半導體之中的磁性原子在材料中由於磁性原子之間相互影響以及與半導體中的載子交互作用，造成稀磁半導體中的磁性原子呈現出有別於一般傳統的磁學性質。以下將針對在稀磁半導體中磁性原子相互影響後的磁性行為以及磁性原子與載子的交互作用作簡單的介紹。

2.1.1 摻雜入半導體中的磁性原子之磁性:自旋團模型(spin cluster model)

摻雜入半導體中的原子由於隨機分布在整個材料中，摻雜的數量越多則磁性原子之間的距離越小而互相影響的機率越高。若只考慮磁性原子隨機取代二六族

半導體中二價離子的情況，我們可以計算出在不同晶格結構中磁性原子的分布情形[5, 6]。為了簡化問題，我們只需要考慮兩個磁性原子在最近相鄰位置(nearest neighbor site)的交換交互作用(exchange interaction)。當摻雜濃度極少時，大部份磁性原子在材料中為孤立的狀態而呈現簡單的順磁行為，隨著濃度增加磁性原子更容易數個一組落在最近相鄰位置，這些落在最近相鄰位置的磁性原子之自旋在交換相互作用下互相影響成為一個自旋團(spin cluster)，從而展現出不同於孤立磁性原子的磁性。

在早期對二六族稀磁半導體的研究中，D. Heiman 以及 Y. Shapira 等人在摻 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 和 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 等材料中發現在小於 10 Tesla 的磁場下摻雜少量錳原子的稀磁半導體其磁化量隨磁場的變化會遵守 Brillouin function $B_J(5\mu_B B/k_B(T + T_0))$ ，但是當摻雜的濃度越多，其磁化量隨磁場的變化在大磁場下不會呈現飽和狀態(saturation)而沒有辦法使用 Brillouin function 描述這些現象[9-11](圖 2-2)。

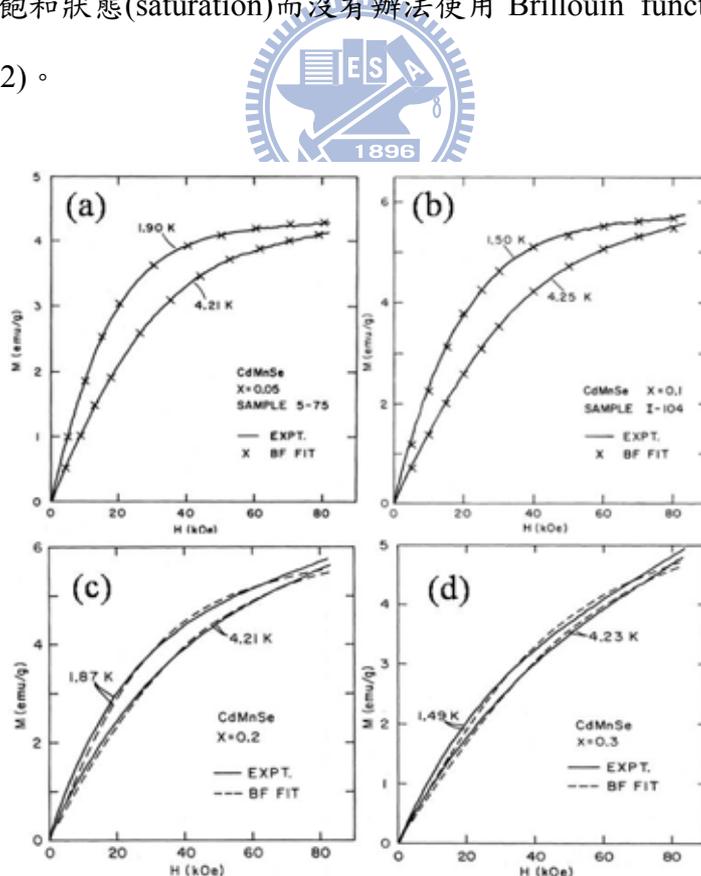


圖 2-2 D. Heiman 等人量測到 $x=0.05$ (a), 0.1 (b), 0.2 (c), 0.3 (d) 的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 磁化量隨磁場變化圖。[10]

為了描述這種在大磁場下不飽和的現象，D. Heiman 等人在 Brillouin function 後增加一線性的修正項 $\chi_{\text{HF}}B$ 來描述 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 在大磁場(>10 Tesla)下的行為(圖 2-3)，並且認為這個線性修正項來自於摻雜後的磁性原子形成自旋團的貢獻 [11]。

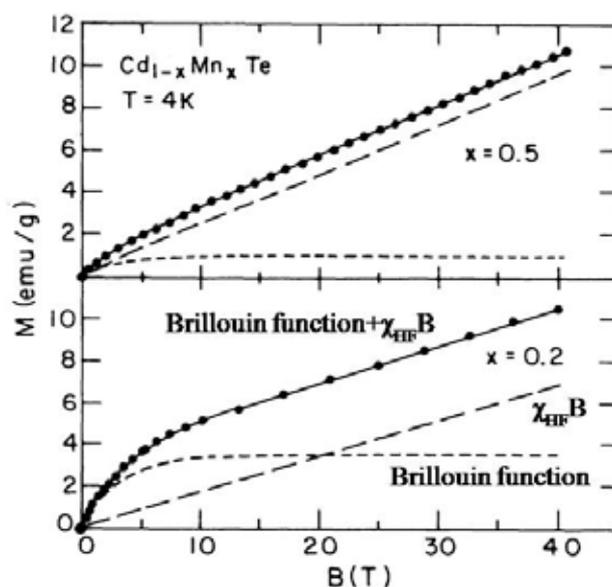


圖 2-3 Y. Shapira 等人以 Brillouin function 及線性修正項描述 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 之磁化量在大磁場下不飽和的行為。[11]

為了考慮這些自旋團對稀磁半導體磁化量的影響，物理學家發展出了自旋團模型去描述這樣的現象[7,8]。物理學家先考慮不同大小的自旋團在晶格中形成的機率[5, 6](圖 2-4)，再將各個大小的自旋團之磁性行為乘上其形成的機率即可得到材料中磁性原子整體的磁性行為。若將上述概念以數學形式表示可以寫成

$$M_{\text{total}} = \sum_{i=1}^{\infty} P_i M_i \quad (2-1)$$

其中 i 為各個自旋團所包含的磁性原子數目， P_i 與 M_i 為具有 i 個磁性原子的自旋團發生的機率及其磁化量。然而這樣的想法有兩個困難：第一，同樣數目的磁性原子可能形成不同結構的自旋團。第二，自旋團的磁化量並不是一個簡單的順磁現象，而不同結構的自旋團其磁性行為也不同。

第一個問題可以藉由比較不同結構自旋團的形成機率解決，在圖 2-4 中可以看到各個自旋團形成的機率，在摻雜濃度很低($x \ll 0.1$)時大部分的磁性原子不與其他磁性原子產生交互作用形成孤立的狀態(singler)；隨著摻雜濃度漸高，孤立的磁性原子數量越來越少而形成配對(pair)或是更複雜的結構；在摻雜濃度小於 5 %的情況下，大部分的磁性原子形成配對或是開放式三角形(open triangle)的結構，因此我們只要考慮這三種自旋團(singler, pair, open triangle)就可以理解大部分的實驗現象。在三種自旋團中，孤立的磁性原子由於呈現簡單的順磁現象，故使用 Brillouin function 即可描述故不須多做討論，因此只需要對其餘大小的自旋團進行討論即可。利用上述的概念可將(2-1)式改寫成

$$M_{\text{total}} = P_S M_S + P_P M_P + P_{\text{OT}} M_{\text{OT}} + P_{\text{else}} M_{\text{else}} \quad (2-2)$$

其中 P_S 、 M_S 、 P_P 、 M_P 、 P_{OT} 、 M_{OT} 、 P_{else} 與 M_{else} 為磁性原子形成孤立(singler)、配對(pair)、開放式三角形(open triangle)以及其他狀態的機率與在這些狀態的磁化量。

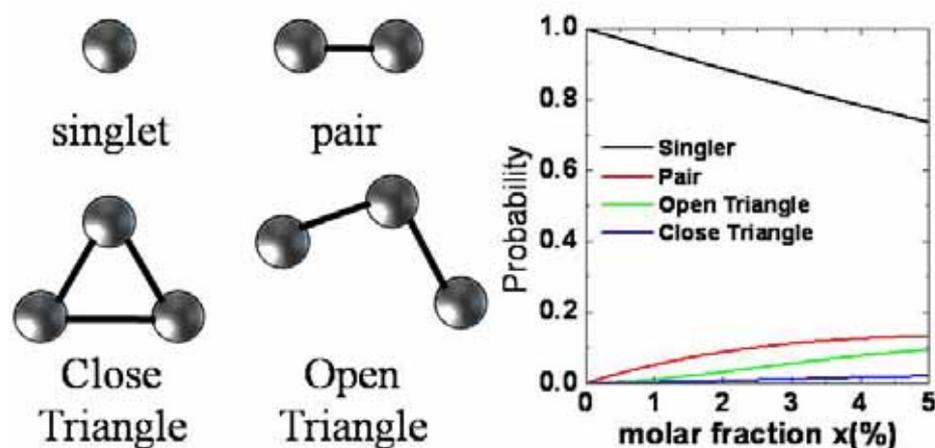


圖 2-4 摻雜磁性原子在 wurtzite 結構中形成各種狀態自旋團之機率。

若只考慮最近相鄰位置的交換交互作用，在配對狀態的自旋團總能量可寫成

$$E = -J[S_T(S_T + 1) - 2S(S + 1)] + g\mu_B mH \quad (2-3)$$

S 為磁性原子之自旋角動量， S_T 為整個系統的總自旋角動量。以二價錳原子為例， $S=5/2$ ， $S_T=0, 2|J|, 6|J|, \dots, 2S(2S+1)|J|$ 。圖 2-5(a) 為成配對狀態的錳原子在磁場變化下的能量圖，圖左側顯示系統自旋磁化量的值及其對應的能量，在無外加磁場下由於兩磁性原子的自旋磁化量反向排列故 $S_T=0$ ，故在無外加磁場的情況下系統基態(ground state)的總能量為零。隨著磁場增加，由於 Zeeman 分裂的結果(圖 2-5(a) 中紅色虛線)，整個系統的基態將從總能量為零進入不同的能量態，也就是總自旋角動量 S_T 將由 0 進入 $S_T>0$ 的狀態直到最高的 $S_T=5$ 為止。如此的結果反應在磁化量對磁場的變化圖上即出現階梯狀的圖形(圖 2-5(b))，每個階梯的出現反映了基態從一個能量態進入另一個能量態的現象，藉由計算不同能量態，可以求得發生基態轉換的磁場 $H_n = 2n|J|/(g\mu_B)$ ，這種現象稱為磁化量階梯(magnetization step)。

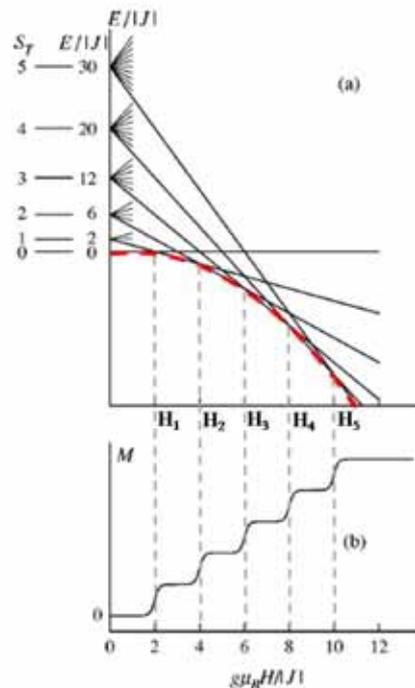


圖 2-5 (a) 在外加磁場下磁性原子成配對狀態的能階圖，紅色虛線標示出基態的變化。(b) 在配對狀態的磁性原子表現出的磁化量階梯。[8]

在開放式三角形狀態的磁性原子與成配對狀態的原子一樣有磁化量階梯的現象，其形成原因一樣是由於基態在不同能量態之間轉換，然而兩者能量態不同因此在現象上略有不同。成開放式三角形狀態的磁性原子其能量可寫成[12-15]

$$E = J[S_T(S_T + 1) - S_{13}(S_{13} + 1) - S(S + 1)] + g\mu_B mH \quad (2-4)$$

其中 S_{13} 為開放式三角形兩端磁性原子的總自旋角動量， $0 \leq S_{13} \leq 2S$ ， $|S_{13} - S_T| \leq S_T \leq |S_{13} + S|$ ， $-S_T \leq m \leq S_T$ 。在無外加磁場下其基態為 $S_T = S$ 對應到自旋組態 $\uparrow \downarrow \uparrow$ ，因此在第一個磁化量階梯出現之前其行為與孤立的磁性原子一樣；發生基態轉換的磁場 $H_n = 2(n+S)J/(g\mu_B)$ ， $n=1, 2, 3, \dots, 2S$ 。

圖 2-6 顯示以 $S=7/2$ 計算出各種自旋團的磁化量，在低溫下七個磁化量階梯明顯可見，由於熱擾動影響各個磁化量階梯在高溫下顯得不明顯在達到最後一個磁化量階梯前呈現近似於線性的行為。圖 2-6 (c)顯示出在不同溫度下考慮孤立磁性原子以及成配對與開放性三角形狀態的磁性原子的磁化量貢獻，圖 2-6(d) 為磁化量對磁場微分後對磁場的變化圖，圖中每個尖峰對應到一個 H_n [15]。

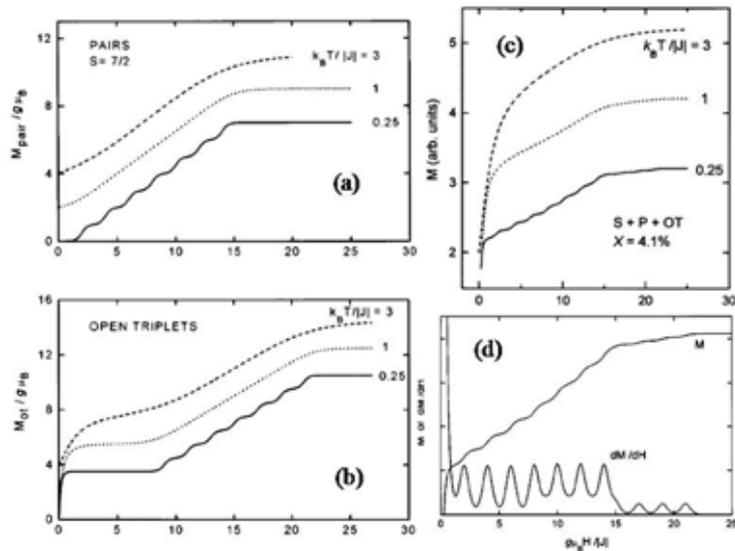


圖 2-6 V. Bindilatti 等人以理論模擬不同溫度下($k_B T/J=0.25, 1, 3$)成配對狀態(a)與開放式三角形狀態(b)的磁化量與磁場變化圖。(c)考慮孤立磁性原子以及配對與開放性三角形狀態自旋團的磁化量與磁場變化圖。(d) dM/dH 對磁場變化圖 [15]。

自旋團模型成功的描述了在外加磁場下磁化量趨近於線性而不飽和的行為，並且預測了在極低溫下磁化量階梯的出現以及在更大磁場下($B > 10$ Tesla)磁化量飽和的現象。這些行為陸續在二六族稀磁半導體中被量測到(圖 2-7)並且與理論值相符[16-18]。Y. Shapira 等人在 20 Tesla 與 1.5 K 的環境下觀察到了 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 以及 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 中的磁化量階梯[16]，R. L. Aggarwal 等人也在類似的環境下觀察到了 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 中的磁化量階梯[17]，然而 1.5 K 下熱能的影響使得清晰的磁化量階梯尚不能被觀測到。直到 1988 年，E. D. Issacs 等人才在 0.5 K 與 30 Tesla 的環境下量測到了清楚的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 中的磁化量階梯並且得到了由配對狀態的錳原子所造成的前兩個磁化量階梯所在的位置 $H_1 = 12.5 \pm 0.2$ Tesla 以及 $H_2 = 23.7 \pm 0.2$ Tesla，經換算後可以得到錳原子在 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 中最近相鄰位置時的交換交互作用(exchange interaction)常數 $J/k_B = -7.5 \pm 0.3$ K，與其他實驗值相符，由此可確認自旋團模型在描述二六族稀磁半導體磁性的真實性。

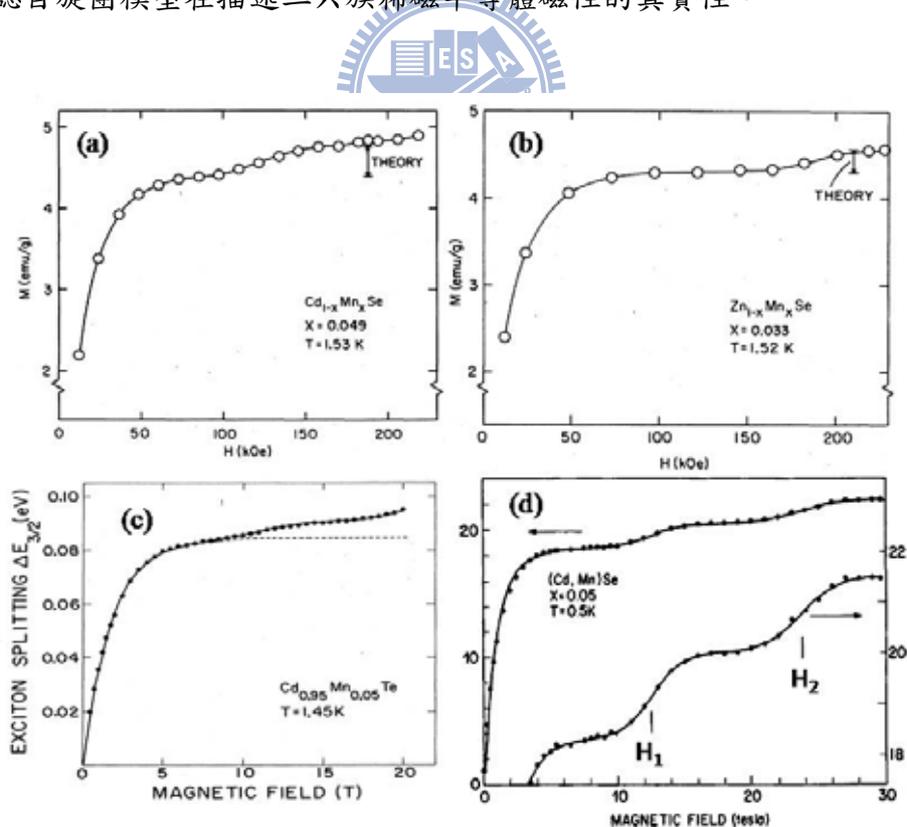


圖 2-7 (a)、(b) Y. Shapira (c) R. L. Aggarwal 等人在 1.5 K 量到的磁化量階梯。(d) E. D. Issacs 等人在 0.5 K 下量到的磁化量階梯以及相應的 H_1 和 H_2 。[16, 17, 18]

2.1.2 磁性原子與半導體中載子之交換相互作用 (sp-d exchange interaction)

除了磁性原子間的交換相互作用之外，稀磁半導體中的磁性原子之 d 軌域電子也會與材料中的載子(sp-band)產生交換相互作用，其哈密頓方程可以寫成[2]

$$H_{sp-d} = \sum_{\vec{R}_i} J^{sp-d}(\vec{r} - \vec{R}_i) \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma} \quad (2-4)$$

其中 J^{sp-d} 是載子與磁性原子交互作用常數， S_i 與 σ 分別為磁性原子與載子的自旋角動量。 R_i 為磁性原子所在的位置， r 為材料中的座標位置，sp-d 交換相互作用只有在磁性原子存在的位置發生故只要磁性原子所在的位置加總即可。然而每個磁性原子與載子的影響($\vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}$)以及每個磁性原子所在的位置($\sum_{\vec{R}_i} J^{sp-d}(\vec{r} - \vec{R}_i)$)都難以確定，因此(2-4)式必須經過化簡才能應用於實驗上。

由於載子的物質波在材料中會跨越非常遠的距離，因此載子會同時被數個磁性原子所影響，所以平均的 S_i 將會近似於所有錳原子的平均自旋角動量 $\langle S_z \rangle$ 正比於錳原子所貢獻的磁化量。同樣的理由我們可以將 $\sum_{\vec{R}_i} J^{sp-d}(\vec{r} - \vec{R}_i)$ 替換成 $x \sum_{\vec{R}} J^{sp-d}(\vec{r} - \vec{R})$ 其中 x 為磁性原子在的摻雜濃度。綜合以上所述，(2-4)式可簡化成[2]

$$H_{sp-d} = \sigma_z \langle S_z \rangle x \sum_{\vec{R}_i} J_{h,e}^{sp-d}(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2-5)$$

其中 $\langle S_z \rangle$ 為磁性原子在 z 軸的投影量，在摻雜濃度極少的情形下 $\langle S_z \rangle$ 正比於 Brillouin function，在摻雜濃度較多的情形下可以由自旋團模型得到 $\langle S_z \rangle$ 。 $J_{h,e}^{sp-d}$ 為電子或電洞與磁性原子的交換交互作用常數；對電子而言 $J_e^{sp-d} = \alpha > 0$ ，即電子自旋與磁性原子之自旋為鐵磁交互作用，對電洞而言 $J_h^{sp-d} = \beta < 0$ ，即電洞自旋與磁性原子之自旋為反鐵磁交互作用。

由於磁性原子與載子間的 sp-d 交換交互作用，受磁性原子影響的載子會出現 Zeeman 分裂因此影響到整體材料的物理性質。以電子為例，若假設價電帶頂為能量零點，其在第 l 個藍到能階(Landau level)的兩個自旋子能態(spin substate)之能量可以寫作[2]

$$E_l(\uparrow) = E_g + \left(l + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c + \frac{1}{2}(g^* \mu_B H - N_0 J_e^{sp-d} \langle S_Z \rangle)$$

$$E_l(\downarrow) = E_g + \left(l + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c - \frac{1}{2}(g^* \mu_B H - N_0 J_e^{sp-d} \langle S_Z \rangle) \quad (2-6)$$

其中 E_g 為材料能隙， ω_c 為電子的迴旋頻率(cyclotron frequency)， g^* 為電子之 g 數(g factor)。

根據 sp-d 交換交互作用的理論，稀磁半導體的 Zeeman 能量將會隨磁化量的改變而增加，因此在外加磁場下量測到的 Zeeman 能量會有類似於 Brillouin function 的現象，這樣的現象在 $Zn_{1-x}Mn_xTe$ ， $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 以及其他二六族稀磁半導體中都已經被量測到(圖 2-8)，並且證實其與磁性原子磁化量的相關性 [10,19-21]。

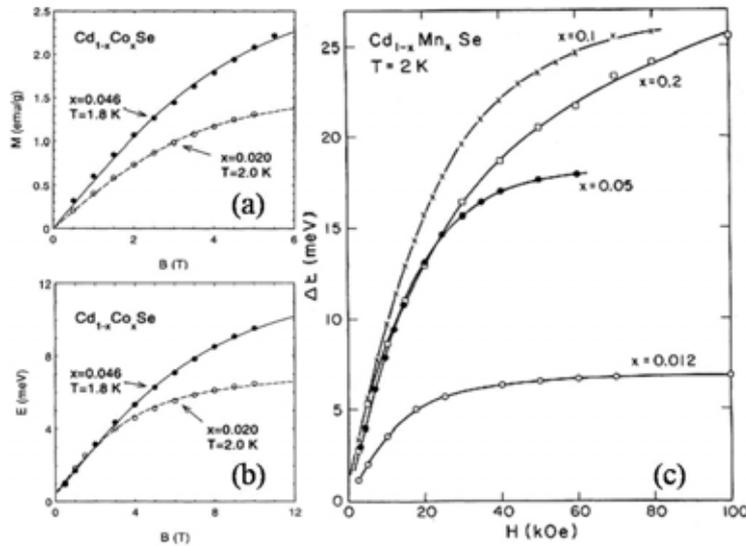


圖 2-8 U. Gennser 等人量測到的 $Cd_{1-x}Co_xSe$ 之磁化量(a)與 Zeeman 能量(b)對磁場變化圖[20]。(c) D. Heiman 等人量測到的 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 之 Zeeman 能量對磁場變化圖[10]。

2.2 錳摻雜二六族半導體奈米顆粒簡介

如緒論中所言，科學家希望藉由摻雜的方式改變奈米結構的特性；由於對塊材二六族稀磁半導體在理論與實驗上皆有一定程度的了解，因此科學家希望製造二六族稀磁半導體奈米顆粒。現今對二六族稀磁半導體奈米顆粒的研究主要聚焦在摻雜錳原子的二六族半導體奈米顆粒，下面將對摻雜錳的二六族稀磁半導體奈米顆粒之製作方式以及錳對奈米顆粒的影響作介紹。

2.2.1 錳摻雜二六族稀磁半導體奈米顆粒之製備

由於奈米顆粒之物理性質會隨著尺寸與形狀有明顯的改變，在 1990 年代初期往往因為無法製造出尺寸及形狀一致的半導體奈米顆粒使得對其物理性質的研究造成很大的困擾[22-28]，因此許多科學家試著製造更高品質尺寸及形狀均勻且一致的半導體奈米顆粒。1993 年 C. B. Murray 等人以化學方法成功合成出尺寸及形狀相當一致的硒化鎘(CdSe)、硫化鎘(CdS)與碲化鎘(CdTe)等奈米顆粒，並證實其結構為 wurtzite 結構[29, 30] (圖 2-9)；然而，當科學家嘗試以同樣的方式將磁性原子摻雜入奈米顆粒時，卻發現磁性原子不容易進入奈米顆粒而大部分被吸附在表面[31,32]。

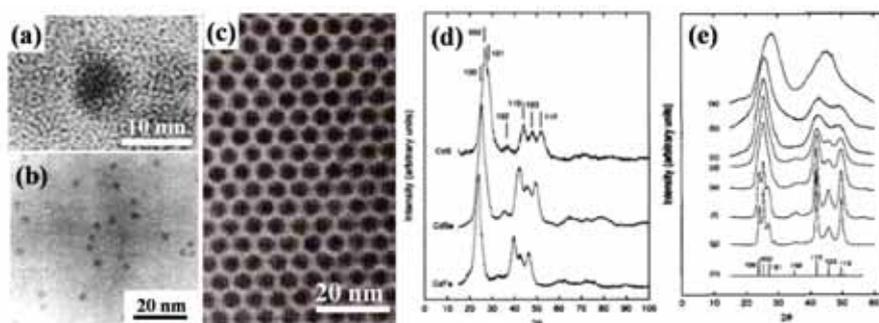


圖 2-9 (a), (b), (c) C. B. Murray 等人製造的 CdSe 奈米顆粒之 TEM 圖。(d) C. B. Murray 等人製造的 CdS, CdSe, CdTe 奈米顆粒以及(e)不同尺寸的 CdSe 奈米顆粒之 X-ray 繞射圖樣。由圖中可看出奈米顆粒的 Wurtzite 結構。[29, 30]

2000 年，F. V. Mikulec 等人使用 $\text{Mn}_2(\mu\text{-SeMe})_2(\text{CO})_8$ 作為合成時化學溶液中的前驅物(precursor)，並藉由比較以 pyridine 清洗前與清洗後清除表面過多包複層的樣品證實了 $\text{Mn}_2(\mu\text{-SeMe})_2(\text{CO})_8$ 有別於傳統使用的前驅物 (MnMe_2 , $\text{Mn}(\text{Co})_5\text{Me}$, $[\text{MnTe}(\text{CO})_3\text{-(PEt}_3)_2]_2$) 能夠將錳原子摻雜入 CdSe 的奈米顆粒中(圖 2-10(a), (b))。然而，儘管 F. V. Mikulec 等人成功的將錳原子與奈米顆粒合成，錳原子在奈米顆粒中的溶解度依然非常低(<1 %)[33]。

F. V. Mikulec 等人在成功合成 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 之後也對其光學性質做了研究。他們發現摻雜錳原子對 CdSe 奈米顆粒的影響如同將未摻雜的 CdSe 奈米顆粒放在外加磁場下的影響。(圖 2-10(c))為 F. V. Mikulec 等人的研究，在摻雜錳的 CdSe 奈米顆粒中可以看到與在外加磁場下的 CdSe 奈米顆粒相同的光譜特徵，因此認為將錳原子摻雜入奈米顆粒可以與加外加磁場獲得一樣的效果。

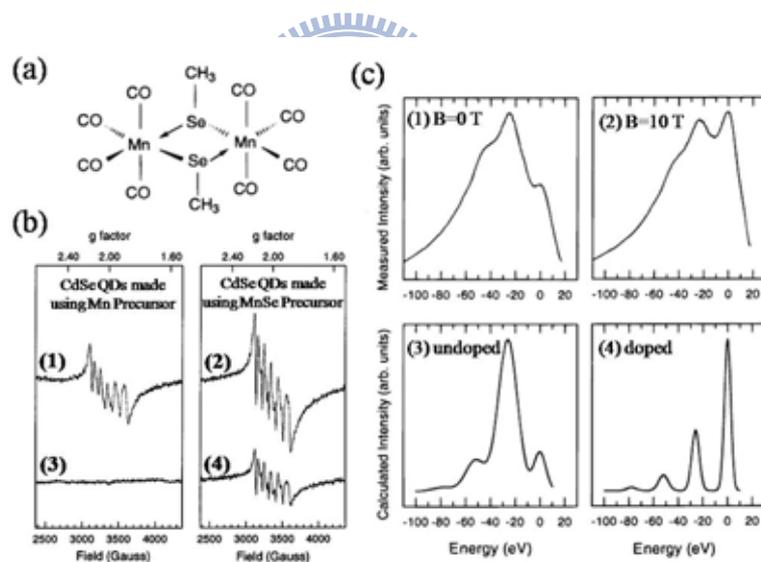


圖 2-10 (a) $\text{Mn}_2(\mu\text{-SeMe})_2(\text{CO})_8$ 結構圖。(b)使用 $\text{Mn}_2(\mu\text{-SeMe})_2(\text{CO})_8$ 作前驅物 (2) 與使用其他分子作為前驅物(2)經過 pyridine 清洗前的 EPR 光譜，圖中可明顯看到錳原子造成的六個尖峰。經過 pyridine 清洗後可以看到以 $\text{Mn}_2(\mu\text{-SeMe})_2(\text{CO})_8$ 作前驅物的樣品依然具有六個尖峰(3)而其他樣品的光譜則沒有這個現象(4)。(c) 外加磁場與摻雜錳原子對直徑 4 nm 之 CdSe 奈米顆粒 FLN 光譜之影響。[33]

2.2.2 稀磁半導體奈米顆粒中錳原子所造成的巨大內部磁場(giant intrinsic magnetic field)

在成功以化學方法製造稀磁半導體奈米顆粒之後，許多的科學家開始進一步研究尺寸縮小後對其物理現象的影響。其中由於量子侷限效應(quantum confinement)所造成的 sp-d 交換交互作用增強的現象最引人注意。

如前所述，sp-d 交換交互作用正比於載子與磁性原子的 d 軌域波函數重疊的機率，在塊材中由於載子的波函數分布非常廣，每個磁性原子與載子間的交互作用可視為相等，因此塊材中的 sp-d 交換交互作用可以簡單的近似於 (2-5) 式的形式。在奈米顆粒中由於量子侷限效應的影響，載子在奈米顆粒中的波函數呈現不均勻的狀態，因此每個磁性原子與載子間的交互作用不再相等，越接近奈米顆粒中心的磁性原子其與載子間的交互作用越強，越接近奈米顆粒表面的磁性原子其交互作用越弱。由於這種 sp-d 交互作用強度在奈米顆粒中不均勻的分布，若要將(2-5)式應用於稀磁半導體奈米顆粒上則需要對這種不均勻的分布做出修正。

2000 年 D. M. Hoffman 等人在考慮量子侷限效應後，將塊材中對每個位置的磁性原子發生的 sp-d 交換交互作用作平均，得到平均每個磁性原子對周遭載子的影響，從而在理論上定量描述磁圓偏振二向色性(Magnetic Circular Dichroism, MCD)實驗所獲得的結果[34, 35]。

奈米顆粒中的載子與磁性原子間的交換交互作用可寫成[36]

$$H_{e,h} = \frac{J_{e,h}^{sp-d}}{2} \frac{v_0}{n_0} (\vec{\sigma} \cdot \vec{S}) \delta(\vec{r}_{e,h} - \vec{R}) \quad (2-6)$$

其中 v_0 為材料中單位晶胞(unit cell)的體積， n_0 每個單位晶胞的陽離子數，即每個單位晶胞中磁性原子能取代的位置個數。以錳原子與電子為例，由(2-6)式可得到錳原子對電子造成的 Zeeman 能量可寫成[36]

$$\Delta E_e = J_e^{sp-d} \frac{5}{2} \frac{v_0}{n_0} \Psi_e^2(\vec{R}) \quad (2-7)$$

其中 $\Psi_e(\vec{R})$ 為電子在奈米顆粒中 R 位置的波函數。由(2-6)式可看出錳原子對電子造成的磁場方向與錳原子的自旋方向平行，其磁場強度與錳原子在奈米顆粒中離

中心的距離高度相關。當錳原子在奈米顆粒中心時 $\Psi_e^2(\vec{R}) = \pi/2a^3$ ，當錳在奈米顆粒表面時， $\Psi_e^2(\vec{R}) = 0$ ；假設錳原子在奈米顆粒中為隨機分布，意即每個可能被錳原子取代的位置其被取代的機率均等，平均每個錳原子造成的 Zeeman 分裂可表示成[36]

$$\Delta E_e = J_e^{sp-d} \frac{5 u_0}{2 n_0} \frac{3}{4\pi a^3} \quad (2-8)$$

a 為奈米顆粒之半徑。由(2-7)式可知，奈米顆粒中每個錳原子貢獻的 Zeeman 能量與體積成反比，當奈米顆粒尺寸越大時其由錳原子所造成的 Zeeman 分裂影響越小。若是考慮錳原子與電洞的交互交換作用，由於電洞的能帶結構較複雜以及在價電代的自旋-軌道耦合(spin-orbital coupling)所影響，其 Zeeman 分裂不能寫成如(2-8)式一般簡單的形式，但定性上仍然與奈米顆粒的體積成反比。以一般二六族半導體中 Mn 原子與載子的交換交互作用常數為例， J_e^{sp-d} 約為 0.1 eV， J_h^{sp-d} 約為 1 eV，其所造成的 Zeeman 分裂約為 10 到 100 meV，相當於 10 到 100 Tesla 外加磁場對錳原子中載子的影響，D. M. Hoffman 等人稱這個在內部的外加磁場為巨大內部磁場(giant intrinsic magnetic field)。圖 2-11 為 D. M. Hoffman 等人在直徑兩奈米的 $Cd_{1-x}Mn_xS$ 奈米顆粒中量測到的 MCD 光譜以及相對的 Zeeman 分裂，圖中實線為實驗值而虛線為其理論值，可以看到在低溫下此理論可以很好的描述實驗值(圖 2-11)。

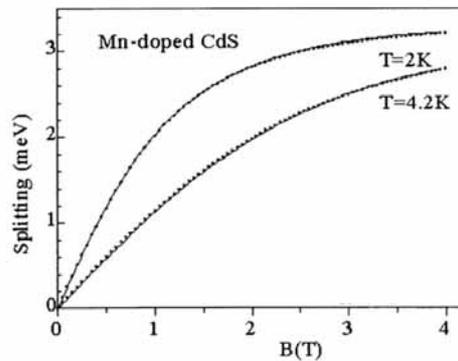


圖 2-11 D. M. Hoffman 等人在 $Cd_{1-x}Mn_xS$ 奈米顆粒中觀察到的 Zeeman 分裂(實線)以及理論值(虛線)。[34]

由圖 2-11 可以看出，在無外加磁場時由於所有的錳原子自旋方向隨機排列，因此在無外加磁場時不會觀測到錳原子所造成的巨大內部磁場；然而當外加磁場較小時由於錳原子的自旋方向受外加磁場影響排列整齊因此可以觀察到錳原子所造成的 Zeeman 分裂現象。當所有錳原子被排列至同一個方向後，由於外加磁場繼續增加而錳原子所造成的內部磁場不再增加，因此在大磁場下 Zeeman 能量的增加主要為外加磁場的貢獻。摻雜錳原子的影響在於提供一巨大的內部磁場使得錳原子周圍的載子自旋方向被排列到同一方向，由於此內部磁場十分巨大，因此量測上得到的值主要來自於與錳原子產生交換交互作用的載子。繼 D. M. Hoffman 等人之後，同樣的現象也陸續的在其他的 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 、 $Cd_{1-x}Co_xS$ 以及 $Cd_{1-x}Co_xSe$ 的稀磁半導體奈米顆粒中觀察到[37, 38]，進一步確認了摻雜磁性原子於稀磁半導體奈米顆粒中的影響相當於對稀磁半導體加一外加磁場的影響(圖 2-12)。

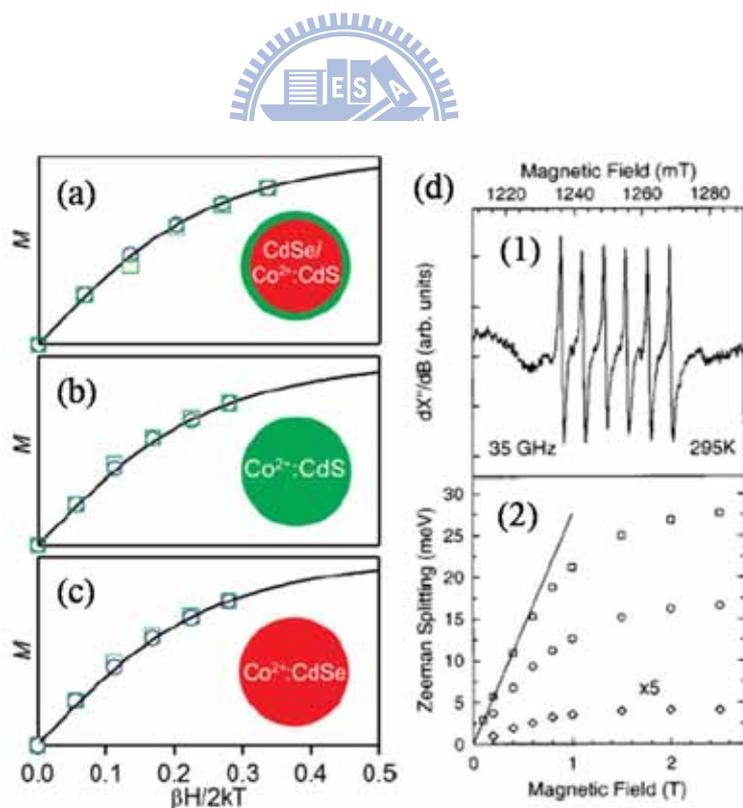


圖 2-12 P. I. Archer 等人由 MCD 光譜換算得到 $CdSe/Cd_{1-x}Co_xSe$ (a)、 $Cd_{1-x}Co_xS$ (b) 與 $Cd_{1-x}Co_xSe$ (c) 之磁化量與磁場之變化[38]。(d) D. J. Norris 等人在 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒中量得的 EPR 光譜(1)以及 Zeeman 分裂對外加磁場的變化情形(2)[37]。

2.2.3 錳原子造成的群體自旋翻轉(collective carrier spin-flipping)

同樣為了研究摻雜錳原子後對稀磁半導體奈米結構的影響，B. Jusserand 等人於 2003 年利用拉曼光譜觀察 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子井(quantum well)中載子受錳原子影響的狀況。B. Jusserand 等人發現在外加磁場下材料中載子的自旋方向受錳原子影響的方式並非是以單一載子自旋方向被錳原子極化的形式而是以一群載子的自旋方向同時被極化的方式發生，外加磁場越大則此效應越顯著，B. Jusserand 稱此現象為群體自旋翻轉(collective spin flipping)且認為此現象來自於載子間的交互作用[39-41]，並在 2009 年由 F. Perez 提出理論解釋[42]。由於這種群體翻轉的現象，量子井中的自旋磁導率(spin susceptibility)會隨著摻雜錳原子而增強。圖 2-13(a)為此研究團隊量測到的拉曼光譜，圖中可清楚的看到群體自旋翻轉(SFW)所需的能量在大場下較單顆載子翻轉(SF-SPE)所需的能量要小。群體自旋翻轉的 Zeeman 能量(Z)與單顆載子自旋翻轉的 Zeeman 能量(Z^*)隨磁場變化的情況如圖 2-13(b)所示，可看到磁場越大兩者差異越大。

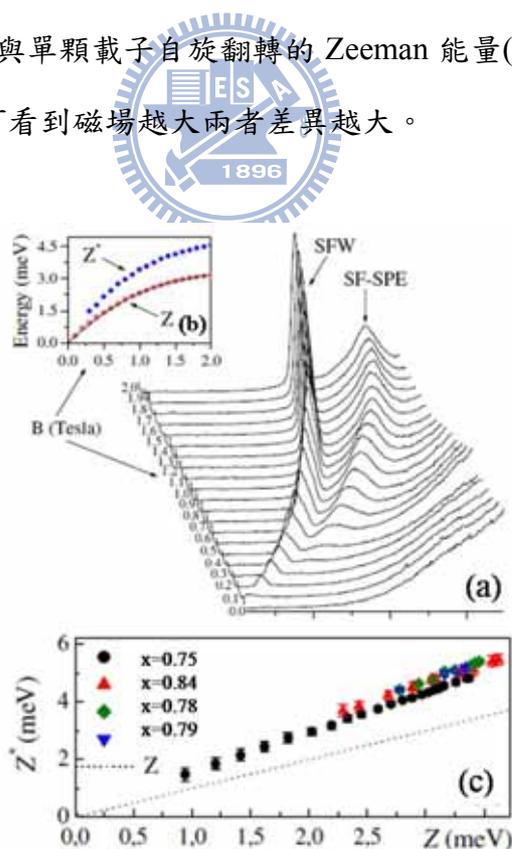


圖 2-13 (a)F. Perez 在 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 量子井中量到的拉曼光譜以及(b)得到的 Zeeman 能量。(c)不同樣品中 Z^* 與 Z 的關係。[40]

2.3 稀磁半導體奈米顆粒磁性之研究近況

儘管實驗上對二六稀磁半導體奈米顆粒之光學性質研究已有許多的成果，只有少數的實驗文章討論到二六族稀磁半導體奈米顆粒的磁學性質[43-45]。K. M. Hanif 等人在較高濃度摻雜($x > 0.1$)的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ 奈米顆粒中量測到自旋玻璃(spin glass)現象以及受量子效應影響而增強的超交換交互作用(superexchange interaction)[43](圖 2-14(a))；D. Magana 等人將 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒經退火處理後觀察到奈米顆粒中的超順磁現象[44]，他們從經過退火後的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒其矯頑場對溫度變化得到超順磁的 blocking temperature (T_B)約為 40 K(圖 2-14(b))。N. Feltin 等人在直徑 4 nm 的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 奈米顆粒中發現在同樣摻雜濃度的情況下其錳與錳之交互作用較塊材為大[45]；然而，在這些文章中磁性的量測結果主要是做為化學合成後佐證的資料或僅是現象的報導，而缺少對其物理機制的討論。另外，由於所被報導的樣品其磁性原子摻雜濃度大部分偏高($>1\%$)因此磁性訊號主要皆為磁性原子及其互相交互作用之結果，對摻雜磁性原子如何影響半導體奈米顆粒的磁性仍然少有實驗的探討。

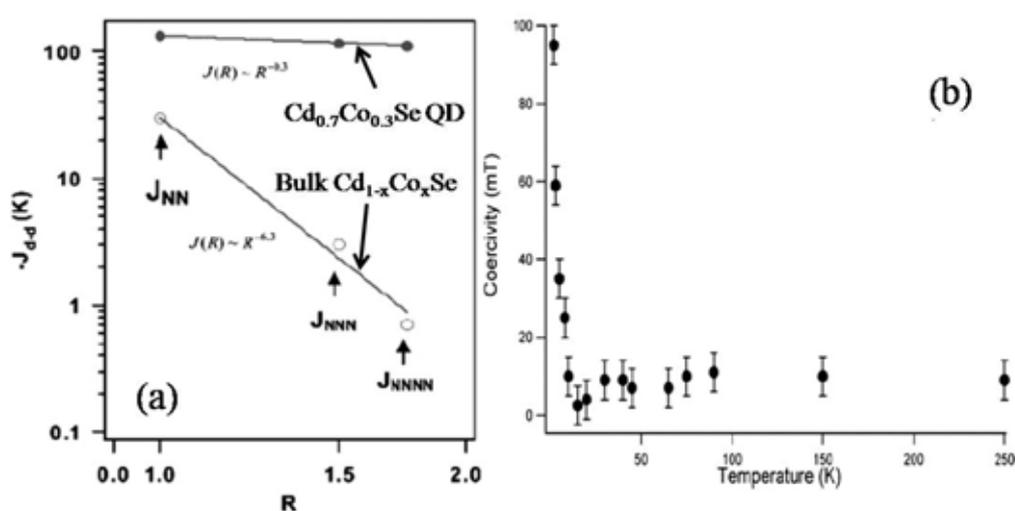


圖 2-14 (a)M. Hanif 等人量測到鈷原子間的交換交互作用在奈米顆粒中增強的現象。(b)D. Magana 等人在退火後的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒中量測到的矯頑場 (coercivity)對溫度的變化。[43, 44]

近年來，部分物理學家試圖以理論觀點理解二六族稀磁半導體奈米顆粒之磁性行為。F. Qu 與 P. Hawrylak 於 2005 年探討量子點中載子與磁性原子的交互作用並預測其交互作用強度與載子的數量以及錳在量子點中的位置有關[46]。他們在 2006 年進一步探討由載子造成的磁性原子間交互作用(electron mediated Mn-Mn interaction)，得到由載子造成的磁性原子間交互作用與磁性原子間的距離的關係；圖 2-15(a)為 F. Qu 等人理論模擬量子點中一個電子與磁性原子間交互作用的結果，箭頭表是磁性原子之自旋方向，紅色區域表示兩磁性原子呈現鐵磁態交互作用，藍色區域表示兩磁性原子呈現反鐵磁態交互作用。由圖中可看出當磁性原子距離漸遠，載子所造成的交互作用將會由鐵磁態轉變為反鐵磁態，他們同時考慮多數電子所造成的磁性原子之間交互作用，圖 2-15(b)與(c)為量子點中有兩個電子(b)與六個電子(c)的結果，可以看出磁性原子間的交互作用與磁性原子在量子點中的位置有關[47]。

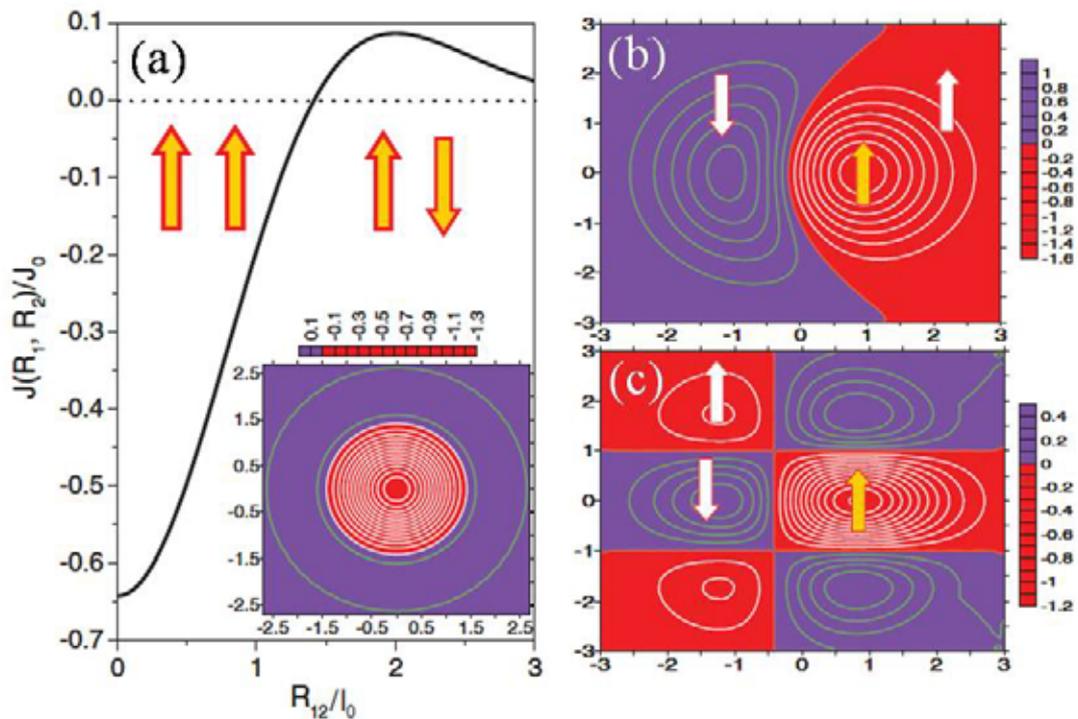


圖 2-15 F. Qu 等人以理論模擬量子點中電子造成磁性原子之交互作用的結果。兩量子點中載子數量分別為 1 (a), 2 (b), 6 (c)個載子。[47]

本校鄭舜仁老師於 2005 年開始陸續以理論觀點討論摻雜錳原子對奈米顆粒磁性的影響[48-51]。鄭老師首先考慮摻雜單顆錳原子對具有少數電子之奈米顆粒的影響；由於 sp-d 交換交互作用，錳原子將可能藉由改變奈米顆粒中載子的自旋角動量以及藉由載子與錳原子間的散射改變其軌道角動量，因此不同位置的錳原子與奈米顆粒中的載子數目皆會影響整個系統的磁性，其影響可能會增強或是減弱整體順磁性。圖 2-16(c) 為鄭老師以理論計算在奈米顆粒中心的錳原子對具有一個電子的奈米顆粒磁性之影響。若考慮量子侷限效應，當奈米顆粒中只有一個電子時其電子組態為 1S 軌域軌道角動量為零，在考慮 sp-d 交換交互作用後錳原子將增加奈米顆粒的自旋角動量因此增加整個系統的磁性。在圖 2-16(c)中可以看到當考慮 sp-d 交換交互作用後系統的順磁性在小場下受錳原子而增加。[48,49]

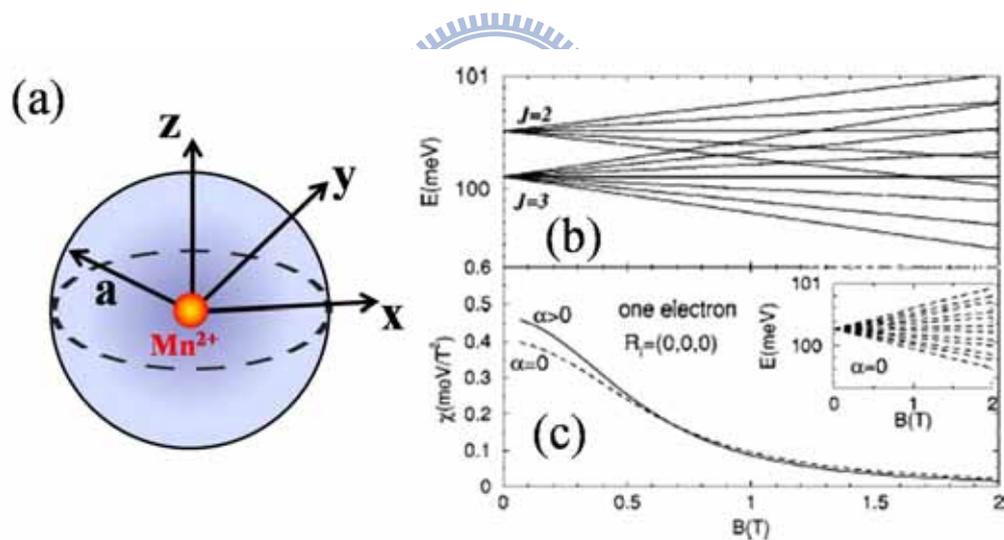


圖 2-16 (a)在半徑為 a nm 的奈米顆粒中心的錳原子之示意圖。(b)具有一個電子的奈米顆粒與錳原子產生 sp-d 交換交互作用後隨磁場變化的能量圖。(c)錳原子與奈米顆粒產生 sp-d 交換交互作用後($\alpha \neq 0$)對磁場的影響，圖中虛線表示不考慮 sp-d 交換交互作用($\alpha=0$)的結果，插圖為 $\alpha=0$ 時系統的能量隨磁場變化圖。[49]

當奈米顆粒中的載子數量漸多，錳原子對奈米顆粒內載子的影響主要有二：
 (1)錳原子與載子之 sp-d 交互作用。(2)載子被錳原子散射到不同軌道而改變載子的軌道角動量。由於量子侷限效應造成載子在奈米顆粒中不均匀分布因此在不同位置的錳原子將對具有不同數目載子的奈米顆粒產生不同的影響。圖 2-17(e)與圖 2-18(c)為鄭老師考慮在不同位置的錳原子對有三個(圖 2-17)與四個(圖 2-18)電子的奈米顆粒磁性之影響；由圖 2-17 與 2-18 中可以看到當奈米顆粒中有不同位置的錳原子對有不同電子數的奈米顆粒磁性產生不同的影響。

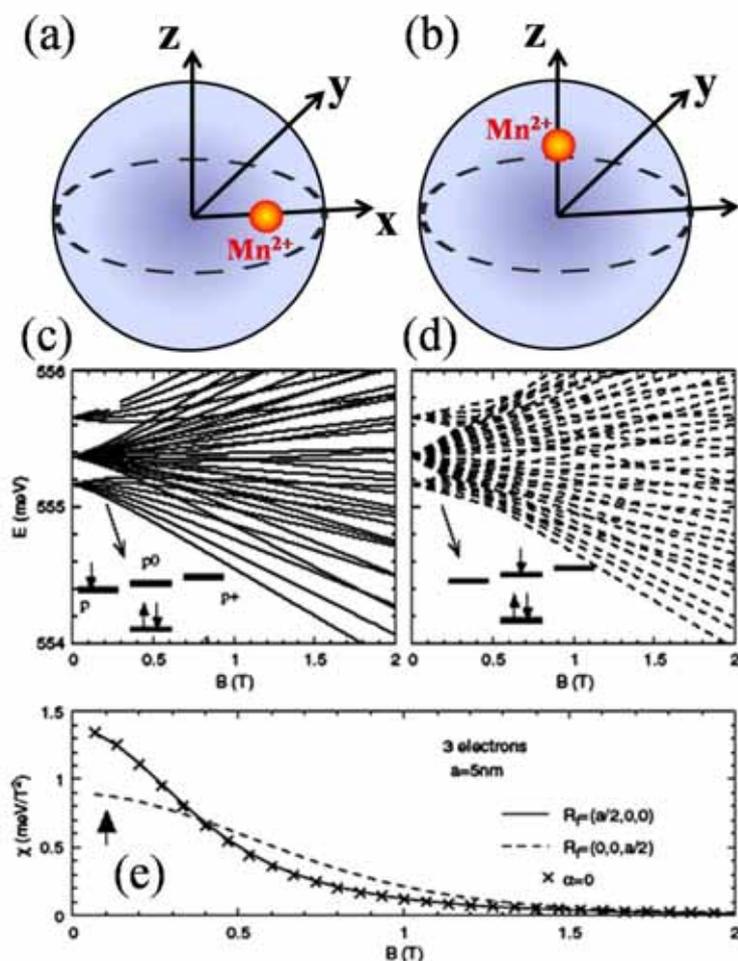


圖 2-17 錳原子在半徑 a nm 具有三個電子的奈米顆粒中 $(a/2, 0, 0)$ 位置(a)以及 $(0, 0, a/2)$ 位置(b)示意圖。(c)/(d)為在(a)/(b)情況下系統的隨磁場變化的能量圖。(e)在不同位置的錳原子對具有系統磁性的影響。[49]

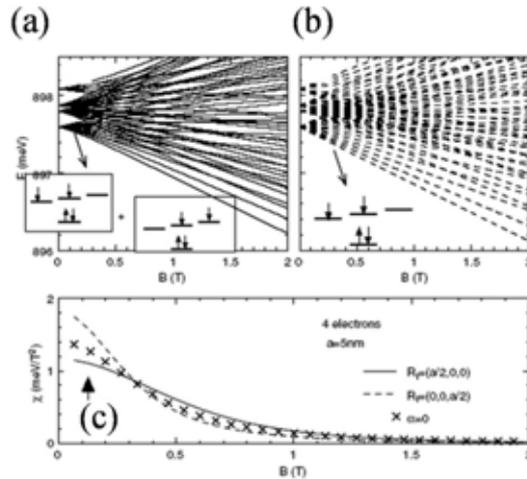


圖 2-18 (a), (b) 錳原子在 $(a/2, 0, 0)$ 位置 (a) 以及 $(0, 0, a/2)$ 位置 (b) 對有四個電子的奈米顆粒之能量隨磁場變化圖。(c) 不同位置的錳原子對有四個電子的奈米顆粒之磁性的影響。[49]

在討論摻雜單顆錳原子對奈米顆粒磁性的影響後，鄭老師進一步考慮多顆錳原子對只有單顆載子奈米顆粒的影響。在考慮錳與錳之間的交換交互作用以及載子與錳原子間的 sp-d 交換交互作用後，鄭老師由局部平均場理論(local mean field theory)求得不同數量錳原子在不同大小的奈米顆粒中錳原子與錳原子之間的交互作用強度。圖 2-19 為鄭老師計算得到的錳原子之平均磁化量對奈米顆粒半徑與摻雜濃度之變化圖。由圖中可以看到理論預測在小尺寸低摻雜濃度的奈米顆粒中錳原子之間呈現鐵磁態而在大尺寸過多摻雜濃度的奈米顆粒中錳原子之間呈現反鐵磁態[50, 51]。

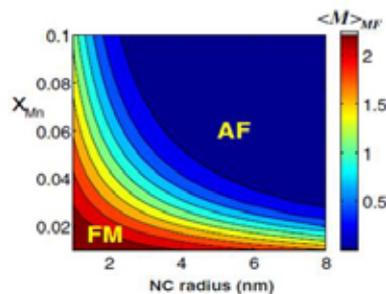


圖 2-19 多顆錳原子的平均磁化量與摻雜濃度與奈米顆粒半徑之關係。[51]

2.4 摻雜錳之 CdSe ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$) 奈米顆粒簡介

前面已經介紹過二六族稀磁半導體奈米顆粒的研究近況；在這些材料中， $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{E}$ ($\text{E}=\text{Se}, \text{Te}, \text{S}$) 等材料由於其合成技術成熟以及其應用價值而廣為科學家所研究。本節將先簡介化學合成之膠態 CdSe 奈米顆粒 (colloidal CdSe nanocrystal) 之結構，再對摻雜錳之 CdSe 奈米顆粒之研究近況做一回顧。

2.4.1 表面包覆層對膠態 CdSe 奈米顆粒之影響

高品質的膠態 CdSe 奈米顆粒 (圖 2-9) 在 1993 年被 C. B. Murray 等人以化學合成方法成功製備後 [29, 30] 引起了科學家的廣大迴響 [52-55]。C. B. Murray 等人製備的 CdSe 奈米顆粒為 wurtzite 結構 (圖 2-20)，且在奈米顆粒外具有一層 trioctylphosphine oxide (TOPO) 包覆層。

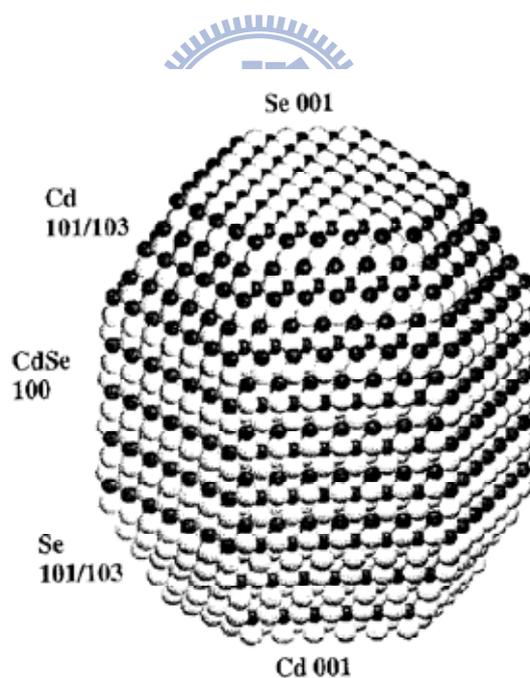


圖 2-20 wurtzite CdSe 奈米顆粒示意圖 [57]

1994 年 J. E. B. Katari 等人以 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)量測包覆 TOPO 的 CdSe 奈米顆粒，其實驗結果如圖 2-21 所示。J. E. B. Katari 等人發現將剛合成的 CdSe 奈米顆粒暴露在空氣中後 XPS 光譜將出現 SeO_2 的訊號(圖 2-21(a))，隨著時間延長這個訊號會漸漸減弱(圖 2-21(b))，由於 TOPO 包覆層只會接在 CdSe 奈米顆粒表面之 Cd 原子上，此一結果會造成表面的 Se 原子暴露在空氣中，J. E. B. Katari 等人因此推論 CdSe 奈米顆粒表面的 Se 原子在空氣中將被氧化而脫離奈米顆粒表面造成奈米顆粒中的 Cd 原子較 Se 原子為多。J. E. B. Katari 等人由實驗結果推算出奈米顆粒中 Cd:Se 的比例為 1.02 ± 0.14 ，並發現此 Cd:Se 的比例不隨奈米顆粒的尺寸變化[56]。由圖 2-21(b)中可看出奈米顆粒暴露在空氣中 96 小時後 SeO_2 的訊號消失，可是在 120 小時後又重新出現，J. E. B. Katari 等人認為是更深層的原子被氧化，因此在奈米顆粒中形成缺陷。這種由於 Se 原子氧化後脫離奈米顆粒表面而造成的缺陷可能在奈米顆粒中產生載子。

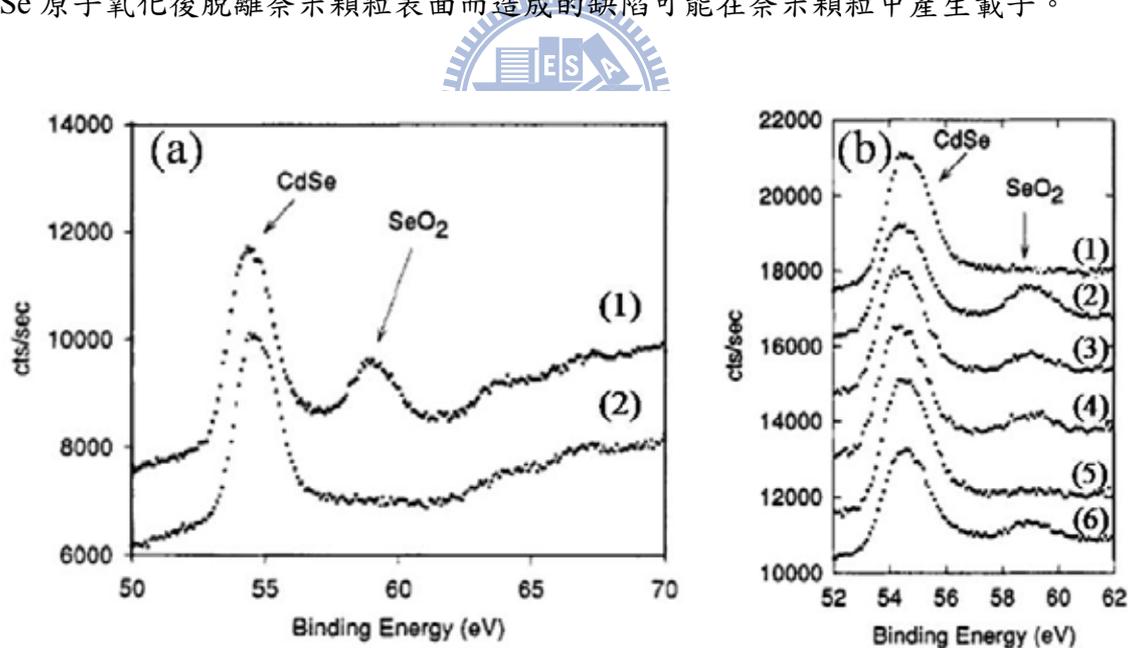


圖 2-21 (a)暴露在氧氣中 24 小時(1)與未接觸空氣(2)的 CdSe 奈米顆粒之 XPS 光譜。(b)剛製備的 CdSe 奈米顆粒(1)以及暴露在空氣中 24, 48, 72, 96, 120 小時(2~6)後的 XPS 光譜。[56]

2001 年 J. Taylor 等人對這個現象做了進一步的研究[57]，其實驗結果如圖 2-22 所示。如圖 2-22(a)所示，在各種尺寸的 CdSe 奈米顆粒中 Cd:Se 的比例約為 $1.2:1 \pm 0.1$ ，這個數值相當接近 J. E. B. Katari 等人的結果。從圖 2-22(b)可以看出在越大的奈米顆粒中過剩的 Cd 原子數量越多，從而確認了奈米顆粒中 Se 原子被氧化而脫離奈米顆粒的事實(圖 2-22 (c))。

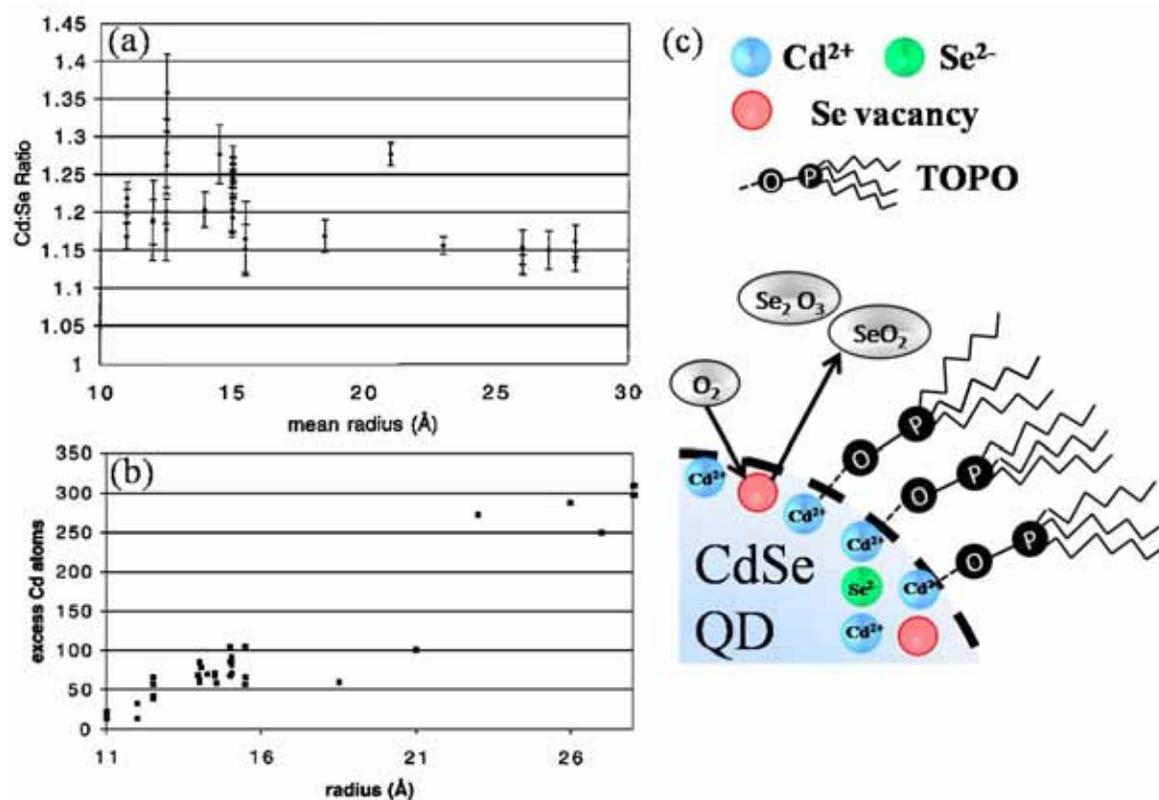


圖 2-22 (a) Cd:Se 比例隨奈米顆粒半徑變化圖。(b)過剩的 Cd 原子數隨奈米顆粒半徑變化圖。(c)CdSe 奈米顆粒表面 Se 原子氧化示意圖。[57]

除了表面結構之外，有關 CdSe 奈米顆粒中量子侷限效應所引起的特殊物理性質更加引人注目。CdSe 奈米顆粒中的量子侷限效應於 1990 年代早期即被觀測到，近年來更使用掃描穿隧顯微術觀測到由量子侷限效應所引起的類原子組態 (atomic-like state)[58, 59]。由於量子侷限效應所引起的特殊物理現象陸續被發現，CdSe 奈米顆粒在應用上的發展如發光二極體[60, 61]，太陽能電池[62]等也陸續被提出。由於這些應用都需要將奈米顆粒鋪平在特定區域的技術，因此除了傳統的微影技術之外許多製造奈米顆粒膜(nanoparticle film)的技術也因應而生[63, 64]。K. Wada 等人於 2008 年提出了以光學方式將 CdSe 奈米顆粒鋪在特定區域的技術，圖 2-23 即為 K. Wada 等人以 CdSe 奈米顆粒鋪排成的 NANO 字樣；由於其技術簡便，因此提升了 CdSe 奈米顆粒製作可應用元件的可行性。



圖 2-23 K. Wada 等人以 CdSe 奈米顆粒鋪成的 NANO 字樣[65]

2.4.2 膠態 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒物理性質之研究近況

若將二價錳離子摻雜入 CdSe 奈米顆粒取代 Cd^{2+} 的位置，錳離子在奈米顆粒中並不會提供多餘的電子或電洞，僅會在奈米顆粒中局部產生自旋並與載子產生 sp-d 交換交互作用而改變材料的能隙(band gap)[45, 66]。如圖 2-10 (b)所示，F. V. Mikulec 等人製造的 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒在 EPR 光譜上顯現的六個尖峰分別對應到二價錳離子六個自旋量子數 +5/2、+3/2、+1/2、-1/2、-3/2 與 -5/2 得知以這種方式製作的 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒其中的錳原子為二價錳原子[33]。由於摻雜錳不會改變 CdSe 奈米顆粒中的載子數目僅會改變奈米顆粒中載子的自旋性質，以及 CdSe 本身即為寬能隙半導體($E_{g,bulk}=1.74$ eV)， $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒被視為未來具有應用於製作自旋電子元件 (spin-electronic device) 以及自旋光學元件 (spin photonic device) 的潛力。

儘管摻雜在奈米顆粒中的錳原子除了錳原子之間的交換交互作用外，僅會與載子產生交換交互作用，奈米顆粒的尺寸效應卻會對錳原子相互間的交互作用產生影響。簡紋濱老師在 2003 年的文章中由分析 EPR 光譜發現 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒中錳原子間的交換交互作用隨著摻雜濃度增加以及尺寸縮小而增強[67](圖 2-24)，這個現象在其他的稀磁半導體奈米顆粒中同樣也被觀測到[66]。在 Ref. 66 中，N. Feltin 等人除了觀察到錳原子之間的交換交互作用隨奈米顆粒尺寸縮小而增加，同時也觀察到錳原子與載子之間的交換交互作用也會隨著尺寸縮小而增加，然而這些現象至目前仍然缺少理論上的解釋。

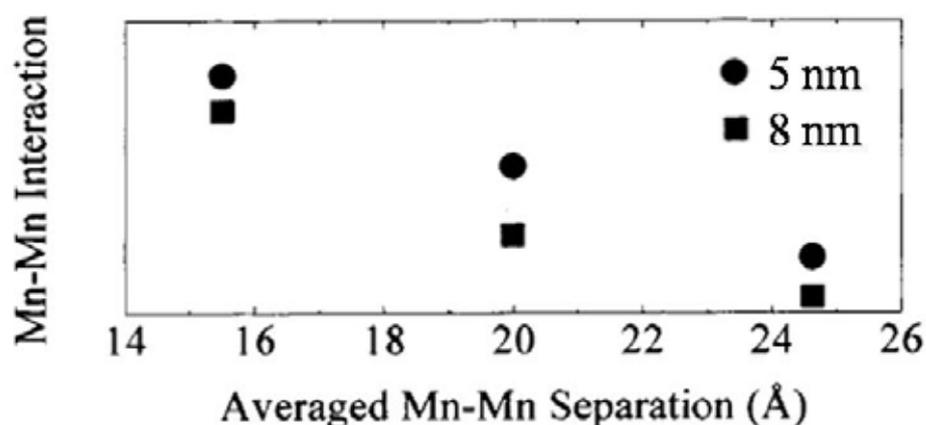


圖 2-24 錳原子間的交換交互作用隨著摻雜濃度增加與奈米顆粒尺寸縮小而增強[67]。

2007 年，P. I. Archer 等人在 wurtzite 結構的膠態 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 與 $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ 奈米顆粒中觀察到 sp-d 交換交互作用的現象[68]，並給出摻雜錳原子所造成的 Zeeman 分裂對奈米顆粒中價電帶與導電帶的影響(圖 2-24(a))。在這篇文章中，P. I. Archer 等人同時考慮外加磁場與錳原子對載子所造成的 Zeeman 分裂，由圖 2-25 (a)可以看到外加磁場所造成導電帶的 Zeeman 分裂將會因摻雜錳原子而增強，然而價電帶上因外加磁場所造成的 Zeeman 分裂卻會被摻雜的錳原子抑制甚或抵消。圖 2-25 (c)為 P. I. Archer 等人由 MCD 光譜獲得的磁化量行為磁場變化圖，在大磁場下由於外加磁場所造成的 Zeeman 分裂因此不會有飽和的現象；圖中虛線為只考慮磁性原子造成 Zeeman 分裂的理論計算結果，實線為考慮外加磁場所造成 Zeeman 分裂後的理論計算結果。由實線在大磁場下比虛線更可以恰當描述實驗結果可看出在小磁場下主要為摻雜磁性原子的貢獻，然而在大磁場下當磁性原子到達飽和磁化量後 Zeeman 分裂的變化主要來自於外加磁場所造成的 Zeeman 分裂。

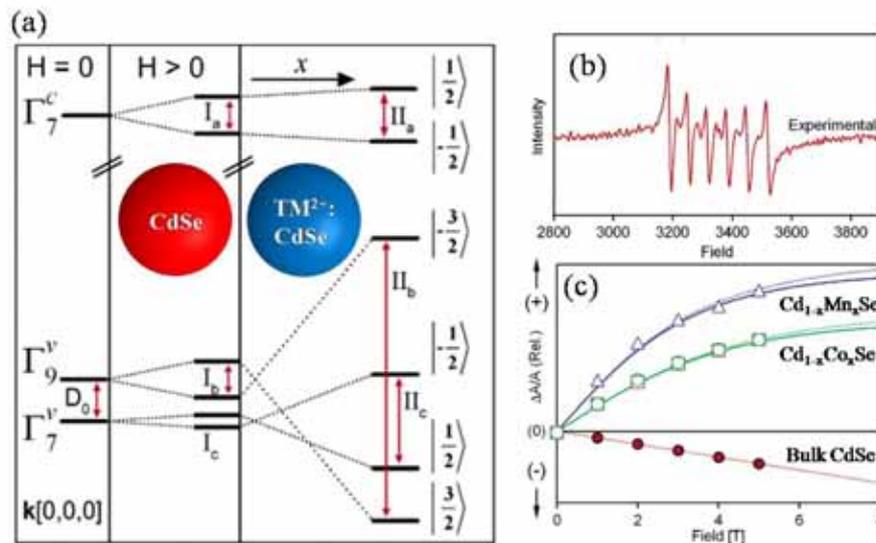


圖 2-25 (a)外加磁場與摻雜磁性原子造成 Zeeman 分裂示意圖。(b)P. I. Archer 等人 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 中量得的 XPS 光譜。(c)P. I. Archer 等人在 6 K 下獲得的磁化量行為與磁場變化圖，虛線為只考慮摻雜磁性原子之影響，實線為考慮外加磁場影響後的理論結果。[68]

儘管稀磁半導體奈米顆粒在近年來由於其能製造量子元件的潛力受到廣泛的注意；然而，對其磁性行為的研究卻鮮少有實驗上的報導，其中摻雜錳的硒化鎘奈米顆粒由於其製造技術成熟已經有許多光學上的研究以及理論上的探討，因此本實驗將以摻雜錳的硒化鎘奈米顆粒為主題研究其磁性行為希望能對其磁性行為的物理機制有更進一步的了解。



參考文獻

- [1] H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998)
- [2] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988)
- [3] J. K. Furdyna, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 2002 (1986)
- [4] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **53**, 7637 (1982)
- [5] R. E. Behringer, *J. Chem. Phys.* **29**, 537 (1958)
- [6] A. Trutia, F. Iova, and M. Voda, *Phys. Stat. Sol.* **84**, 817 (1977)
- [7] Y. Shapira, *J. Appl. Phys.* **67**, 5090 (1990)
- [8] Y. Shapira and V. Bindilatti, *J. Appl. Phys.* **92**, 4155 (2002)
- [9] G. D. Khattak, V. Keith, and P. Martin, *Phys. Stat. Sol. (a)* **130**, 169 (1992)
- [10] D. Heiman, Y. Shapira, S. Foner, B. Khazai, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, *Phy. Rev. B* **29**, 5634 (1984)
- [11] D. Heiman, E. D. Isaacs, P. Bacla, and S. Foner, *Phy. Rev. B* **35**, 3307 (1987)
- [12] M. M. Kreitman, F. J. Milford, R. P. Kenan, and J. G. Daunt, *Phys. Rev.* **144**, 367 (1966)
- [13] S. Nagata, R. R. Galazka, D. P. Mullin, H. Akbarzadeh, G. D. Khattak, J. K. Furdyna, and P. H. Keesom, *Phys. Rev. B* **22**, 3331 (1980)
- [14] R. R. Galazka, S. Nagata, and P. H. Keesom, *Phys. Rev. B* **22**, 3344 (1980)
- [15] V. Bindilatti, N. F. Oliveira, Jr., Y. Shapira, G. H. Macabe, M. T. Liu, S. Isbers, S. Charar, M. Averous, E. J. McNiff, Jr., and Z. Golacki, *Phys. Rev. B* **53**, 5472 (1996)
- [16] Y. Shapira, S. Foner, D. H. Ridgley, K. Dwight, and A. Wold, *Phys. Rev. B* **30**, 4021 (1984)
- [17] R. L. Aggarwal, S. N. Jasperson, P. Becla, and R. R. Galazka, *Phys. Rev. B* **32**, 5132 (1985)

- [18] E. D. Issacs, D. Heiman, P. Becla, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, *Phys. Rev. B* **38**, 8412 (1988)
- [19] R. L. Aggarwal, S. N. Jasperson, P. Becla, and J. K. Furdyna, *Phys. Rev. B* **34**, 5894 (1986)
- [20] U. Gennser, X. C. Liu, T. Q. Vu, D. Heiman, T. Fries, Y. Shapira, M. Demianiuk, and A. Twardowski, *Phys. Rev. B* **51**, 9606 (1995)
- [21] H. Alawadhi, I. Miotkowski, V. Souw, M. McElfresh, A. K. Ramdas, and S. Miotowski, *Phys. Rev. B* **63**, 155201 (2001)
- [22] L. E. Brus, *Appl. Phys. A* **53**, 465 (1991)
- [23] A. Henglein, *Top. Curr. Chem.* **143**, 113 (1988)
- [24] Y. Wang, and N. Herron, *J. Phys. Chem.* **95**, 525 (1991)
- [25] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 477 (1990)
- [26] M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglas, and L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3046 (1987)
- [27] J. G. Brennan, T. Siegrist, P. J. Carrol, S. M. Stuczynski, L. E. Brus, and M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 4141 (1989)
- [28] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, and A. J. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5649 (1987)
- [29] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993)
- [30] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545 (2000)
- [31] S. C. Erwin, L. Zu, M. I. Haftel, A. L. Efros, T. A. Kennedy, and D. J. Norris,

Nature **436**, 91 (2005)

- [32] D. J. Norris, A. L. Efros, and S. C. Erwin, *Science* **319**, 1776 (2008)
- [33] F. V. Mikulec, M. Kuno, M. Bennati, D. A. Hall, R. G. Griffin, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2532 (2000)
- [34] D. M. Hoffman, B. K. Meyer, A. I. Ekimov, I. A. Merkulov, Al. L. Efros, M. Rosen, G. Couino, T. Gacoin, and J. P. Boilit, *Solid State Commun.* **114**, 547 (2000)
- [35] Al. L. Efros, and M. Rosen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 475 (2000)
- [36] S. I. Gubarev, *Sov. Phys. JETP* **53**, 601 (1997)
- [37] D. J. Norris, N. Yao, F. T. Charnock, and T. A. Kennedy, *Nano Lett.* **1**, 3 (2001)
- [38] P. I. Archer, S. A. Santangelo, and D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9808 (2007)
- [39] B. Jusserand, F. Perez, D. R. Richards, G. Karczewski, T. Wojtowicz, C. Testelin, D. Wolverson, and J. J. Davies, *Phy. Rev. Lett.* **91**, 086802 (2003)
- [40] C. Aku-Leh, F. Perez, B. Jusserand, D. Richards, W. Pacuski, P. Kossacki, M. Menant, and G. Karczewski, *Phy. Rev. B* **76**, 155416 (2007)
- [41] F. Perez, C. Aku-leh, D. Richards, B. Jusserand, L. C. Smith, D. Wolverson, and G. Karczewski, *Phy. Rev. Lett.* **99**, 026403 (2007)
- [42] F. Perez, *Phy. Rev. B* **79**, 045306 (2009)
- [43] K. M. Hanif, R. W. Meulenberg, and G. F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11495 (2002)
- [44] D. Magana, S. C. Perera, A. G. Harter, N. S. Dalal, and G. F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2931 (2006)
- [45] N. Feltin, L. Levy, D. Ingert, and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **103**, 4 (1999)
- [46] F. Qu, and P. Hawrylak, *Phy. Rev. Lett.* **95**, 217206 (2005)
- [47] F. Qu, and P. Hawrylak, *Phy. Rev. Lett.* **96**, 157201 (2006)
- [48] S. J. Cheng, *Phys. Rev. B* **72**, 235332 (2005)
- [49] S. J. Cheng, *Physica E* **32**, 407 (2006)
- [50] S. J. Cheng, *Phys. Rev. B* **77**, 115310 (2008)
- [51] S. J. Cheng, *Phys. Status. Solidi C* **6**, 829 (2009)
- [52] C. Querner, P. Reiss, S. Sadki, M. Zagorska, and A. Pron, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3204 (2005)

- [53] S. J. Rosenthal, J. McBride, S. J. Pennycook., and L. C. Feldman, *Surf. Sci. Rep.* **62**, 111 (2007)
- [54] E. Kuçur, W. Bücking, and T. Nann, *Micro. Acta* **160**, 299 (2008)
- [55] P. Guyot-Sionnest, *Micro. Acta* **160**, 309 (2008)
- [56] J. E. Bowen Katari, V. L. Colvin, and A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **98**, 4109 (1994)
- [57] J. Taylor, T. Kippeny, and S. J. Rosenthal, *J. Cluster Sci.* **12**, 571 (2001)
- [58] B. Alpers, I. Rubinstein, G. Hodes, D. Porath, and Oded Millo, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1751 (1999)
- [59] L. Jdira, P. Liljeroth, E. Stoffels, D. Vanmaekelbergh, and S. Speller, *Phys. Rev.* , **73**, 115305 (2006)
- [60] V. L. Colvin, M. C. Schiamp, and A. P. Alivisatos, *Nature* **370**, 354 (1994)
- [61] M. Achermann, M. A. Petruska, D. D. Koleske, M. H. Crawford, and V. I. Klimov, *Nano Lett.* **6**, 1395 (2006)
- [62] I. Gur, N. A. Fromer, M. L. Geier, and A. P. Alivisatos, *Science* **310**, 462 (2005)
- [63] L. Pardo, W. C. Wilson, and T. Boland, *Langmuir* **19**, 1462 (2003)
- [64] A. Kumar, H. A. Biebuyck, and G. M. Whitesides, *Langmuir* **10**, 1498 (1994)
- [65] K. Wada, S. Inasawa, A. Komot, T. Uematsu, and Y. Tamaguchi, *J. Phys. Chem. C* **112**, 17109 (2008)
- [66] N. Feltin, L. Levy, D. Ingert, and M. P. Pileni, *Adv. Mater.* **11**, 398 (1999)
- [67] W. B. Jian, J. Fang, T. Ji, and J. He, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3377 (2003)
- [68] P. I. Archer, S. A. Santangelo, and D. R. Gamelin, *Nano Lett.* **7**, 1037 (2007)

第三章 實驗

本實驗以超導量子干涉磁量儀(SQUID Magnetometer)量測 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒的磁性，本章將依序介紹超導量子干涉儀(SQUID)的磁性量測原理、超導量子干涉磁量儀量測系統、製造 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒的化學方法以及實驗的步驟。

3.1 超導量子干涉磁量儀(SQUID Magnetometer)簡介

超導量子干涉磁量儀是當今最靈敏的磁性量測儀器，其原理為應用超導量子干涉元件(SQUID)對磁通量變化極度靈敏的特性量測樣品的磁化量。本實驗所用的量測系統為 Quantum Design SQUID Magnetometer MPMS-XL7 (圖 3-1)，其靈敏度在使用小於 2500 Oe 的磁場時可達到 1×10^{-8} emu，在使用大於 2500 Oe 小於 7 Tesla 的磁場時可達到 6×10^{-7} emu [1]；磁場可以在 ± 7 Tesla 之間依使用者指定變化；溫度可以在 1.9 K 至 400 K 之間依使用者指定做升溫及降溫動作；使用者以軟體介面控制磁場及溫度變化進行磁性

量測。整套 MPMS-XL7 量測系統包括 SQUID 量測系統(SQUID detection system)、液氦系統(liquid helium system)、溫度控制系統(temperature control system)、磁場控制系統(MPMS magnetic field control)以及氣體控制系統(gas control system)。



圖 3-1 Quantum Design
SQUID Magnetometer
MPMS-XL7

3.1.1 SQUID 量測系統(SQUID detection system)

超導量子干涉元件以兩個並聯的約瑟芬結(Josephson junction)組成(圖 3-2)，其物理性質則結合了約瑟芬穿隧效應(Josephson tunneling)以及磁通量量子化現象。以下將介紹約瑟芬穿隧效應以及超導量子干涉元件的物理性質與其在磁性量測上的應用。

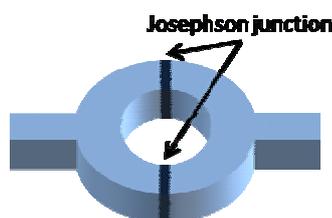


圖 3-2 超導量子干涉元件示意圖

3.1.1.1 約瑟芬穿隧效應(Josephson tunneling effect)[2-5]

約瑟芬結(Josephson junction)以兩個超導體夾一個極薄的絕緣層組成；1962年約瑟芬以理論預測在這樣的結構中電流與電場及磁場間的關係[2, 3]，其預測的結果在1963年即被實驗證實[4]。

約瑟芬首先計算出當約瑟芬結兩端無外加電壓時兩超導體之間存在穿隧電流 $I_s = j_s A$ ， $j_s = j_c \sin(\theta_L - \theta_R)$ ， θ_L 及 θ_R 分別為左右兩邊半導體中電子對波函數的相位(圖 3-3a)， A 為界面面積， j_c 為特徵電流密度， $I_c = j_c A$ 為特徵電流。此現象稱為直流約瑟芬效應(DC Josephson effect)。

在約瑟芬結兩端加上一電壓 V 後，將有電流 $I = jA$ 通過約瑟芬結。當 $j < j_c$ 時，通過約瑟芬結的電流主要為穿隧電流的貢獻；當 $j > j_c$ 時(圖 3-3b)， V 與通過界面之電流密度 j 關係可寫成

$$j(t) = j_c \sin(\Delta\theta_V), \quad \Delta\theta_V = \theta_L - \theta_R \quad (3-1)$$

$$\frac{\partial \Delta\theta_V}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar} \quad (3-2)$$

其中 t 為時間。由(3-2)式積分可得 $\Delta\theta = \Delta\theta(0) + 2eVt/\hbar$ ，將此結果帶回(3-1)式得到 $j(t) = j_c \sin(\Delta\theta_{V=0} + 2eVt/\hbar)$ ，由此可知 $j > j_c$ 時通過約瑟芬結的電流相位以及界面兩端的壓降將隨通過的電流大小而改變，此效應稱為交流約瑟芬效應(AC Josephson effect)。

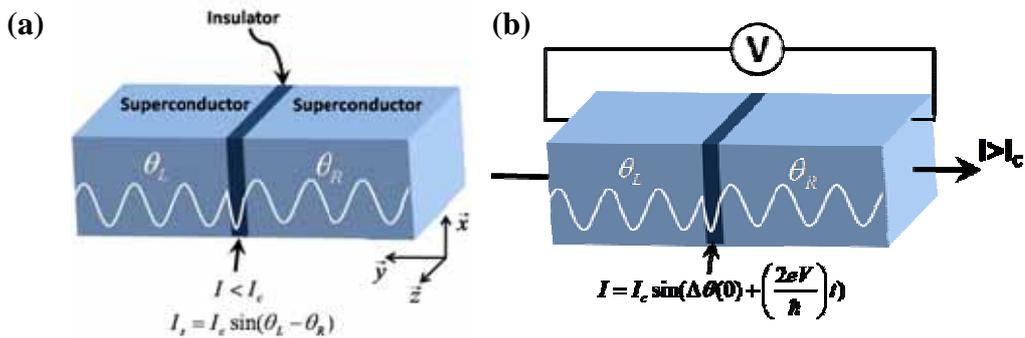


圖 3-3 (a)約瑟芬結示意圖 (b)交流約瑟芬效應示意圖

在約瑟芬結的電流-電壓(I-V)曲線圖中(圖 3-4)，可以看到在 $j < j_c$ 時，界面兩端的電位差為零；在 $j > j_c$ 時兩端開始有電位差 V ，當 $j \gg j_c$ 時 I-V 曲線圖回到歐姆定律。

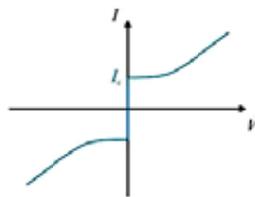


圖 3-4 約瑟芬結的電流-電壓曲線圖

在外加磁場下(圖 3-5)，通過約瑟芬結的電流密度可寫成

$$j_s(z) = j_c \sin(\Delta\theta_H), \quad \Delta\theta_H = \theta_L - \theta_R \quad (3-3)$$

$$\frac{\partial \Delta\theta_H}{\partial z} = \frac{2edH}{\hbar c^2}, \quad d = \lambda_L + \lambda_R + w$$

(3-4)

λ_L 、 λ_R 為左右兩邊超導的倫敦穿透深度(London penetration depth)， w 為絕緣層厚度。將(3-4)式積分後代入(3-3)式得到通過約瑟芬結的電流 $I_s = I_0 \frac{\sin(\pi\Phi/\Phi_0)}{\pi\Phi/\Phi_0}$ ，因此可以藉由外加磁場控制無外加偏壓時臨界電流 I_c 之大小。

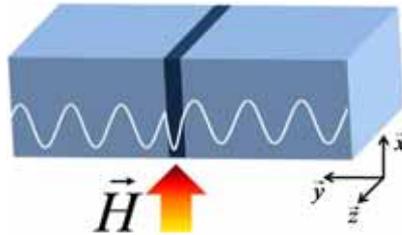


圖 3-5 在外加磁場下的約瑟芬結

P. W. Anderson 等人在 1963 年在 Sn-SnO_x-Pb 的結構中初次觀察到臨界電流 I_c 隨磁場變化的現象[4]；同年 J. M. Rowell 更在 Pb-I-Pb 的結構中量測到 I_s 隨磁場的週期性變化[5]，由此證實了約瑟芬效應的存在(圖 3-6)。

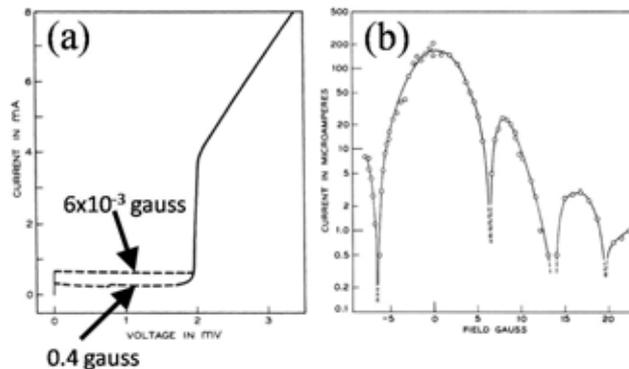


圖 3-6 (a) I_s 隨磁場變化的現象[4] (b) I_s 隨磁場的週期性變化[5]

3.1.1.2 超導量子干涉元件(SQUID)

由於約瑟芬結對電場與磁場反應靈敏的特性，其在被實驗證實後旋即引起了廣泛的利用；超導量子干涉磁量儀即為其中一例。當無外加偏壓時流過超導量子干涉元件的電流 $I = I_c \sin(\Delta\theta_1) + I_c \sin(\Delta\theta_2)$ ；當無外加磁場時由 $\Delta\theta_1 = \Delta\theta_2$ 可得

$\Delta\theta_1 = \Delta\theta_2 = \sin^{-1}(I/2I_c)$ 。當磁場通過超導量子干涉元件時(圖 3-7)，在磁場的向量位能(Vector potential)影響下 $\Delta\theta_1$ 將不等於 $\Delta\theta_2$ ； $\Delta\theta_1 - \Delta\theta_2$ 與磁通量 Φ 關係為

$$\begin{aligned}\Phi &= \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \\ &= \frac{2e}{\hbar} \oint (\nabla\theta) \cdot d\mathbf{r} = \frac{2e}{\hbar} (\Delta\theta_1 - \Delta\theta_2) \\ &= 2\pi\Phi_0(\Delta\theta_1 - \Delta\theta_2)\end{aligned}\quad (3-4)$$

對一並聯後左右兩邊平衡的超導量子干涉元件來說，由(3-4)可得到

$$\begin{cases} \Delta\theta_1 = \Delta\theta + \pi\Phi/\Phi_0 \\ \Delta\theta_2 = \Delta\theta - \pi\Phi/\Phi_0 \end{cases}\quad (3-5)$$

因此在外加磁場下通過超導量子干涉元件的總電流為

$$\begin{aligned}I &= I_c \sin(\Delta\theta_1) + I_c \sin(\Delta\theta_2) \\ &= 2I_c \sin(\Delta\theta) \cos\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right)\end{aligned}\quad (3-6)$$

由(3-6)式可得到在磁場影響下的特徵電流

$$I_c(\Phi) = I_0 \left| \cos\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right) \right|\quad (3-7)$$

絕對值來自於 I 與 $I_c(\Phi)$ 的電流方向恆相同，此現象稱為 dc 超導量子干涉效應

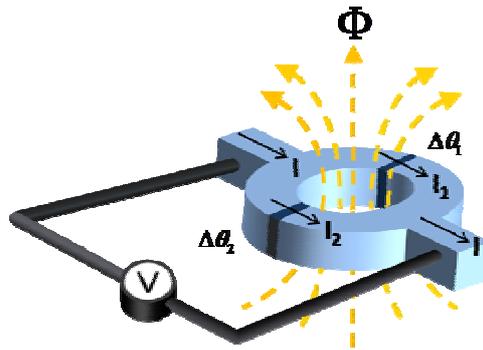


圖 3-7 dc SQUID 示意圖

R. C. Jaklevic 等人於 1964 年在並聯的錫-氧化錫-錫界面中觀測到了在磁場下超導量子干涉元件兩界面間的干涉效應[6]，於 1965 年更進一步量測到元件兩端約瑟芬界面在磁場影響下得相位變化[7]。Figure (3-8a)為 R.C. Jaklevic 等人製造的超導量子干涉元件示意圖，(圖 3-8(b))為 A、B 兩界面在磁場下的相位變化。圖

中較短的週期變化來自於兩接面之間的干涉效應(3-7 式)，較大的週期變化來自電流通過接面產生的散射效應，通過 A、B 兩接面的電流在零場的偏移量來自背景磁場的影響。

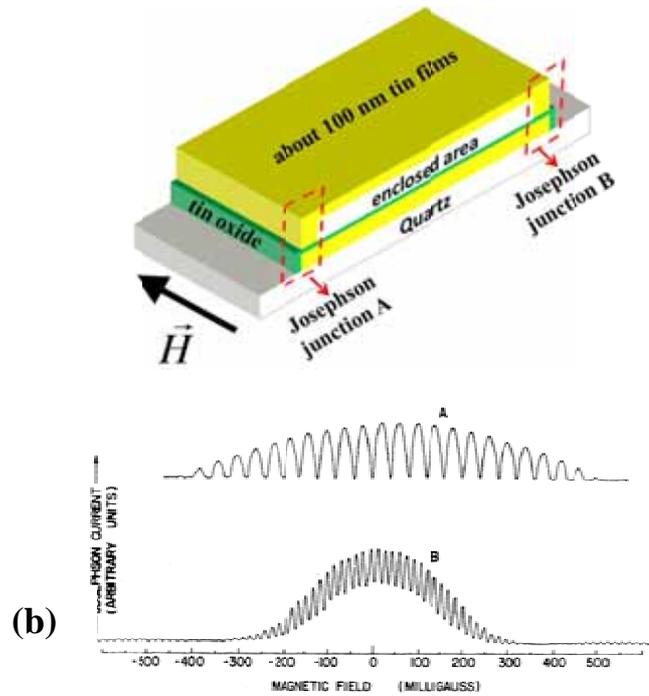


圖 3-8 (a) R.C. Jaklevic 等人於 1964 年製造的 SQUID 示意圖 (b)通過 SQUID 兩端約瑟面接面的電流在磁場影響下的變化。[7]

3.1.1.3 超導量子干涉儀在磁性量測之應用

圖 3-9 為應用超導量子干涉儀量測樣品磁性的示意圖，主要包含訊號收集線圈(pickup coil)、輸入線圈(input coil)以及超導量子干涉儀；在輸入線圈以及超導量子干涉儀周圍以超導體將外界磁場屏蔽以避免雜訊干擾。

量測前必須先將樣品調整自訊號收集線圈中心位置，確定樣品在中心位置後將樣品上下震動，樣品本身磁化量導致訊號收集線圈上產生一感應電流，此感應電流將在輸入線圈產生一感應磁場，使用 SQUID 量測此磁場大小即可得到樣品的磁化量。使用者可因應不同樣品的特性調整震動的頻率以及震幅。

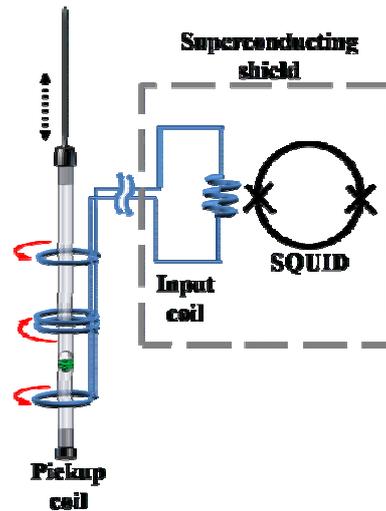


圖 3-9 SQUID 磁性量測示意圖

3.1.2 溫度控制系統(temperature control system)

Quantum Design MPMS-XL7 藉由溫度控制模組(Temperature Control Module, TCM)可在 1.9 K 到 400 K 之間以 0.001 K/min 至 10 K/min 得變溫速率連續且穩定的變換溫度。TCM 的構造如圖 3-10 (a)所示，圖 3-10 (b)顯示樣品室與 TCM 的構造。

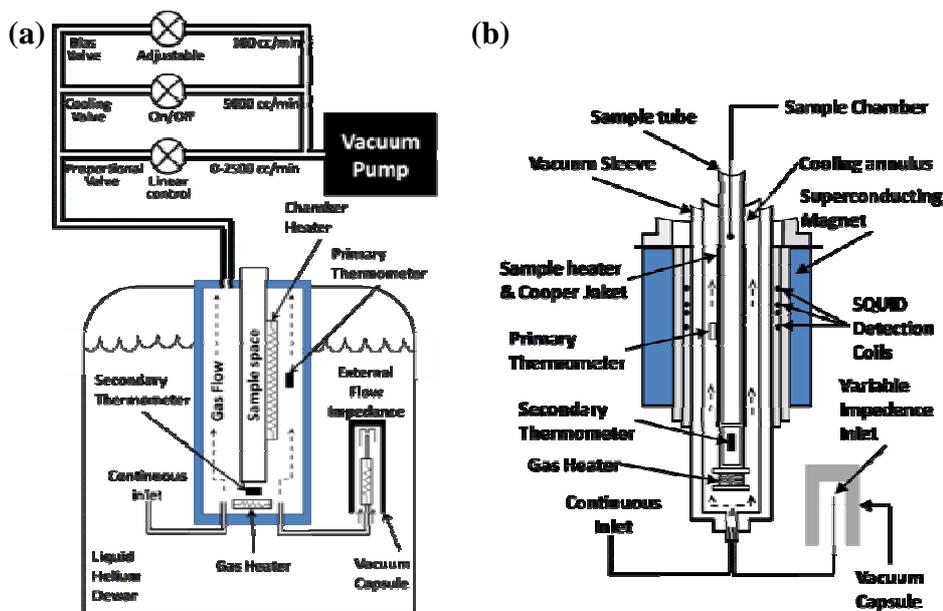


圖 3-10 MPMS-XL7 (a) 溫度控制模組 (b) 樣品室與溫度控制模組織剖面圖

在 TCM 中使用兩個溫度計測量溫度，一個溫度計在樣品室側邊，另一個溫度計在樣品室下方。當溫度大於 14 K 時兩個溫度計都被使用，使用者讀取到的溫度為兩個溫度計的平均值；當溫度小於 14 K 時由於側邊溫度計的準確性將受到大磁場的影響，因此在小於 14 K 的低溫下只有下方溫度計被使用。

執行升溫動作時，TCM 使用樣品加熱器(Sample Heater)以及氣體加熱器(Gas Heater)達到昇溫的目的；執行降溫時由於液氦沸點為 4.2 K，因此在 4.2 K 以下及 4.2 K 以下需要兩套不同的降溫機制。

在溫度大於 4.2 K 時，TCM 藉由關閉樣品加熱器以及在冷卻環(cooling annulus)通過氦氣兩個步驟來達到降溫的目的，並且使用氣體加熱器調整氦氣的溫度以控制降溫速率。當溫度降至略小於目標溫度時，TCM 藉由加熱器與幫浦控制樣品室的溫度與壓力使樣品溫度達到穩定。若要將溫度降到低於 4.2 K，必須將液態氦經由可變阻抗注入口(variable impedance inlet)注入冷卻環底部；當液態氦被囤積在冷卻環底部後再藉由幫浦控制冷卻環內的壓力改變液體溫度已達到溫度控制的目的。



3.1.3 液氦系統(liquid helium system)

MPMS-XL7 的杜瓦瓶約可容納 56 liter 的液氦，以此提供致冷環境予 TCM、SQUID 量測系統以及超導磁鐵。杜瓦瓶中的液氦量可由系統中的液氦面量測器測得，液氦面的位置如圖 3-11 所示。當液氦量在 70 % 以上時磁場可加到 7 T，在 70 % 以下 50 % 以上時磁場不可超過 1 T，50 % 以下 30 % 以上不可超過 1000 Oe，當液氦量少於 30 % 則不可進行量測。

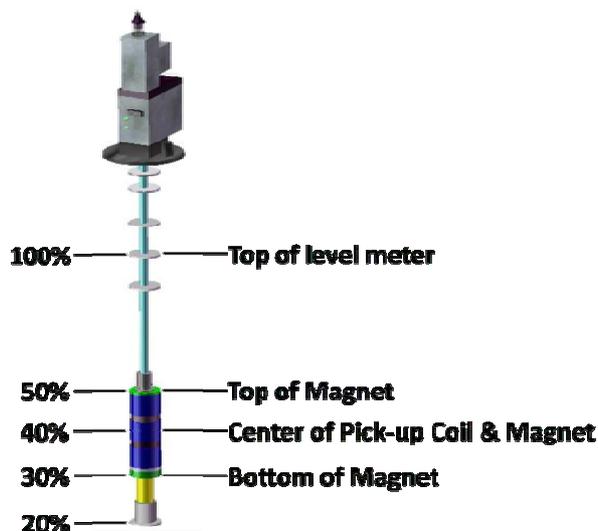


圖 3-11 液氮面位置圖

3.1.4 磁場控制系統(MPMS magnetic field control)

MPMS-XL7 的磁場來自於系統中的超導磁鐵，系統藉由調整超導磁鐵中電流的大小以及對超導磁鐵加熱兩種方式將磁場大小增減至使用者所指定的值；使用者可以使用 Oscillate 或是 No Overshoot 兩種模式改變磁場(圖 3-12)。

Oscillate 模式是將磁場以來回震盪的模式加到目標磁場，每次震盪週期的磁場大小相差 30%，當磁場與目標磁場相差在 100 Oe 以內時停止震盪。舉例來說，若要將 7 Tesla 以 oscillate 模式減弱至 0 Tesla，系統先將磁場減至 -2.1 Tesla (7x30%)，再以每次減弱 30% 的方式震盪直到磁場小於 100 Oe 時將磁場減至 0 Tesla。No Overshoot 模式是直接將磁場調整到目標磁場，但每次需要較長的穩定時間。

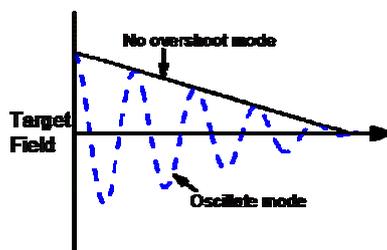


圖 3-12 No overshoot 模式與 Oscillate 模式示意圖

3.2 樣品製作

本實驗樣品為直徑 5 奈米摻雜不同濃度 Mn 原子的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.375\%$, 0.75% , 0.15%) 奈米顆粒。本樣品由紐奧良大學(University of New Orleans) Jiye Fang 教授實驗室製作後在新竹交通大學簡紋濱教授實驗室進行磁性量測。

本樣品以高溫有機溶液法(high-temperature organic solution approach)製備，此方法已成功得被利用來製備 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ [8-11] 的奈米顆粒。在 Ref. 8 中 F. V. Mikulec 等人成功以 $\text{Mn}_2(\mu\text{-SeMe})_2(\text{CO})_8$ 作為化學前驅物(precursor)將 Mn^{2+} 摻雜入 CdSe 奈米顆粒中，本實驗一樣以 $\text{Mn}_2(\mu\text{-SeMe})_2(\text{CO})_8$ 作為 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒中 Mn^{2+} 的來源。

在手套箱中將微量的 $\text{Mn}_2(\mu\text{-SeMe})_2(\text{CO})_8$ 、0.7 ml, 1M 的 Se-trioctylphosphine (TOP-Se) 溶液以及 0.3 ml 的 trioctylphosphine 混合在一起後用針筒將混合溶液取出；快速將抽取出的溶液注入 20 g 的 trioctylphosphine oxide (TOPO)、0.5 ml、1M 的 cadmium(II) acetate 及油酸的混合溶液中，之後在氫氣中加熱至 $310\text{ }^\circ\text{C}$ 。將完成後的熱混合溶液在 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 下均勻搖晃一分鐘至一小時以製備出不同尺寸的奈米顆粒，當奈米顆粒在溶液中成長至適當的尺寸後將溶液降溫至室溫。使用離心機將不同尺寸的奈米顆粒分離後，將製備出的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒溶於 pyridine 中以超音波震盪去除吸附在奈米顆粒表面過多的包覆層。

3.3 實驗步驟

將製備出的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 製成粉末後倒入膠囊內固定後，量測膠囊與樣品的總重量；將總重量扣除空膠囊的重量後可得到樣品的實際重量，由樣品的實際重量以及顆粒的平均尺寸可以得到膠囊中奈米顆粒的數量。

將膠囊放入吸管之後以牙線固定膠囊在吸管中的位置(圖 3-13(a))，接著將吸管接上 sample holder 放入 SQUID 中測量。量測所得到訊號包含奈米顆粒、奈米顆粒外的化學包覆層以及膠囊訊號三部分，由於化學包覆層磁性訊號極小，扣掉

膠囊的訊號($\chi_{\text{capsule}} \approx 1.5 \times 10^{-8}$ emu/Oe)之後即可得到奈米顆粒本身的磁性訊號(圖 3-13(b))。將扣掉膠囊後的訊號除以膠囊中奈米顆粒的數量可得到平均每顆奈米顆粒的磁化量，由顆粒的尺寸大小乘上 CdSe 的抗磁磁化率($\chi_{\text{CdSe}} \approx -4.3 \times 10^{-5}$ $\mu_B/\text{mol Oe}$)即可得到平均每顆奈米顆粒參雜錳後的磁性訊號。

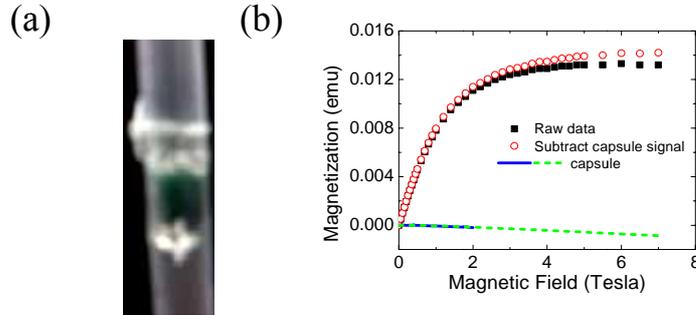
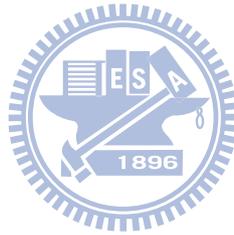


圖 3-13 (a) 以牙線固定在吸管中的膠囊。(b) 扣除膠囊訊號後的數據。



参考文献

- [1] Magnetic Property Measurement System MPMS XL Hardware Reference Manual, Quantum Design, San Diego, CA
- [2] B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1**, 251 (1962)
- [3] B. D. Josephson, *Adv. Phys.* **14**, 419 (1965)
- [4] P. W. Anderson and J. M. Rowell, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 230 (1963)
- [5] J. M. Rowell, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 200 (1963)
- [6] R. C. Jaklevic, J. Lambe, A. H. Silver, and J. E. Mercereau, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 159 (1964)
- [7] R. C. Jaklevic, J. Lambe, J. E. Mercereau, and A. H. Silver, *Phys. Rev.* **140**, A1628 (1965)
- [8] F. V. Mikulec, M. Kuno, M. Bennati, D. A. Hall, R. G. Griffin, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2532 (2000)
- [9] T. Ji, W. B. Jian, and J. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8448 (2003)
- [10] D. J. Norris, N. Yao, F. T. Charnock, and T. A. Kennedy, *Nano Lett.* **1**, 3 (2001)
- [11] K. M. Hanif, R. W. Meulenberg, and G. F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11495 (2002)

第四章 結果與討論

在緒論及文獻回顧中已闡述了研究二六族半導體奈米顆粒的重要性及其現今的發展，本章則針對我們使用超導量子干涉儀所量測到摻雜錳原子的硒化鎘($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$)奈米顆粒之磁學性質做討論。本章將先介紹實驗中所使用的樣品，之後對實驗得到的資料做討論與分析。

4.1 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒樣品介紹

本實驗使用高溫有機溶液法製備出摻雜錳原子的硒化鎘($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$)奈米顆粒，製備出奈米顆粒後使用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)及穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)確認其尺寸及結構。圖 4-1 (a)為奈米顆粒之 SEM 及 TEM 圖，圖 4-1 (b)為其尺寸分布圖，由圖中可以看出奈米顆粒的平均直徑約為 5 奈米。圖 4-1 (a)的插圖為直徑 5 奈米 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒的 TEM 圖，由圖中可以看出使用錳原子取代鎘原子後奈米顆粒仍然維持其單晶結構。圖 4-2 為 wurtzite 結構的單位晶胞(unit cell)及其晶格常數，由晶格常數與摻雜濃度可以獲得平均每顆奈米顆粒中具有錳原子數，雖然摻雜過後的稀磁半導體奈米顆粒其晶格常數會隨摻雜濃度變化，但由於我們的樣品摻雜濃度極低($<1\%$)故此影響可忽略。

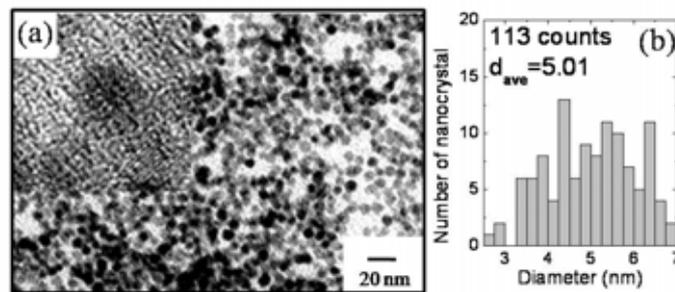


圖 4-1(a)直徑 5 奈米 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒 SEM 圖，插圖為對應的 TEM 圖。(b)相對應的尺寸分布圖[3]

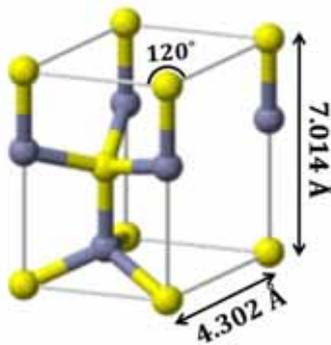


圖 4-2 wurtzite 結構之單位晶胞示意圖[4]

表 4-1 中列出一些本實驗所使用之 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒重要的參數。本實驗中使用三種不同摻雜濃度直徑 5 奈米的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒 ($x=1\%$, 0.75% , 0.375%)，此處所列出的摻雜濃度為化學合成時溶液中的 Cd 與 Mn 的比值，在 Ref. 1 與 Ref. 2 中發現以同樣方式製備的摻雜錳原子之硒化鉛 ($\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$) 與硫化鎘 ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$) 奈米顆粒其實際的摻雜濃度小於溶液中 Cd 與 Mn 的比值，因此在我們的樣品中實際摻雜濃度可能較表 4-1 中所列為小。

直徑 (nm) \ 摻雜濃度 (%)	5	8
1.5	MCS13	MCS07
0.375	MCS15	MCS09

表 4-1 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒之尺寸及摻雜濃度與樣品編號表

4.2 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒在低溫下磁化量對磁場行為

圖 4-3 為 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒在 2 K 時對磁場的行為，圖中虛線為使用 Brillouin function 做最佳擬合後的結果。由圖中可以看到在大場下磁化量出現不飽和的現象，這個現象在摻雜濃度越高的樣品中更加明顯，因此 Brillouin function 不能夠描述 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒在 2 K 時對磁場的行為。如 2.1.1 節所述，這種在大場下磁化量不飽和的行為在塊材中能夠完整的被自旋團模型解釋；然而，在

錳原子於奈米顆粒中隨機分布的假設下，我們可以得出在我們的樣品中($x < 1.5\%$)錳原子形成自旋團的機率。由圖 4-4 中可以看出在 $x < 1.5\%$ 時，90% 以上的錳原子在奈米顆粒中為孤立的狀態(singler)，若再考慮實際在奈米顆粒中的錳原子數量可能比合成時使用的摻雜濃度要小，由此可以推論僅有極少量的錳原子在奈米顆粒中呈現自旋團的狀態，因此可以排除這個大磁場下不飽和的現象由自旋團引起的可能性。由以上的推論可知，自旋團模型沒有辦法解釋我們在 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒觀察到的在大場下不飽和的行為；為了進一步了解這個現象，以下將對這個現象做定性的分析。

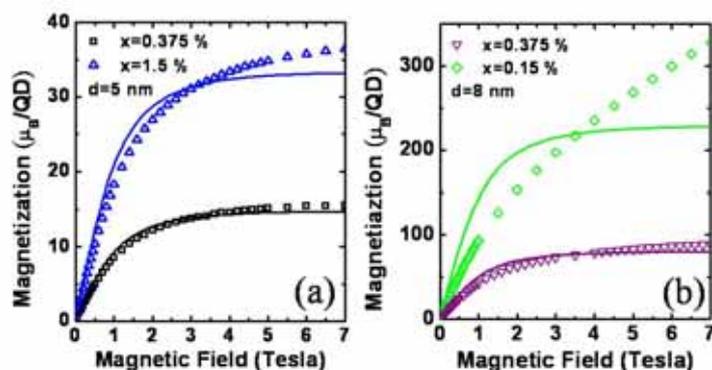


圖 4-3 直徑為 5 奈米(a)與 8 奈米(b)的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒在 2 K 時磁化量對磁場變化的行為。圖中實線為使用 Brillouin function 擬合的結果。

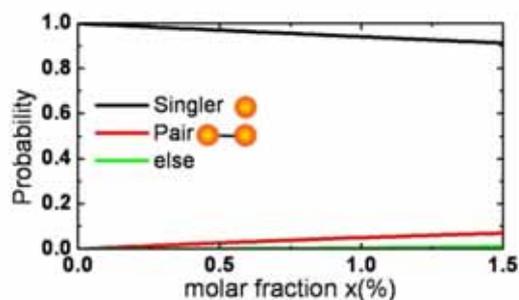


圖 4-4 錳原子在奈米顆粒中成孤立(singler)、配對(pair)與其他(else)結構的機率。

4.3 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒在低溫下磁化量對磁場變化行為之分析

圖 4-5(a)為直徑 5 nm 的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒在 2 K 下磁化量對磁場之變化圖，我們將 5 Tesla 至 7 Tesla 之間的數據經由線性擬合後可得到在大磁場下磁化量對磁場的斜率 m 值，此 m 值越大表示其在大磁場下不飽和的情況越明顯。由圖 4-5(a)中可以看出隨著錳原子摻雜濃度增加，直徑 5 奈米 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒的磁化量在大磁場下不飽和的情況更為明顯。圖 4-5 (b)為直徑 8 奈米的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒在 2 K 下磁化量對磁場之變化圖；由圖 4-5 (b)中可以看出在直徑 8 奈米的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒中一樣可以觀察到大磁場下不飽和的現象隨著摻雜錳濃度越高而越明顯。

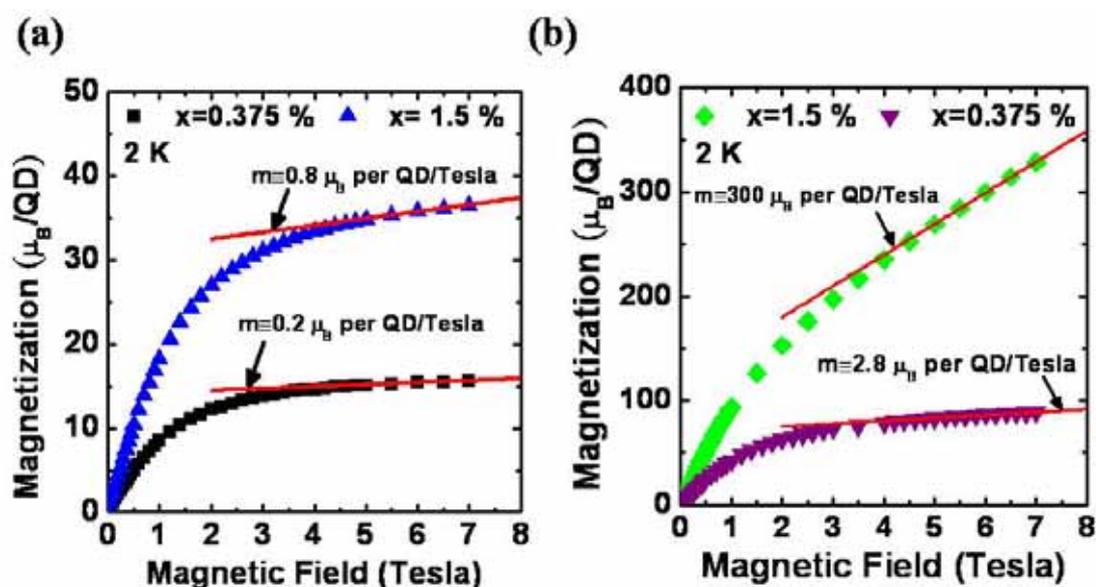


圖 4-5 不同摻雜濃度之(a) 5 奈米與(b) 8 奈米 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒在 2 K 下磁化量對磁場變化行為。圖中直線為將 5 Tesla 至 7 Tesla 之間的數據作線性擬合而得到的結果， m 值為線性擬合後所得到的斜率。

由 4.2 節之討論可推論此一大磁場下不飽和的現象並非由 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒中磁性原子形成自旋團所造成。除了自旋團模型外，若奈米顆粒中的自由載子受外加磁場影響產生泡利順磁(Pauli paramagnetism)，將會貢獻一個與外加磁場呈線性的項 $\chi_{\text{Linear}}H$ ，如此亦有可能造成這種在大磁場下不飽和的現象。

圖 4-6 為不同摻雜濃度之 5 奈米與 8 奈米 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 以 $N_{\text{Mn}}gJB_J(gJ\mu_B H/k_B T) + \chi_{\text{Linear}}H$ 做最佳擬合的結果，其中 N_{Mn} 為 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 中錳原子的數量， $g=2$ ， $J=5/2$ ， $B_J(gJ\mu_B H/k_B T)$ 為布理淵函數(Brillouin function)， χ_{Linear} 為奈米顆粒中自由載子受外加磁場影響而產生的泡利順磁。由圖中可以看出增加一線性的修正項後雖然能在摻雜濃度較少的樣品中獲得較好的擬合結果，然而依然不能完整的描述我們的數據；此結果顯示當摻雜濃度越高 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 的磁性行為越不能單純的以磁性原子與奈米顆粒的磁性兩相疊加解釋而必須考慮摻雜磁性原子對奈米顆粒本身的影響。

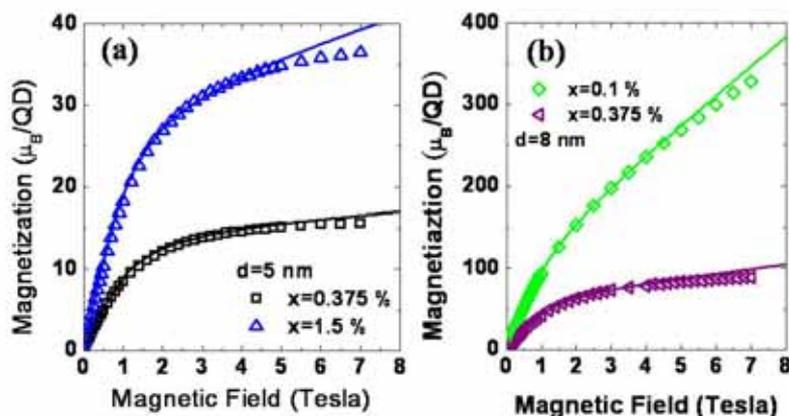


圖 4-6 圖中直線為以 $N_{\text{Mn}}gJB_J(gJ\mu_B H/k_B T) + \chi_{\text{Linear}}H$ 對不同摻雜濃度之(a) 5 奈米與(b) 8 奈米 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒在 2K 下磁化量對磁場變化行為做最佳擬合後所得到的結果。

再者，若此大磁場下磁化量不飽和的現象是來自於奈米顆粒中的自由載子受外加磁場影響後產生的泡利順磁之貢獻，而泡利順磁之磁化率 $\chi_{\text{Pauli}} = N \mu_B^2 / k_B T_F$ 正比於奈米顆粒中之自由載子數；然而摻雜錳原子是使用二價錳原子取代二價硒原子而不會改變奈米顆粒中的自由載子數目，因此奈米顆粒中的自由載子受外加磁場影響產生的泡利順磁並不能解釋此大磁場下不飽和的磁化量隨摻雜錳原子量越多而越明顯的行為，由此可知除了奈米顆粒本身受外加磁場所產生的泡利順磁以及錳原子所貢獻的磁化量外，尚有其他磁化量在 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒樣品中，由其隨著摻雜濃度越多而越明顯的事實我們猜測其為摻雜錳原子對奈米顆粒的影響所產生的磁化量。

將磁化量對外加磁場微分後所得到的樣品磁化率 χ 對外加磁場的變化圖，由奈米顆粒的體積以及 wurtzite CdSe 單位晶胞的體積(圖 4-2)經過單位換算後可得到平均每個 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 所貢獻的磁化率。圖 4-7 為 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 之磁化率對外加磁場變化圖，由圖 4-7 中可觀察到大場下的磁化率不只隨著摻雜濃度而增加；在相同的摻雜濃度下，直徑較大的奈米顆粒每個 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 所貢獻的磁化率也較大。

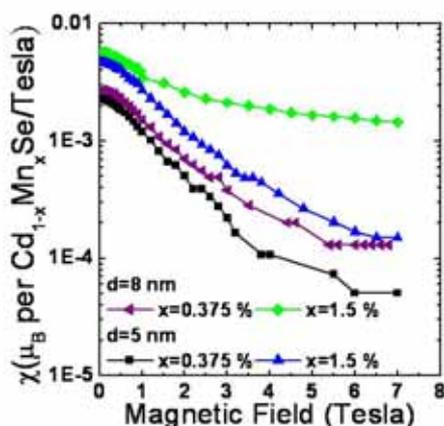


圖 4-7 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒磁化率對外加磁場之變化圖

由以上的討論可知， $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒在外加磁場加至 7 Tesla 的大磁場下將有一個不會飽和的磁化量，使 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒在低溫下的磁性行為不能被簡單的布理淵函數所描述；奈米顆粒中的自由載子受外加磁場所產生的厄利順磁亦不能解釋此一在大磁場下不飽和的行為。此在大磁場下的磁化量在不同尺寸的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒中隨著錳原子摻雜濃度增加而增加；在相同的摻雜濃度下，在較大的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒中也會觀測到更大的磁化量。

4.4 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒在小磁場下磁化率對溫度變化行為之分析

圖 4-8 為不同大小與摻雜濃度的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒在 100 Oe 外加磁場下磁化率對溫度之變化行為；由圖 4-8 中可以看出在低溫下樣品之磁化率隨著摻雜錳原子濃度越高而越大；在直徑為 5 奈米的奈米顆粒中，摻雜越多錳原子的樣品其磁化率在高溫下隨著摻雜濃度越高而越小；然而，在直徑為 8 奈米的奈米顆粒中並沒有看到這樣的現象。圖 4-8 中的直線為將 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒在 100 Oe 外加磁場下磁化率對溫度之變化行為以居理定律(Curie law) $\chi = C/T$ 做最佳化擬合後的結果，由圖中可以看出 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒在 100 Oe 外加磁場下磁化率對溫度之變化行為並不能被居理定律所描述。

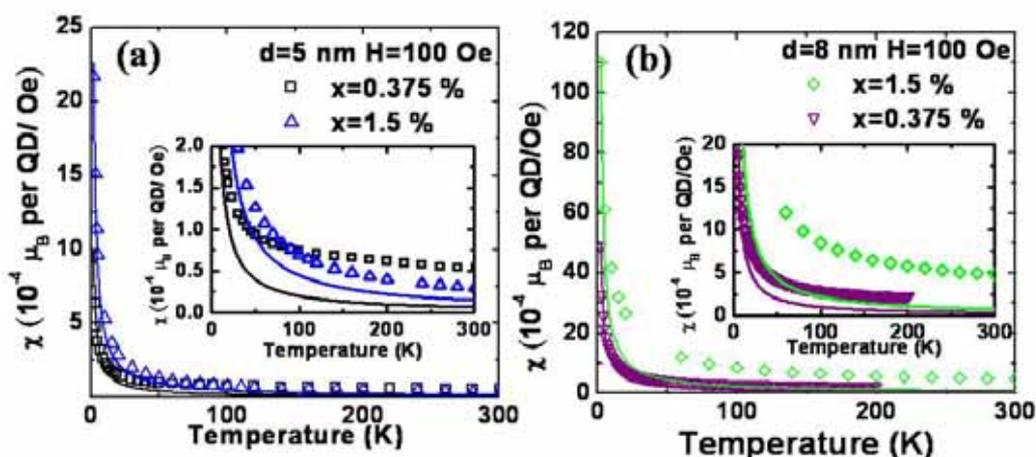


圖 4-8 不同摻雜濃度之(a) 5 奈米與(b) 8 奈米 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒在 100 Oe 外加磁場下磁化率對溫度變化行為，圖中直線為使用 C/T 做最佳擬合的結果。插圖為高溫部分的數據放大圖。

考慮在 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒中的錳原子彼此之間可能產生的交互作用，我們試著使用居理-外斯定律(Curie-Weiss law)對我們的數據做最佳化擬合。圖 4-9 為使用居理-外斯定律 $\chi = C/(T + T_0)$ 對我們的數據做最佳化擬合的結果，由圖中可以看出我們的數據不能被居理-外斯定律描述，其原因為在高溫下不論是居理定律或居理-外斯定律都迅速的衰減至趨近於零，而 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 的奈米顆粒在高溫下上有一正的磁化率。

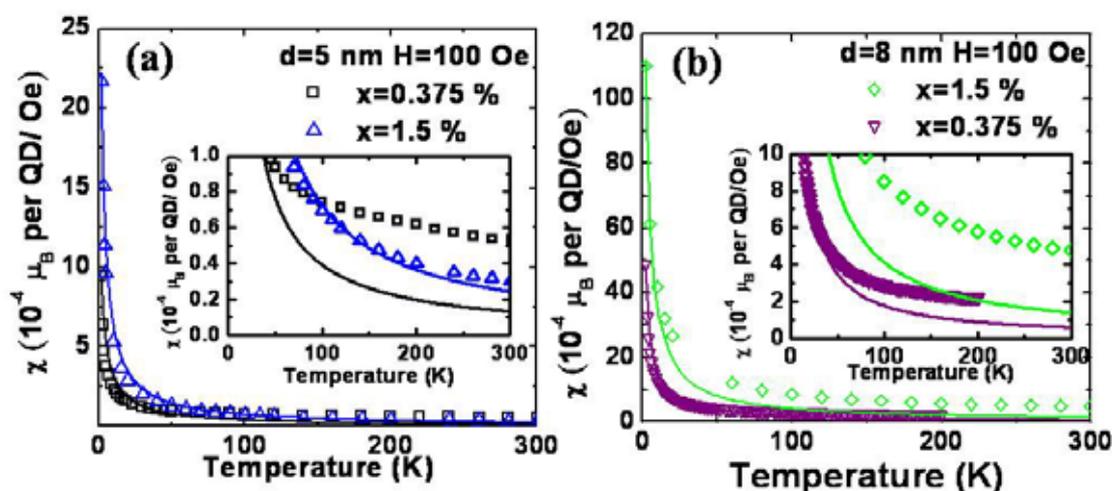


圖 4-9 使用居理-外斯定律對不同摻雜濃度之(a) 5 奈米與(b) 8 奈米 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒在 100 Oe 外加磁場下磁化率對溫度變化行為化做最佳化擬合的結果。插圖為高溫部分的數據放大圖。

在 Ref. 5 中，S. Neeleshwar 等人在未摻雜的 CdSe 奈米顆粒中觀察到來自於奈米顆粒中自由載子的泡利順磁，其在高溫會貢獻一磁化率。考慮此來自奈米顆粒本身的磁化率貢獻後，我們使用 $\chi = C/(T + T_0) + \chi_{\text{Pauli}}$ 對我們的數據做最佳化擬合。圖 4-10 為使用 $\chi = C/(T + T_0) + \chi_{\text{Pauli}}$ 小磁場下磁化率對溫度變化的數據使用。

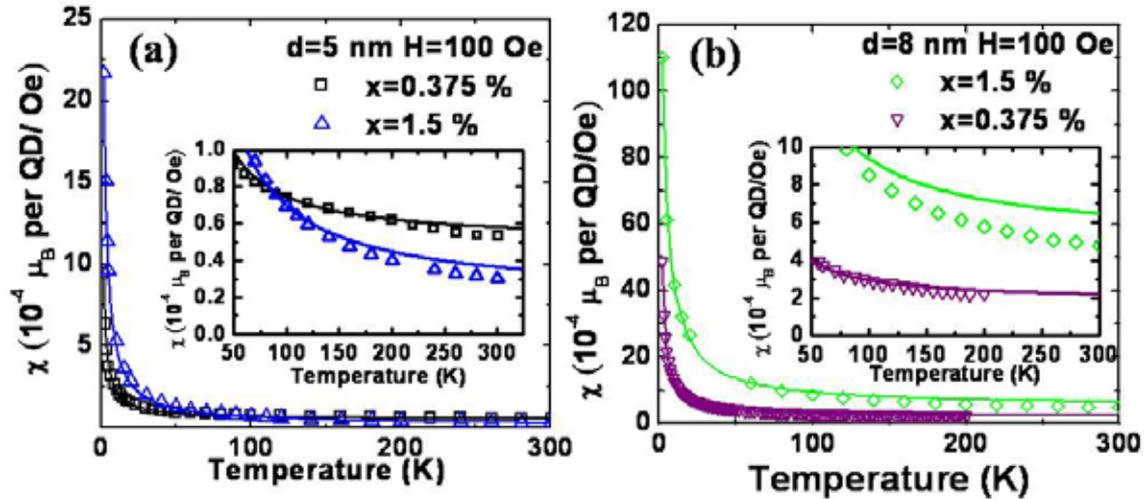


圖 4-10 對不同摻雜濃度之(a) 5 奈米與(b) 8 奈米 Cd_{1-x}Mn_xSe 奈米顆粒在 100 Oe 外加磁場下磁化率對溫度變化行為化使用 $\chi = C/(T + T_0) + \chi_{\text{Pauli}}$ 做最佳化擬合的結果。插圖為高溫部分的數據放大圖。

圖 4-10 為使用 $\chi = C/(T + T_0) + \chi_{\text{Pauli}}$ 對小磁場下磁化率對溫度變化的數據做最佳化擬合後所得到的結果。由圖中可以看出在不同尺寸的奈米顆粒中，摻雜越少錳原子的 Cd_{1-x}Mn_xSe 奈米顆粒其磁性行為較為接近擬合所獲得的結果；在錳原子摻雜濃度較高的樣品中，雖然在低溫的部分可以獲得很好的結果，然而在高溫處卻無法使用泡利順磁解釋其磁性行為。其在高溫下不能被 $\chi = C/(T + T_0) + \chi_{\text{Pauli}}$ 擬合的原因為在高溫下 $C/(T + T_0)$ 項會趨近於零，而只剩下不隨溫度改變的常數項；然而，在我們量測到的 Cd_{1-x}Mn_xSe 奈米顆粒的磁性數據中其在高溫下不呈一常數項的行為而是隨溫度增加漸減的行為。此結果顯示在 Cd_{1-x}Mn_xSe 奈米顆粒中錳原子摻雜濃度較少時其磁性較接近磁性原子與奈米顆粒本身泡利順磁的疊加；然而到隨著錳原子摻雜濃度越高 Cd_{1-x}Mn_xSe 錳原子對奈米顆粒磁性的影響越明顯而其磁性行為不能被磁性原子與奈米顆粒本身泡利順磁的疊加所解釋。

參考文獻:

- [1] T. Ji, W. B. Jian, and J. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 8448 (2003)
- [2] L. Levy, J. F. Hochepped, and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* 100, 18322 (1996)
- [3] W. B. Jian, J. Fang, T. Ji, and J. He, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3377 (2003)
- [4][http://en.wikipedia.org/wiki/Wurtzite_\(crystal_structure\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Wurtzite_(crystal_structure))
- [5] S. Neeleshwar, C. L. Chen, C. B. Tsai, Y. Y. Chen, C. C. Chen, S. G. Shyu, and M. S. Seehra, *Phys. Rev. B* 71, 201307(R) (2005)



第五章 結論

近年來，許多研究致力於研究稀磁性半導體的奈米顆粒之物理性質，並且在光學上得到豐碩的成果；然而，在磁學上的研究卻鮮少被報導。這些研究一來由於僅將磁性行為作為化學合成後的證據，因此缺乏物理機制的探討，二來主要討論範圍在高摻雜濃度的系統，故大部分的訊號皆為錳原子的訊號而無法探討摻雜錳原子對奈米顆粒影響。為了進一步了解稀磁半導體的磁性行為，我們使用極低摻雜濃度($x > 1.5\%$)的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒探討其在低溫下以及小磁場下的磁性行為。我們在低溫下觀察磁化量對磁場的變化行為，發現了其在大磁場下會有一不飽和的磁性行為，隨著錳原子摻雜濃度越高此大磁場下不飽和的行為越明顯。由於在我們的樣品中摻雜濃度極小，在隨機分布的假設下此大磁場下不飽和的行為由美原子在奈米顆粒中形成自旋團所造成得機率極小。我們試著以布理淵函數描述錳原子在奈米顆粒中的磁性行為以及奈米顆粒中自由載子受外加磁場造成的厄利順磁來解釋此一結果，由最佳化擬合的結果發現此行為並不能被厄利順磁解釋。由此大磁場下磁化量不飽和的行為隨著摻雜濃度越高而越明顯的事實我們推測其為奈米顆粒受錳原子影響後產生的磁化量。我們在小磁場下觀察磁化率對溫度的變化行為，發現其在高溫下會有一正的磁化率而不能被簡單的居理定律或居理-外斯定律所描述。我們試著考慮奈米顆粒本身受外加磁場影響後產生的厄利順磁來描述此一在高溫下的磁化率，由最佳擬合的結果可知在摻雜濃度較小的樣品中其磁性行為較接近磁性原子的磁性與奈米顆粒本身厄利順磁的疊加，然而當摻雜濃度越高，錳原子對奈米顆粒之磁性的影響越明顯造成 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒的磁性行為不能被磁性原子的磁性與奈米顆粒本身厄利順磁的疊加所解釋而必須考慮錳原子對奈米顆粒磁性的影響。