

# 國立交通大學

物理研究所

碩士論文

不同退火環境對氧化鋅摻鈷奈米線的鐵磁影響

Annealing Effects

on Ferromagnetism in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  Nanowires

研究生：曾祥一

指導教授：簡紋濱 教授

林志忠 教授

中華民國九十八年七月

不同退火環境對氧化鋅摻鈷奈米線的鐵磁影響

Annealing Effects

on Ferromagnetism in  $Zn_{1-x}Co_xO$  Nanowires

研究生:曾祥一

Student: Siang-Yi Tseng

指導教授:簡紋濱

Advisor : Wen-Bin Jian

Juhn-Jong Lin



in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of

Master  
in

Physics

June 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

# 不同退火環境對氧化鋅摻鈷奈米線的鐵磁影響

學生：曾祥一

指導教授：簡紋濱 教授

林志忠 教授

國立交通大學物理研究所碩士班

## 摘要

本實驗利用不同尺寸的金顆粒作為催化劑，控制所成長的氧化鋅奈米線直徑，再經過離子佈植在奈米線中摻雜鈷離子，而製造出稀磁半導體  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x \leq 0.11$ ) 奈米線。離子佈植過程中，奈米線會產生結構缺陷，影響稀磁半導體奈米線之磁性。本論文利用量子超導干涉儀測量奈米線磁性，探討經過氫氣、真空以及氧氣等不同環境下退火處理後，奈米線的結構差異所導致鐵磁性質變化。

佈植過後的奈米線顯現出不明顯的磁滯曲線，而經氫氣退火後，部分奈米線的疊差缺陷修復後，磁滯曲線會更明顯，可推測疊差等晶格缺陷會降低鐵磁性質。將佈植後的奈米線在真空環境下退火，鐵磁性質明顯增強，磁滯曲線比氫氣退火後的樣品更明顯許多，我們推論真空退火所製造氧空缺會增強鐵磁性，為進一步確認其鐵磁性機制，我們將真空退火後之奈米線，再經過氧氣退火，發現鐵磁性質減弱的現象。由此實驗，我們可以確定結構缺陷與氧空缺都是影響  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線鐵磁性質的重要因素。除此之外，我們比較參雜鈷離子濃度相同，而直徑不同的奈米線之退火與磁性反應，發現直徑較細的奈米線，退火後呈現出較強的鐵磁性質。

# Annealing Effects on Ferromagnetism in $Zn_{1-x}Co_xO$ Nanowires

Student : Siang-Yi Tseng

Advisor : Prof. Wen-Bin Jian  
Juhn-Jong Lin

Institute of Physics  
National Chiao Tung University

## Abstract

Diameter controllable ZnO nanowires have been synthesized with the catalysts of various sizes of gold nanoparticles. After high-energy Co-ion implantation, diluted magnetic semiconductor (DMS)  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x \leq 0.11$ ) nanowires have been fabricated. The Co-ion implantation will generate a good number of structural defects such as stacking faults which could affect the ferromagnetism in the nanowires. In this study, we performed multiple-step thermal annealing in argon, vacuum or oxygen and we carried out SQUID measurements to see the annealing effects on magnetic properties of the nanowires.

The as-implanted  $Zn_{1-x}Co_xO$  nanowires displayed a vague hysteresis loop in magnetization. After argon annealing which could reduce structure defects, the hysteresis loop became clear. The result suggests that some structure defects like stacking faults are harmful to the occurrence of ferromagnetism in  $Zn_{1-x}Co_xO$  nanowires. We also observed that high-vacuum annealed nanowires, showing a very large hysteresis loop, exhibited strong ferromagnetic ordering even at a room temperature. A subsequent annealing in oxygen has been carried out to identify the important role of the O vacancies in determining the ferromagnetic state of the nanowires. Our results indicated that both the crystalline quality and the O vacancies are key factors for the occurrence of ferromagnetic ordering in the  $Zn_{1-x}Co_xO$  nanowires. Moreover, by comparing annealing effects on magnetic properties in nanowires with different diameters, we found that the stronger ferromagnetism could be induced in the smaller diameter  $Zn_{0.92}Co_{0.08}O$  nanowires.

## 致謝

從大學畢業只是一個物理系的學生，到兩年後的物理所碩士畢業，過程中讓我了解到有許多學問是大學時期沒有接觸過也沒有想過的，兩年下來，多多少少學到了一些知識，並且完成論文，對我來說算是相當幸運，要感謝的人也很多。

首先要感謝我的指導教授簡紋濱教授與林志忠教授，感謝你們平時在學業上的叮嚀與研究上給予的指導，提供自由的空間及良好的學習環境，讓我可以不受約束的情況下自由發揮。再來要感謝博士班的學長彥甫與歐爺，平時除了要專注於自己的研究，還要緊盯著我們的實驗進度，管理實驗室大大小小的雜事，以維持實驗室的運作。尤其要感謝歐爺，每當我有實驗上的問題時，總是會放下手邊的工作，不厭其煩的教導我，使我的論文能夠完整的呈現。

另外，很幸運地能夠與大學時期結交的好友兼室友一許文澤，一起在這間實驗室打拼，分享生活上的點點滴滴，也要謝謝膽子很大，把酒當水喝的小鄭與很台的紀彥羽，大家三不五時聊天小酌，減輕生活上不少的壓力。集物理，搏擊，音樂於一身的天才陳怡然，也時常幫我解決實驗上的疑惑，但也常常拿我做人體搏擊實驗...，平時安靜做實驗，晚間化身線上殺很大高手的家宏，排球很厲害的育偉，感謝大家兩年來在實驗上與生活上的互相幫忙。也要謝謝養魚專家謝文佳，小控衛子昌，愛看球邱博，像杰倫的維倫，海綿寶寶宋竹芸，常帶好吃麵包來的麵包，你們的加入讓實驗是增添了不少樂趣。

還有一群一起長大的朋友們，雖然只能在假日時敘敘舊，但平時互相打氣打屁，消除許多在學校累積的疲累感。最後要感謝在背後默默支持我的家人們，讓我沒有後顧之憂的做我想做的事，並不時的提醒叮嚀我在課業與生活上的表現，直到畢業。希望這最後的結果沒有令你們失望。

## 目錄

|  |      |
|--|------|
| 中文摘要.....                                | III  |
| 英文摘要.....                                | IV   |
| 致謝.....                                  | V    |
| 目錄.....                                  | VI   |
| 圖目錄.....                                 | VIII |
| <br>                                     |      |
| 第一章 緒論 .....                             | 1    |
| 第二章 文獻回顧 .....                           | 3    |
| 2-1 磁性物理介紹 .....                         | 3    |
| 2-1-1 原子的磁性.....                         | 3    |
| 2-1-2 金屬自由電子的磁性.....                     | 5    |
| 2-1-3 鐵磁性(Ferromagnetism) : .....        | 6    |
| 2-1-4 超順磁性(Superparamagnetism) : .....   | 8    |
| 2-2 稀磁半導體簡介 .....                        | 10   |
| 2-2-1 研究動機.....                          | 10   |
| 2-2-2 稀磁半導體發展過程.....                     | 11   |
| 2-2-3 稀磁半導體之磁性物理機制.....                  | 12   |
| 2-2-4 稀磁半導體之應用.....                      | 15   |
| 2-2-5 稀磁半導體需解決的問題.....                   | 16   |
| 2-3 氧化鋅簡介.....                           | 16   |
| 2-4 氧化鋅摻雜鈷的實驗.....                       | 17   |
| 參考文獻.....                                | 21   |
| 第三章 實驗 .....                             | 22   |
| 3-1 儀器介紹 .....                           | 22   |
| 3-1-1 超導量子干涉磁量儀簡介.....                   | 22   |
| 3-1-2 SQUID 元件介紹.....                    | 26   |
| 3-2 實驗方法 .....                           | 30   |
| 3-2-1 樣品製作.....                          | 30   |
| 3-2-2 鈷離子佈值.....                         | 32   |
| 3-2-3 實驗過程.....                          | 32   |
| 參考文獻.....                                | 33   |
| 第四章 結果與討論 .....                          | 34   |
| 4-1 成長的奈米線 .....                         | 34   |
| 4-2 背景值處理 .....                          | 35   |
| 4-3 退火處理對 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線的磁性影響 ..... | 37   |
| 4-3-1 測試退火溫度.....                        | 38   |
| 4-3-2 氬氣退火.....                          | 41   |

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 4-3-3 真空退火.....       | 43 |
| 4-3-4 尺寸效應.....       | 45 |
| 4-3-5 通入氧氣後的磁性反應..... | 46 |
| 第五章 結論 .....          | 49 |



# 圖目錄

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 圖 2-1-1 | 順磁物質磁矩示意圖 .....   | 4  |
| 圖 2-1-2 | 庖立順磁示意圖 .....   | 6  |
| 圖 2-1-3 | 鐵磁性物質磁矩示意圖與磁疇示意圖 .....                                  | 7  |
| 圖 2-1-4 | 磁滯曲線 .....  | 7  |
| 圖 2-1-5 | 超順磁示意圖 .....  | 8  |
| 圖 2-1-6 | 用矯頑場與溫度的關係找到 $T_B$ 與 Lambda shape 圖 .....               | 9  |
| 圖 2-2-1 | 稀磁性半導體磁性原子分佈示意圖 .....                                   | 10 |
| 圖 2-2-2 | 交互巡迴式鐵磁性示意圖 .....                                       | 13 |
| 圖 2-2-3 | 侷限載子式鐵磁性示意圖 .....                                       | 14 |
| 圖 2-2-4 | 束縛極化子模型示意圖 .....  | 14 |
| 圖 2-2-5 | 電子自旋發光二極體 .....   | 15 |
| 圖 2-3-1 | 過度金屬在 ZnO 中的溶解度 .....                                   | 17 |
| 圖 2-4-1 | 不同的 Co 離子濃度在 1000 Oe 的磁場下，其磁場倒樹和溫度的關係<br>圖 .....        | 19 |
| 圖 2-4-2 | 離子佈植後的 $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$ 掃描電子顯微鏡影像與 TEM 影像 .....    | 19 |
| 圖 2-4-3 | 離子佈植後未經退火與經過氫氣、高真空退火處理後 2 K 溫度下的<br>M-H 關係圖 .....       | 20 |
| 圖 2-4-4 | 直徑 40 nm 的奈米線經 12 小時高真空退火後，在不同溫度下的 M-H<br>圖 .....       | 20 |
| 圖 3-1-1 | 超導量子干涉磁量儀 .....   | 22 |
| 圖 3-1-1 | 溫控系統示意圖 .....   | 23 |
| 圖 3-1-2 | 樣品室示意圖 .....  | 24 |
| 圖 3-1-3 | 液氦面位置 .....   | 24 |
| 圖 3-1-4 | SQUID 偵測系統示意圖 .....                                     | 26 |
| 圖 3-1-5 | 約瑟芬結示意圖 .....   | 27 |
| 圖 3-1-6 | 約瑟芬原件圖 .....  | 27 |
| 圖 3-1-7 | 超導量子干涉元件示意圖 .....                                       | 29 |
| 圖 3-2-1 | 奈米線成長示意圖 .....  | 30 |
| 圖 3-2-2 | ZnO 粉末與玻璃基板在高溫爐內的相對位置圖 .....                            | 31 |
| 圖 3-2-3 | 高溫爐所設定的加溫過程 .....                                       | 31 |
| 圖 3-2-4 | 奈米線之 SEM 圖 .....  | 32 |
| 圖 4-1-1 | 成長溫度較低與成長氣壓不夠的奈米線之 SEM 圖 .....                          | 34 |
| 圖 4-1-2 | 成長時間不夠的奈米線之 SEM 圖 .....                                 | 35 |
| 圖 4-1-3 | 成長成功的奈米線之 SEM 圖 .....                                   | 35 |
| 圖 4-2-1 | 直徑 100 nm 的 $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$ 奈米線不同溫度下的 M-H 圖 ..... | 36 |



|          |  |    |
|----------|--|----|
| 圖 4-2-2  | 樣品佈植後的示意圖 .....  | 36 |
| 圖 4-2-3  | 對 300 K 最後五點作線性擬合及其斜率 .....  | 37 |
| 圖 4-2-4  | 直徑 100 nm 的 $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$ 奈米線不同溫度下，扣掉抗磁訊號的 M-H 圖 .....                   | 37 |
| 圖 4-3-1  | 奈米線未經退火過的 M-H 圖 .....  | 38 |
| 圖 4-3-2  | $ZnCoO$ 奈米線經過 600 °C，三到六小時高真空退火之 SEM 圖 .....                                     | 39 |
| 圖 4-3-3  | $ZnCoO$ 奈米線經過 600 °C，12 至 30 小時高真空退火之 SEM 圖 .....                                | 40 |
| 圖 4-3-4  | 測試奈米線退火溫度之 SEM 圖 .....   | 40 |
| 圖 4-3-5  | 直徑 100 nm 的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線不同濃度下的缺陷數比較 .....                                 | 41 |
| 圖 4-3-6  | $ZnO$ 奈米線與佈植過後的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線之光電子激發光譜 .....                                | 42 |
| 圖 4-3-7  | 離子佈植後未經退火與經過氫氣、高真空退火處理後 2 K 溫度下的 M-H 關係 .....                                    | 42 |
| 圖 4-3-8  | 奈米線在 300 K 下的 M-H 圖 .....  | 43 |
| 圖 4-3-9  | 真空退火後的 BMP 模型示意圖 .....   | 44 |
| 圖 4-3-10 | 直徑 20 nm 的 $Zn_{0.954}Co_{0.046}O$ 奈米線高真空退火三個小時後，不同溫度下的 M-H 圖與矯頑場隨溫度變化的關係圖 ..... | 45 |
| 圖 4-3-11 | 直徑 40 nm 與直徑 20 nm 的 $Zn_{0.92}Co_{0.08}O$ 奈米線退火前後的 M-H 圖 .....                  | 46 |
| 圖 4-3-12 | 尺寸不同之奈米線 BMP 模型示意 .....  | 47 |
| 圖 4-3-13 | 通氧奈米線之 BMP 模型示意圖 .....   | 47 |
| 圖 4-3-14 | 直徑 100 nm 的 $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$ 奈米線退火前後在 2 K 的環境下測得的 M-H 圖與矯頑場變化圖 .....        | 48 |
| 圖 4-3-15 | 經過多次加熱過程後的奈米線 SEM 圖 .....  | 48 |

# 第一章 緒論

自旋電子學(spintronics)是近年來物理學研究領域中非常熱門的話題之一，它結合了磁性與半導體兩大領域的特點。利用自旋電子學研發而成的自旋電子元件是以自旋特性為運作基礎，與傳統應用電荷作為基礎的電子元件相比，自旋電子元件所需的功率較低，運作速度也較快，所以在自旋電晶體(Spin FET)、自旋發光二極體(Spin LED)、磁阻式隨機存取記憶體(Magnetoresistance Random Access Memory, MRAM)等多方面都有相關應用。也因此引起許多研究團隊的興趣，更是未來學術研究與產業發展的主流之一。

但要如何才能得到兼具磁性與半導體特性的材料呢?大致有兩種方法，第一種是直接將磁性材料與半導體結合，但由於兩者的功函數與晶體結構之間的差異性很大，限制了自旋注入的效果，於是採用另一種方式，利用摻雜少量的過度元素於半導體材料內，讓磁性與半導體性質共存於材料中，增加其應用性。這類的材料又稱為稀磁性半導體(Diluted Magnetic Semiconductor, DMS)

稀磁性半導體的研究從 1980 年代著重於 II-VI 族開始，到了 1990 年代，因為 III-V 族稀磁半導體較容易形成 p-type 與 n-type 的半導體，且擁有較佳的電性，成為了研究焦點。但因為 III-V 族對於磁性原子的溶解度較低，會影響整體的磁性反應，故 II-VI 族的稀磁性半導體再度受到重視。氧化鋅(ZnO)是近年熱門的研究材料，根據 Dietl 等人的預測，將錳(Mn)摻入其中，居禮溫度可高於室溫，又因為氧化鋅可以低溫成長在較便宜的基板上，所需的成本也較低，吸引許多研究團隊的興趣。

目前氧化鋅材料大多是利用分子束磊晶或雷射脈衝等方法均可成長出薄膜，

但皆屬於二維或三維，為了對於一維的稀磁性半導體有更深入的了解，我們利用氣液固態機制(Vapor-Liquid-Solid Mechanism)成長一維的氧化鋅奈米線，接著透過離子佈值的方法將鈷離子摻入奈米線中。由於佈植過程中離子束的能量會破壞奈米線的結構，必須退火修復其結構缺陷，或是通入氧氣退火，增加結構缺陷，再藉由超導量子干涉儀(Superconducting Quantum Interference Device, SQUID)探討氧化鋅稀磁半導體的結構對磁性的影響。



## 第二章 文獻回顧

### 2-1 磁性物理介紹[1]

自由原子的磁矩主要來自於電子自旋、電子對原子核的軌道角動量、還有受到外加磁場感應後的軌道磁矩變化三種。前兩種屬於順磁性的貢獻，最後一種屬於抗磁性貢獻。磁化強度  $M$  的定義為每單位體積的磁矩，每單位體積的磁化率定義為  $\chi = M/B$  (CGS)， $B$  是磁場強度。具有負磁化率的物質稱之為抗磁性物質，相反的；具有正磁化率的物質稱為順磁性物質。

#### 2-1-1 原子的磁性

Larmor 抗磁：

冷次定律(Lenz' law)告訴我們：當經過電路的磁通發生變化時，會產生一感應電流，其方向在抵抗磁通的變化；在原子內一電子軌道中，只要有外加場，就會存在一感應電流，感應電流所產生的磁場是反抗外加磁場，所相應的磁矩是反磁矩。通常在處理原子和離子的反磁性時，會引用拉模定理(Larmor theorem)：在磁場  $B$  中，電子圍繞一中心原子核的運動，會與沒有磁場  $B$  時的可能運動相同。 $Z$  個電子進動相當一股電流，其電流迴路的磁矩  $\mu = -\frac{Ze^2B}{6mc^2} \langle r^2 \rangle$ ，其抗磁化率為

$$\chi = \frac{N\mu}{B} = -\frac{NZe^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle \quad (2-1)$$

$N$  事單位體積的原子數目。此為古典的結果。

若對古典的結果作量子討論，電子在原子或離子受磁場運動的 Hamiltonian 為：

$$H = \frac{ie\hbar}{2mc} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{e^2 B^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) \quad (2-2)$$

由一階微擾理論可知第二項對一球型對稱系統的貢獻是  $E' = \frac{e^2 B^2}{12mc^2} \langle r^2 \rangle$ ，相關的

磁矩是反磁性的

$$\mu = \frac{\partial E'}{\partial B} = -\frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{6mc^2} B \quad (2-3)$$

結果與古典的結果相符合。

Curie 順磁：

在無外加磁場，溫度不為零的情況下，物質內的磁矩可以旋轉，但無法自由移動。而熱振動會使這些磁矩處於混亂的排列狀態，並且彼此抵消，沒有顯示磁性。當我們施一外加磁場於此物質時，磁矩同時受到磁場作用使其趨向磁場排列，與熱振動使其趨向混亂排列的影響，總合的結果趨於指向外加磁場方向(圖 2-1-1)。

磁化率為

$$\chi = \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2-4)$$

C 為居禮常數，當溫度越高，居禮順磁磁化率越低。

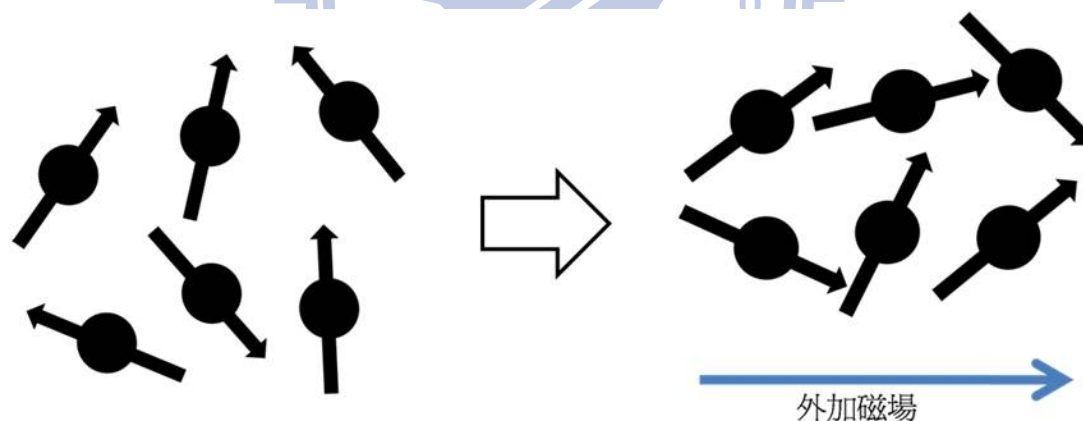


圖 2-1-1 順磁物質磁矩示意圖

Van-Vleck 順磁：

考慮一個在基態時沒有磁矩的原子或分子系統，磁矩算子 $\mu_Z$ 的對角化矩陣元

素為 0。假設磁矩算子有一個非對角化矩陣元素  $\langle s|\mu_z|0\rangle$ ，其牽涉到基態 0 與激態  $s$ ，能量差為  $\Delta = E_s - E_0$ 。當  $\Delta \gg k_B T$ ，此時分子數目幾乎都分布在基態中，磁化率為

$$\chi = \frac{2N\langle s|\mu_z|0\rangle^2}{\Delta} \quad (2-5)$$

與溫度無關。此貢獻形態稱為 Van-Vleck 順磁。

## 2-1-2 金屬自由電子的磁性

古典的自由電子理論無法說明傳導電子的磁化率，我們可以預期傳導電子對金屬磁化強度是一種居禮型式的順磁貢獻，但大部分的非鐵磁金屬的磁化強度都與溫度無關。庖力證明應用費米狄拉克分布便可修正此理論。

在沒有外加場時，金屬中的傳導電子占據自旋向上 (spin up) 與自旋向下 (spin down) 的兩個半帶，這兩個半帶的形狀相同，所含的電子數也相同，因此整個系統不具淨磁矩。圖 2-1-2 中  $E$  為能量， $N(E)$  為態密度，虛線為系統在絕對零度時的費米面。當施加一磁場時，正半帶能量降低，負半帶能量升高，正負兩半帶的電子數不再相等，系統呈現出淨磁矩。

因為在費米海中具有平行自旋的大部分軌道都被占據，所以金屬內大部份的傳導電子並不會轉向，只有在費米分布頂端  $k_B$  範圍內的電子才有在磁場中反向的機會；因此僅有  $T/T_F$  比例的電子數才對磁化率有貢獻，則

$$M \approx \frac{N\mu^2 B}{k_B T} \cdot \frac{T}{T_F} = \frac{N\mu^2 B}{k_B T_F} \quad (2-6)$$

在絕對零度時，磁矩平行於磁場的電子濃度為  $N_+$ ，反平行於磁場的電子濃度為  $N_-$ ，磁化強度  $M = \mu(N_+ - N_-)$ ，再結合費米狄拉克分布可得

$$M = \frac{3N\mu^2 B}{2k_B T_F} \quad (2-7)$$

此為庖力順磁的磁化強度。

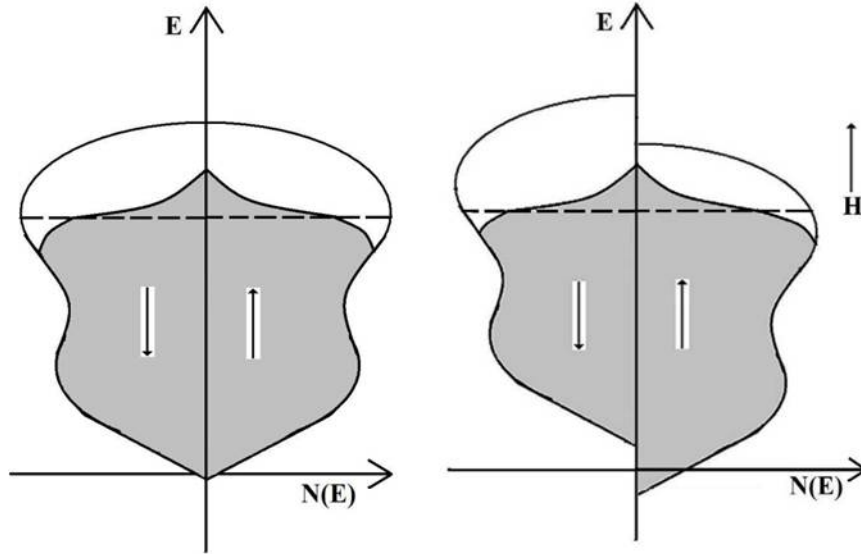


圖 2-1-2 泡立順磁示意圖[1]

若假設電子的空間運動不受磁場影響，但波函數被磁場所調制，蘭道(Landau)證明自由電子在這種情況下會產生一個反磁矩，大小約為順磁矩的 $-\frac{1}{3}$ ，因此磁化強度為

$$M = \frac{N\mu_B^2 B}{k_B T_F} \quad (2-8)$$

此為蘭道抗磁。

### 2-1-3 鐵磁性(Ferromagnetism)：

電子自旋加上軌道角動量導致一個磁矩形成一個磁場，大多數物質中的總磁矩為零，只有電子不成對的原子可在沒有外部磁場的情況下表現出一個淨磁矩。鐵磁性物質具有許多這樣的電子與磁矩，這些磁矩趨於指向外部磁場的方向，屬於順磁性，而與順磁性不同的是，鐵磁性物質的磁矩即使在沒有外部磁場的情況下也指向同一個方向(圖 2-1-2(a))。鄰近原子間的交互作用，使這些磁偶極耦合而傾向於相同方向，產生局部有序排列的區域，稱為磁疇。在整塊材料上有許多磁疇，分別指向不同方向(圖 2-1-2(b))，當外部磁場夠強時，所有磁疇會沿著磁場

排列，外部磁場消失後所有磁疇會繼續保持原本的方向。磁化率與外加磁場的關係由磁滯曲線表示(圖 2-1-3)。當鐵磁性物質被加熱至某個溫度以上，其內部的磁矩就會變成無序排列，也就失去其磁力，此溫度稱為居禮溫度( $T_C$ )。

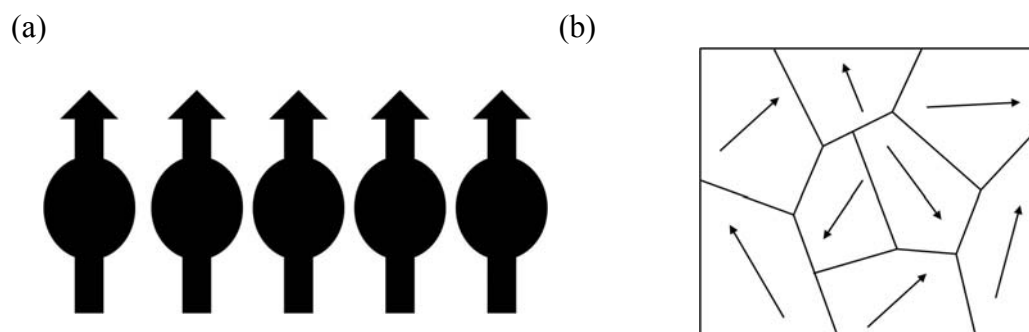


圖 2-1-3 (a)鐵磁性物質磁矩示意圖(b)磁疇示意圖

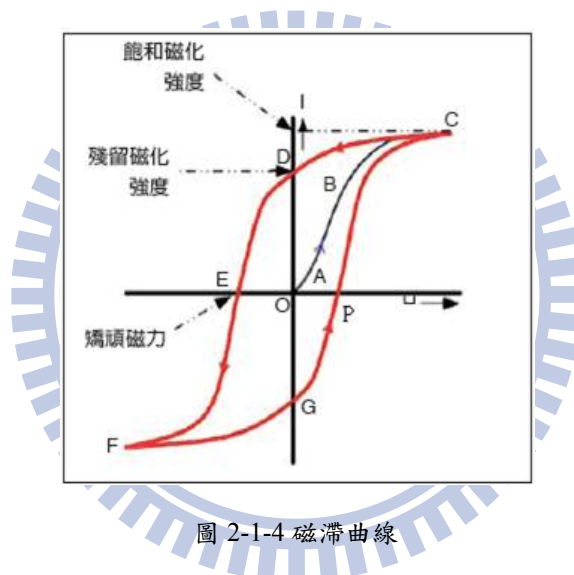


圖 2-1-4 磁滯曲線

由上圖可知，當外加磁場由零開始增大時，材料的磁化強度會先急速增大，然後趨勢變緩，逐漸趨於飽和值(saturation magnetization)，表示材料中所有的磁疇皆同向排列的磁化強度。達到磁化飽和後，將磁場遞減到零，可以發現樣品的磁化強度並不會因此而降為零，因為在磁化過程中以平行排列的大部分磁區仍維持原狀，所以外加磁場消失後，材料仍有部分殘磁，感應磁場大小不為 0 而為 D，稱為殘留磁化強度(remagnet)。持續施加一反向磁場，樣品的磁化強度逐漸減弱，當外加磁場達到 P 時恰可消除材料的殘磁，材料的感應磁場大小為 0，P 點對應的磁場稱為矯頑力(coercive force)， $H_c$ 。逆向磁場強度持續增大，會使材料達到



逆向的飽和磁化狀態，外加磁場由正向到逆向循環一週，所得的磁化強度對外加磁場的曲線圖及為磁滯曲線(hysteresis loop)。

### 2-1-4 超順磁性(Superparamagnetism)[2]：

當磁顆粒的尺度不斷縮小，且仍處於自發磁化態時，其磁矩的方向受熱擾動影響很大，而出現不規則轉動。考慮多數個體積為  $V$  的單磁區顆粒，如果要使磁區發生翻轉，所需克服的能量為  $\Delta E = VK_a$ ，其中  $K_a$  為磁異向性系數。由於磁異向性的因素，會使磁矩方向朝磁化易軸的方向排列。如果各磁區的磁異向性指向同一個方向，則會在沒有外加磁場的情況下，觀察溫度  $T$  與磁場的變化關係會以遮蔽溫度  $T_B$ (Blocking Temperature)作為分界。當  $T < T_B$ ，系統的淨磁矩將不為零，成鐵磁性質；若  $T > T_B$ ，系統的淨磁矩為零，而在外加磁場的情況下會呈現順磁性質。在不同溫度下測量磁化量與外加磁場的磁滯曲線，可得到圖 2-1-4，這種現象稱為超順磁性。

尋找  $T_B$  的方法可透過關係式  $H_c(T) = H_c(0)[1 - (T/T_B)^{1/2}]$ ，利用矯頑場與溫度的關係找到(圖 2-1-5(a))。另外也可藉由磁化量—溫度關係圖的零場冷卻(Zero-Field Cooling, ZFC)與磁場冷卻(Field Cooling, FC)之間岔開的溫度找到  $T_B$ (圖 2-1-5(b))。又稱為 lambda shape 圖。

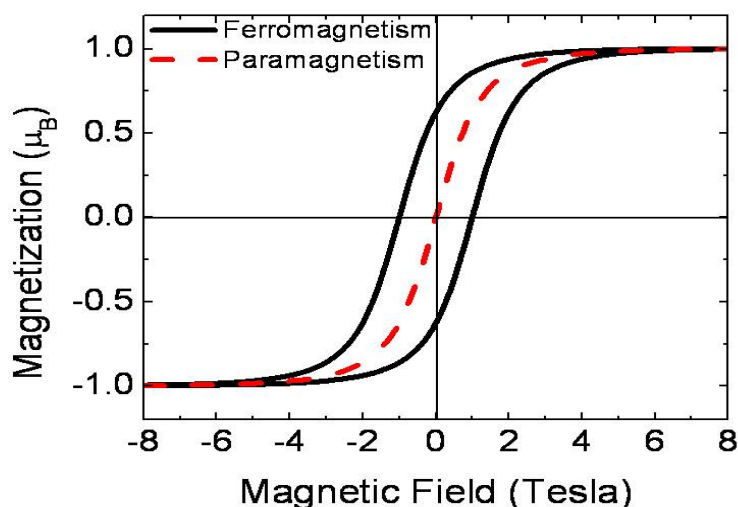


圖 2-1-5 超順磁示意圖

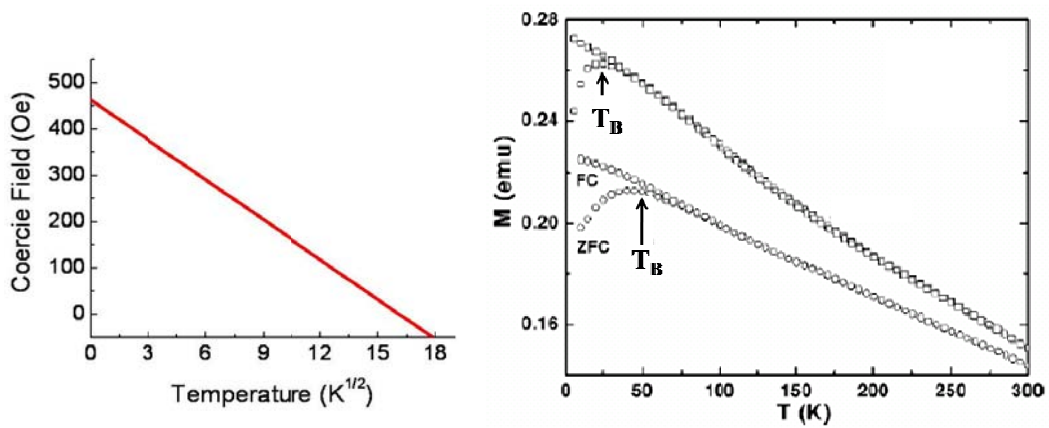


圖 2-1-6(a)用矯頑場與溫度的關係找到  $T_B$ (b) lambda shape 圖[3]



## 2-2 稀磁半導體簡介

過去半導體元件的訊息傳輸主要靠的是電子電荷，而紀錄訊息的工作則是靠磁性寫入，如：硬碟、磁帶等是利用磁性材料的電子自旋作紀錄。若我們能將兩者一起利用，便能一邊傳輸訊息，一邊記錄訊息。於是科學家將少數的過度元素摻入半導體中，希望能同時結合半導體的性質與磁性在同一種材料中。磁性半導體被認為是現今利用電子的自旋自由度所製成為電子元件的主要材料；其中，最受矚目的為稀磁半導體（Diluted Magnetic Semiconductor, DMS），即將過度元素摻雜材料中，當作磁性來源，使其產生自發的磁矩（圖 2-2-1）。

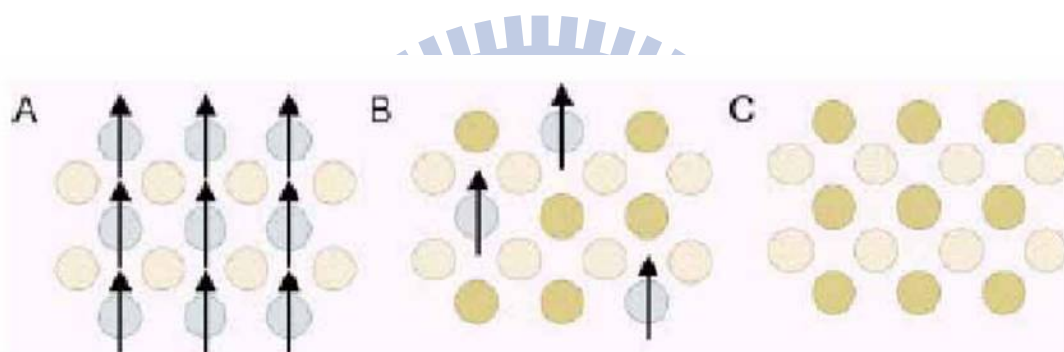


圖 2-2-1(A)磁性半導體-磁性元素周期性排列(B)稀磁性半導體-摻雜少量磁性元素(C)非磁性材料。  
(藍色圓形帶有箭頭者為磁性元素)[4]

### 2-2-1 研究動機

傳統的電子元件只考慮到電荷的運動與傳遞，並未考慮電子自旋的問題。電子帶有向上及向下兩種自旋方向，但因為在電子自旋能維持相同方向進行的距離太短，經過長距離的路徑後，自旋方向不斷翻轉，導致兩種不同方向的電荷載子無法分辨。如電腦中負責運算處理資料的部分。電腦硬碟中，記憶資料的讀取便是電子自旋學（Spintronics）的應用，透過自旋的向上或向下，來代表二進位數的 0 與 1。Spintronics 已被廣泛的研究及應用於現在的科技，如巨磁阻（Giant magneto-resistances, GMR）、穿隧電阻（Tunneling magneto-resistances, TMR）、

自旋電晶體 (Spin field effect transistor, Spin-FET) 等。

由於一般的半導體並不具有鐵磁性，無法用電流控制電子自旋的方向，若要解決這個問題，可以利用磁性材料將自旋偏極化電流注入半導體中。但磁性材料的晶格結構又不同於半導體材料，這會使得原本以偏極化的電子自旋在介面處產生翻轉，如此一來便失去原本偏極化的意義。所以，半導體本身帶有磁性，可利用磁場控制電流之電子的自旋方向，便可解決這類的難題，極具發展性，因此開啟了科學家們的研究動機。

## 2-2-2 稀磁半導體發展過程

稀磁半導體又有 II-VI 族及 III-V 族之分，II-VI 族如： $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  及  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  等。此類稀磁性半導體對於磁性元素的溶解度較高，但也較難形成 p-type 與 n-type 的半導體。因此多數二六族稀磁性半導體為絕緣體，且磁性上呈現反鐵磁。III-V 族稀磁性半導體較容易形成 p-type 與 n-type，也擁有較好的電性，且在磁性上呈現鐵磁態，但因為對於磁性元素的溶解度較低，所以無法確認磁性來源的正確性。

1990 年代，科學家對於稀磁性半導體的研究主要集中在 III-V-Mn，如 (Ga,Mn)As 與 (In,Mn)As 系統，以分子束磊晶成長出單晶薄膜，利用 Mn 原子內層 3d 軌域不全填滿，使 III-V-Mn 具有磁性。但這類的半導體最高的居禮溫度 ( $T_C$ ) 只有 110 K，無法應用在電子元件上，在室溫的環境下使用。在 2000 年時，Dietl 等人的平均場理論[5]預測出具有高居禮溫度的稀磁半導體材料。所謂平均場理論即指計算材料中載子所貢獻的磁場及電場，並預測其  $T_C$ 。平均場理論是依據 Curie-Weiss Law，並將 sp-d 軌域的交互作用是為作用於載子系統之有效磁場來源，當自發性的磁力矩與載子系統中的電洞同時存在時，電子自旋的分化輻 (spin-splitting) 發生在價帶，造成系統能量降低。當此自由能在某一溫度時的增加量與電子自旋的分化量發生在駕代所造成能量降低量相同時，此溫度極為居禮溫

度  $T_c$ 。Dietl 發現 ZnO 與 GaN 的居禮溫度遠高於室溫，而 ZnO 成長成本較低，擁有較高的激子束縛能 (exciton binding energy  $\sim 60$  meV)，在導電率及自旋功能性元件等方面具有應用潛力，引起許多實驗團隊的興趣與注視。

### 2-2-3 稀磁半導體之磁性物理機制

一般的磁性材料，主要是因為磁性原子的磁矩與電子自旋之間的交互耦合作用，導致磁矩在室溫下能朝著同一個方向排列，呈現室溫鐵磁性。與一般磁性材料不同的是，稀磁性半導體的磁性原子之間隔著一段距離，並不是互相緊鄰的，所以無法用傳統磁性材料的機制來解釋。那麼在稀磁性半導體中，磁矩與電子自旋之間是如何產生交互作用，進而貢獻出室溫鐵磁性質，科學家陸續提出可能的磁性來源機制。III-V 族稀磁半導體摻雜過度元素以載子傳輸機制 (Carrier-mediated Mechanism) 為主，而氧化物稀磁性半導體則大多以束縛極化子 (Bound Magnetic Polaron, BMP) 模型解釋。不過還是有部分研究顯示，在氧化物稀磁性半導體看到由載子傳輸導致室溫鐵磁性的結果。因此，磁性來源的機制還是具有很大的爭議性，需要更多的研究與討論才能使磁性來源機制更加清楚，以便將來可以應用在科技生活中。

#### 交互巡迴式鐵磁性 (Itinerant ferromagnetism) [6]

當磁性原子  $M_1$  被摻雜在半導體時，若剛好有自由載子經過磁性原子  $M_1$  的周圍，並與磁性原子  $M_1$  本身的磁矩發生交互作用後，則自由載子就會帶有磁性原子  $M_1$  的電子自旋訊號，當自由載子到處移動遇到另一個磁性原子  $M_2$  時，就能將磁性原子  $M_1$  的自旋傳遞給  $M_2$ 。藉由此機制，磁性原子之間便能夠產生交互作用，進而貢獻出鐵磁訊號。

不過根據此理論來解釋稀磁性半導體的磁性時，絕緣的樣品應該不具磁性訊號才對，但是從許多團隊的實驗結果可以發現，當樣品幾乎為絕緣體時，還是可以量測的到鐵磁訊號 [7]，故用此理論解釋可能有些不足，於是有了侷限載子式

鐵磁性理論。

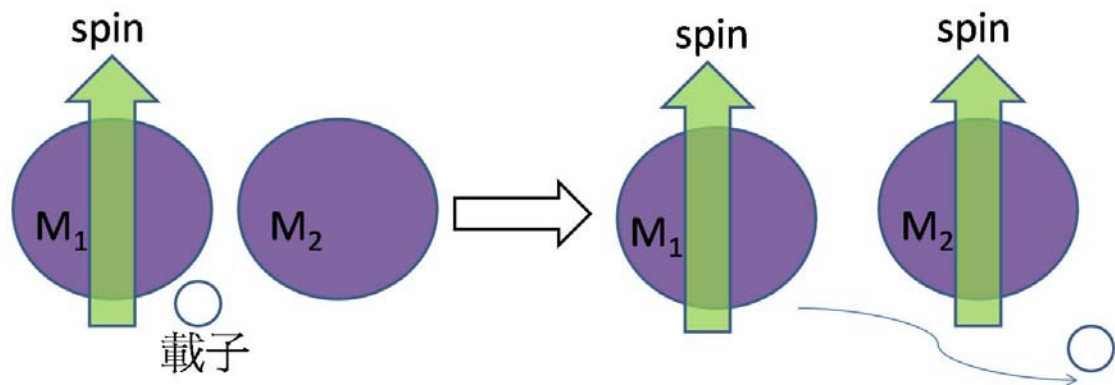


圖 2-2-2 交互巡迴式鐵磁性示意圖[8]

### 侷限載子式鐵磁性(Localized carriers disorder)[9]

將磁性原子摻雜半導體內時，會產生載子並被束縛在磁性原子的外層，當磁性原子的 3d 軌域所貢獻的 spin 訊號與載子交互作用後，會使得載子也帶有 spin 的訊號，此時磁性原子周圍便形成 spin wave。而被束縛於此磁性原子，帶有 spin 訊號的載子又與束縛於其他磁性原子的載子互相影響，使其他載子也帶有訊號，進而影響其他磁性原子。藉由這樣的交互作用使得材料貢獻磁力訊號。

當摻子的磁性原子是屬於施子(donor)或受子(acceptor)的角色時，如  $Mn^{2+}$  摻雜在 GaN 之類的 III-V 族系統，可以用上述的理論解釋其磁性來源；可是當磁性原子沒有扮演施子或受子的角色時，例如  $Co^{2+}$  摻雜在 ZnO 系統，我們就無法用此套理論來解釋磁性來源，因此就有改良過的侷限載子式理論被提出，被稱為束縛極化子模型(Bound Magnetic Polarons, BMP)。

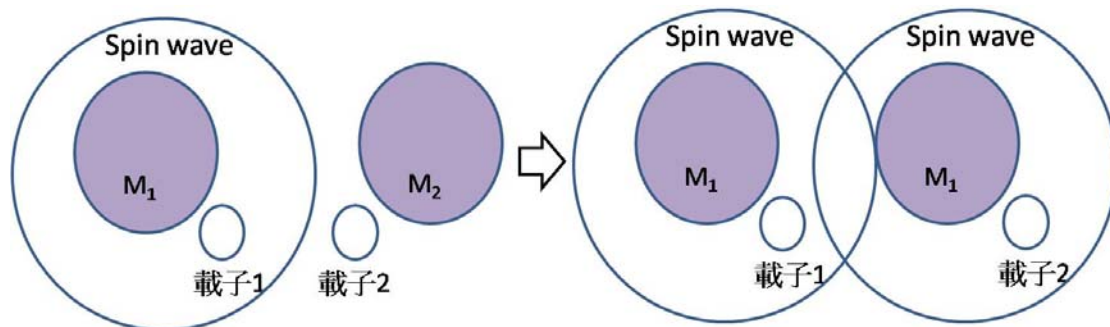


圖 2-2-3 侷限載子式鐵磁性示意圖[8]

### 束縛極化子模型(Bound Magnetic Polarons)[10]

BMP 模型的主要概念是當稀磁性氧化物材料內部出現缺陷時，因氧化物化學偏差而產生的自由載子有部分會被束縛在缺陷的周圍，假設束縛載子的環繞範圍內剛好有摻雜的磁性原子存在，由於泡立不相容原理，導致磁性原子磁矩的排列方式會與束縛載子自旋方向呈現反向排列，形成一個獨立的極化子(如圖左上角)。當獨立的極化子與鄰近的另一個獨立的極化子有部分重疊時(如圖右下角)，極化子之間的束縛載子就會產生交互作用，並傳遞極化子的磁矩訊號。

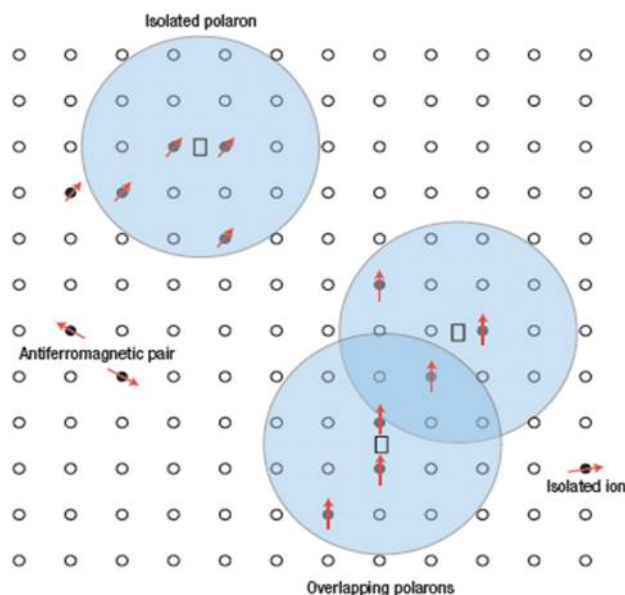


圖 2-2-4 束縛極化子模型示意圖[10]

## 2-2-4 稀磁半導體之應用

### (1) 電子自旋發光二極體(Spin LED) [11]

在普通的發光二極體上添加一層稀磁性半導體薄膜。稀磁性半導體薄膜層可選擇注入電子的自旋方向，使其皆朝同一方向，被極化的電子通過發光二極體及稀磁性半導體薄膜的界面時，在活化層與電洞結合而發光，且發出的光會因電子自旋方向上下的不同，而有左旋光及右旋光之分。接著對電激光譜作極化分析，即可定量極化自旋電子的注入效率。另外，極化程度也會隨著溫度而改變。溫度上升時，極化程度會下降，表示稀磁性半導體極化電子的能力在越接近居禮溫度時會越低。

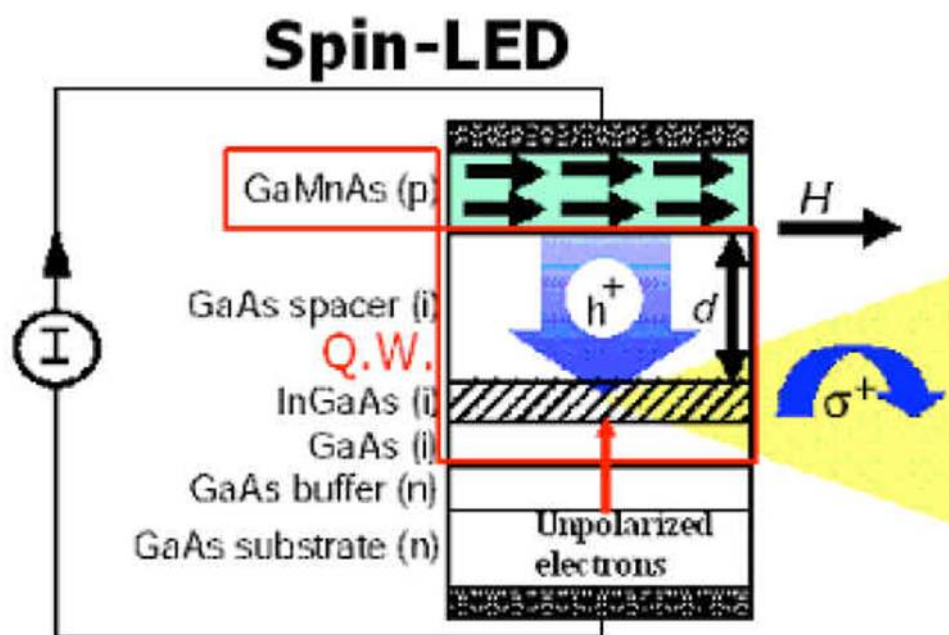


圖 2-2-5 電子自旋發光二極體[11]

### (2) 磁阻式隨機存取記憶體

1988 年，M.Baibich 等人[12]發現，在超低溫下 Fe/Cr 多層膜系統隨外加磁場的增加，其  $dR/R$  比可達 50%，其電阻變化率遠大於性材料的異向性磁



阻，因此稱為巨磁阻(GMR)。之後發展出自旋閥巨磁阻系統，可以運用於電腦，當作硬碟的讀取頭[13]。巨磁阻的原理主要應用”鐵磁金屬層/一般金屬層/鐵磁金屬層”三層之間的自旋散射現象(spin-dependent scattering)，以及層與層之間的耦合作用(interlayer coupling)。若將中間的一般金屬層換成極薄的絕緣金屬氧化層，即所謂磁性穿隧接面(magnetic tunnel junction)，利用穿隧磁阻的原理，可做為新發展的記憶體－磁阻式隨機存取記憶體(Magneto-resistive Random Access Memory, MRAM)。

若能上述的結構換成”鐵磁性半導體/非磁性半導體/鐵磁性半導體”，將更容易整合現有的半導體元件，發展出應用價值更高的電子自旋元件。

### 2-2-5 稀磁半導體需解決的問題

目前稀磁性半導體遇到的困難主要有兩個：(1)居禮溫度  $T_C$  的提升；稀磁性半導體大多數面臨  $T_C$  直無法高於室溫的問題，若能夠將其  $T_C$  值提升至室溫以上，便有助於廣泛的應用在實際生活中。(2)防止第二相的形成；在成長的過程中，若有第二相的出現，第二相就會成為材料的散射中心，使電子的平均自由路徑縮短，進而使半導體的特性變差。在磁性方面，稀磁性半導體的磁力貢獻是藉由載子與磁性原子之間的交互作用而產生，若有第二相形成，則磁力來源絕大多數可能來自於第二相，而非原本的磁力貢獻機制。利用離子佈置雖然可提升材料的溶解度，但同時也造成取多缺陷。利用退火雖然可將缺陷消除，但也可能會產生磁性原子團。

### 2-3 氧化鋅簡介

ZnO 的密度為  $5.6 \text{ g/cm}^3$ ，熔點  $1975 \text{ }^\circ\text{C}$ ，晶格結構屬於六方最密堆積，wurtzite 結構，具有直接能隙 ( $E_g = 3.35\text{eV}$ )。電子的摻雜是藉由其晶格中的空隙形成缺

陷完成的，經由 III 族，如 Al、Ga、In，高載子的 n-type 較容易達成。由於具有較高的穿透率及導電率，Hoffman 等人利用氧化鋅製造出在可見光波段範圍內，透光度達 75% 的薄膜電晶體，可應用在平面顯示器或透明光電元件上[14]。ZnO 也具有要高的激子束縛能 (~60meV)，比室溫電子熱能(~26meV)還大，故在室溫下，半導體的激子能穩定存在，可引起放射光源的產生，在雷射二極體發展上也具有潛能。

II-VI 半導體如 ZnO，對於過度元素的溶解度較高，可達 30% 左右，所以摻雜濃度也較好控制。Fukumura 等人利用分子束磊晶以了解過度元素在氧化鋅裡的溶解度，結果告訴我們(圖 2-3-1)，溶解度與離子半徑、價數有很大的關係。過度元素的二價態較穩定，溶解度較高。較不穩定的價態如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{1+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  等，則反之。 $\text{Mn}^{2+}$  的離子半徑為 0.066 nm， $\text{Co}^{2+}$  為 0.07 nm，皆與  $\text{Zn}^{2+}$  的離子半徑 0.06nm 相近，因此溶解度較高。故過度元素在氧化鋅中的溶解度最高為 Mn，其次為 Co。

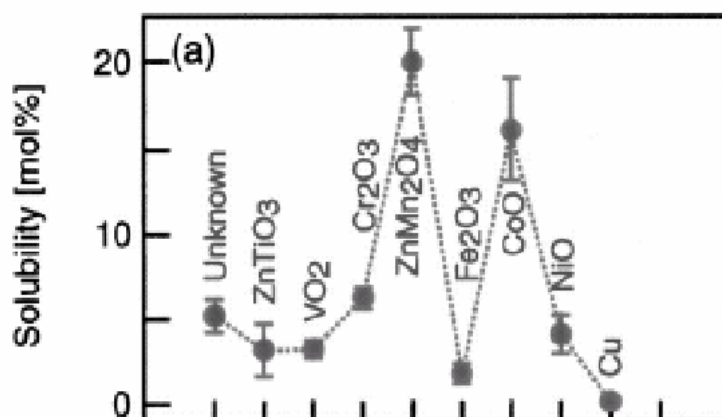


圖 2-3-1 過度元素在 ZnO 中的溶解度[15]

## 2-4 氧化鋅摻雜鈷的實驗

過去有許多不同的實驗方法及理論預測顯示，n-type ZnO 摻雜鈷具有鐵磁性質，如 Ueda 等人製造出的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜具有室溫鐵磁性；相反的，Risbud 等

人與 Lawes 等人卻無法發現摻雜鈷的 ZnO 具有鐵磁性質，Jin 等人在低溫的環境下(3 K)也不能觀察到鐵磁的存在。也有其他的實驗團隊質疑其鐵磁性質，來自於第二相的出現，也就是鈷的奈米顆粒。儘管實驗結果不相同，但大家都得到同樣的觀點：n-type ZnO 具有室溫鐵磁；ZnO 的製作過程將會影響到其磁性，其本身的缺陷如氧空缺(oxygen vacancies) 與鋅晶隙(zinc interstitials)，都是影響鐵磁性的重要因素。

另外，也有實驗團隊奈米線 (NW) 的結構與磁性方面做深入的研究。由於奈米結構極具潛力，許多相關研究證如火如荼的展開，奈米線也受到高度的矚目。理論預測指出，晶格性質與結構缺陷對於磁性的來源與穩定性都扮演重要的角色。在實驗方面，奈米線可藉由化學氣相沉積，雷射脈衝等不同的方式得到，並且在低溫及室溫下皆能觀察到鐵磁行為。這些實驗都對電子自旋的研究貢獻許多。

### 結構對於奈米線磁性的影響

Jian 等人以離子佈值的方式將鈷摻入 40 nm 的 ZnO 奈米線裡，濃度分別為每平方公分有  $1 \times 10^{16}$  個鈷離子至  $6 \times 10^{16}$  個鈷離子，並用 EDS 分析鈷與鋅之間的比率以定義  $Zn_{1-x}Co_xO$ 。例如以每平方公分有  $1 \times 10^{16}$  個鈷離子的濃度對氧化鋅奈米線作離子佈值可以得到  $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$  樣品。接著以高解析穿透式電子顯微鏡 (HRTEM) 以及 X 射線能譜儀(EDS) 確認鈷在奈米線中均勻分布，並且沒有產生第二相，影響磁性來源。藉由超導量子干涉儀對不同鈷濃度的奈米線量測可以發現， $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線具有順磁性並解遵守居禮定律，濃度越大順磁的行為越明顯(圖 2-4-1)。

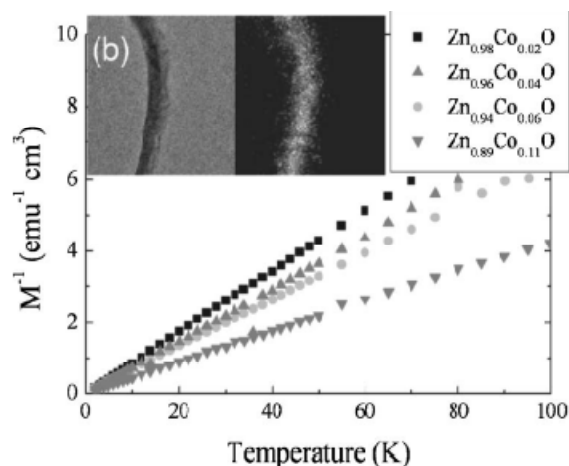


圖 2-4-1 上圖左側為  $Zn_{1-x}Co_xO$  穿透式電子顯微鏡影像，右側為成分解析影像。下方為不同的 Co 離子濃度在 1000Oe 的磁場下，其磁場倒數和溫度的關係圖。[16]

通常離子佈值後的奈米線結構都會造成很多缺陷(defect)存在，一種是奈米線成長方向的變異，圖 2-4-2(a)的掃描式電子顯微鏡影像可以看出離子佈值過的  $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$  奈米線在結構上均會造成彎曲的型態，並造成晶格排列的方向改變。另二種缺陷是因離子佈值方法破壞奈米線上的結構所造成的缺陷。圖 2-4-2(b)為  $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$  奈米線的高解析穿透式電子顯微鏡影像，可以發現每一個三角形均標示了奈米線上的缺陷。如果離子佈值進入氧化鋅奈米線的鈷濃度越大，則奈米線上的缺陷也會越多。

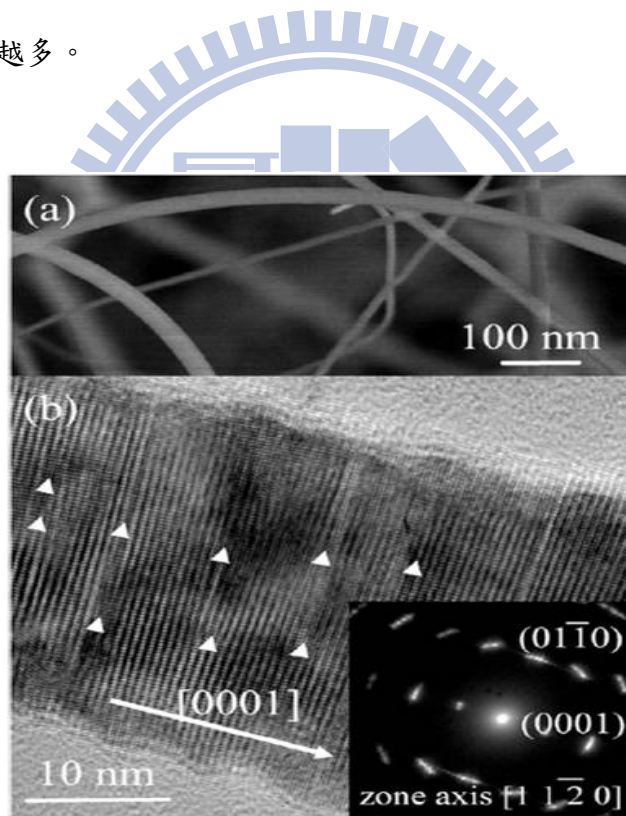


圖 2-4-2(a) 離子佈值後的  $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$  掃描電子顯微鏡影像，其中奈米線均呈現彎曲狀態。(b) 奈米線 TEM 影像，奈米線上三角形標示的地方均為結構上的缺陷。[17]

為了分析缺陷對於奈米線磁性的影響，鈷離子濃度越大缺陷越多。但是經過通入氫氣退火過程後，奈米線的缺陷數減少，彎曲程度也降低。圖 2-4-3 說明奈

米現在不同環境下退火呈現出的磁性也將不一樣，藉由 SQUID 測量可以發現奈米線一大氣壓氬氣的環境下出現的磁滯曲線小於在超高真空環境下做退火處理的奈米線。而且在超高真空環境下退火的奈米線在室溫時仍可維持鐵磁性質，但是在一大氣壓氬氣的環境下退火的奈米線一旦超過 10 K，鐵磁性便立刻消失。另外也可以觀察出鈷離子濃度越高的奈米線，越容易被磁化。將直徑 40nm 的  $Zn_{0.92}Co_{0.08}O$  奈米線退火過後，觀察他們的磁性改變。其中圖 2-4-5 顯示出直徑 40 nm 且高真空加熱 12 小時後的奈米線，飽和磁化強度(Saturated Magnetization) 約為 3 kOe，而在磁場 5 kOe 以上為抗磁訊號，這可能是來自於 ZnO 本身的影響。

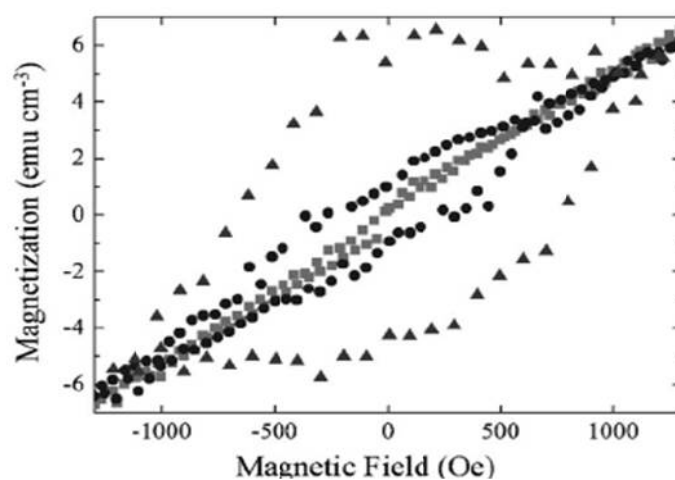


圖 2-4-3 離子佈值過後未經過退火(方格)，在氬氣環境下退火(圓點)，在超高真空環境下退火(三角)溫度為 2 K 的 M-H 圖[16]

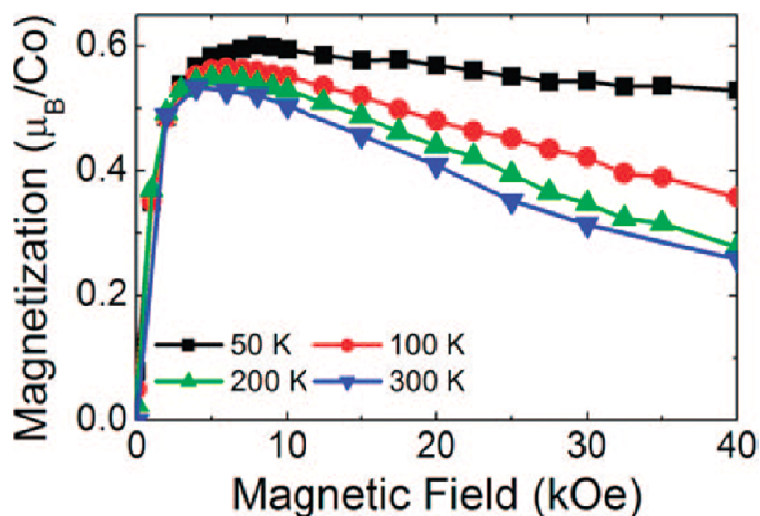


圖 2-4-4 直徑 40 nm 的奈米線經 12 小時高真空退火後，在不同溫度下的 M-H 圖。[18]

## 參考文獻

- [1] Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, (2005)
- [2] C. P. Bean, J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* 30, 120S(1959)
- [3] M. F. Hansen et al, *J. M. M. M.*, 203 (1999)
- [4] H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998)
- [5] T. Dietl, and H. Ohno et al, *Science*. **287**, 1019 (2000)
- [6] J. König et al. , *Phys. Rev. Lett.* **84**. 5628 (2000)
- [7] K. A. Griffin and A. B. Pakhomov et al. , *Phys. Rev. Lett.* **94**. 157204(2005)
- [8] 碩士論文，清華大學，吳忠益
- [9] M. Beriu et al. , *Phys. Rev. Lett.* **87**, 7203 (2001)
- [10] J. M. D. Coey et al. , *Nature Materials* , vol.4. 173(2005)
- [11] H. Ohno, T. Dietl, *Science* 402, 790(1999)
- [12] M. N. Baibich et al, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472(1998)
- [13] B. Dieny et al, *J. Appl. Phys.* **69**, 4774(1991)
- [14] R. L. Hoffman, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 733 (2003)
- [15] Zheng-Wu Jin, T. Fukumura, *Appl. Phys. Lett.* **78**. 3824 (2001)
- [16] W. B. Jian et al, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 233308(2006)
- [17] W. B. Jian et al, *Nanotechnology*, **17**, 5511-5518(2006)
- [18] I.J Chen et al, *J. Phys Chem. C* 112, 9168(2008)

# 第三章 實驗

## 3-1 儀器介紹

### 3-1-1 超導量子干涉磁量儀簡介[1][2]

超導量子干涉磁量儀 (Superconductin Quantum Interference Device Magnetometer, SQUID) (圖 3-1-1) 是現今最靈敏的磁性量測系統，靈敏度可達  $10^{-8}$  emu，主要是利用約瑟芬效應原理，並結合電子、低溫、真空等技術運作。磁量儀有五個主要功能系統以進行磁化率的量測。分別為：溫控系統、磁場控制系統、SQUID 偵測系統、液氦系統、氣體控制系統。

圖中左邊為 SQUID 偵測器。在探測器上端有可牽動樣品移動架的馬達，下方有超導磁鐵、SQUID 感測器及液態氦杜瓦瓶放置處。右邊則為超導磁鐵的電源、溫控器、自動化控制系統、氣體處理系統及電腦。

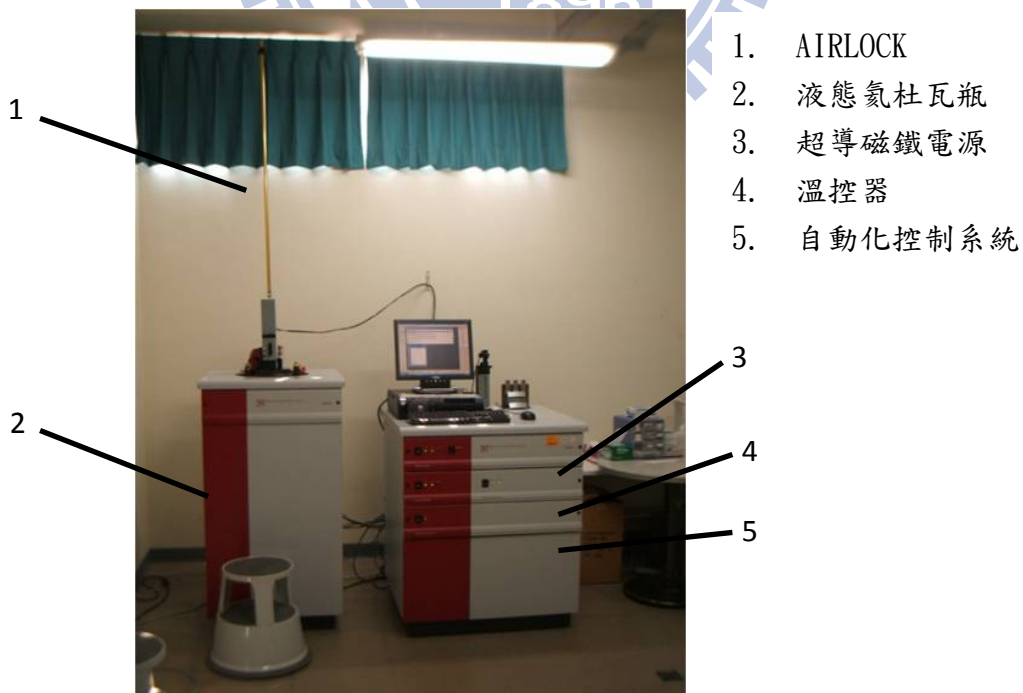


圖 3-1-1 超導量子干涉磁量儀

## 1. 溫控系統：

樣品的溫度控制範圍從 2 K 至 400 K，圖 3-2-1 為溫控系統構造，圖 3-2-2 為系統內的樣品室示意圖。由於液態氦沸點為 4.2 K，所以 4.2 K 以上及 4.2 K 以下的變溫機制有所不同。若要降至 4.2 K 以下，須將液態氦注入冷卻環底部 (cooling annulus) 並囤積於此，然後再控制冷卻環內的壓力以改變液體溫度，達到變溫的效果。若溫度高於 4.2 K，則藉由關閉腔體加熱器 (chamber heater)，並將冷卻環通入氦氣來降低溫度。若要執行升溫，則啟動腔體加熱器及氣體加熱器 (gas heater) 達到升溫的目的。

溫控系統藉由兩個溫度計來確認樣品室的溫度，主溫度計 (primary thermometer) 位於樣品室的側邊，次溫度計 (secondary thermometer) 位於樣品室的下面；當溫度在 14 K 以上時，系統顯示兩個溫度計的平均值，若溫度低於 14 K，則只顯示下面的溫度計數值。因為側邊的溫度計可能會因為磁場的影響而有所誤差。

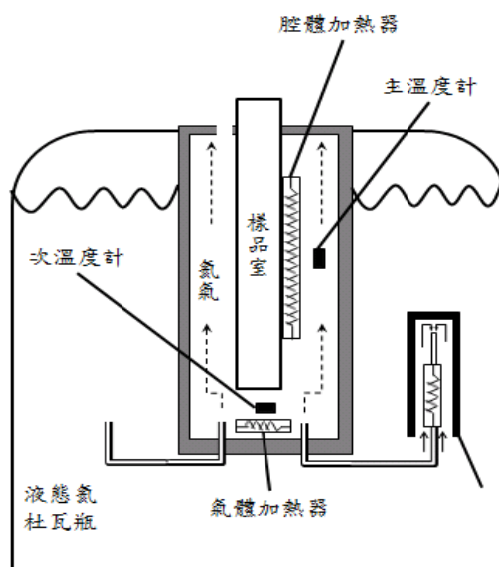


圖 3-1-1 溫控系統示意圖[1]



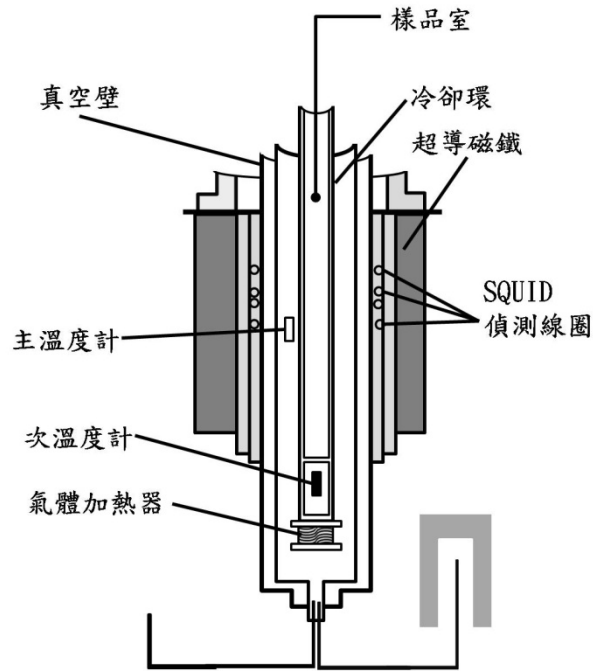


圖 3-1-2 樣品室示意圖[1]

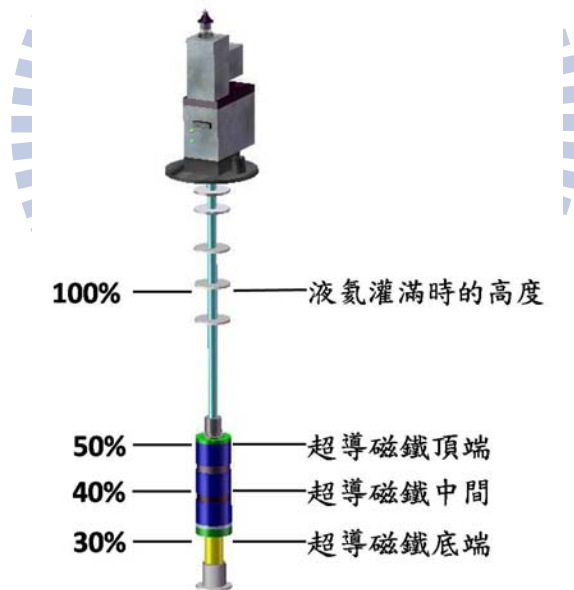


圖 3-1-3 液氮面位置圖[1]

## 2.液氮系統：

超導磁鐵可提供的磁場大小為  $\pm 7$  Tesla，因為超導磁鐵運作需要液態氮，若液態氮不夠，超導磁鐵會結凍並釋出大量能量。所以液態氮面必須超過超導磁鐵上端以上才可以操作高磁場。液氮面高於 50% 時，外加場可至 7 Tesla，40-50%

時，磁場須在 1 Tesla 以下，30-40%時，磁場需控制在 1000 Oe 以下，若低於 30%，則不可使用。圖 3-2-3 為液氦面位置圖。

### 3.磁場控制系統：

SQUID 的超導磁鐵提供外加磁場的來源，藉由改變超導磁鐵中的電流大小或對超導磁鐵加溫皆可調整外加磁場的大小。調整磁場過程中，有 Oscillate 及 No Overshoot 兩種模式之分；Oscillate 模式是將磁場正負交替變換以慢慢接近目標。如若要將 1 T 的磁場降至零，則先將磁場變換為 -0.3 T (3000 Oe)，再變換為 0.09 T (900 Oe)，以每次 30% 的大小調整至目標。No Overshoot 模式則直接將 1 T 降為零，沒有正負變換的過程，但需較久的時間等待磁場穩定。

### 4.氣體控制系統：

氣體控制系統主要的目的在於藉由控制通過冷卻環的氦氣量來供給冷卻的功能。此系統的氣體控制閥門可因應降溫速率的不同而做調整，若欲快速降溫，則閥門可使大量的氣體進入冷卻環。其另外一項功能是淨化 airlock，使整個系統包括樣品室不受外界污染。當在溫度低於 120 K 的情況下放樣品，必須使用 airlock 將外界的室溫與樣品室的低溫隔絕，放樣品前，裝置 airlock 的閥門是關閉的，若要打開必須先將 airlock 內的室溫氣體抽掉(purge)，然後使杜瓦瓶的氦氣進入 airlock(vent)，確保樣品室內的清潔度。

### 5.SQUID 偵測系統：

SQUID 包含約瑟芬穿隧效應 (Josephson tunneling)，及磁通量量子化兩個物理現象的應用，能夠偵測極低磁場的感測器。3-1-3 SQUID 理論介紹將有詳細的說明。在測量前會先做 center 的動作以確認樣品的位置位於訊號收集線圈(pick-up coil)中央，然後給一外加磁場把樣品上下震動，樣品的磁化量使線圈產生一感應

電流經過輸入線圈(input coil)後，產生一感應磁場，SQUID 偵測系統得到的磁場大小即是樣品本身的磁化量。輸入線圈及 SQUID 的周圍有超導體做為磁場屏蔽，可以外界的雜訊干擾。

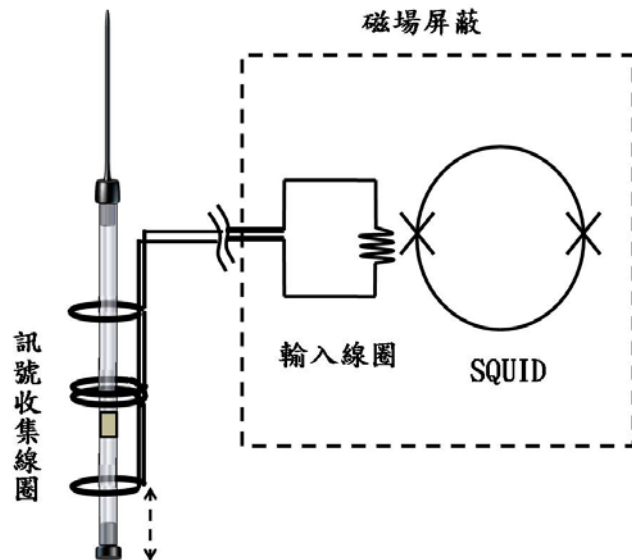


圖 3-1-4 SQUID 偵測系統示意圖

### 3-1-2 SQUID 元件介紹

SQUID 是由兩個約瑟芬結 (Josephson junction effect) 以並聯方式組成 (圖 3-3-1)。約瑟芬結是指當兩個超導體之間的絕緣層夠薄，超導電子對 (Cooper Pair) 便有機率由一邊的超導體穿隧到另一邊的超導體，使兩邊超導體的波函數滲入絕緣層並相連起來 (圖 3-3-2)。SQUID 還包含磁通量子化的現象，磁通量子化是表示超導環內之磁通是量子化成  $\Phi_0 = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$  之整數倍。當外界磁場發生變化時，磁力線會穿過絕緣層進入超導環中，並會對超導環產生整倍數的超導電子對。因為電子對的電量與磁通量均極小，所以超導量子干涉磁量儀能成為夠偵測極低磁場的感測器。

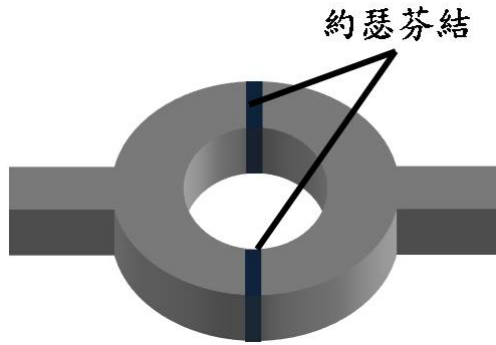


圖 3-1-5 約瑟芬結示意圖

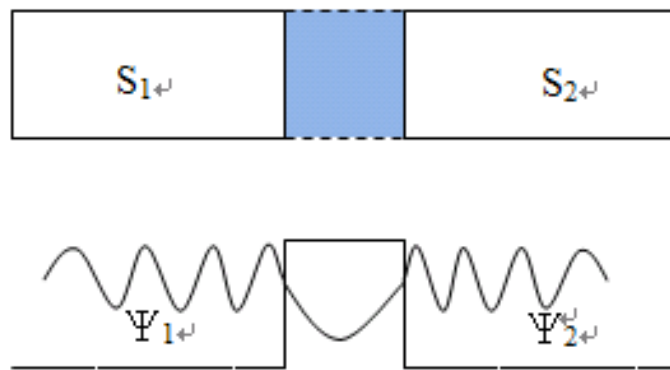


圖 3-1-6 約瑟芬原件圖。兩超導體之間隔著一薄絕緣層，則兩邊超導波函數將會耦合



### 約瑟芬穿隧效應[3][4]:

約瑟芬效應包含下面三個式子：

$$j = j_c \sin \varphi \quad (3-1)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{2e}{\hbar} V \quad (3-2)$$

$$\frac{d\varphi}{dz} = \frac{2ed}{\hbar c^2} H_x \quad (3-3)$$

為在  $S_1$  與  $S_2$  內的波函數相位差， $j_c$  為臨界電流密度， $d = \lambda_1 + \lambda_2 + t$ ； $\lambda$  為  $S_1$  與  $S_2$  的倫敦穿透深度(London penetration depth)。倫敦穿透深度的定義為：當外加磁

場進入一半無限大的超導體時，磁場減至 $e^{-1}$ 時的距離。[5]

約瑟芬穿隧效應又分直流與交流兩種不同的表示方法。直流約瑟芬效應(DC Josephson effect)是表示在約瑟芬結的兩端沒有任何外接電壓時，即(3-2)式的  $V=0$ ，此時相位差為常數，則兩超導體之間會有穿隧電流  $j$  產生。

若在約瑟芬結兩端加一電壓  $V$ ，對(3-2)式積分後，兩邊超導體內的相位差為  $\varphi(t) = \varphi_0 + (2e/h)Vt$ ，再帶回(3-1)式可得

$$j = j_c \sin\left(\varphi_0 + \frac{2e}{h}Vt\right) \quad (3-4)$$

並以  $\omega = \frac{2e}{h}Vt$  的頻率作震盪。此現象則稱為交流約瑟芬效應(AC Josephson effect)。

由(3-2)式與(3-3)式可知，電流大小除了受震盪影響外，也與外加磁場有關。所以也可以藉由磁場改變電流大小。

超導量子干涉磁量儀(SQUID)即是約瑟芬效應的應用之一。因為 SQUID 有兩個約瑟芬結(圖 3-2-4)，所以可以得到總電流為

$$j = j_{c1} \sin \varphi_1 + j_{c2} \sin \varphi_2 \quad (3-5)$$

在沒有磁場的情況下，則流經兩約瑟芬結的電流  $j_{c1}$  與  $j_{c2}$  相等，相位差皆為  $\sin^{-1}\left(\frac{j}{2j_c}\right)$ 。但若有外加磁場，則相位差  $\varphi_1 \neq \varphi_2$ ，磁通量  $\Phi$  與相位差  $(\varphi_1 - \varphi_2)$  的關係為

$$\Phi = 2\pi\Phi_0(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (3-6)$$

其中  $\Phi_0$  為磁通量子。對一平衡的超導量子干涉元件而言，

$$\varphi_1 = \varphi + \frac{\pi\Phi}{\Phi_0} \quad (3-7)$$

$$\varphi_2 = \varphi - \frac{\pi\Phi}{\Phi_0} \quad (3-8)$$

將上式帶回，可得在磁場下流過元件的電流為

$$j = 2j_c \sin \varphi \cos\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right) \quad (3-9)$$

臨界電流  $I_c$  為

$$j_c(\Phi) = j_0 \left| \cos\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right) \right| \quad (3-10)$$

由此式可知，臨界電流的變化週期剛好就是一個磁通量子數 $\Phi_0$ 。因為電流與磁場的關係式與光學上的 Fraunhofer 干涉圖形很相似，兩個約瑟芬結相當於兩個光學狹縫，而因磁場改變的電流則相當於其光學干涉，所以此裝置元件被稱為**超導量子干涉元件**。

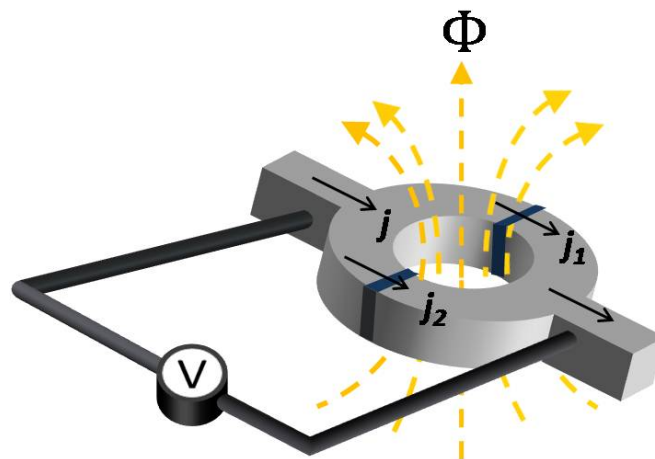


圖 3-1-7 超導量子干涉元件示意圖



## 3-2 實驗方法

### 3-2-1 樣品製作

氧化鋅奈米線的製作方法是由清大工科吳忠益學長指導，利用氣液固態機制 (Vapor-Liquid-Solid Mechanism, VLS)[6] 成長直徑均勻的奈米線。物理氣相傳輸法主要是利用高溫環境下，金屬催化劑與成長氣體形成合金液滴，此液滴慢慢將材料析出，形成奈米線。(圖 3-2-1) 因此催化劑必須是可以和反應物互溶，形成合金的材料。一般常見的催化劑有 Fe、Co、Ni、Au 等金屬。此實驗利用金(Au)顆粒溶液做為催化劑，而金顆粒尺寸決定了奈米線的直徑大小。例如：40 奈米的金顆粒溶液，可製出平均直徑為 40 奈米的奈米線，以此類推...。

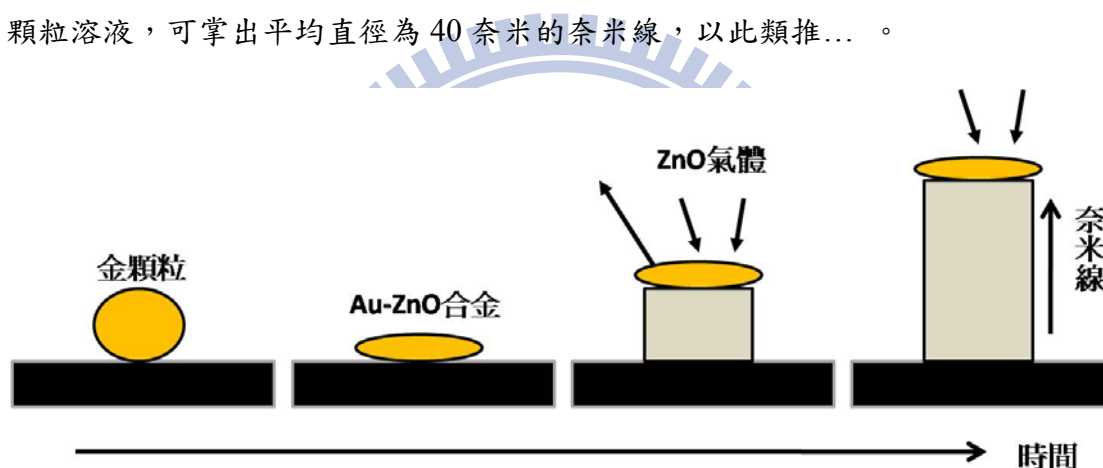


圖 3-2-1 奈米線成長示意圖[6]

我們先將金顆粒溶液滴在玻璃基板上並低溫烘烤至乾，使基板有明顯水滯乾掉的痕跡，表示金顆粒已佈滿在基板上，在將裝有 ZnO 粉末的坩鍋及有金顆粒的玻璃基板放入石英管中，其相關位置如圖 3-2-2。由於在高溫爐內不同的相對位置對應至不同的溫度，ZnO 粉末位在管子中間，溫度約為 950°C，玻璃基板的位置溫度約為 500°C 左右。接著啟動機械幫浦將大石英管中的氣體抽至 20 Pa，並設定高溫爐的加熱程序，待氣壓穩定後打開冷卻水即可開始加熱。圖 3-2-3 為高溫爐的加熱過程。一開始以每分鐘增加 20°C 的速率從室溫升溫至 500°C，等到溫度升至 500°C 後以此溫度維持十分鐘的時間，並通入高純度的氫氣，使氣壓

維持在 200 Pa，再以每分鐘增加 20°C 的速率使溫度提昇至 950°C 並維持 12 小時。此時氣態的 ZnO 與金顆粒開始合金化，隨著時間增加，氧化鋅的成分也就越多，最後形成 Au-ZnO 液滴。當氧化鋅濃度在合金液滴中慢慢增加達到過飽和時，固態的 ZnO 晶體便從液滴表面析出。雖然如此析出過程會使氧化鋅的濃度在液滴中降低，但因為反應氣體不斷的傳輸至液滴中，氧化鋅晶體變不斷的從液滴中沿單一方向析出，形成奈米線。

在這段時間需要保持氫氣氣流的穩定度。等到八小時的成長時間完成後，便以每分鐘降低 100°C 的速率將高溫爐從 950 °C 的溫度降回室溫，取出樣品會看到一層白色覆蓋物，即為成長後的氧化鋅奈米線。圖 3-2-4 為直徑 40 nm 的 SEM 圖。

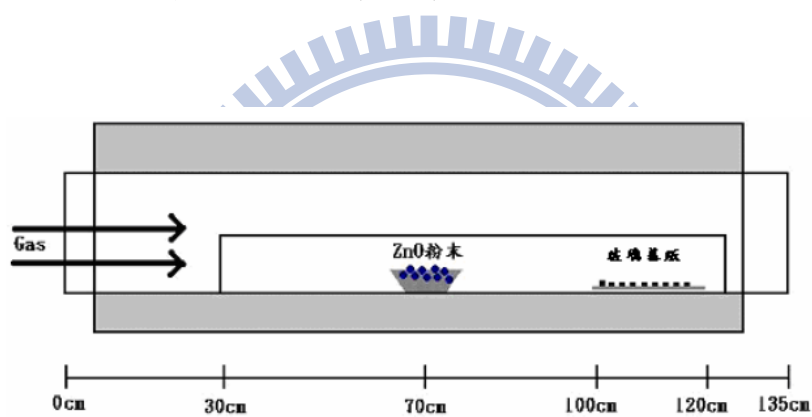


圖 3-2-2 ZnO 粉末與玻璃基板在高溫爐內的相對位置圖[7]

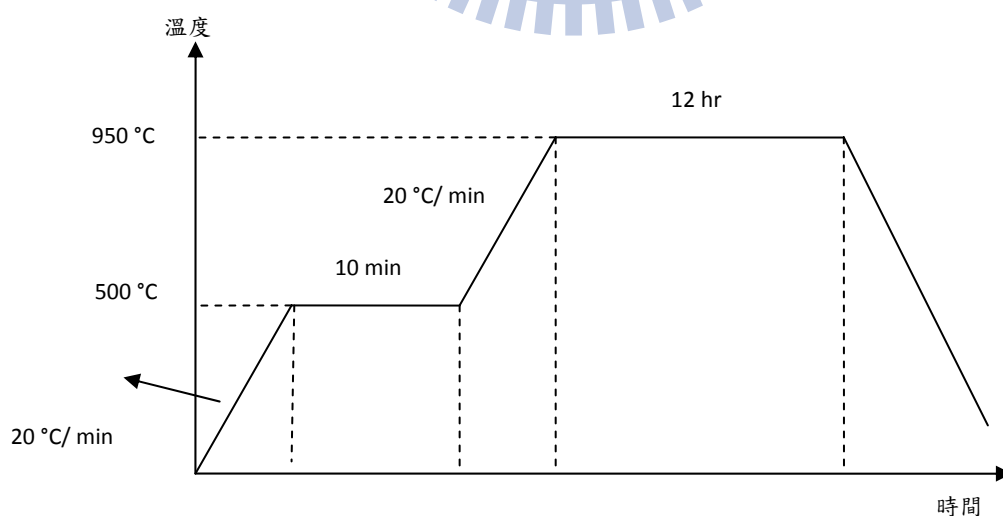


圖 3-2-3 高溫爐所設定的加溫過程[7]



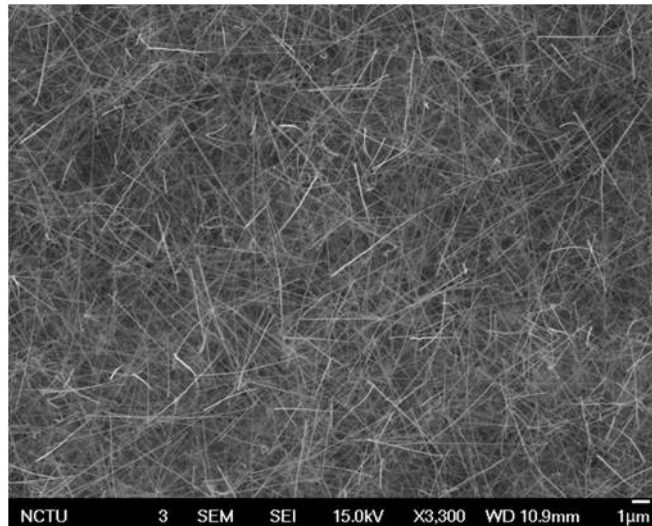


圖 3-2-4 奈米線之 SEM 圖

### 3-2-2 鈷離子佈值[8]

離子佈值可依實驗上的需求來控制欲值入的離子濃度，不受溶解度的影響。利用放電腔將欲佈值的原子或分子游離形成帶正電的離子，這些正離子受到一帶負電壓的萃取電極的影響而離開放電腔形成離子束，並且可以藉由調整分析磁鐵的電流大小，使特定的離子能通過分析磁鐵的出口進入加速腔，以設定的佈值能量摻入奈米線中。在半導體技術上其主要用途是用來改變元件基本特性。

但因為在佈值中帶有能量的離子束進入奈米線後，會與晶格上的原子產生碰撞，造成大量的晶格缺陷，如間隙(interstitial)與空缺型(vacancy)缺陷。大部分的摻入原子會留在間隙裡，被撞離的原子則會留下空位，形成點缺陷(point defect)。透過退火處理的過程，可將缺陷修復，使其回復至原本的晶格狀態。此實驗直徑 40 nm 以下的奈米線的佈值能量為 40 KeV，直徑 100 nm 的奈米線佈值能量為 72 KeV，然後分別將每平方公分含有(2, 4, 6) $\times 10^{16}$  個鈷離子打入奈米線中，得到三種鈷含量不同的奈米線。

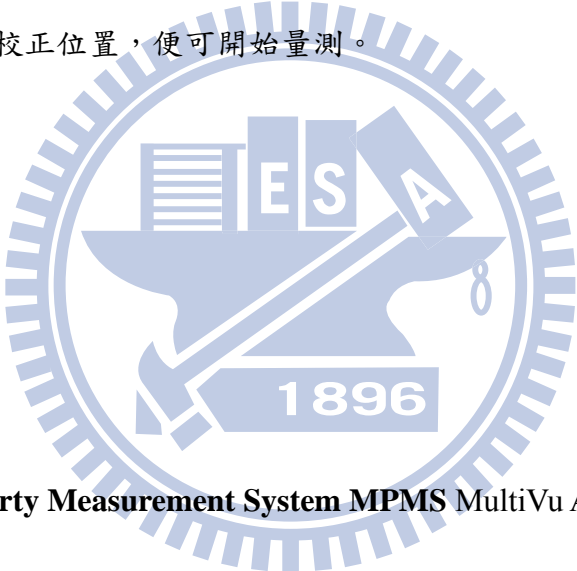
### 3-2-3 實驗過程

透過 SEM 觀察可知摻雜鈷的奈米線較剛成長完的奈米線彎曲，因為經離子

佈值後奈米線上有許多缺陷，在許多不同條件下加熱至 600 °C，如抽真空 ( $\sim 5 \times 10^{-5}$  Torr)、通氫氣、氧氣，其過程為 3 小時至 24 小時。把不同步驟處理的樣品放入吸管内，用牙線固定位置，然後在把吸管裝上樣品上。透過 SQUID 比較其磁性變化。

我們主要使用超導量子干涉儀的 RSO 操作模式來測量磁性。若樣品室為室溫 (300 K)，直接把樣品室破真空，接著把樣品棒慢慢置入樣品室，校正樣品位置後即可量測。若樣品是遠低於室溫，則先把樣品固定在樣品輸送室上，並隔離樣品室與外界避免機器結冰，然後按下抽真空鈕進行樣品輸送室抽真空動作，待綠色燈亮起時表示抽真空完成。之後再將隔離的閘門打開，慢慢把樣品棒往下推，待溫度穩定後校正位置，便可開始量測。

## 參考文獻

- 
- [1] **Magnetic Property Measurement System MPMS MultiVu** Application User's Manual
- [2] 楊鴻昌,科儀新知,第 12 卷, 第六期,p72
- [3] B. D. Josephson, *Phys. Lett.***1**,251 (1962)
- [4] James F. Annett, *Superconductivity, Superfluids and Condensates*
- [5] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, (2005)
- [6] Yiying Wu and Peidong Yang, *J. Am Chem. Soc* (2002)
- [7] Z. Y. Wu, F. R. Chen, J. J. Kai, W. B. Jian and J. J. Lin, *nanotechnology* **17**, 5511 (2006)
- [8] C. Ronning et al, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 783 (2004)

## 第四章 結果與討論

### 4-1 成長的奈米線

在成長奈米線的過程中，溫度以及氣流的穩定度都必須非常注意，才能得到品質較好的奈米線樣品。因為我們成長用的機台與機械幫浦可能比較老舊，使得加熱器較無法準確的控制到我們所設定溫度，或是幫浦的抽氣速度不夠快，氧化鋅氣體不能降落至適合成長奈米線的溫區，以上種種的因素都造成奈米線成長失敗或是形成奈米帶(nanobelt)。圖 4-1-1(a)為成長溫度過高所形成的樣品，奈米線的彎曲程度較嚴重，可能無法承受接下來的長時間的高溫退火實驗；圖 4-1-1(b)為成長氣壓不夠所形成的奈米帶，其結構性質與奈米線的差異性極大，也會使得電性磁性的量測上產生與奈米線完全不同的結果。圖 4-1-2 為溫度較慢達到平衡，造成成長時間不夠的情形，樣品還處於合金液滴的階段，還沒完全被析出。圖 4-1-3 為成長成功的奈米線之 SEM 圖。奈米線較直，且鋪滿整個石英基板；如此一來，透過離子加速器佈植時，可以讓鈷離子完全植入奈米線中，不會因為奈米線分布不均，而造成鈷離子穿透過石英基板浪費的情形。

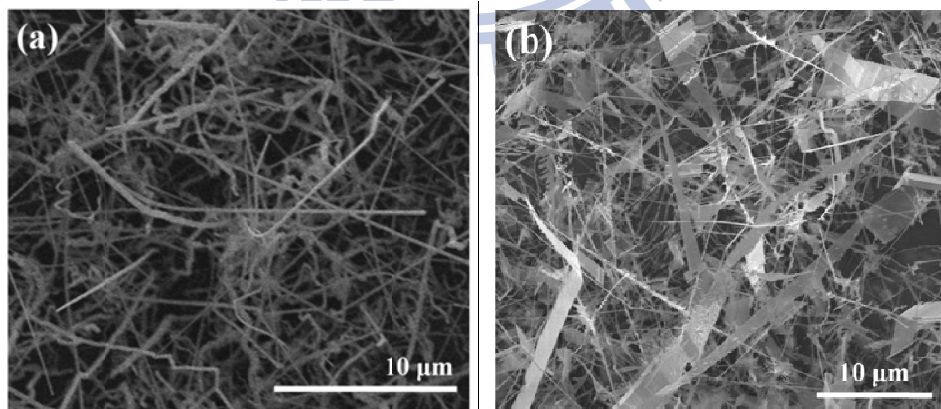


圖 4-1-1(a)為成長溫度較低的奈米線(b)為成長氣壓不夠的奈米線之 SEM 圖

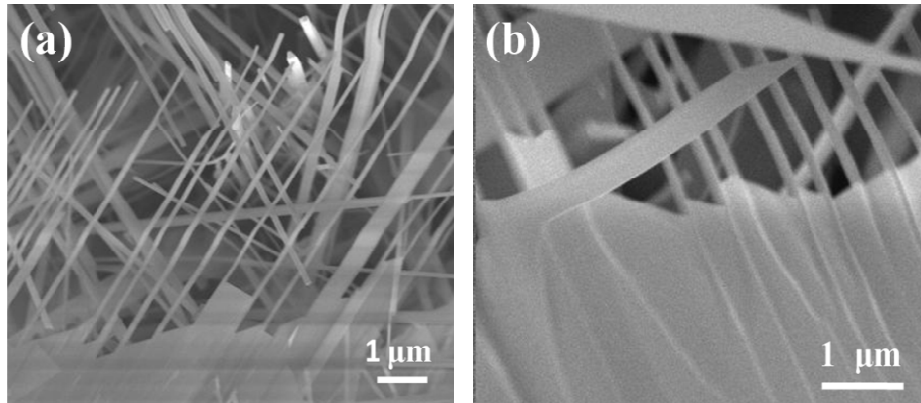


圖 4-1-2(a)(b)均為成長時間不夠的奈米線之 SEM 圖

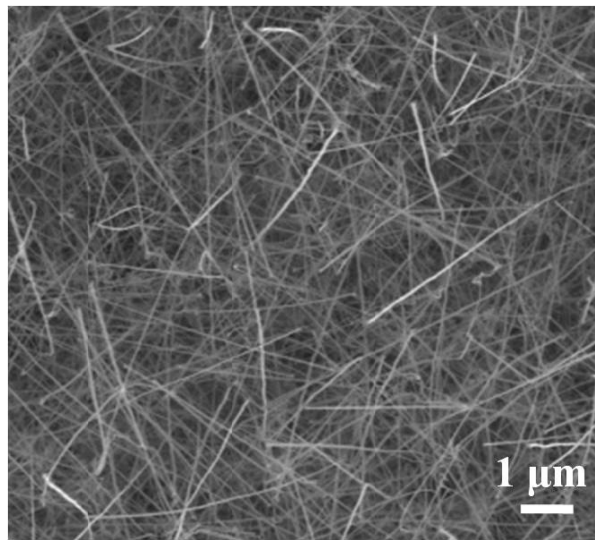


圖 4-1-3 成長成功的奈米線之 SEM 圖

## 4-2 背景值處理

由於我們是以石英(quartz)作為氧化鋅奈米線成長的基板，必須要先知道石英基板本身的磁力貢獻，量測出來的結果為抗磁訊號，若以斜率表示  $\chi$  值，則我們得到  $\chi$  值為  $-2.54644 \times 10^{-8}$ 。表示石英基板的抗磁訊號為  $-2.54644 \times 10^{-8}$  emu/Oe，將石英基板的背景值扣掉後，整體磁性還是呈現抗磁的反應，如圖 4-2-1，因此我們認為，可能還有其他的背景值沒有計算到，這個訊號可能是來自於純氧化鋅

奈米線。

成長完成的純氧化鋅奈米線(ZnO nanowires)，透過佈植的過程將鈷摻雜其中(ZnCoO nanowires)，但並不是所有的氧化鋅奈米線都被摻入鈷離子，事實上，製作氧化鋅奈米線時，成長出一層氧化鋅奈米線堆疊在一起，厚度約為 4-5  $\mu\text{m}$ ，但只有表層深度約 120 nm 以內的奈米線因為佈植而帶有鈷離子(圖 4-1-2)。因此當我們扣掉石英基板的抗磁訊號後，整體磁性還是呈現抗磁的反應。其中 300 K 的抗磁訊號最大，所以 300 K 為標準，對最後五點作線性擬合所(Fit Linear)得到的  $\chi$  值為  $-1.04434 \times 10^{-8}$ ，圖 4-1-3。將此抗磁訊號和基板的抗磁訊號扣掉後，即為  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  所貢獻的磁力訊號。

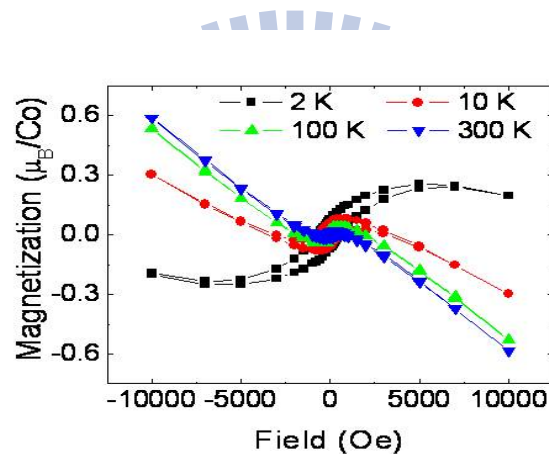


圖 4-2-1 直徑 100 nm 的  $\text{Zn}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{O}$  奈米線不同溫度下的 M-H 圖

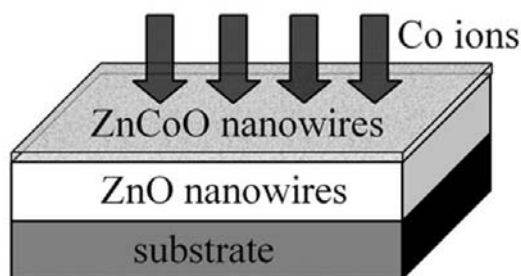


圖 4-2-2 樣品佈植後的示意圖

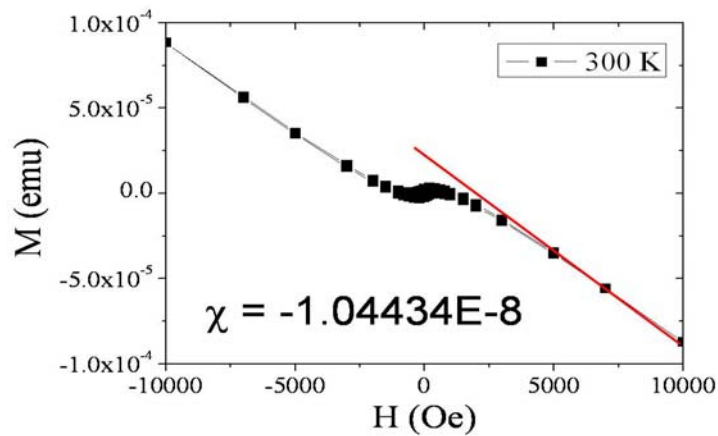


圖 4-2-3 對 300 K 最後五點作線性擬合及其斜率

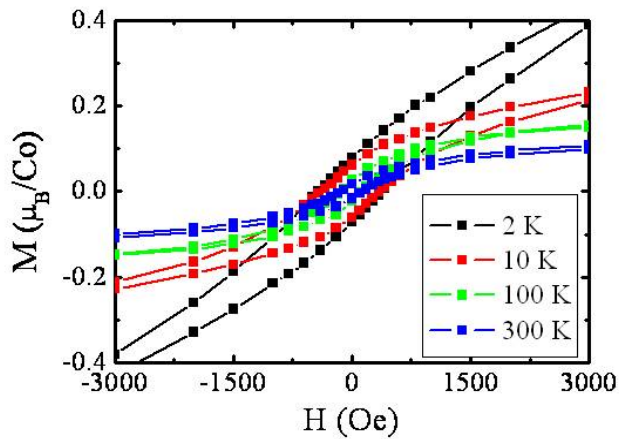


圖 4-2-4 直徑 100 nm 的  $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$  奈米線不同溫度下，扣掉抗磁訊號的 M-H 圖

### 4-3 退火處理對 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線的磁性影響

成長完後的氧化鋅奈米線，利用離子佈植的方法將鈷離子植入其中；直徑 40 nm 以下以 40 KeV 的能量植入，直徑約 100 nm 的奈米線則以 72 KeV 的能量，分別將每平方公分含有  $2 \times 10^{16}$ ， $4 \times 10^{16}$ ， $6 \times 10^{16}$  個鈷離子打入氧化鋅奈米線，得到  $Zn_{0.954}Co_{0.046}O$ ， $Zn_{0.92}Co_{0.08}O$ ， $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$  不同鈷含量的奈米線。但離子佈植會對破壞奈米線的結構，造成結構上的缺陷，如疊差 (stacking faults)，需要藉由退火讓晶格重新排列，使這些缺陷減少。由圖 4-3-1 可看出三種鈷含量皆可呈

現鐵磁性質，但磁滯曲線的面積較小，且矯頑力隨溫度升高而降低，磁滯曲線越高溫越不明顯，不過仍然存在室溫鐵磁(Room-Temperature Ferromagnetism, RTFM)。接著我們將探討在不同環境下退火後，結構缺陷對鐵磁性的影響。

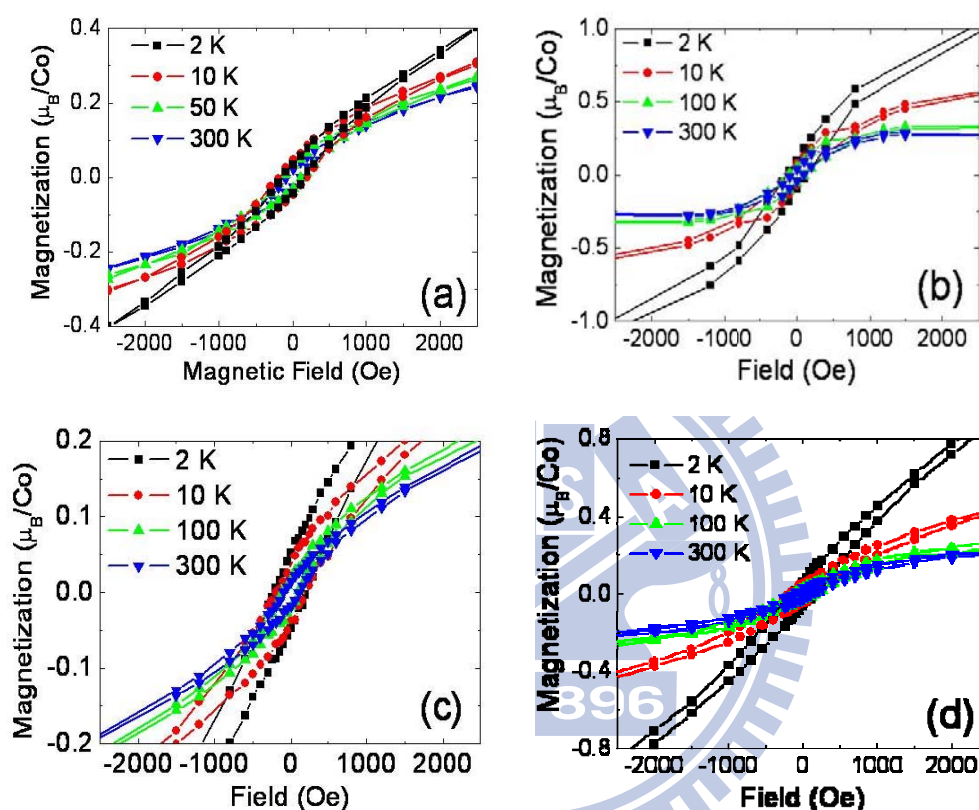


圖 4-3-1 (a)直徑 20 nm 的  $Zn_{0.92}Co_{0.08}O$  奈米線 (b)直徑 20 nm 的  $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$  奈米線 (c)直徑 100 nm 與 (d)直徑 5 nm 的  $Zn_{0.954}Co_{0.046}O$  奈米線之 M-H 圖

### 4-3-1 測試退火溫度

首先我們必須先找出適合的加熱溫度，使奈米線經過長時間退火後，仍然保持其形狀而不被破壞。由圖 4-3-2(a)可知，直徑 40 nm 的奈米線晶 600 °C 六小時高真空退火後，與佈植後的奈米線相比較為彎曲，但仍可清楚看見其保持「線」的型態。但直徑 20 nm 的奈米線經過 600 °C 三小時高真空退火後，雖然還可以觀察到有線的樣子，但彎曲的程度較嚴重，如圖 4-3-2(b)所示。由此可知，直徑較粗的奈米線，受高溫環境影響的程度較小；直徑較細的奈米線，能承受高溫環

境的時間較短。

但如果我們將加熱的時間拉長至 24 小時，甚至 30 個小時，可能因為製造出過多的缺陷，線的結構被破壞掉了，所以在 SEM 下，比較困難觀察到完整的奈米線，甚至感覺像是一層薄膜，如圖 4-3-3(a)及 4-3-3(b)。為了解決這個問題，於是我們先拿剛成長完，還沒被佈植的純氧化鋅奈米線做測試，希望降低加熱溫度，使奈米線能夠承受長時間的退火後，還能保持原來的樣貌。透過 SEM 觀察後發現(圖 4-3-4)，經過六小時 600°C 退火的奈米線，明顯地受到高溫加熱的影響，前後的樣貌差異性很大；於是我們把退火溫度降低為 500°C，前後對照來看，似乎對奈米線不會有太大的影響，最後為了保險起見，我們再將溫度降低，設定加熱條件為 400°C。也許這樣的溫度對磁性影響沒有 600°C 退火效果來的大，但樣品不受破壞，才能證實材料的磁性來源是正確的。

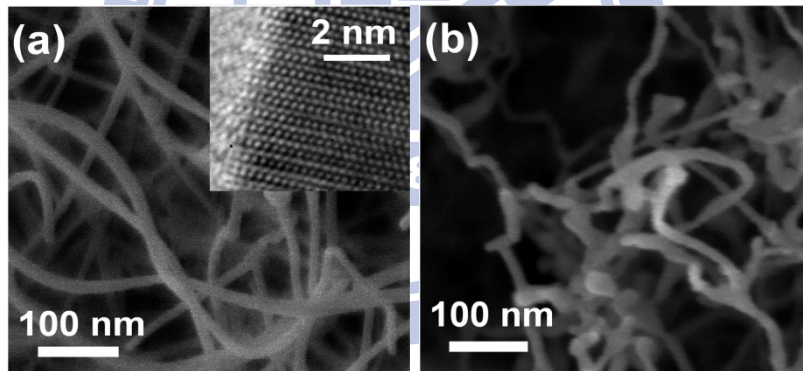


圖 4-3-2 (a)直徑 40 nm 的 ZnCoO 奈米線經過 600 °C 六小時高真空退火之 SEM 圖。(b) 直徑 20 nm 的 ZnCoO 奈米線經過 600 °C 三小時高真空退火之 SEM 圖。



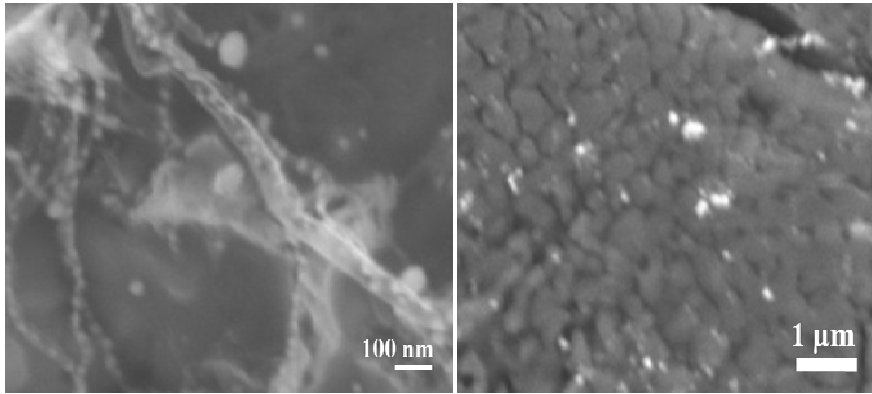


圖 4-3-3 (a)直徑 40 nm 的 ZnCoO 奈米線經過 600 °C，12 小時高真空退火之 SEM 圖。(b)直徑 100 nm 的 ZnCoO 奈米線經過 600 °C，30 小時高真空退火與 6 小時的通氧退火過程之 SEM 圖。

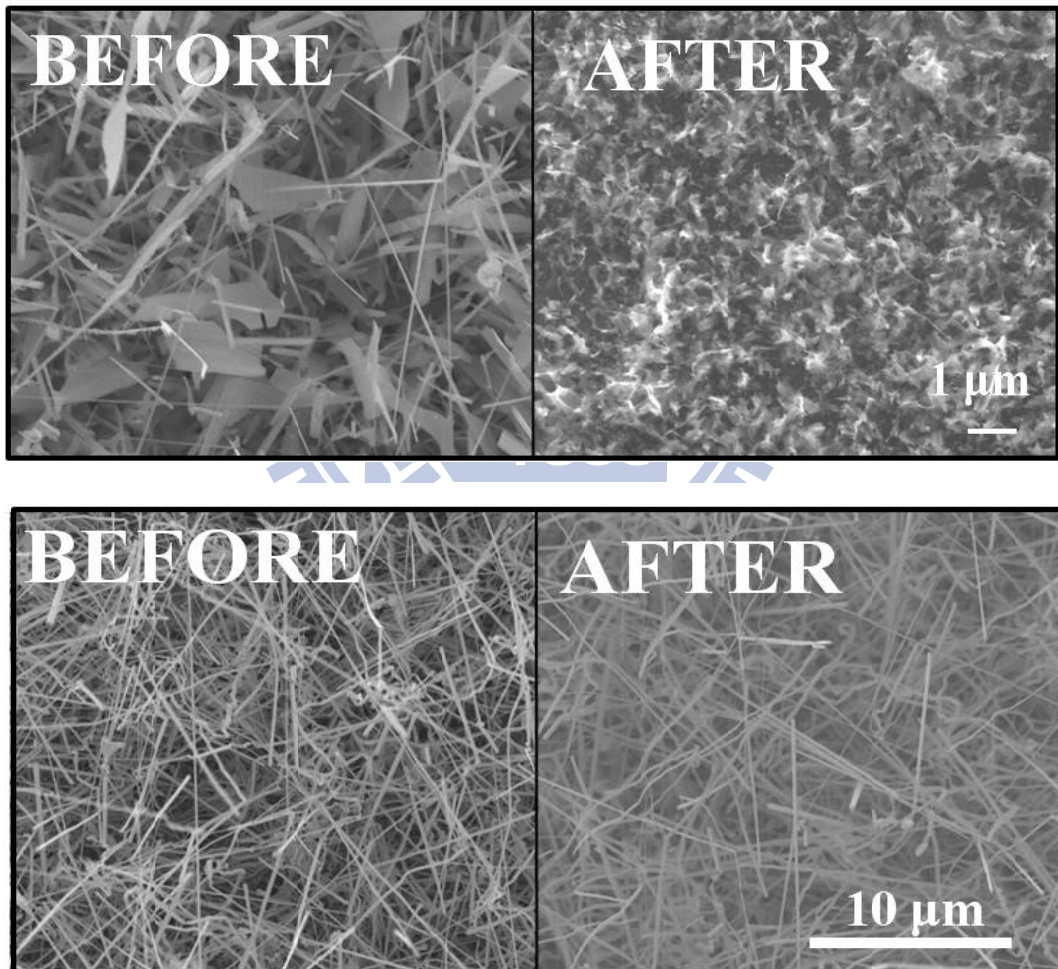


圖 4-3-4 上方為直徑 40 nm 的 ZnO 奈米線經過 600 °C，6 小時高真空退火之 SEM 圖。下方為直徑 20 nm 的 ZnO 奈米線經過 500 °C，6 小時高真空退火之 SEM 圖。

### 4-3-2 氬氣退火

先前我們已經介紹過，經過離子佈植後會對奈米線會產生晶格上的排列錯誤 (stacking faults)，我們希望藉由通入氬氣退火，能夠使  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線的晶格重新排列，修復佈植後產生的缺陷。圖 4-3-5 中計算佈植後的結構缺陷數，經過佈植的  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線缺陷數大量地增加；濃度越濃，結構缺陷越多。但在氬氣環境下退火後，缺陷數都減少了，代表其晶格的排列錯誤被修復。若用光電子激發光譜 (photoluminescence spectrum ; PL spectrum) 比較剛成長完的 ZnO 奈米線 (as-grown)、佈植過後的  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線 (as-implanted) 與氬氣退火後  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線 (annealed)，三者之間的缺陷數多寡 (圖 4-3-6)。約在 2.5 eV 處的峰值代表奈米線缺陷數的濃度，其顯示 ZnCoO 奈米線 (as-implanted) 缺陷數量會比純氧化鋅奈米線 (as-grown) 的缺陷數量多上許多，代表佈植的過程中，奈米線會被製造出大量的缺陷。而在通入氬氣之後 (annealed)，缺陷數減少了一些，但還是比純 ZnO 奈米線本身的缺陷多出許多，結果與圖 4-3-5 相符，都顯示出氬氣退火能修復奈米線的晶格排列錯誤。

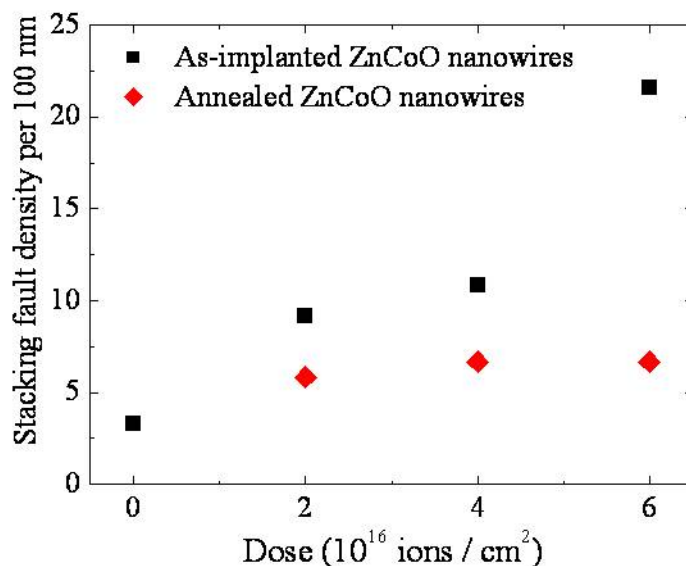


圖 4-3-5 直徑 100 nm 的  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線不同濃度下的缺陷數比較

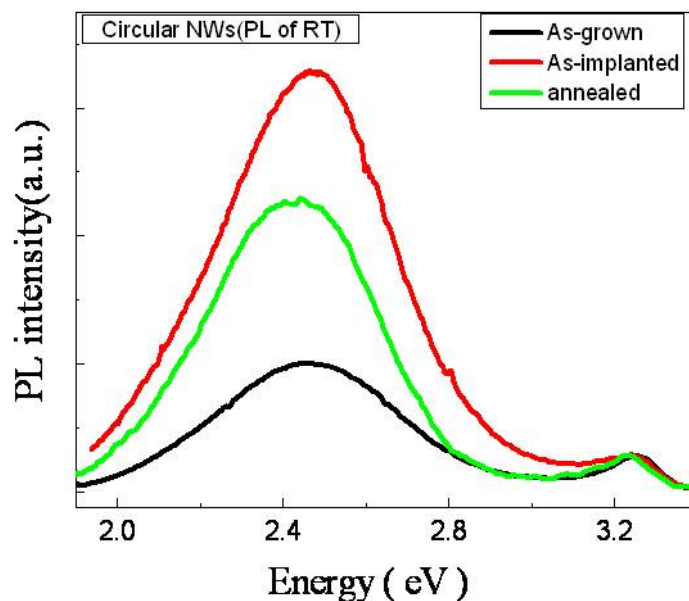


圖 4-3-6 剛成長完的 ZnO 奈米線(as-grown)與佈值過後的 Zn<sub>1-x</sub>CoxO 奈米線(as-implaned)之光電子激發光譜

接著我們探討當奈米線的晶格排列的錯誤被修復後，會對鐵磁性質有什麼影響。圖 4-3-7 中顯示佈植後的 (方形點)與氫氣退火後的(圓點)Zn<sub>0.89</sub>Co<sub>0.11</sub>O 奈米線磁性反應，由圖中可看出，佈植後的鐵磁性反應並不明顯，但氫氣環境下退火之後，其鐵磁性質稍微增強，磁滯曲線較明顯。所以我們認為，奈米線的晶格排列錯誤的出現，會降低奈米線的鐵磁行為。

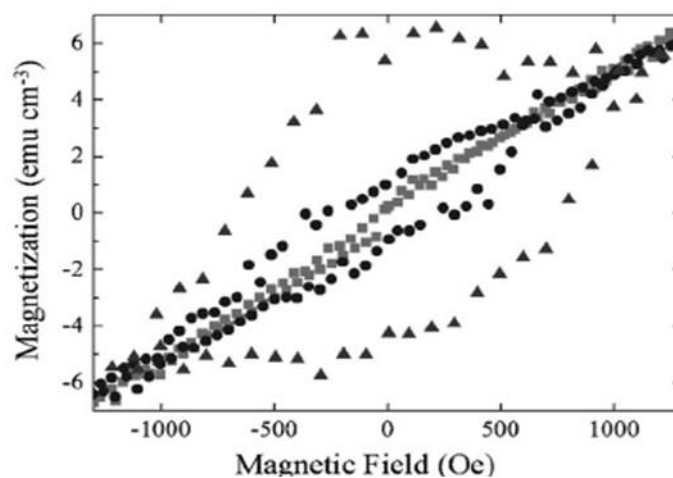


圖 4-3-7 離子佈植後(方型點)，氫氣退火(圓點)，真空退火(三角)，溫度為 2 K 的 M-H 圖

### 4-3-3 真空退火

真空環境下的退火溫度因尺寸大小而有所不同，直徑 20 nm 以下的  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線，退火條件一次為在高真中( $\sim 2 \times 10^{-5}$  torr)下加熱 600 °C，3 小時；直徑 40 nm 以上的  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線，退火條件一次為在高真中( $\sim 2 \times 10^{-5}$  torr)下加熱 600 °C，6 小時。如圖 4-3-8 所示，佈值過後的  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線所呈現的磁滯曲線較小，經過六小時高真空退火後，磁滯曲線明顯增大，矯頑力也增加；接著我們將樣品再加熱六小時，得到的鐵磁性質又變得更強。同樣地；直徑小的奈米線，雖然只經過一次三個小時的退火過程，但也可以得到鐵磁性增加的結果。

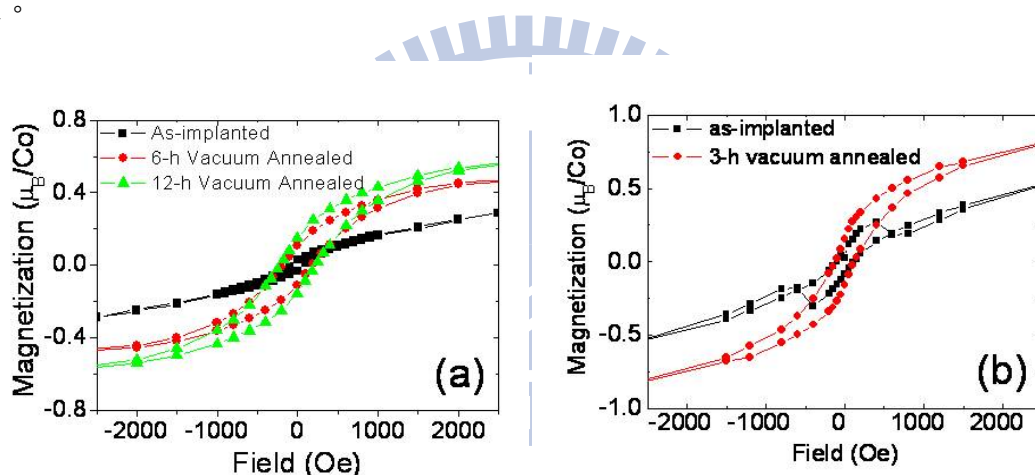


圖 4-3-8 (a)直徑 100 nm 的  $Zn_{0.92}Co_{0.08}O$  奈米線 (b)直徑 100 nm 的  $Zn_{0.954}Co_{0.046}O$  奈米線在 300 K 下的 M-H 圖

ZnO 本身的缺陷如氧空缺(O vacancies)或鋅晶隙(Zinc interstitial)，使其容易形成 n-型的載子，因此  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線在真空環境下退火可能產生的氧空缺(O vacancies)，會使得載子濃度改變，增加極化子(polaron)數量，並使鈷離子之間發生耦合，產生更多的磁疇，進而增強鐵磁性質。所以退火前後的磁力狀態明顯的不同(圖 4-3-9)。

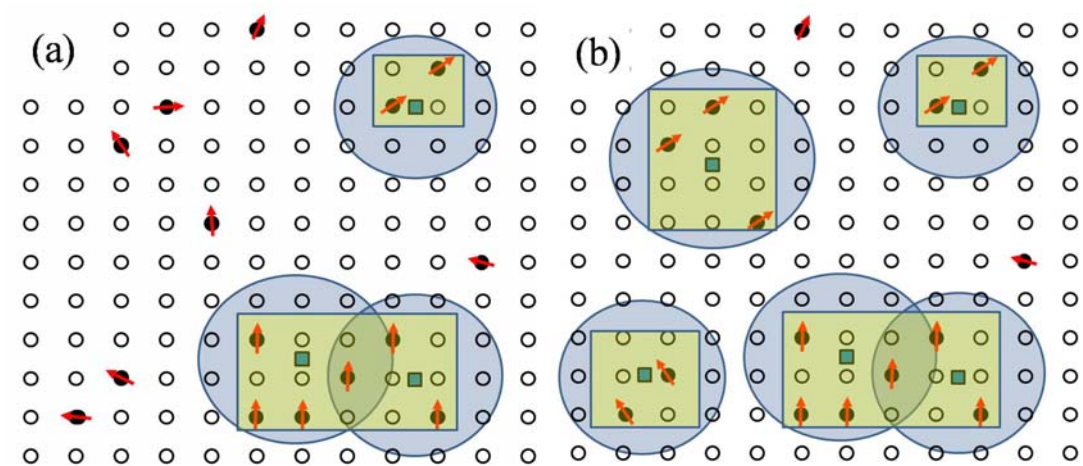


圖 4-3-9 BMP 模型示意圖(a)As-implanted 奈米線原本的氧空缺及其磁疇分佈(b)經過真空退火後，氧空缺被製造出來，產生更多磁疇，鐵磁性因而提升

圖 4-3-910(a)為直徑 20 nm 的  $Zn_{0.094}Co_{0.046}O$  奈米線在不同溫度下的 M-H 圖，在 300 K 的溫度下，仍然可以清楚地呈現磁滯曲線，而飽和磁化量(saturation magnetization)並沒有因為溫度而有所不同。另一方面，我們可觀察到矯頑力隨溫度減少而增加，這樣的變化具有超順磁行為，並且遵循式(4-1)

$$H_C(T) = H_C(0) \left[ 1 - (T/T_B)^{1/2} \right] \quad (4-1)$$

$H_C$  為矯頑力， $T_B$  為 Blocking Temperature。圖 4-3-9 (b) 顯示其 Blocking Temperature 約為 460 K。如果是因為奈米線中有鈷的奈米顆粒存在，因而影響我們量測的結果，則從式(4-2)中我們可以推算鈷奈米顆粒的直徑大小。

$$T_B = K \langle V \rangle / 30 k_B T \quad (4-2)$$

其中， $K \cong 5 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>，為鈷的異向性能(anisotropy energy)， $\langle V \rangle$  為鈷顆粒的平均體積， $k_B$  為波茲曼(Boltzmann)常數。由此為例，其鈷顆粒尺寸大小約為 5 奈米。但是透過 TEM 的觀察，我們並沒有發現任何鈷的奈米顆粒(cluster)存在。因此我們推論，所觀察到的超順磁性質，是來自於  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線本身的貢獻。

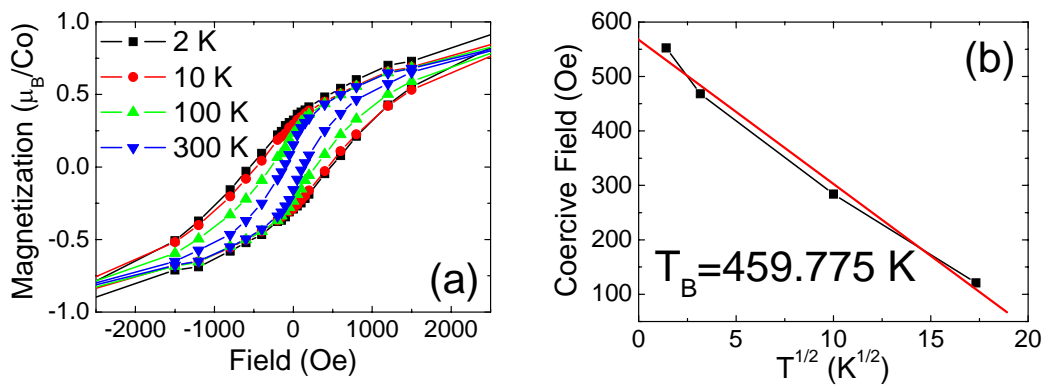


圖 4-3-10(a)直徑 20 nm 的  $\text{Zn}_{0.954}\text{Co}_{0.046}\text{O}$  奈米線高真空退火三個小時後，不同溫度下的 M-H 圖。

(b)矯頑力隨溫度變化的關係圖。

#### 4-3-4 尺寸效應

圖 4-3-11(a)及圖 4-3-10(b)則顯示直徑 20 nm 及 40 nm 的奈米線，經過高真空退火之後，磁滯曲線的面積明顯地一次比一次增加，矯頑力(coercive field)也比沒有退火過的奈米線大。我們發現經退火後，不但可以提升磁化率，而且退火對於直徑較細的奈米線影響也較大。以 BMP 模型來解釋(圖 4-3-12)，若鈷離子平均分佈在奈米線中，因為直徑越細，面積與體積的比例就越大，所以能製造出相對較多的缺陷，所形成的極化子(polaron)較容易重疊在一起產生交互作用，形成較大的磁疇，鐵磁性較容易增加；而直徑較粗的奈米線，真空退火後產生的氧空缺相對較分散，極化子重疊在一起的機率較低，所以較不能形成的區域較廣的磁疇，鐵磁性也較不容易增強。

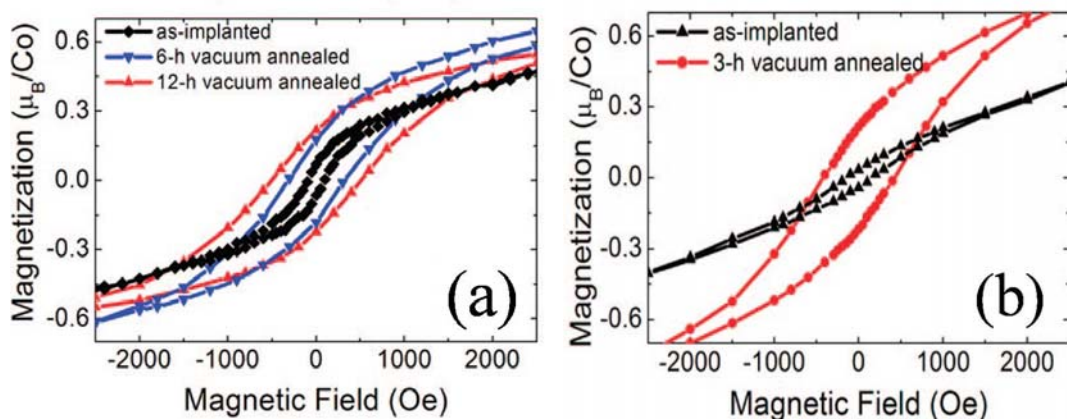


圖 4-3-11(a) 直徑 40 nm 與(b)直徑 20 nm 的  $\text{Zn}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}$  奈米線退火前後的 M-H 圖

圖 4-3-12 BMP 模型示意圖(a)圖左為直徑較粗的 as-implanted 奈米線，圖右為直徑較細的奈米線  
示意圖(b)經真空退火後，奈米線的磁疇分佈示意圖

#### 4-3-5 通入氧氣後的磁性反應

由於高真空退火使得  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線的鐵磁性增強，這可能是因為過程中製造出許多的氧空缺(O Vacancies)對磁性的影響。但氧空缺這類的點缺陷並不能像疊差(stacking faults)這樣的面缺陷一樣，可以利用 TEM 分析且透過影線顯示出來。所以為了驗證奈米線的鐵磁性增強是氧空缺增加所造成的想法，我們嘗試著將以經過真空退火過程的  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線放在通入氧氣的環境下退火，看看氧氣是否會將結構缺陷中的氧空缺填補回去使磁疇減少，進而使得磁力反應變弱(圖 4-3-13)。

圖 4-3-13 BMP 模型示意圖(a)首先透過真空退火將奈米線的氧空缺製造出來(b)通入氧氣，使氧空缺減少，造成磁疇減少，鐵磁性下

我們首先先把奈米線中的氧空缺透過真空退火製造出來，使鐵磁性增強(圖 4-3-14(a)，紅色圓點)。接著通入氧氣後，顯示磁滯曲線明顯地由高真空退火後的較強的鐵磁性狀態，轉為線圈較小的磁滯曲線(圖 4-3-14，綠色正三角形)，磁化強度也跟著減弱。圖 4-3-14(b)為矯頑場隨不同退火環境的變化圖，可以明顯看出，經過氧氣退火後，矯頑場下降；再經過一次真空退火後，矯頑場又上升，都顯示氧氣退火會使得奈米線的鐵磁性下降。因為第一次的高真空退火製造出許多的氧空缺，增加了奈米線中的電子濃度，進而使得磁滯曲線與磁化率提升。而通氧處理過後，奈米線上的氧空缺被填補回去，得到了磁滯曲線與磁化率下降，所以鐵磁性質減弱的結果。接著我們檢視奈米線的結構是否會因為長時間的加熱而被破壞。圖 4-3-15 為經過多次加熱過程後的奈米線 SEM 圖，其線的結構仍然保持完整，證明其磁性是來自  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線本身的貢獻。





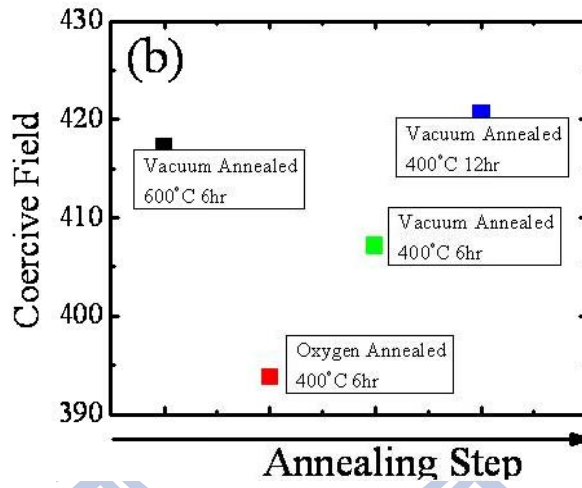
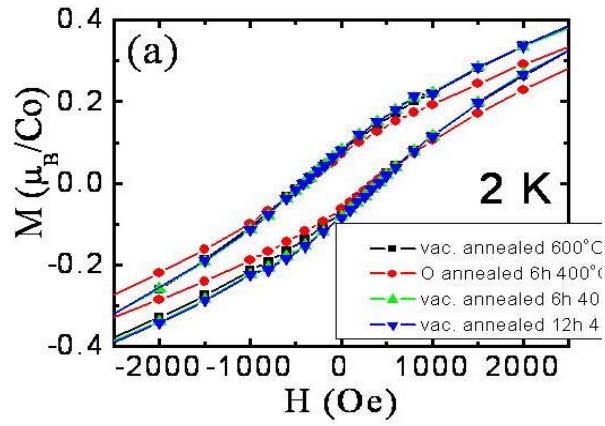


圖 4-3-14(a)直徑 100 nm 的  $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$  奈米線退火前後在 2 K 的環境下測得的 M-H 圖(b)矯頑場在不同退火環境下的變化圖。

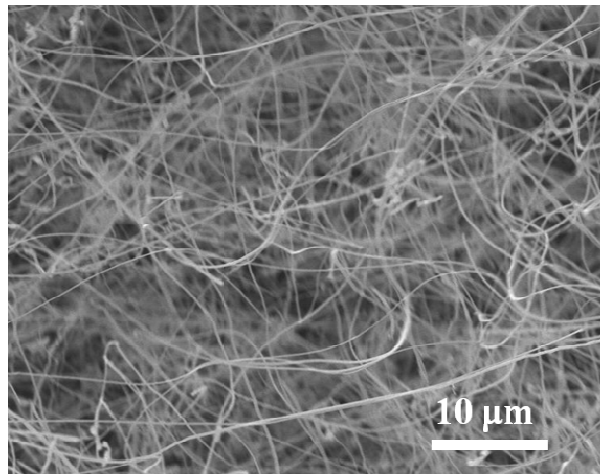


圖 4-3-15 經過多次加熱過程後的奈米線 SEM 圖

## 第五章 結論

我們利用金顆粒作為成長氧化鋅奈米線的催化劑，並藉著不同尺寸的金顆粒來控制奈米線的直徑粗細，接著用離子加速器將鈷離子植入奈米線中，使鈷離子均勻分布於其中，得到稀磁性半導體  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線。但並不是所有的奈米線都能被摻入鈷離子，大約只有表層深度約 120 奈米之內的奈米線具有鈷離子，所以透過 SQUID 的磁性量測會得到氧化鋅本身的抗磁訊號。我們將所有的抗磁訊號扣除後，可知道佈植後的  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線具有室溫鐵磁的特性，但磁滯曲線並不明顯。

我們發現佈植後，奈米線的結構缺陷比佈植前大量增加，奈米線呈現較彎曲的狀態；經過氫氣退火後，鐵磁性比佈植後的奈米線增強一些，透過光電子激發光譜可以發現，其疊差數量減少了，表示奈米線的結構缺陷被修復了。而經過真空退火後的奈米線在磁性方面，磁滯曲線明顯的增大了許多。在多次退火過程後，其磁化量與磁滯曲線會跟著改變，室溫鐵磁的性質也比佈植後明顯。因此，我們認為結構缺陷的多寡，是影響奈米線磁性反應的重要因素。另外，我們也發現矯頑力與溫度的變化關係具有超順磁的特性，這個現象可能是來自於  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線本身的性質，而不是因為鈷離子在奈米線裡面聚集在一起所貢獻的磁力反應。尺寸效應方面，我們發現退火後奈米線所呈現出來較強的鐵磁性質也與奈米線的直徑大小有關，直徑較細的奈米線，經過較短的退火時間，呈現出來的鐵磁性質較強。

在真空退火過程中產生的結構缺陷，可能是氧空缺與鋅間隙。當我們透過真空退火把奈米線的鐵磁性增加後，接著再通入氧氣退火，將氧空缺填補回去，磁滯曲線很明顯的縮小了。此現象證明了氧空缺對於  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線的鐵磁性質，具有重大的影響。