

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

氧化鋅摻雜鈷奈米線磁疇之研究

A study of ferromagnetic domains on
Co-doped ZnO nanowire

研究生：宋竹芸

指導教授：簡紋濱 教授

中華民國九十九年七月

氧化鋅摻雜鈷奈米線磁疇之研究

學生：宋竹芸

指導教授：簡紋濱 教授

國立交通大學

電子物理研究所

摘要

為了發展可應用自旋極化電流的電子元件，在半導體中摻雜少量磁性原子的稀磁性半導體近年來已引起科學家廣泛的研究。由於其結合半導體電性及過渡金屬磁性的物理性質，因此我們選擇具有室溫鐵磁性且磁性來源不受合金團簇影響的氧化鋅摻雜鈷奈米線作為研究材料。

在本論文中，我們探討磁疇反轉的現象並且利用磁力顯微鏡量測單根奈米線的殘留磁化量。首先對我們取得的奈米線磁力影像依照亮暗紋分佈作定性的描述並且分成三類，即沒有磁力訊號、亮暗紋不均匀以及亮暗紋均勻的奈米線。奈米線的磁力影像呈現出不同的亮暗紋區段，表示鐵磁性的磁疇存在於稀磁性半導體奈米線中。在我們的數據中，亮暗紋不均匀的奈米線具有較複雜的磁疇結構以及較高的居禮溫度，並且矯頑力大於探針的游離場，因此此類奈米線無法觀察到磁疇反轉的現象。相較之下，亮暗紋均勻的奈米線則是由多個單磁疇結構所組成並具有較小的居禮溫度，並且此類奈米線觀察到會隨著探針的反覆掃描而隨機發生磁疇反轉現象。根據分析以及理論擬合的結果，我們可推論此磁疇反轉的現象是磁力探針的游離場所造成的。

A study of ferromagnetic domains on Co-doped ZnO nanowire

Student : Chu-Yun Sung

Advisor : Prof. Wen-Bin Jian

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University

Abstract

Owing to a speedy development of the spintronic technology, diluted magnetic semiconductor (DMS) have attracted much attention in recent years. Among all the DMS materials, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ is one of potential candidates, thus we study its room-temperature ferromagnetic property by using magnetic force microscopy (MFM).

In this work, we will discuss magnetic domain reversal in individual $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ nanowire and remanent magnetization obtained by using MFM at room temperature. As a first step, according to MFM phase images, we qualitatively categorized $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ nanowires into “nonmagnetic”, “inhomogeneous-grain” and “homogeneous-grain” nanowires. The MFM phase images show bright and dark areas, implying ferromagnetic domains in our DMS $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ nanowires. We found that inhomogeneous-grain nanowires exhibit a complicated magnetic domain arrangement and a high Curie temperature. Furthermore, its coercivity is greater than the stray field of our MFM tip, so the effect of magnetic domain reversal cannot be detected on these nanowires. In contrast, homogeneous-grain nanowires reveal multiple single magnetic domains and a low Curie temperature. Magnetic domain reversal has been observed during each scanning. Basing on analysis and fitting to theoretical models, we propose that the magnetic domain reversal is induced by the stray field of the MFM tip.

誌謝

終於到了最後這個鳳凰花開離情依依的季節，細數這兩年來的點點滴滴，從考上研究所時的雀躍到把實驗室當家一樣耍宅，每一天都過的很新鮮有趣。在這些日子裡，除了亦步亦趨的跟著學長作事、還曾經為了修過量力跑去拜土地公、吃素還願、被徵召去大物盃打桌球當老鼠屎、去口琴社繼續享受吹合奏的樂趣、和實驗室的各位吵吵鬧鬧，一直到完成論文，每一天都是我最寶貴的回憶。而我能夠這麼幸運的完成學業，要感謝許多人。

首先要感謝的就是我們 nanoq 實驗室的大家長簡紋濱老師，感謝老師平時對我的指導以及生活上的關懷與資助，並且提供設備充足的研究環境與主動學習的管道。接下來要特別感謝博班學長歐逸青對我的包容與耐心的指導，你就像哆啦 A 夢一樣，不管是做研究的態度還是生活上遇到的難題，學長都能給我正確的方向以及幫助。還有榮登垃圾話冠軍的電性組老大林彥甫，只要有問題找你商量都會給予專業及完整的建議。

然後是已畢業的學長姐們，身兼口琴界翹楚的物理天才陳怡然、幽默正直的正妹學姐張育偉、實驗細心的電動高手張家弘、帶我入門 SPM 技術的愛玩學長紀彥羽、教我 SQUID 及 MFM 笑的很誇張的曾祥一、教我報帳的帥哥許文澤、很 man 的鄭淞芳，謝謝你們畢業前技術的傳承與畢業後不時的關心。另外，要謝謝什麼都讓我靠北的色魔學長，你不會騎車真的很遜。

再來要感謝同居的好夥伴，兩年的朝夕相處讓實驗室像家一樣。總是用說話音量嚇唬人很真很優秀的謝文佳，我會好好緬懷你三不五時的虧人的；桃源山車神兼搞笑相聲二人組”我不相信”洪子昌，你分享片子與音樂都很優；默默去吃飯的莊維倫，你的精神總是與我們同在；從大學起就當室友到現在老是被我欺負的奇妙好人陳姿涵，你總是在我難過時鼓勵我，認識你真是三生有幸，尤其是你家阿福與阿寶對我像家人一樣的照顧，真的很溫暖。

還有實驗室未來的扛壩子邱紹謙與學弟妹，臉很賤的林光華、不愛拖地的王聖聰、陳昶廷、范戊靖、網購女王李雅琪、吵死人的張加欣、走紀學長後塵的楊萌洵，有你們的加入讓實驗室變的超級吵鬧。

最後要謝謝我最愛的家人給予的支持與掛念，讓我無後顧之憂的在外地求學，直到完成碩士學位，希望這最後的結果沒有辜負你們的期待。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	v
表目錄.....	ix
第一章 緒論.....	1
參考文獻.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2-1 鐵磁性質介紹.....	3
2-2 稀磁性半導體簡介.....	8
2-2-1 發展沿革.....	8
2-2-2 稀磁性半導體之磁性理論.....	10
2-3 氧化鋅摻雜鈷簡介.....	14
2-3-1 氧化鋅基本性質.....	14
2-3-2 過渡金屬在氧化鋅中的溶解度.....	15
2-3-3 氧化鋅摻雜鈷的奈米線之相關實驗.....	16
2-4 磁力顯微鏡之相關研究.....	19
2-4-1 磁力顯微鏡之解析度.....	19
2-4-2 磁力顯微鏡量測鐵磁性奈米線之實驗.....	23
參考文獻.....	29
第三章 實驗.....	31
3-1 磁力顯微鏡.....	31
3-1-1 工作原理.....	32

3-1-2	基本架構.....	33
3-1-3	外力作用下探針的運動方程式.....	37
3-1-4	磁力訊號與磁力顯微鏡影像之關係.....	40
3-2	樣品製作方法.....	43
3-3	實驗步驟.....	45
	參考資料.....	48
第四章	結果與討論.....	49
4-1	分析 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線的磁力影像特徵.....	49
4-2	以外加磁場量測單根奈米線之矯頑力.....	55
4-3	量測單根奈米線之居禮溫度.....	60
4-4	探討磁疇反轉的機制.....	67
	參考文獻.....	73
第五章	結論.....	73



圖目錄

圖 2-1	電子自旋可能的有序排列.....	3
圖 2-2	磁滯曲線.....	4
圖 2-3	磁疇起源.....	5
圖 2-4	不同溫度的磁化強度曲線.....	6
圖 2-5	M-H/T 疊合曲線.....	6
圖 2-6	ZFC/FC 磁化曲線圖.....	7
圖 2-7	不同種類半導體示意圖(a)磁性半導體(b)稀磁性半導體(c)一般半導體....	8
圖 2-8	T. Dietl 等人以平均場論計算 P 型半導體之居禮溫度.....	9
圖 2-9	交互巡迴式理論模型.....	11

圖 2-10	侷限載子式理論模型	11
圖 2-11	束縛極化子模型	13
圖 2-12	以理論預測(a)Mn 與(b)Co 摻雜 ZnO 之載子濃度對鐵磁相穩定相依關係 (c)為過渡金屬在 ZnO 中的溶解度	15
圖 2-13	不同摻雜濃度的 Zn _{1-x} Co _x O 奈米線之磁滯曲線變化圖	16
圖 2-14	對 Zn _{0.98} Co _{0.02} O 奈米線(a)量測直徑 12nm、19nm、38nm 之 ZFC/FC 磁化曲線比較圖(外加 500 Oe 磁場)與(b)利用磁力顯微鏡統計各種直徑 大小的相位差訊號，插圖為奈米線之磁力影像。	17
圖 2-15	(a)溫度 2 K 時，分別為退火前(正方形)、通氫氣退火(圓形)、高真空環 境退火(三角形)處理的 Zn _{0.89} Co _{0.11} O 奈米線之 M-H 圖。(b)為高真空 退火過的奈米線與通入氧氣做第二次退火的奈米線之 M-H 圖	18
圖 2-16	(a)多磁疇探針(multi-domain MFM probe)的結構，探針尖端的深色區域 定義了探針的磁力解析度。(b)左圖為傳統探針掃的硬碟磁區(約 100 nm 寬)影像，右圖為多磁疇探針掃同樣品得到較為清晰的磁區影像....	20
圖 2-17	分析硬碟影像的空間密度可得到最小位元長度為 6.2 nm	21
圖 2-18	(a)普通規格的探針之磁區結構與磁力影像，左邊插圖為探針 尖端的放大結構，其易軸方向任意分佈在鐵磁平面上($m_x, m_y, m_z \neq 0$)。 (b)為鍍單邊磁性探針掃出來的影像，由於沒有側向磁力干擾($m_x, m_y = 0, m_z \neq 0$)， 因此能得到較清晰的磁力影像。	21
圖 2-19	溫度 5.1 K 下改變外加磁場(0~50 mT)並且反覆取得相同區段的磁力影 像圖，樣品為(La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ /LaAlO ₃)。圖中白色小箭頭指出樣品的 特定區域產生亮暗紋轉變，而(a)為單磁疇探針取得的影像，在 18 mT 時探針磁疇反轉。(b)為傳統探針分別在 3 mT、11 mT、24 mT、31 mT 時磁疇反轉。	22
圖 2-20	磁疇結構之能量對線徑關係圖	23

圖 2-21	鈷奈米線磁力影像對應的 ISD 磁疇結構.....	23
圖 2-22	(a)為直徑 150 nm 的鈷奈米線磁力影像 (b)為上半部的 tSD 磁疇結構 (c)為下半部的 LS 磁疇結構.....	24
圖 2-23	(a)為長度 10 μm 、直徑 150 nm 的鈷奈米線地貌影像 (b)為其磁力影像， (c)為 tSD + ISD 磁疇結構 (d)為 LS 磁疇結構.....	25
圖 2-24	(a)可改變角度之外加磁場的 MFM 結構圖(b)Fe 奈米線的地貌影像....	25
圖 2-25	外加磁場方向(箭頭所指)與奈米線軸向平行的 Fe 奈米線磁力影像.....	26
圖 2-26	外加磁場的方向與奈米線軸向夾角 60°的 Fe 奈米線磁力影像.....	26
圖 2-27	反轉磁場 H_{sw} 與角度的關係圖.....	27
圖 2-28	(a)為 S1 及 S2 之 M-T 曲線；(b,c)為利用 MFM 量測 S1 之地貌與磁力影 像，(d,e)則為 S2 之地貌與磁力影像.....	28
圖 3-1	左圖為本實驗用的 SPA-300HV；右圖為 SPA-300HV 之架構.....	31
圖 3-2	掃標準樣品(硬碟)之地貌後，紀錄軌跡並抬高取得磁力影像。.....	32
圖 3-3	磁力顯微鏡的基本架構.....	33
圖 3-4	磁力探針的掃描式電子顯微器影像及規格.....	34
圖 3-5	外力作用下探針運動的等效模型.....	37
圖 3-6	外力作用下，探針的相位差與頻率的關係圖.....	40
圖 3-7	探針與奈米線之間的磁力交互作用及座標系統.....	41
圖 3-8	探針與樣品之磁力影像結構圖(a)為磁性奈米線剖面(b)為磁壁結構.....	42
圖 3-9	氧化鋅粉末與石英基板在高溫爐內的相對位置圖.....	44
圖 3-10	成長氧化鋅奈米線之加熱程序.....	44
圖 3-11	用 SEM 以不同倍率紀錄奈米線在石墨上的相對位置(a)19,000 倍(b)3500 倍；以 CCD 不同倍率觀察探針懸臂與樣品地貌(c)為低倍率影像，用來 初步尋找奈米線的位置(d)為高倍率影像，圈起來的部分隱約可看見較 粗的奈米線。.....	46

圖 4-1	(a)奈米線地貌圖(線徑約 96 nm) (b)無磁力的奈米線相位圖	50
圖 4-2	橫向磁疇結構示意圖	51
圖 4-3	(a)為奈米線地貌圖(線徑約 78 nm);(b-f)為相同掃描參數下,反覆取得影像會磁疇反轉的奈米線相位圖。	52
圖 4-4	複雜磁疇結構示意圖	53
圖 4-5	(a)為奈米線地貌圖(線徑約 121 nm)、(b)為抬高距離 50 nm 取得的磁力影像圖、(c)為以相同的掃描數反覆取得的磁力影圖、(d,e)分別為掃描方向旋轉 180°的地貌及磁力影像圖。	54
圖 4-6	自製電磁鐵載台	55
圖 4-7	電磁鐵方向的垂直載台的架構	56
圖 4-8	(a)為奈米線地貌圖(線徑約 121 nm);(b)為抬高距離 50 nm 取得的磁力影像圖並且以 S 極方向磁化,磁場大小為 0.5 T;(c-f)分別為以 N 極方向磁化,並且逐步增強反向磁場大小 30 Oe、60 Oe、430 Oe、0.5 T 的磁力影像圖。圖中圓圈所標示的部份為發生亮、暗紋反轉的磁疇。	58
圖 4-9	(a)為奈米線地貌圖(線徑約 67 nm);(b)為抬高距離 20 nm 取得的磁力影像圖並且以 S 極方向磁化,磁場大小為 0.5 T;(c)為以 N 極方向磁化,磁場大小 430 Oe,圓圈標示的磁疇並沒有發生反轉現象;(d)為以 N 極方向磁化,磁場大小 0.5 T,圓圈所標示的部份發生磁疇反轉的現象。 ..	59
圖 4-10	隨機取多根奈米線之相位差訊號平均值隨溫度變化關係圖	61
圖 4-11	(a)為奈米線地貌圖(線徑約 63.7 nm);(b-j)分別為加熱溫度 25°C、50°C、100°C、150°C、160°C、175°C、200°C、350°C、400°C 取得的磁力影像,抬高距離為 50 nm,並且相位圖中的亮暗對比均相同。	62
圖 4-12	線徑 63.7 nm 的奈米線的相位差訊號與加熱溫度之關係	63
圖 4-13	亮暗紋分佈均勻的奈米線之相位差訊號取得方式	63
圖 4-14	線徑 40.7 nm 的奈米線的相位差訊號與加熱溫度之關係	64

圖 4-15	(a)為奈米線地貌圖(線徑約 67 nm);(b-d)分別為加熱溫度 50°C、150°C、400°C 所對應的磁力影像，抬高距離為 20 nm。	65
圖 4-16	亮暗紋分佈不均勻的奈米線之相位差訊號與加熱溫度關係圖	66
圖 4-17	亮暗紋分佈不均勻的奈米線之相位差訊號取得方式	66
圖 4-18	BMP 模型的奈米線磁疇結構示意圖	67
圖 4-19	(a)為以磁力顯微鏡量測到的奈米線之磁力訊號圖；(b)為理論計算擬合出的相位差訊號(實線)與實驗數據(空心圓點)，插圖為擬合的磁疇角度 277.4°。	68
圖 4-20	為不改變掃描參數下反覆取得的磁力影像，及對應的擬合結果與磁疇旋轉角度；(a,b)、(c,d)、(e,f)、(g,h)各為磁疇角度旋轉 121.56°、270.47°、265.95°、91.50°的擬合結果。	69
圖 4-21	磁疇旋轉角度與反覆掃描次數的關係圖	70
圖 4-22	磁滯曲線隨線徑大小變化之關係圖	70
圖 4-23	Zn _{1-x} Co _x O 奈米線線徑與磁矩大小的關係	71

表目錄

表 2-1	各種顯微術使用的探針之解析度比較	19
表 2-2	氧化鋅摻雜銅的兩種成長方法及實驗條件	28
表 4-1	供應電流與感生磁場大小	55
表 4-2	量測 Zn _{1-x} Co _x O 奈米線的矯頑力、居禮溫度以及擬合結果之數據整理	72

第一章 緒論

80 年代起，半導體產業面臨到轉型的壓力，科學家預期利用電子的自旋特性製作出的記憶元件，可有今日硬碟千倍以上的容量密度，於是自旋電子學的相關研究便如火如荼的展開。簡單來說，在傳統電子學(electronics)中，傳遞訊息的電流依主要載子為電子或電洞來區分；在自旋電子學(spintronics)中，電流則依極化方向為自旋向上或自旋向下來區別。其應用從自旋電晶體(spin FET)、磁阻式隨機存取記憶體(magnetoresistance random Access Memory, MRAM)、量子電腦(quantum computer)到生物醫學成像術等都是熱門的研究項目。

目前這個領域的研究目標仍為開發應用自旋極化電流的電子元件階段，其中最受矚目的材料便是結合半導體電性及過渡金屬磁性的稀磁性半導體(diluted magnetic semiconductor, DMS)。材料製作方法之一是將過渡金屬摻雜入半導體晶格中，以產生自發的磁矩。由於稀磁性半導體的晶格結構與化學鍵結最能與現有的電子元件中的半導體材料匹配，而且在居禮溫度以下的操作環境，其能帶的基曼分裂可以產生較大的自旋偏極化，因此可作為自旋電子元件中提供自旋極化的載子源，並能控制鐵磁性質而改變材料的電及光的特性。

但是稀磁性半導體面臨兩大問題，一是居禮溫度需提升至室溫：許多文獻指出稀磁性半導體之居禮溫度遠低於室溫，無法廣泛應用於生活；另一個問題是合金團簇(cluster)的形成：此會成為稀磁性半導體內的散射中心，使半導體特性變差，且會造成材料的磁性來源是 cluster 的貢獻而非材料的本質性質。到 2000 年 T. Dietl 的研究團隊 [1]利用平均場理論預測在寬能隙的材料(如氧化鋅或氮化鎵)中摻雜過渡金屬所製成的稀磁性半導體，其居禮溫度遠高於室溫。接著 Y. Matsumoto 的研究團隊 [2]在二氧化鈦摻雜鈷的系統上亦成功觀察出高於室溫的鐵磁性。這些理論和實驗結果引起了全世界對室溫稀磁性半導體的關注。

其中氧化鋅摻雜過渡金屬具有室溫鐵磁的潛力，而且可以低溫成長在較便宜的基板上，因此成為炙手可熱的研究材料。由於目前製作出來的研究材料大多是二維的薄膜或三維的塊材，為了對一維的稀磁性半導體有更深入的了解，我們選擇氧化鋅摻雜鈷奈米線當研究材料，並利用磁力顯微鏡可量測微小磁區的特點，探討奈米線之磁疇翻轉現象與探針一樣品間交互作用力的關係；更進一步試著以自製電磁鐵載台改變外加磁場，對單根奈米線進行重覆量測得到矯頑力的範圍；最後利用儀器的加熱裝置，觀察不同溫度與奈米線之相位差的關係，驗證此材料具有遠高於室溫的鐵磁性，是適合用來發展自旋電子學元件的材料之一。



參考文獻

- [1] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- [2] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma, *Science* **291**, 854 (2001).

第二章 文獻回顧

在緒論中我們介紹了自旋電子學現今的發展與研究動機。本章將分成四個部份介紹論文主題：第一部份簡單介紹自然界物質的鐵磁性質；第二部份介紹稀磁性半導體的發展沿革以及其磁性來源理論；第三部份介紹氧化鋅摻雜鈷奈米線之基本特性以及相關實驗；最後介紹以磁力顯微鏡量測鐵磁材料之研究近況。

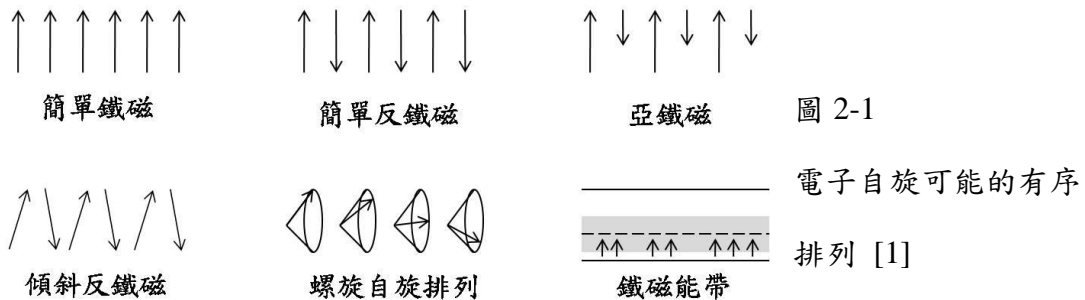
2-1 鐵磁性質介紹

磁性來源

自由原子的磁矩來源主要有三：電子的自旋、電子對原子核的軌道角動量以及受到外加磁場感應後軌道矩的變化。前兩種效應對磁化強度是順磁性貢獻，第三種則是反磁性的貢獻，其中磁化強度(magnetization)定義為單位體積的磁矩。自旋是電子的量子物理特性，因此磁學與量子力學密不可分。

鐵磁性(Ferromagnetism)

鐵磁體具有自發磁化強度，其磁矩作有規則的排列，故不需外加磁場便具有淨磁矩，稱作自發磁矩(spontaneous magnetic moment)。圖 2-1 表示所有自旋排列的方式，除簡單反鐵磁外，其餘皆具有自發磁矩。當環境溫度高於居禮溫度 T_c (Curie temperature)時，自發磁化強度便會逐漸消失，且磁矩方向隨著外加磁場改變，呈現無序的順磁相；溫度小於 T_c 時，即為有序的鐵磁相。



若從整體的角度看有序的鐵磁相，磁矩通常小於飽和磁矩(saturation moment)。這是因為鐵磁體由許多稱為磁疇(ferromagnetic domain)的小聚落組成，磁疇內磁化強度飽和但彼此方向不同而部分抵銷，所以須藉由外加磁場達到飽和磁矩。磁化的感應磁場強度 M 與外加磁場 H 關係如圖 2-2 所示：當 H 從零增加時， M 會沿著路徑 a 急遽增加然後趨勢漸緩而達到飽和磁化強度 M_s ，表示所有磁疇皆同相排列。接著將磁場遞減到零，由於大部分平行排列的磁疇仍維持原狀，所以感應磁場並不消失且有殘留磁化強度 M_r (remegnent)。然後施加一反向磁場 H_c 恰可消除殘磁，此時 H_c 定義為矯頑力(coercivity)，若持續增大逆向磁場可達到逆向飽和磁化狀態。感應磁場 M 隨著正向到逆向的外加磁場 H 循環一週的曲線稱之為磁滯曲線(hysteresis loop)。

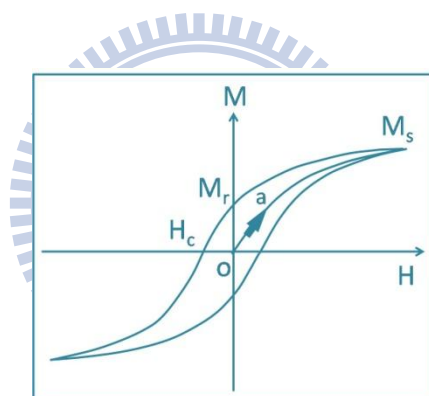


圖 2-2 磁滯曲線

磁疇起因

鄰近原子間的磁交互作用(exchange interaction)使原子間磁偶極耦合而傾向於相同方向，此局部有序排列的區域稱為磁疇。考慮圖 2-3 的結構，(a)為具有高值磁能的單一磁疇，分成兩個相反方向磁疇(b)時，磁能隨之減少一半，當排列如(c)和(d)時，磁力線完全封閉在晶體內且磁能為零，稱為閉磁疇。由於自然界的物質結構傾向於產生較低的系統能量，因此磁疇結構會把系統從高磁能的飽和結構排列成最低磁能的結構，並且以此狀態存在自然界中。

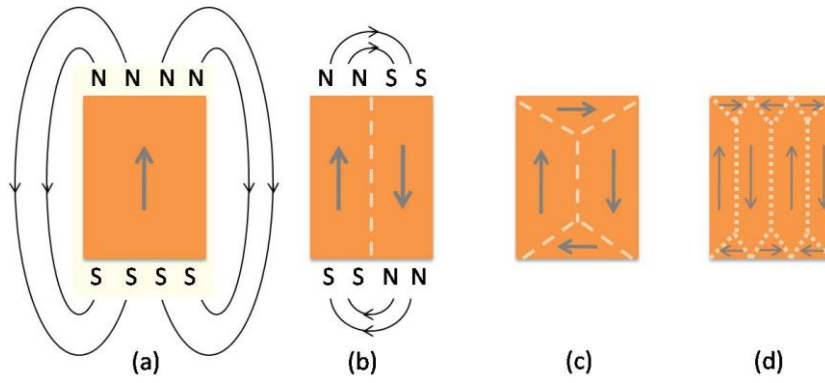


圖 2-3 磁疇起源 [1]

磁疇結構的能量亦有被探討，早在 1935 年，L. Landau 和 E. Lifshitz 證明出磁疇結構是鐵磁體各項能量貢獻的自然結果 [2]：

$$\varepsilon_{mag}(M) = \varepsilon_{ex}(M) + \varepsilon_{an}(M) + \varepsilon_{fi}(M)$$

(i) 交換能(exchange energy) $\varepsilon_{ex}(M) := \frac{1}{2} \sum_{l,m} a_{l,m} \int \frac{\partial M}{\partial x_l} \cdot \frac{\partial M}{\partial x_m} dx$

根據泡利不相容原理，兩個自旋同向的電子不能佔據相同的位置，因此會感受到附加的排斥力，使得電子間距變大而降低靜電勢能。此能量差稱定義為交換能，會使鄰近的電子排列成同向以產生較低的系統能量。

(ii) 磁能(energy due to magnetic field H) $\varepsilon_{fi}(M) := \frac{1}{8\pi} \int H^2 dx$

為考慮 Maxwell 方程式感生的磁場之磁能密度對整個空間積分的結果，也就是儲存在磁場中的能量。

(iii) 各向異性能(anisotropy energy) $\varepsilon_{an}(M) := \int \Phi(M) dx$

鄰近離子之電子分佈的重疊不對稱使電荷分佈為橢球體，因此自旋方向不對稱進而改變了交換能量以及原子對電荷分佈的靜電交互作用能，於是這兩種效果產生了各向異性能。此能量使磁化指向特定的晶軸方向，又稱為易磁化方向。

超順磁性(superparamagnetism)

為了降低系統能量，大尺寸的磁性顆粒為多磁疇(multi-domain)結構的有序鐵磁相。隨著粒徑縮小至 1~10 nm，分佈在磁疇界面運動的原子比例逐漸增加，使磁疇結構轉變成單磁疇(single domain)結構，且具有較大的飽和磁化強度與矯頑力。在這個尺寸下，熱擾動效應變得更加明顯，即使低於居禮溫度也足以破壞磁矩間有序排列的作用力，造成磁矩方向不在易磁化方向上，稱之為超順磁性。此性質以阻隔溫度 T_B (blocking temperature) 為分界，將 $T < T_B$ 時有序的鐵磁相與 $T > T_B$ 時無序的順磁相分開。超順磁性的操作型定義如下 [3]：

(i) 磁滯曲線會消失而展現順磁性並且遵守

$H_c(T) = H_c(0)[1 - (T/T_B)^{1/2}]$ 的關係式 [4]

如圖 2-4 所示，溫度在 77 K 與 200 K 時的磁化曲線為順磁且 $H_c = 0$ ；當溫度為 4.2 K 時低於阻隔溫度，因此熱擾動的能量不足以克服各向異性能 ΔE ，使得鐵磁性出現並且 $H_c \neq 0$ 。其中 $\Delta E = KV$ 是考慮體積為 V 的單磁疇粒子磁矩產生轉動所須克服的各向異性能， K 為各向異性常數。

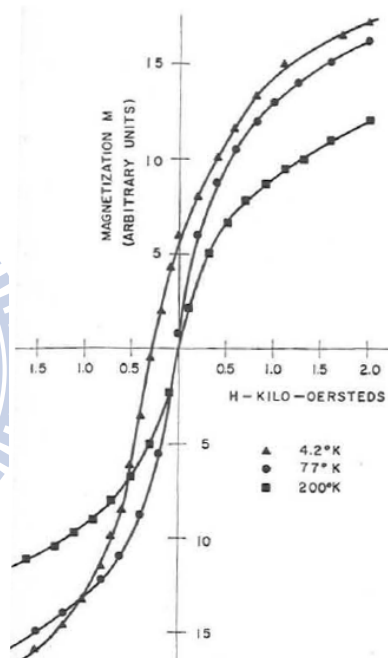


圖 2-4 不同溫度的磁化強度曲線 [3]

(ii) 不同溫度下的磁化強度曲線疊合(M-H/T curves)

當環境溫度超過阻隔溫度而使系統呈現順磁性時，會遵守 $M \sim N\mu(\mu H/K_B T)$ 的關係式 [1]，因此將不同溫度的 M-H 曲線除上溫度 T 重新作圖，可觀察到磁化強度曲線疊合的現象。如圖 2-5 所示，此數據即為 77 K 與 200 K 的疊合曲線。

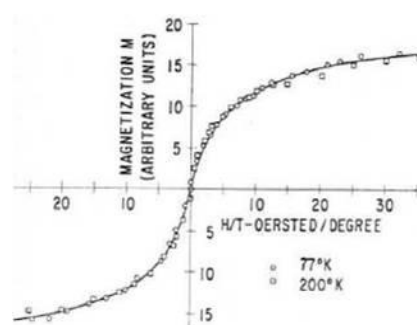


圖 2-5 M-H/T 疊合曲線 [3]

(iii) ZFC/FC 磁化曲線圖中的岔開溫度即為 T_B

零場冷卻(zero-field cooled, ZFC)量測是在無外加磁場的情況下，將原本溫度大於 T_B 的磁矩冷卻至低溫，此時磁矩保留超順磁行為的無序排列方式，然後逐步升溫並外加一磁場以量測磁化量；帶場冷卻(field cooled, FC)則是先外加一磁場，再將系統冷卻至低溫，然後逐步升溫並且量測磁化量。圖 2-6 的數據顯示，ZFC 曲線與 FC 曲線的岔開溫度即為 T_B 。ZFC 曲線在從 10 K 逐漸升溫的過程中，原本散亂排列而且固定住的部分磁矩因獲得熱能而解凍(unblock)並產生順磁的貢獻，但同時熱擾動的效應亦造成此部分自由轉動的磁矩散亂排列而降低磁化量，此兩種效應的總和會小於同溫度下的 FC 曲線，直到 $T=T_B$ 時，表示所有的磁矩都被解除結凍，因而呈現順磁性覆與 FC 曲線重合。若探討 ZFC 曲線的波峰部分，其成因則與被解凍的磁疇體積大小有關，熱擾動對較大體積之磁疇產生較大的無序貢獻，因此曲線下降的效應較多。而此 M-H 關係圖又稱為 Lambda shape。

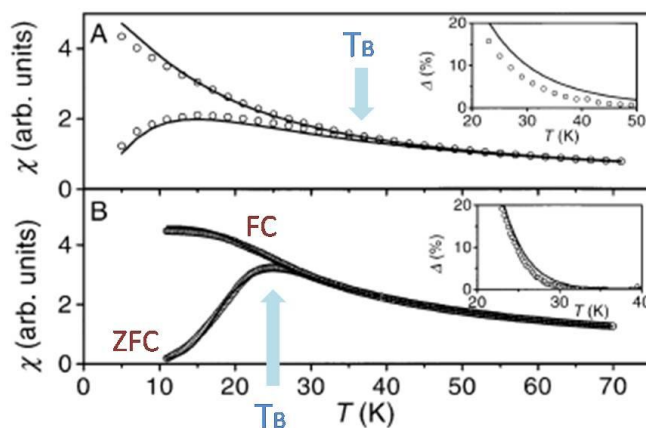


圖 2-6 ZFC/FC 磁化曲線圖 [5]

2-2 稀磁性半導體簡介

2-2-1 發展沿革

長久以來，磁性材料及半導體材料在各自的領域受到廣泛研究並且有重要的成果。磁性元件如磁阻讀取頭、磁光感應器、磁光記錄元件等，是利用電子的自旋產生的磁矩作資料儲存；半導體元件如積體電路、發光二極體等，則是利用載子的電荷性質作資料傳輸及通訊。隨著奈米級尺寸元件的開發，同時操縱電子的自旋及電荷性質勢在必行，於是結合兩種特性的稀磁性半導體(diluted magnetic semiconductor, DMS)因應而生 [6]。

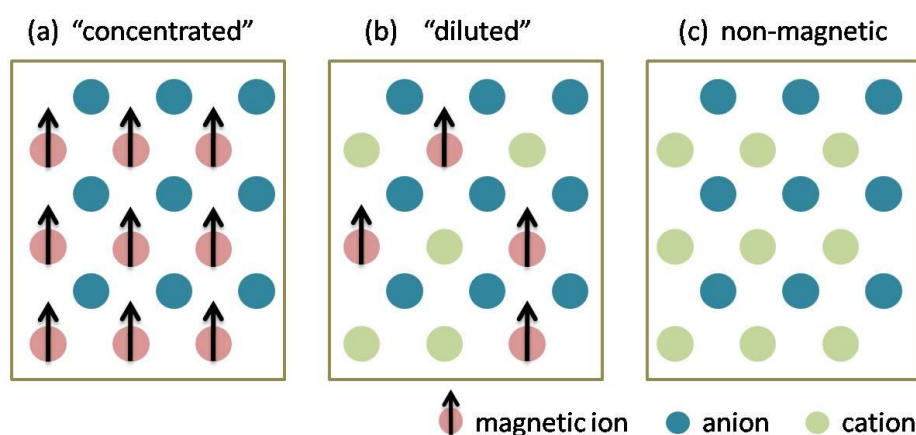


圖 2-7 不同種類半導體示意圖(a)磁性半導體(b)稀磁性半導體(c)一般半導體 [6]

自然界中的磁性半導體如氧化鎔(EuO)、尖石化合物等其內部磁性原子排列如上圖(a)，由於兼具磁性及半導體特性，因此曾在 1960 年代被廣泛研究。但是成本過高且製作方式困難，難以成長在矽及砷化鎵(GaAs)上而無法進一步應用。因此科學家試著利用以摻雜少量過渡金屬取代半導體中陽離子(cation)的方式，獲得具有鐵磁性的半導體，其內部結構如上圖(b)，稱之為稀磁性半導體。即是在不具磁性的半導體中摻雜少量的過渡金屬，藉由磁性原子與載子之間的交互作用以產生自發磁矩。

稀磁性半導體有二六族及三五族之分。自 1980 年代開始，由於磁性過渡元素的價數與二六族半導體陽離子價數相同而有較高的溶解度形成較佳的穩定態，因此科學家關注於二六族化合物為主的稀磁性半導體如(Cd,Mn)Te、(Zn,Mn)Te 等，但卻面臨無法形成 p 型與 n 型半導體的難題，導致大多數的二六族稀磁性半導體為絕緣體，磁性呈現反鐵磁態。

此時亦有部分科學家著手研究三五族稀磁性半導體，其特性比二六族容易形成 p 型與 n 型半導體。然而摻雜的過渡元素 Mn^{3+} 或 Co^{3+} 並不是穩定的組態，如果磁性離子濃度太高容易形成合金團簇(clusters)，太低則限制了材料的磁性強度。到了 1989 年，H. Munekata 與 H. Ohno 等人 [7] 以低溫分子束磊晶(LT-MBE)的方式在砷化鎵基板上成功的長出居禮溫度 37 K 的(Ga,Mn)As 及(In,Mn)As 薄膜，因此 90 年代科學家的研究著重在三五族稀磁性半導體上。但是這類半導體的居禮溫度目前只能提高到 110 K，仍然無法在室溫環境下應用於電子元件。

直到 2000 年，T. Dietl 的研究團隊 [8] 利用平均場理論計算材料中載子所貢獻的磁場與電場，預測出寬能隙的材料如氧化鋅(ZnO)及氮化鎵(GaN)製成的稀磁性半導體可具有高於室溫的居禮溫度，如圖 2-8 所示。接著 Y. Matsumoto 的研究團隊[9]在二氧化鈦(TiO_2)摻雜鈷的系統上亦成功觀察出高於室溫的鐵磁性，這些理論和實驗結果大大提升了稀磁性半導體的實用性。其中氧化鋅擁有較高的激子束縛能(excitation binding energy)，在導電性及自旋功能元件的發展上極具潛力，因此成為廣泛的研究材料。

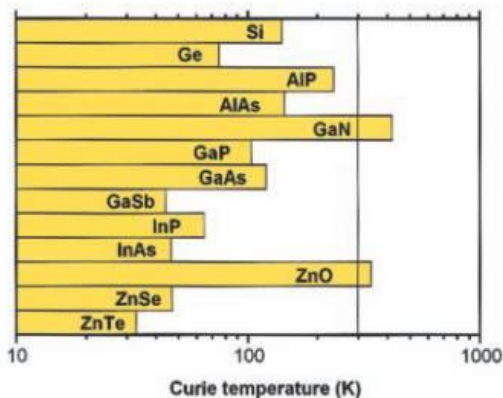


圖 2-8 T. Dietl 等人以平均場論計算 P 型半導體之居禮溫度 [8]

2-2-2 稀磁性半導體之磁性理論

1928年，海森堡成功的把量子力學引用到鐵磁性理論中，建立了侷域性電子自發磁化理論，其交換作用模型由分析氫原子開始，最後能得到能量與自旋交換交互作用(exchange interaction)的關係式：

$$H_{ij} = -\sum_{ij} J_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)$$

其中 H_{ij} 定義為交換作用能， \vec{S}_i 與 \vec{S}_j 分別為位置 i 與 j 的自旋角動量， J_{ij} 為交換積分常數。其物理意義為： $J_{ij} > 0$ 表示自旋必須平行排列，交換能才能達到最低且呈現鐵磁態； $J_{ij} < 0$ 則表示自旋必須反平行排列交換能才能達到最低而呈現反鐵磁態。若兩原子間距太大使電子雲沒有重疊，交換作用力將不存在。

因此鐵磁體之磁性來源便能用上述模型解釋：磁性原子具有未填滿的 3d 軌域，由於此殼層的電子產生交換交互作用，而且交換積分常數大於零，因此磁矩作有序排列進而產生自發磁矩。然而在稀磁性半導體中，稀少的磁性原子為隨機分佈並非緊密排列，因此呈現出與傳統鐵磁體不同的鐵磁性質。其磁性來源須考慮磁性原子之間的交互作用以及磁性原子與載子之間的相互影響，因此理論學家沿著海森堡的交換作用理論，陸續提出交互巡迴式鐵磁性理論(itinerant ferromagnetism)與侷限載子式鐵磁性理論(localized carriers disorder)來詮釋稀磁性半導體的磁性來源。

交互巡迴式鐵磁性理論(Itinerant ferromagnetism)

當過渡金屬原子 M_1 摻雜入半導體內的同時會產生自由載子，此載子與 M_1 的磁矩產生交互作用而帶有相同的自旋訊號，並且在半導體內自由傳輸。而當此載子接近另一個過渡金屬原子 M_2 時，便會將 M_1 的電子自旋訊號傳遞給 M_2 ，於是磁性原子之間便能達到自旋耦合(spin coupling)交互作用而呈現鐵磁性 [10]，其模型如圖 2-9 所示。

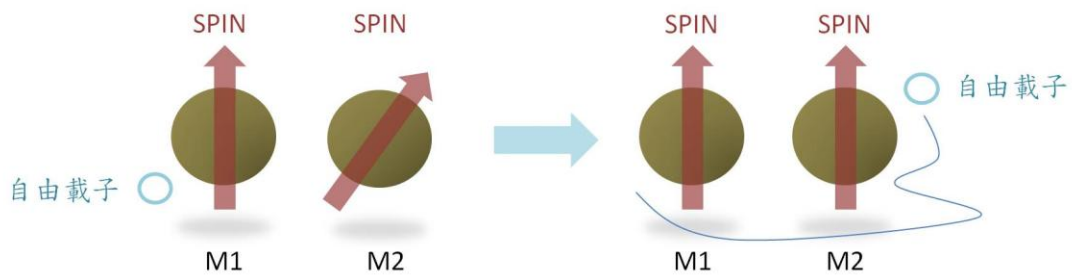


圖 2-9 交互巡迴式理論模型 [11]

以此理論解釋的稀磁性半導體，必須為導體才會呈現鐵磁性，但許多團隊的研究結果顯示，在幾乎絕緣的稀磁性半導體亦可量測到鐵磁訊號 [12]。於是又提出了侷限載子式鐵磁性理論來解釋此現象。

侷限載子式鐵磁性理論(Localized carriers disorder)

此理論之主要想法為當過渡金屬原子 M_1 作為施子(donor)或受子(acceptor)摻雜入半導體內時，會貢獻出電子或電洞載子 C_1 並且被束縛在磁性原子外層。此載子 C_1 會與 M_1 的磁矩交互作用而產生帶有 M_1 自旋訊號的自旋波(spin wave)。若 M_1 的 spin wave 恰巧與鄰近的磁性原子 M_2 之 spin wave 重疊， C_1 便會與 M_2 的載子 C_2 產生交互作用，進而影響 M_2 的自旋訊號。藉由這樣的機制，使得稀磁性半導體呈現鐵磁性質 [13]，示意圖如下：

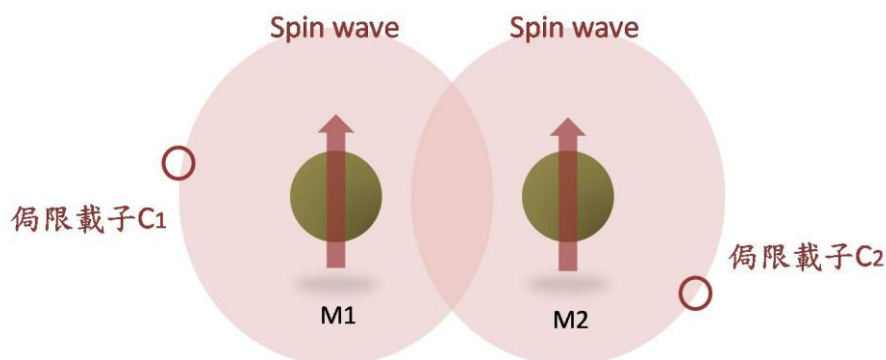


圖 2-10 侷限載子式理論模型 [13]

因此當摻雜的磁性原子扮演施子或受子的角色時，例如 Mn^{2+} 摻雜 GaN 之類的三五族半導體，便可用此理論來解釋磁性來源；但是在 Co^{2+} 摻雜 ZnO 半導體系統中，由於 Co^{2+} 與 Zn^{2+} 價數相同導致不會產生侷限載子，因此無法套用此理論解釋。

以上為磁性理論中最初的兩個模型，由於無法完全解釋各種稀磁性半導體的磁性來源，於是有一部分研究團隊藉由交互作用的磁性理論，針對氧化物稀磁性半導體系統衍申出不同的模型來作解釋，例如以自由電子作為媒介的 RKKY 交互作用模型、近藤晶格模型(Kondo lattice)與以束縛載子作為媒介的束縛極化子模型 (bound magnetic polaron)、雙重交換作用模型(double exchange)...等等。而本實驗所研究之 $Zn_{1-x}Co_xO$ 稀磁性半導體系統即是套用束縛極化子模型作進一步的解釋，簡單說明如下：

束縛極化子模型(bound magnetic polaron, BMP)

此模型為 J. M. D. Coey 等人在 2005 年所提出 [14]，屬於侷限載子式鐵磁性理論。他們假設氧化物稀磁性半導體系統的內部結構可簡化為圖 2-11 所表示。以 ZnO 摻雜 Co 離子為例：空心小圓表示 Zn 原子，矩形空缺表示氧空缺，實心小圓為 Co 離子，箭頭為其磁矩方向，陰影部分則代表氧空缺造成的多餘電子被束縛的區域。

他們認為，氧原子跑掉會形成氧空缺，並且產生兩單位的正電荷在原來的位置上，而原本氧與 Zn 鍵結的電子則因為此空缺而形成多餘的電子，受到正電荷的吸引下，使該電子被侷限在氧空缺周圍，稱之為磁極化子(magnetic polaron)，又稱為類氫原子模型。

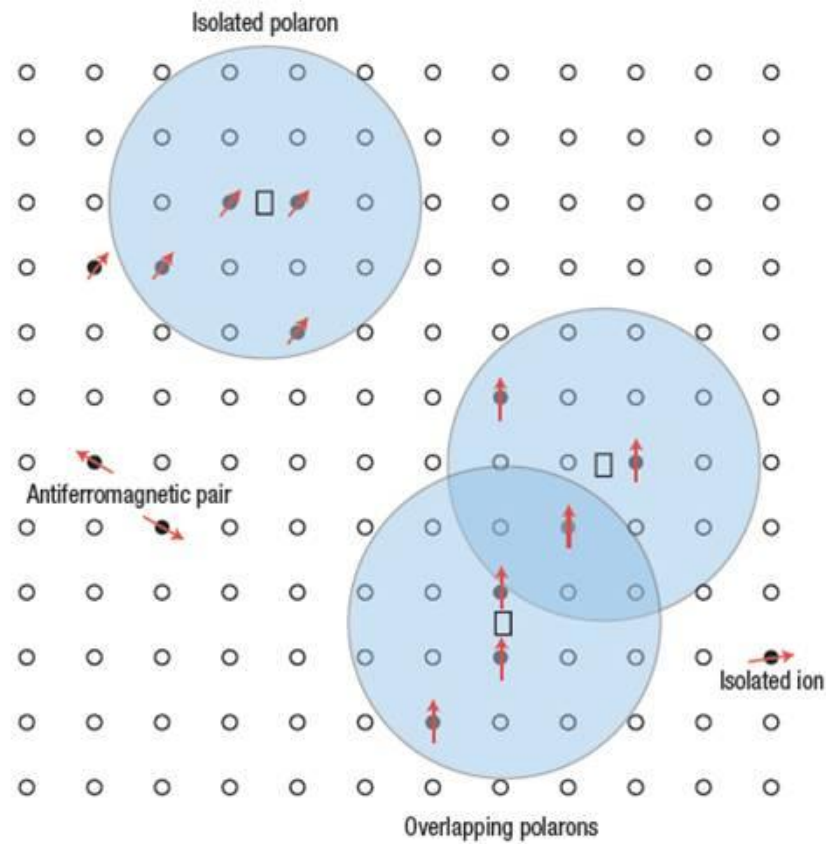


圖 2-11 束縛極化子模型 [14]

在圖 2-11 中，左上角為一個獨立的極化子，範圍內包含數個磁性原子。這些磁性原子會與被束縛的電子之自旋磁矩產生交互作用，因此這個區域內的磁性原子之磁矩會指向同一個方向。當磁極化子被束縛的範圍重疊時，如右下角的情況，彼此的磁極化子亦有交互作用進而影響每個磁性原子，最後可能使每個磁極化子之總磁矩皆指向同一個方向，於是整體貢獻出鐵磁性。

2-3 氧化鋅摻雜鈷簡介

在前面介紹稀的磁性半導體發展沿革中提到，T. Dietl 等人以平均場論預測出氧化鋅及氮化鎳具有室溫鐵磁的潛力，加上理論及實驗結果顯示鈷離子在氧化鋅材料中有較高的溶解度(此章節中介紹)，因此我們選擇氧化鋅摻雜鈷的奈米線($Zn_{1-x}Co_xO$)作為研究材料。接下來分別對氧化鋅的基本性質、過渡金屬之溶解度以及此材料之相關研究作簡單的報導。

2-3-1 氧化鋅基本性質

氧化鋅密度 5.6 g/cm^3 ，室溫下為白色，高溫時變成淡黃色，熔點 1975°C 。晶格結構為六方最密堆積(Hexagonal， $a=b=3.249 \text{ \AA}$ ， $c=5.207 \text{ \AA}$ ， $\alpha=\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$)， c/a 值接近完美的 1.633，結構上屬於閃鋅礦結構(wurtzite)。

光電特性上，氧化鋅的能隙大小約為 3.3 eV ，為二六族半導體少數之直接能隙材料之一，其室溫下的激子束縛能(exciton binding energy $\sim 60 \text{ meV}$)遠大於室溫熱能($\sim 26 \text{ meV}$)，優於其它直接能隙材料如 ZnSe($\sim 22 \text{ meV}$)、ZnS ($\sim 40 \text{ meV}$)、GaN($\sim 25 \text{ meV}$)等，故氧化鋅的激子能在室溫下穩定存在並引起放射光源的產生，適合應用在發藍光和紫外光的光電元件上，如雷射二極體(laser diodes) [15]或短波長發光材料 [16]。

電性上，氧化鋅的本質性(intrinsic)缺陷如氧空缺(oxygen vacancies)或鋅間隙(zinc interstitials)使其容易形成 n-type，並且具有高的穿透率及電導率，可應用在透明導電玻璃上。R. L. Hoffman 等人使用氧化鋅製造出在可見光波常範圍內透光率達 75%的薄膜電晶體且成本低廉，因此在平面顯示器的主動元件或透明光電元件的發展上有很大的潛力 [17]。

2-3-2 過渡金屬在氧化鋅中的溶解度

過渡金屬原子在半導體中的溶解度並不高(三五族半導體對過渡金屬的溶解度大多低於 5%，而二六族半導體則可高達 30% 以上)，一直到分子束磊晶及脈衝雷射鍍覆的技術發展成熟後才獲得解決。2000 年末，K. Sato 等人以理論計算出在氧化鋅系統中摻雜不同磁性離子濃度下的鐵磁態(ferromagnetic state)及自旋玻璃態(spin glass state)之能量差 [18]，依照此能量差可預測鐵磁相的穩定與否。如圖 2-12 所示，橫軸為載子濃度(Ga 及 N 分別代表摻雜入的電子和電洞)，縱軸為能量差。結果顯示 Mn-doped ZnO 必須為 p-type 情況下才會顯示鐵磁態；Co-doped ZnO 則在零摻雜載子時即可呈現鐵磁態。

實驗上，T. Fukumura 等人利用分子束磊晶進一步了解 ZnO 中的溶解度 [19]，結果得知溶解度與”離子半徑”和”價態”有很大的關係，過渡金屬的二價態不穩定會導致溶解度低，例如 Sc^{3+} 、 Ti^{4+} 、 V^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{1+} ，而 Mn^{2+} 的離子半徑(0.066 nm)以及 Co^{2+} 的離子半徑(0.07 nm)皆與 Zn^{2+} 的離子半徑(0.06 nm)相去不遠，因此在 ZnO 中溶解度最高的為 Mn，其次為 Co，如圖 2-12 (c)。

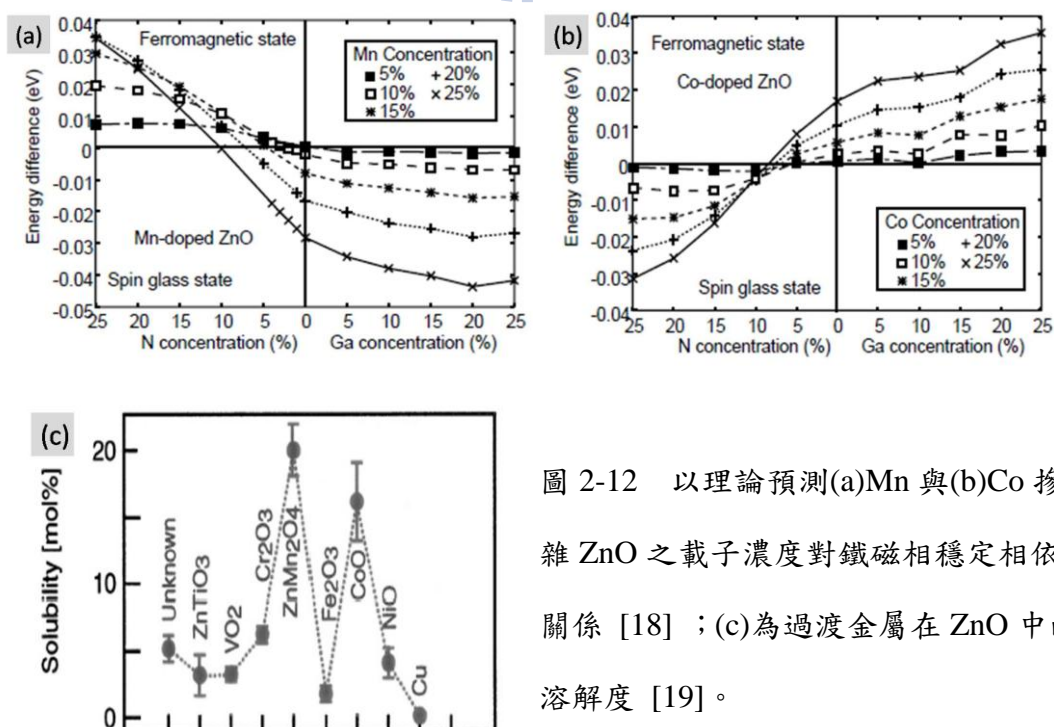


圖 2-12 以理論預測(a)Mn 與(b)Co 摻雜 ZnO 之載子濃度對鐵磁相穩定相依關係 [18]；(c)為過渡金屬在 ZnO 中的溶解度 [19]。

2-3-3 氧化鋅摻雜鈷的奈米線之相關實驗

由於 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線之磁性機制複雜，許多參數都會影響奈米線之磁性變化，例如摻雜鈷的濃度、奈米線本質性的缺陷、直徑及長度等都會造成影響。接下來探討這些參數對 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線可能的磁性影響。

摻雜鈷的濃度

在本實驗室先前的研究中 [20]，利用離子佈植法(ion implantation)將不同濃度的鈷打入氧化鋅奈米線中得到 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線(如 1×10^{16} Co ions/cm² 可得到 $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ 的奈米線)，並以高解析穿透式電子顯微鏡(HRTEM)及 X 射線能譜儀(EDS)分析樣品成份以確認沒有產生會干擾磁性來源的合金團簇(cluster)。然後以超導量子干涉儀(SQUID)量測整體奈米線的各種性質。結果如圖 2-13 所示，此為磁化強度與外加磁場關係圖，可發現含鈷離子濃度越高的奈米線，磁滯曲線的效應越明顯。

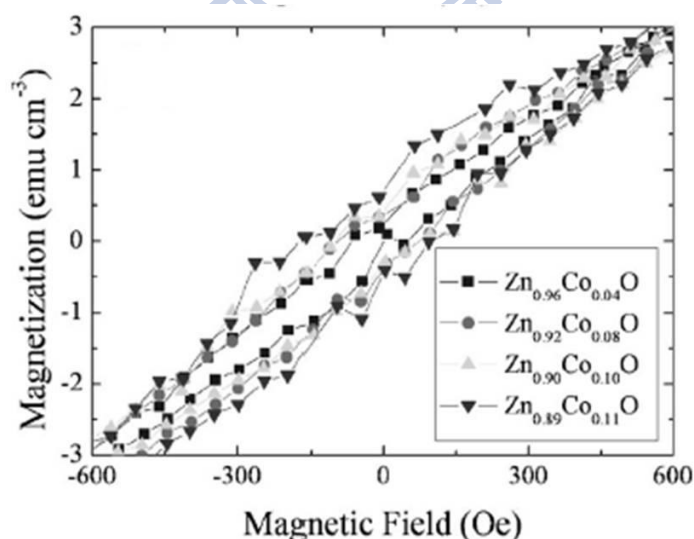


圖 2-13 不同摻雜濃度的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線之磁滯曲線變化圖 [20]

奈米線的尺寸效應

為了瞭解尺寸效應對磁力訊號的影響 [21]，我們利用 SQUID 分別量測直徑 12nm、19nm、38nm 之 $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ 奈米線之 ZFC/FC 磁化曲線，如圖 2-14 (a)。實驗結果顯示，38 nm 的奈米線具有最大的磁化強度，19 nm 的奈米線次之，12nm 的奈米線最小。另外亦利用磁力顯微鏡可量測單根奈米線磁力訊號之特性，對不同線徑大小的 $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ 奈米線做統計，如圖 2-14 (b)所示，可發現線徑較大的奈米線具有較大的相位差訊號。這些結果表示 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線的磁力訊號與直徑大小有關，而且會隨著線徑增加而變強。

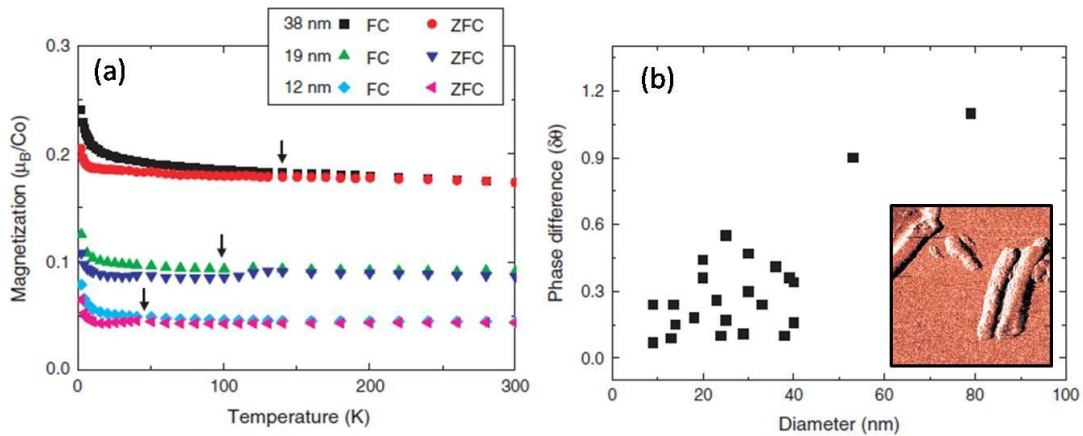


圖 2-14 對 $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ 奈米線(a)量測直徑 12nm、19nm、38nm 之 ZFC/FC 磁化曲線比較圖(外加 500 Oe 磁場)與(b)利用磁力顯微鏡統計各種直徑大小的相位差訊號，插圖為奈米線之磁力影像。 [21]

奈米線本質性的缺陷

離子佈植法以高能量將鈷離子打入氧化鋅奈米線的過程通常會造成兩種結構缺陷(defect) [20]。一種是奈米線成長方向的變異，即為奈米線結構上造成彎曲的型態，並造成晶格排列方向改變；另一種是因離子佈植法破壞奈米線結構所造成的面缺陷。透過退火(annealing)的方式可將奈米線內的原子重新排列進而修復奈米線結構上的面缺陷，而且奈米線彎曲的程度也會減小。

氧空缺對鐵磁性的影響

進一步探討退火與磁性的關係可發現，分別在通氫氣及超高真空的環境下退火的奈米線呈現出不同的鐵磁性質。圖 2-15 (a)顯示 SQUID 量測的數據，未作退火處理的奈米線呈現幾乎順磁的結果(方型)，在一大氣壓氫氣的環境下將奈米線退火所量測的磁滯曲線(圓形)遠小於在高真空環境下作退火處理的奈米線(三角形)。而通氫氣退火的奈米線一旦超過 10 K 便無法維持鐵磁性；高真空環境退火的奈米線則具有室溫鐵磁性質。

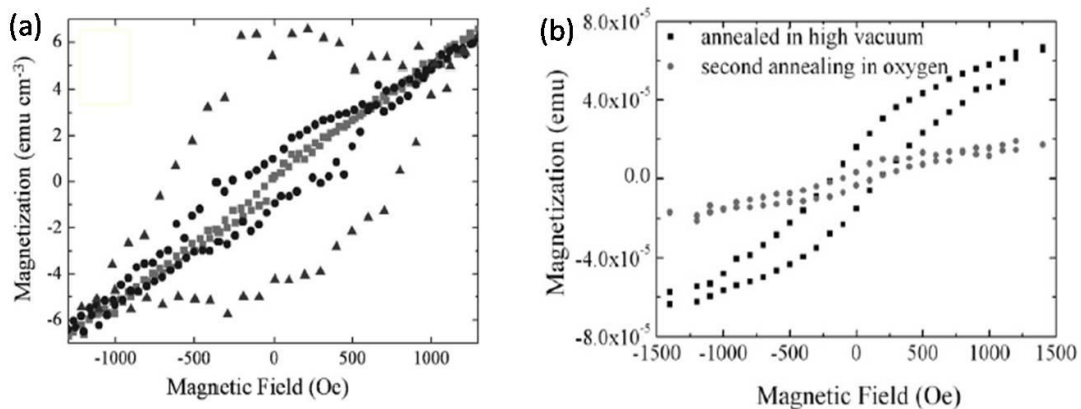


圖 2-15 (a)溫度 2 K 時，分別為退火前(正方形)、通氫氣退火(圓形)、高真空環境退火(三角形)處理的 $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$ 奈米線之 M-H 圖。(b)為高真空退火過的奈米線與通入氧氣做第二次退火的奈米線之 M-H 圖 [20]。

若將通入的氫氣換成氧氣做第二次退火，量測如圖 2-15 (b)所示，可以發現磁滯曲線不但縮小，連磁化強度都減弱許多。可能是高真空環境退火使奈米線結構產生許多氧空缺，而在束縛極化子模型中，氧空缺扮演了束縛自由電子形成磁極化子的角色，倘若磁極化子越多，排列成相同方向的磁矩越多，因此整體鐵磁性隨之增強。所以通入氧氣退火的過程中，氧空缺被氧氣回填使得磁滯曲線與磁化強度相對減弱，證明氧空缺對 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線的鐵磁性有很大的影響。

2-4 磁力顯微鏡之相關研究

由於本論文主題為利用磁力顯微鏡研究稀磁性半導體奈米線之磁力性質，因此我們將在此章節中分別介紹目前磁力顯微鏡所能達到的解析度以及磁力顯微鏡對鐵磁性奈米線結構的相關研究。

2-4-1 磁力顯微鏡之解析度

隨著科技步入奈米維度的世界，高解析度顯微技術的重要性變得無法估計。磁力顯微鏡(magnetic force microscope, MFM)是被公認最精確且最獨特的表面磁力影像掃描技術儀器，目前被業界用來量測資料儲存媒體的磁區分佈。然而傳統 MFM 探針在大氣環境下的解析度約 25 nm，比起資料儲存媒體上的平均顆粒尺寸(約 5 nm)大很多，因此提高 MFM 解析度的重要性不容忽視。表 2-1 為各種掃描探針顯微鏡(scanning probe microscopy, SPM)的解析度。

探針	解析度
原子力顯微鏡	~2 nm
掃描穿隧顯微鏡	~0.3 nm
磁力顯微鏡(大氣環境)	~25 nm
磁力顯微鏡(低溫真空環境)	~10 nm
Nissim 等人製備的多磁疇探針	<10 nm

表 2-1 各種顯微術使用的探針之解析度比較 [22]

目前提高探針解析度遇到的主要挑戰為如何在保持探針的磁力訊號水準前提下減小探針的物理維度。然而蝕刻(reactive etching)、聚焦離子術(focused ion beam fabrication)...等等製作探針的方式並不能大幅提升探針的磁力解析度，於是 N. Amos 等人在 2008 年提出在大氣環境下將 MFM 探針解析度提升到 10 nm 以

下的方法 [22]。

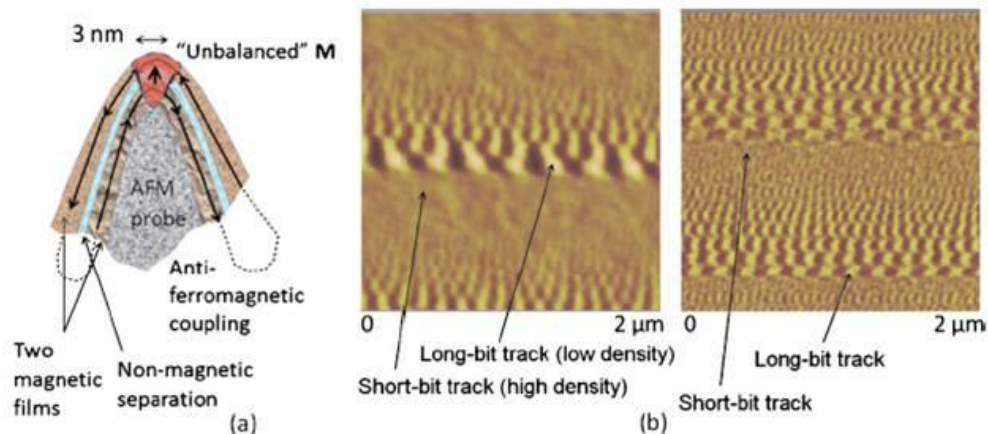


圖 2-16 (a)多磁疇探針(multi-domain MFM probe)的結構，探針尖端的深色區域定義了探針的磁力解析度。(b)左圖為傳統探針掃的硬碟磁區(約 100 nm 寬)影像，右圖為多磁疇探針掃相同樣品得到較為清晰的磁區影像 [22]。

他們的主要想法為除去探針側面的磁力干擾並且集中探針之磁性區域，以達到較佳之磁力解析度效果。製程上，在不具磁性之原子力顯微鏡(AFM)探針上澱鍍兩層消磁的鐵磁薄膜(FePt)，並且在中間鍍一層 8 nm 厚的 MgO 以破壞短程的量子交換耦合作用力，然後維持 650°C 退火 15 分鐘即完成探針製備。退火的目的是為使探針產生極高的各向異性相(anisotropy magnetic phase)並且使探針的磁疇結構有機率散亂排列成消磁的狀態(multi-domain state)。

此概念可從圖 2-16 (a)理解：FePt 會自然耦合成反鐵磁態的區域，並且磁通量相互抵消；然而探針尖端的部份卻因為曲率半徑不同而無法完全抵銷，因此可得到大約 3 nm 大小的奈米等級磁力探針。圖 2-16 (b)為軌道寬小於 100 nm 的硬碟之磁力影像比較，左、右圖分別為傳統探針與多磁疇探針得到的磁力影像。可看出多磁疇探針在硬碟 short-bit track 部份的解析度較佳。若分析空間密度如圖 2-17 所示，可得到最小可辨別的位元為 6.2 nm，指出多磁疇探針具有 10 nm 以下的磁力解析度。

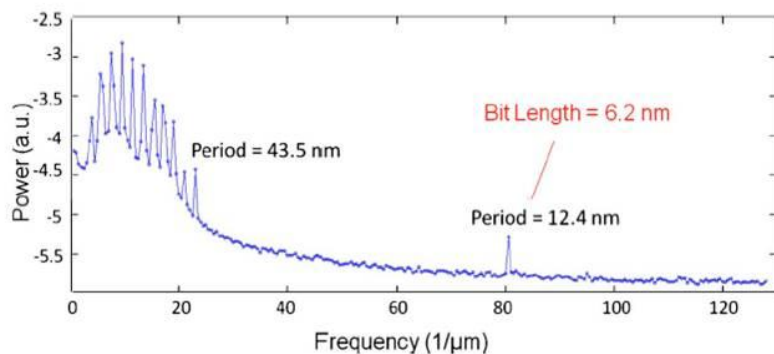


圖 2-17 分析硬碟影像的空間密度可得到最小位元長度為 6.2 nm [22]

像這樣類似利用除去探針側向磁力干擾的方式製備較佳解析度探針的作法，在 A. Schwarz 等人同年發表於 Nanotoday 期刊 [23] 中亦有提到。圖 2-18 (a) 為均勻鍍鐵的傳統探針，由於探針形狀的各向異性(shape anisotropy)使鐵磁薄膜上的易軸方向任意分佈形成較複雜的磁區分佈(complex domain)，因此 m_x 、 m_y 、 m_z 的磁力分量不為零；相較之下，他們將 AFM 探針鍍上單邊鐵磁薄膜，因此會形成類似單磁疇的探針(single domain tip)，而此種探針能去除 m_x 、 m_y 的磁力分量干擾，故能得到較清晰的磁力影像，如圖 2-18 (b) 所示。

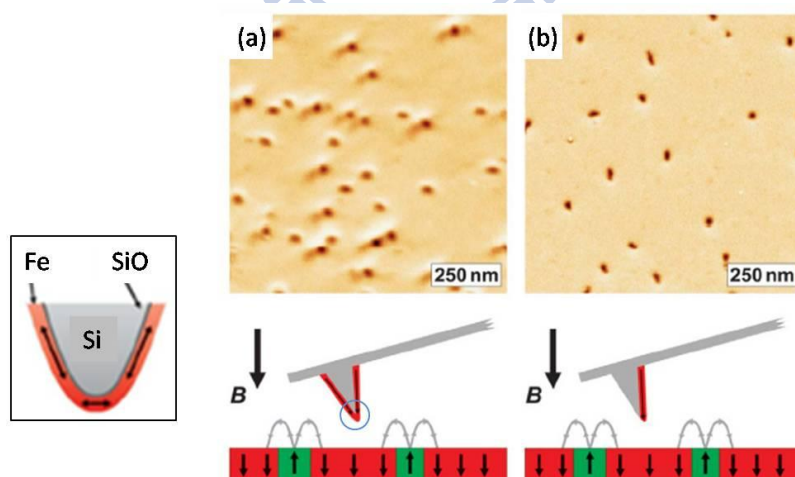


圖 2-18 (a) 普通規格的探針之磁區結構與磁力影像，左邊插圖為探針尖端的放大結構，其易軸方向任意分佈在鐵磁平面上(m_x , m_y , $m_z \neq 0$)。(b) 為鍍單邊磁性探針掃出來的影像，由於沒有側向磁力干擾(m_x , $m_y = 0$, $m_z \neq 0$)，因此能得到較清晰的磁力影像。 [23]

他們在接下來的實驗分別觀察單磁疇探針與傳統探針在外加磁場改變的情況下產生磁疇反轉之現象。圖 2-19 為隨著外加磁場改變對相同區段磁力影像作圖，其中橫軸為樣品位置，縱軸為外加磁場的增加量(0~50 mT)。圖 2-19 (a)為單磁疇探針取得的磁力影像，圖中顯示外加 18 mT 時探針產生磁疇反轉的情形，而白色小箭頭則指出只有這個位置的磁區產生反轉表示與探針無關。相較之下，圖 2-19 (b)的傳統探針分別在 3 mT、11 mT、24 mT、31 mT 時產生磁疇反轉的現象，表示內部複雜的磁區隨著外加磁場的增加產生漸進式的反轉。

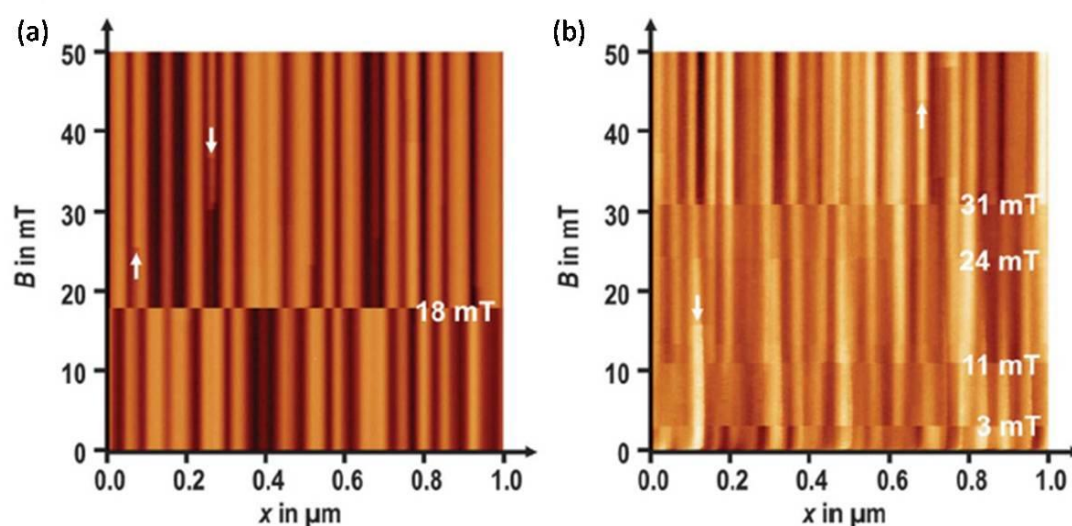


圖 2-19 溫度 5.1 K 下改變外加磁場(0~50 mT)並且反覆取得相同區段的磁力影像圖，樣品為(La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/LaAlO₃)。圖中白色小箭頭指出樣品的特定區域產生亮暗紋轉變，而(a)為單磁疇探針取得的影像，在 18 mT 時探針磁疇反轉。(b)為傳統探針分別在 3 mT、11 mT、24 mT、31 mT 時磁疇反轉。 [23]

由上述相關文獻我們可以知道，磁力探針尖端的磁疇可視為一個磁矩，而此磁矩會與樣品磁矩產生交互作用，並且探針的磁疇會受到樣品的游離場影響而可能發生極化方向翻轉的行為，進而影響磁力影像的判讀。此部份我們會在第四章的結果與討論中作進一步的探討。

2-4-2 磁力顯微鏡量測鐵磁性奈米線之實驗

鐵磁性奈米線中的磁疇結構

Y. Henry 等人在鈷奈米線之各項異性能與磁疇分佈關係的研究 [24]中指出，考慮晶體各向異性(crystal anisotropy)與形狀各向異性(shape anisotropy)來計算單位長度的磁疇結構能量，可得到鐵磁性奈米線具有三種鐵磁結構：分別為 tSD 的橫向磁疇結構(transverse single domain)、ISD 的徑向磁疇結構(longitudinal single domain)與 LS 的簡併態徑向磁疇結構(two-stripe)，如圖 2-20 所示。

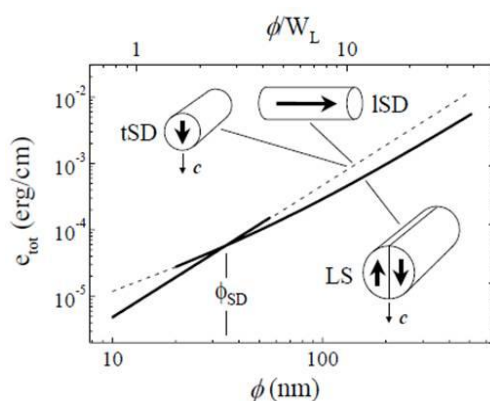


圖 2-20 磁疇結構之能量對線徑關係圖

接下來利用 MFM 取得的磁力影像討論鈷奈米線中可能對應的磁疇結構：

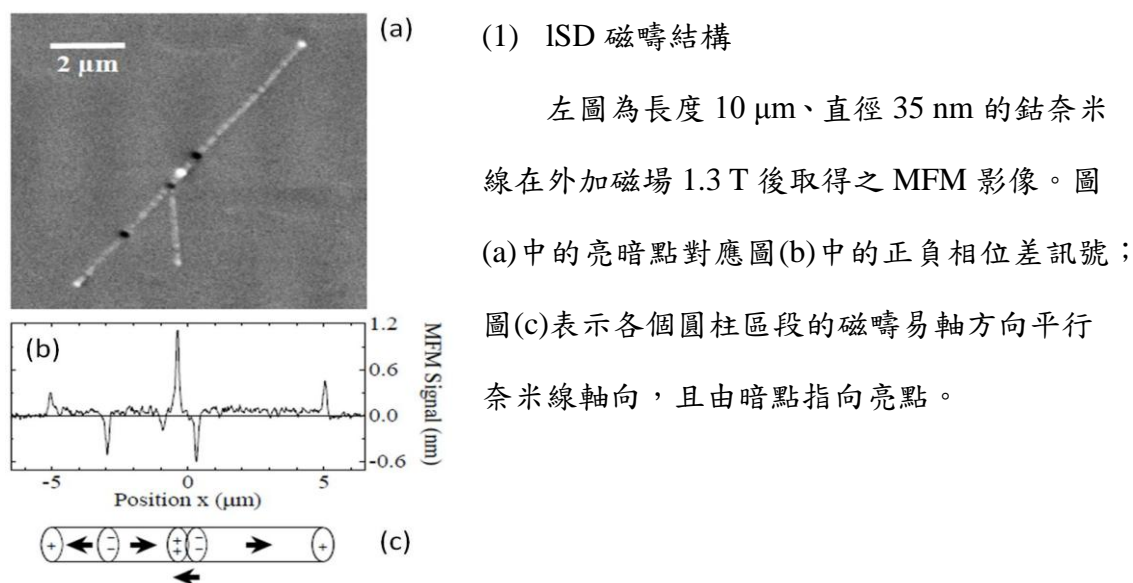


圖 2-21 鈷奈米線磁力影像對應的 ISD 磁疇結構 [24]

(2) tSD 磁疇結構與 LS 磁疇結構

實驗觀察的奈米線長約 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ ，因此不同區段的單磁疇結構不盡相同。如圖 2-22 (a)所示，上半部的磁力影像對應圖(b)的 tSD 磁疇結構，此種橫向截面磁結構無法維持較長的徑向長度；而下半部的磁力影像對應圖(c)的 LS 磁疇結構，由兩條紋狀的單磁疇組成，可維持較長的徑向長度。

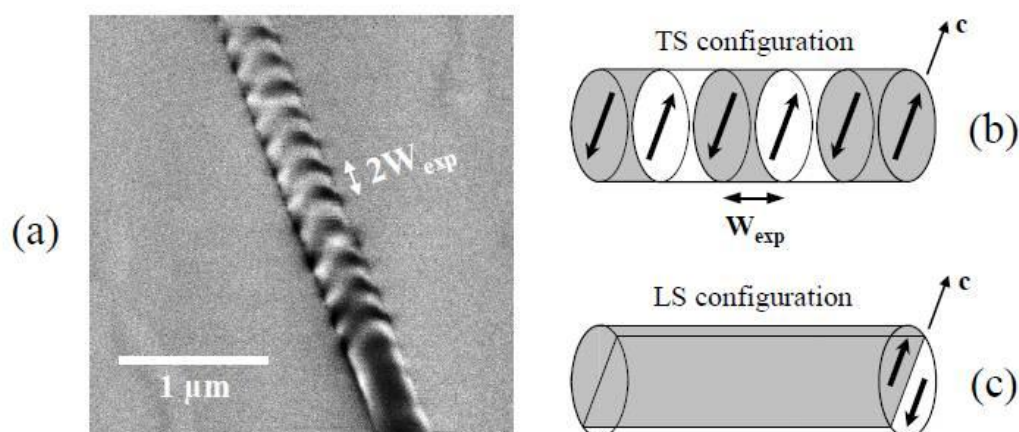


圖 2-22 (a)為直徑 150 nm 的鈷奈米線磁力影像 (b)為上半部的 tSD 磁疇結構 (c)為下半部的 LS 磁疇結構 [24]

(3) 較複雜的磁疇結構

此種磁力影像屬於較複雜的磁疇結構，如圖 2-23 (b)所示，他們透過線性擬合得到兩種可能的磁疇結構。

第一種可能的磁疇結構之示意圖如圖(c)所示，每個區段的磁疇可分解成 tSD 結構與 ISD 結構，為橫向磁力分量 M_t 與側向磁力分量 M_l 的總和。圖中 S1、S2、S3 區域與 S4、S5 區域具有相反方向的側向磁力分量。

而第二種可能的結構之示意圖如圖(d)所示，屬於 LS 磁疇結構，而 S1 ~ S5 各區域不同的亮暗分佈則表示對應到”up/down”結構或”down/up”結構。

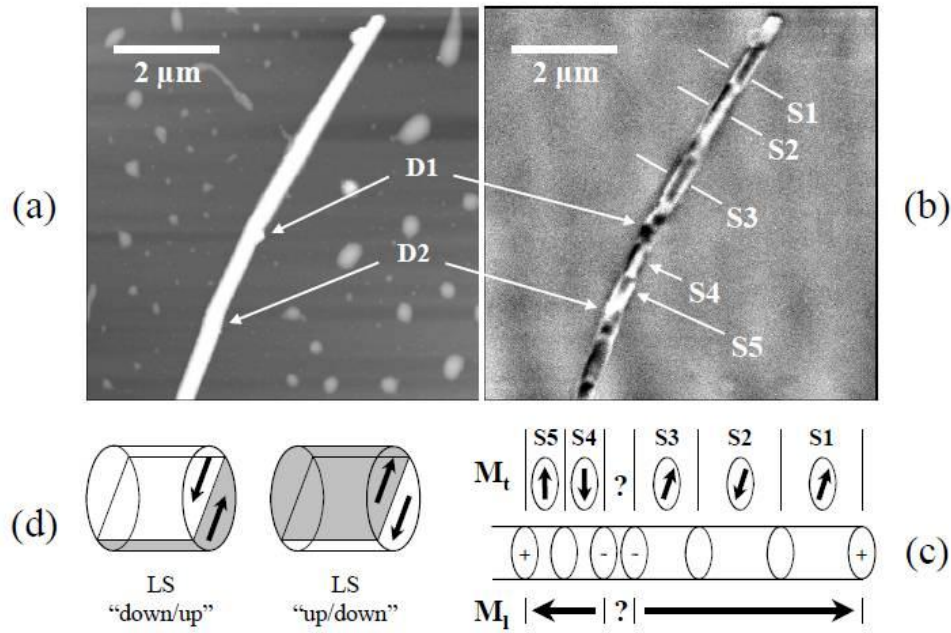


圖 2-23 (a)為長度 10 μm 、直徑 150 nm 的鈷奈米線地貌影像 (b)為其磁力影像，(c)為 tSD + ISD 磁疇結構 (d)為 LS 磁疇結構 [24]

鐵磁性奈米線的磁疇反轉現象 [25]

T. Wang 等人則是利用 MFM 探討外加磁場夾角對 Fe 奈米線磁疇反轉的關係。他們在觀察線徑 60 nm 鐵奈米線之磁力訊號的同時，通以可任意改變角度及大小的外加磁場 ($\pm 0 \sim 3 \text{ kOe}$)，裝置如圖 2-24 所示；並且使用高矯頑力的 FePt 探針 (coercivity $\sim 8 \text{ kOe}$)，因此不需考慮外加磁場對探針磁疇的影響。

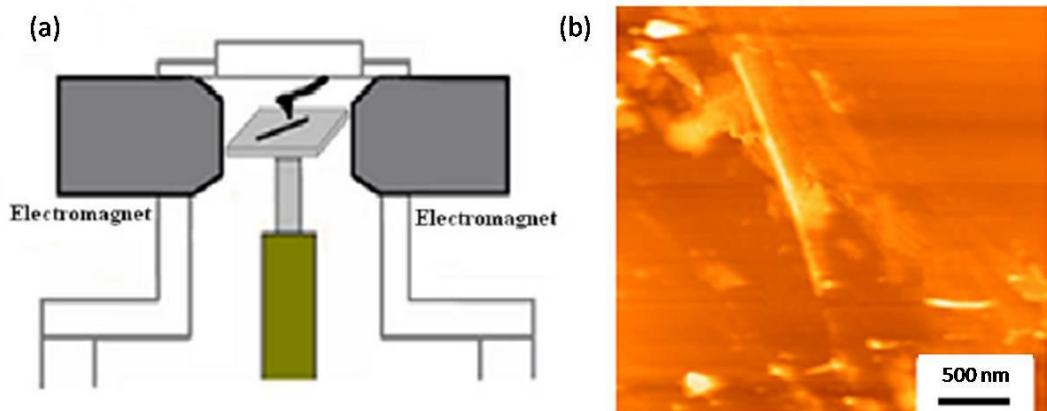


圖 2-24 (a)可改變角度之外加磁場的 MFM 結構圖(b)Fe 奈米線的地貌影像 [25]

首先對 Fe 奈米線外加平行奈米線軸向的磁場掃描，如圖 2-25 所示。其磁力影像顯示為 ISD 磁疇結構，並且末端的磁力線分佈會形成漩渦態(vortex state)以減少消磁所需的能量(demagnetization energy)。當外加磁場變化從 0.00 k Oe 增強到- 0.87k Oe 時，奈米線末端的亮紋轉變為暗紋，表示發生磁疇完全反轉的現象。此時的外加磁場稱為反轉磁場 (switching field, H_{sw})。

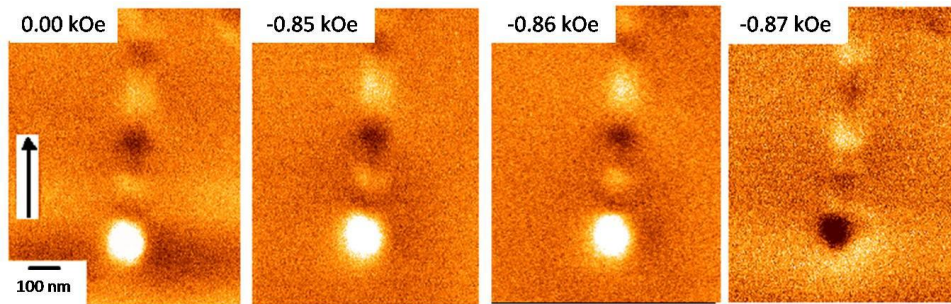


圖 2-25 外加磁場方向(箭頭所指)與奈米線軸向平行的 Fe 奈米線磁力影像 [25]

然後改變奈米線與外加磁場之角度取磁力影像，如圖 2-26 所示($\theta = 60^\circ$)。分析外加磁場從 1.9 kOe 變化到- 3.00 kOe 的磁力影像，可發現原本 ISD 結構轉變為較複雜的磁疇結構，而外加的反轉磁場則須增強為- 1.85 kOe。

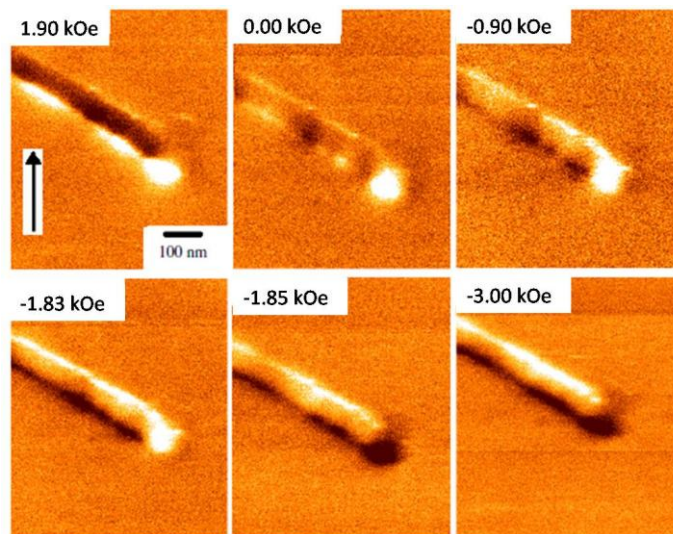


圖 2-26 外加磁場的方向與奈米線軸向夾角 60° 的 Fe 奈米線磁力影像 [25]

此實驗量測不同角度對應的反轉磁場大小如圖 2-27 所示，而且實驗數據(黑色圓點)可與 Curling model 的理論預測擬合(虛線)。在此古典理論中，考慮形狀各向異性對磁疇結構的影響，反轉磁場 H_{sw} 與角度的關係可表示為

$$H_{sw} = H_0 \frac{(1 + \alpha)}{\sqrt{\alpha^2 + (1 + 2\alpha) \cos^2 \theta}}$$

其中 θ 為外加磁場與奈米線軸向的夾角、 H_0 為 $\theta = 0^\circ$ 時的反轉磁場、 α 為與奈米線徑有關的交換常數，而且鐵磁奈米線中的磁力分佈為均勻態。

但是實驗上得到的磁力分佈卻是由兩個部分組成：非漩渦態與奈米線末端的漩渦態。此結果與理論相悖，儘管如此，反轉磁場 H_{sw} 與角度的關係還是可以用 Curling model 的理論解釋。

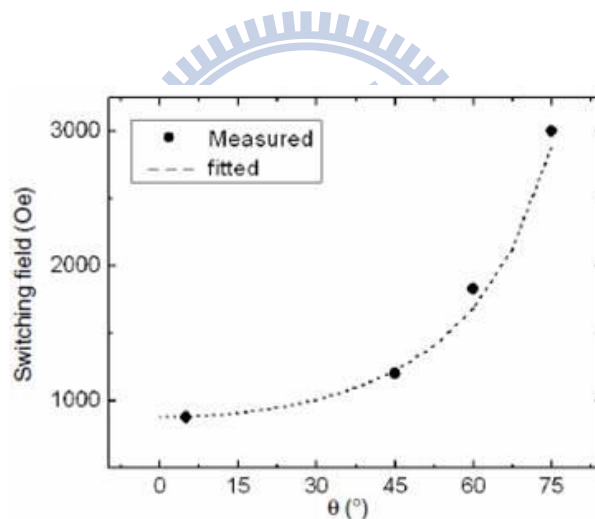


圖 2-27 反轉磁場 H_{sw} 與角度的關係圖 [25]

稀磁性半導體奈米線之室溫鐵磁性

以上為利用 MFM 觀察鐵磁性半導體奈米線的實驗，對稀磁性半導體奈米線的研究則在 G. Z. Xing 等人發表於 *Advanced Materials* 的期刊中有提到 [26]。他們主要以不同的成長方法得到兩種氧化鋅摻雜銅奈米線樣品 S1 與 S2，其實驗條件與成長方法如表 2-2，然後以 SQUID 與 MFM 的量測來觀察結構異質性 (structure inhomogeneity) 對室溫鐵磁的影響。

樣品	來源	摻雜方法	摻雜濃度	摻雜分佈
S1	Zn _{1-x} Cu _x O/Graphite	Solid state reaction	4.9%	均勻
S2	ZnO/Graphite	Coating and annealing	2.2%	非均勻

表 2-2 氧化鋅摻雜銅的兩種成長方法及實驗條件 [26]

利用 SQUID 量測樣品 S1 及 S2 的結果如圖 2-28 (a)所示。磁化曲線顯示這兩種方法製作的氧化鋅摻雜銅奈米線均有超順磁的特性，而且阻隔溫度(blocking temperature)大於 300 K，表示此材料具有室溫鐵磁的特性。然後利用 MFM 分別量測 S1 及 S2 的磁力訊號，如圖 2-28 (b)-(e)所示。圖(b)為均質結構的樣品 S1，其亮暗對比較不明顯，表示具有較弱的磁力訊號；而圖(d)為異質結構的樣品 S2，其較明顯的亮暗對比顯示具有較強的鐵磁性質。

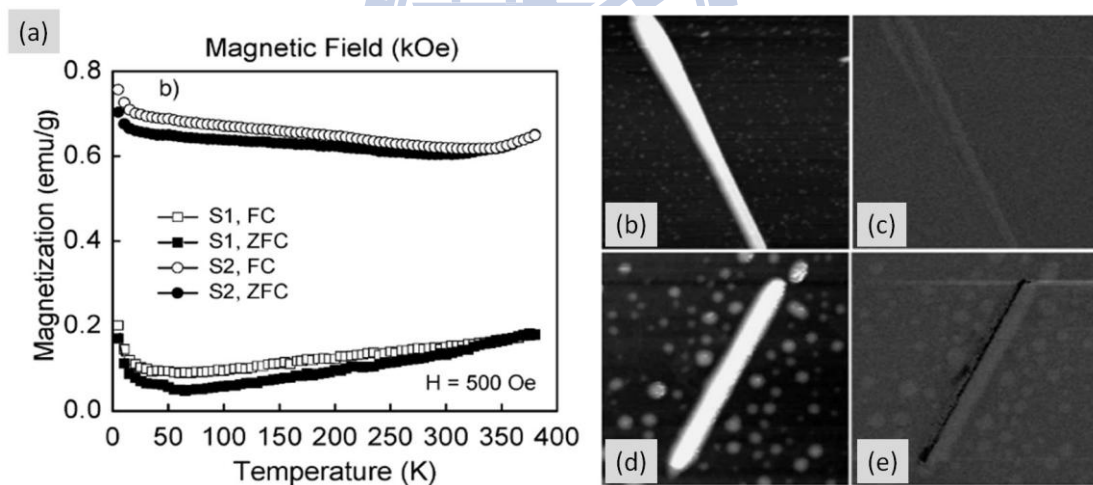


圖 2-28 (a)為 S1 及 S2 之 M-T 曲線；(b,c)為利用 MFM 量測 S1 之地貌與磁力影像，(d,e)則為 S2 之地貌與磁力影像 [26]

參考文獻

- [1] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley (2005).
- [2] A. Visintin, *Jpn. J. Appl. Math.* **2**, 69 (1985).
- [3] C. P. Bean and J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30**, 4, 120S (1959).
- [4] M. E. McHenry, S. A. Majetich, J. O. Artman, M. DeGraef, and S. W. Staley, *Phys. Rev. B* **49**, 11358 (1993).
- [5] M. F. Hansen and S. Mørup, *J. Magn. Magn. Mater.* **203** (1999).
- [6] H. Ohno, *Science* **281**, 14 (1998).
- [7] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmüller, L. L. Chang, and L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1849 (1989).
- [8] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- [9] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma, *Science* **291**, 854 (2001).
- [10] J. König, H. H. Lin, and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5628 (2000).
- [11] 吳忠益，一維稀磁半導體 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線之製備與研究，國立清華大學，碩士論文(2004)。
- [12] K. A. Griffin, A. B. Pakhomov, C. M. Wang, S. M. Heald, and K. M. Krishnan, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 157204 (2005).
- [13] M. Berciu and R. N. Bhatt, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 107203 (2001).
- [14] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, *Nat. Mater.* **4**, 173 (2005).
- [15] H. J. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, H. Wensch, T. Yao, and D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3761 (2000).
- [16] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y.

- Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3270 (1998).
- [17] R. L. Hoffman, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 733 (2003).
- [18] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L334 (2001).
- [19] Z. W. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3824 (2001).
- [20] W. B. Jian, Z. Y. Wu, R. T. Huang, F. R. Chen, J. J. Kai, C. Y. Wu, S. J. Chiang, M. D. Lan, and J. J. Lin, *Phys. Rev. B* **73**, 233308 (2006).
- [21] W. B. Jian, I. J. Chen, T. C. Liao, Y. C. Ou, C. H. Nien, Z. Y. Wu, F. R. Chen, J. J. Kai, and J. J. Lin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 202 (2008).
- [22] N. Amos, R. Ikkawi, R. Haddon, D. Litvinov, and S. Khizroev, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 203116 (2008).
- [23] A. Schwarz and R. Wiesendanger, *Nanotoday* **3** (2008) .
- [24] Y. Henry, K. Ounadjela, L. Piraux, S. Dubois, J. M. George, and J. L. Duvail, *Eur. Phys. J. B* **20**, 35 (2001).
- [25] T. Wang, Y. Wang, Y. Fu, T. Hasegawa, F. S. Li, H. Saito, and S. Ishio, *Nanotechnology* **20**, 105707 (2009).
- [26] G. Z. Xing, J. B. Yi, J. G. Tao, T. Liu, L. M. Wong, Z. Zhang, G. P. Li, S. J. Wang, J. Ding, T. C. Sum, C. H. A. Huan, and T. Wu, *Adv. Mater.* **20**, 3521 (2008).

第三章 實驗

3-1 磁力顯微鏡

磁力顯微鏡(magnetic force microscope, MFM)於 1986 年由 G. Binnig、C. F. Quate 與 Ch. Gerber 所發明的原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM) [1]演變而來。其大概原理是利用探針和樣品間的原子作用力得知表面形貌，此作用力包含磁力、靜電力、凡德瓦力等等，其中磁力顯微鏡即是在主要為磁力作用的距離下工作。由於不需要特別的樣品準備就能提供高解析度的磁區影像，磁力顯微鏡目前被廣泛應用於觀察分析磁性材料的表面結構及磁區分佈，是用來得到奈米層級解析度之磁力影像的最佳工具。

本實驗所用的儀器為日本 SEIKO Instruments Ins. (SII)所製造的 SPA-300HV，整體結構包含光學部分、掃描部分、氮氣避震桌、液態氮降溫系統、升溫系統、真空幫浦、電腦控制系統等，如圖 3-1 所示。接下來將針對磁力顯微鏡的基本原理、探針的運動方程式、磁性樣品對探針的作用力作介紹。

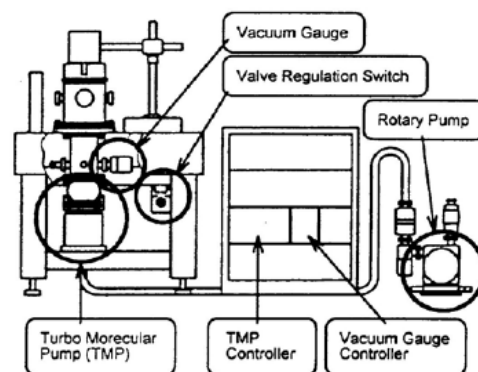


圖 3-1 左圖為本實驗用的 SPA-300HV；右圖為 SPA-300HV 之架構

3-1-1 工作原理

首先介紹原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM)。其原理是將探針架設在彈力懸臂上，並在樣品表面固定高度處做機械式的掃描，此時樣品表面與探針之間的原子作用力會造成探針運動狀態改變，使懸臂產生微量偏折，再透過光槓桿偵測技術放大此訊號，以角度偏折量、振幅及相位差等物理量呈現，可得到探針位置函數的影像。操作上分為兩種模式：接觸式(contact mode)及輕敲式(tapping mode)。接觸式於凡德瓦力的斥力區作用，雖然可以得到較佳的影像，但是較容易破壞樣品；輕敲式則以間歇性碰觸樣品表面，於引力區工作，距離大約數至數百埃之間，能得到足夠的解析度且對樣品破壞性低，所以是一般常使用的模式。

磁力顯微鏡在原子力顯微鏡的輕敲模式下工作，不同的是在掃圖過程中多了一個抬高的步驟，如圖 3-2 所示。也就是每掃完一次地貌，會紀錄其運動軌跡並抬高距離(trace distance) 20~200 nm 左右再作第二次掃描得到磁力影像。探針與樣品表面間的作用力分為長程力(重力、磁力、靜電力)與短程力(凡德瓦力，毛細作用力、鍵結力)，地貌影像即是在短程力的作用範圍下取得，此時凡德瓦力為主要作用力；二次掃描時，探針離樣品表面較遠，凡德瓦力效應大約以六次方反比衰減，所以在此作用範圍中，相較於以平方反比減弱的磁力，其影響比凡德瓦力大。由於磁力隨著距離的改變很小，所以利用鎖頻放大器放大訊號對雜訊比，並鎖定固定共振頻率觀察相位的變化，獲得樣品表面的磁力改變訊號。

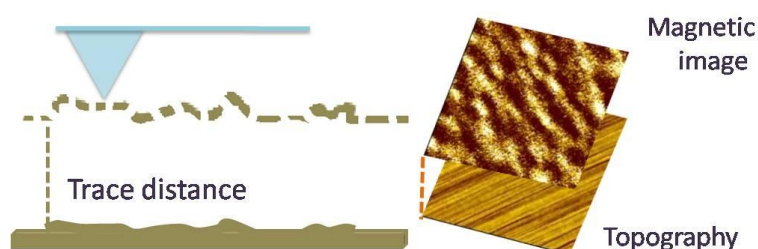


圖 3-2 掃標準樣品(硬碟)之地貌後，紀錄軌跡並抬高取得磁力影像。

3-1-2 基本架構

磁力顯微鏡的掃描技術結合了物理、光學、機械、電子控制、軟體等領域的技術，屬於一種超級精密的量測儀器，本實驗使用的 SPA-300 HV 之基本架構如圖 3-3 所示，包含(1)掃描系統(2)探針和陶磁震盪片(3)雷射偵測系統(4)控制回饋訊號系統，並且以此儀器為例詳細說明如下：

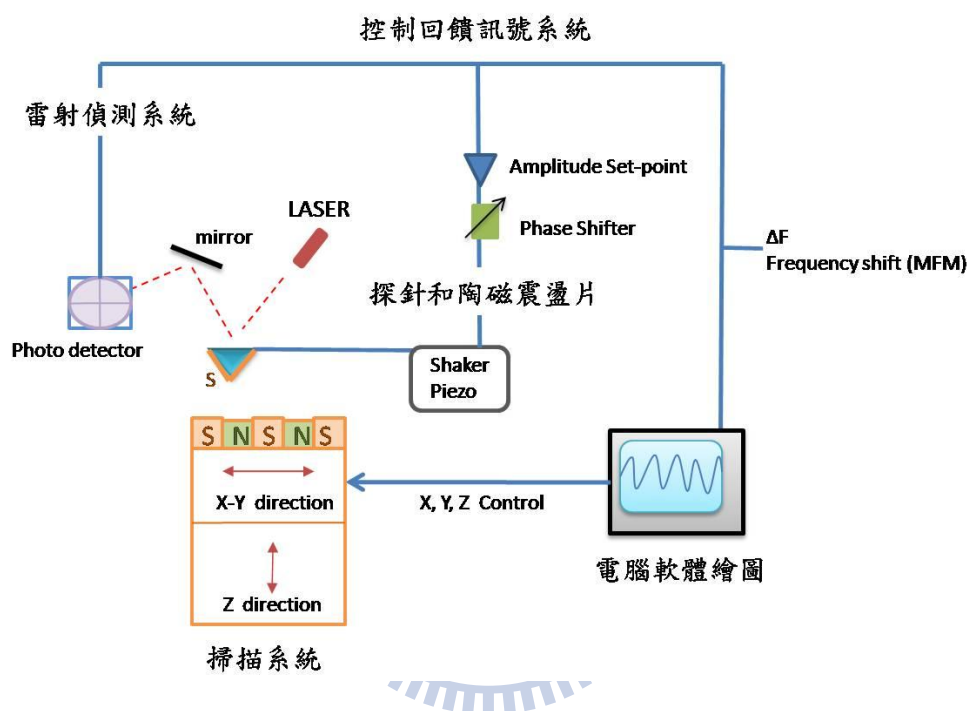


圖 3-3 磁力顯微鏡的基本架構

(1) 掃描系統

掃描系統由掃描器(scanner)及步進器(stepper)所組成。掃描器主要用壓電材料(piezoelectric materials)製成，能隨著電壓變化而改變長度與厚度，提供數埃的形變精確度，目前最普遍的模式是以壓電陶瓷管鍍上金屬，然後在外壁均分為四極作平行樣品表面的 X-Y 方向掃描；內壁相對於外壁作探針及樣品間距 Z 方向的調變，掃描範圍由陶瓷管長度、管壁厚度、管徑及所加電壓的大小決定，最大可達 110 μm 的掃描範圍。

步進器則提供樣品與探針之間較大的位移，驅動方式為利用步進馬達順時針或逆時針旋轉使載台上升或下降，達到微小位移的效果。

(2) 探針和陶磁震盪片

探針的半徑愈小，磁力影像的解析力愈高，目前所使用的探針半徑約小於 10 nm，其規格如圖 3-4 所示。通常會在探針鍍上一層反射材料(如鋁)以提高對雷射光的反射係數，而磁力探針則須再鍍上一層磁性物質(如鐵、鈷、鎳或其化合物)以得到磁力影像。陶磁震盪片(shaker piezo)則扮演驅動探針的角色，當外加偏壓時，便會開始快速震盪並帶動探針，以達到輕敲式掃描模式之要求。

本實驗所使用的是 NANOSENSOR 的標準磁力探針，其詳細規格為彈力常數 2.8 N/m、共振頻率 75 kHz、矯頑力 300 Oe、磁矩強度 $\sim 10^{-13}$ emu、針尖半徑 < 50 nm、解析度 < 50 nm。

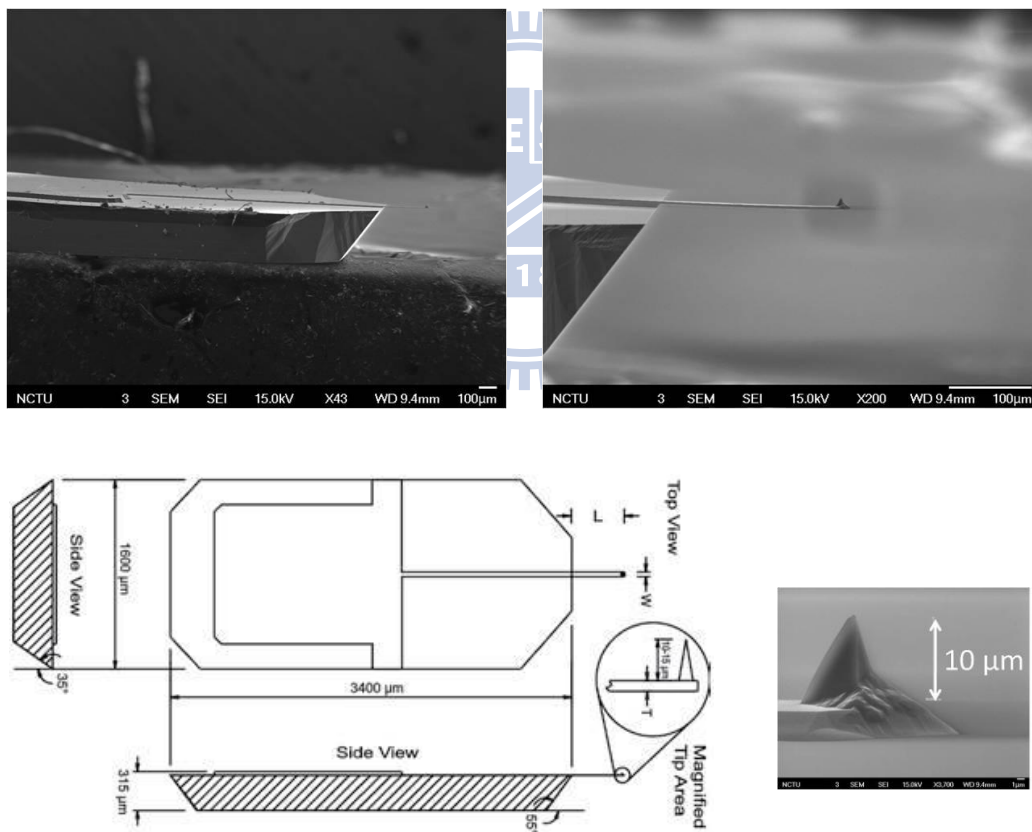


圖 3-4 磁力探針的掃描式電子顯微器影像及規格

(3) 雷射偵測系統

當探針掃描過樣品表面時，懸臂因受力彎曲而產生些微的角度偏折，反射的雷射光經過光槓桿原理放大角度變化訊號，藉由光點偵測器(photo detector)量測電流的變化，可推算出探針受力程度，輸入電腦即可產生樣品表面三維空間的影像。此偵測系統在不需要真空的環境下可達到 0.1 nm 的解析度，並且偵測懸臂超過 100 nm 的偏移量，能如此準確感應探針的受力情形，應歸功於光槓桿原理以及高靈敏度的光點偵測器。

二極體雷射打在高反射係數的探針背面後，經由光路反射至光點偵測器，反射的路徑加上許多反射鏡以增長光路，因此懸臂些微的彎曲便能造成有效的位移。光點偵測器即是四象限光電二極體，四個象限個別接受到的雷射強度經由電流放大，並將電壓訊號相減得到差分訊號，其中 DIF 表示縱向位移改變量，FFM 表示橫向位移改變量。若光點打在四象限二極體正中間，所接受到的雷射強度相同，其差分訊號為零；若懸臂受力使光點偏移，四個象限的差分訊號即可呈現出探針受力的大小及方向。

(4) 控制回饋訊號系統

此系統的功用是維持探針與表面原子等作用力，以防止對探針的損壞並提供正確的 ΔZ 訊號。因為探針對不同軟硬程度的材料反應速度不同，較硬的原子表面可得到較佳的解析度，而軟性物質則容易使探針受損，所以適當調整回饋參數可以有效減少破壞樣品或探針的情況發生。回饋系統由精密的類比訊號回授電路構成，搭配光偵測器的訊號運作，在我們所使用的儀器(SPA-300 HV)中，主要利用六種不同增益值來當作控制元素，分別為(a) 振幅衰減率(b) I-gain、P-gain(c) S-gain、A-gain(d) Scan speed，掃圖品質的好壞與參數調整往往有極大的關係，以下分別討論這些參數。

(a) 振幅衰減率

是將 Q curve 測得的振幅作百分比衰減的動作，通常使用自動調整的設定值，若掃圖過程中探針逐漸遠離樣品(pzt 值增加)，可試將設定值微調小(絕對值調大)，負值會讓探針與表面更接近，因此調太小會撞針。

(b) I-gain、P-gain

I-gain 設定值大約 0.3 左右，樣品表面起伏小時(幾 nm)，設定值調小可抑制軌跡超越原貌、震盪的情形；表面起伏大時(幾百 nm)，設定值須調大，否則軌跡變差，遇到較大起伏無法向下追蹤表面。P-gain 設定值通常小於 I-gain 的 1/2，可抑制 I-gain 過高造成的軌跡超越原貌，但設定值過高會造成振動，過低會造成補償現象[2]。

(c) S-gain、A-gain

作為輔助用參數，S-gain 設定值範圍 0~20，可使探針遇到較大起伏時向下追蹤能力變強，但設定值太高會使影像失真並造成共振震盪，須搭配 A-gain 使用。A-gain 可抑制 S-gain 造成的震盪，但效果有限，本身也會造成震盪，設定值範圍 0~25。

(d) Scan speed

掃描大範圍須配合較小的掃描速度，以免探針遇到起伏較大的地貌時反應不及而撞針；反之掃描小範圍則須提高速度，否則會有熱擾動的現象發生。此外選用高解析度的成像，需要較多時間取得像素，也需要搭配較小的掃描速度。

3-1-3 外力作用下探針的運動方程式

前面介紹了磁力顯微鏡的運作原理，接下來(3-1-3 與 3-1-4 小節)從理論的觀點探討探針—樣品之交互作用力與磁力訊號的關係。

外力對探針的作用是很複雜的物理現象，包括黏滯力、摩擦力、虹吸力、靜電力...等等多種作用力 [3]，很難用數學解析的方式取得正確解，但還是可以將外力簡單化，定性分析探針的運動特徵，再與實驗結果比較。以下用牛頓運動方程式討論之：

探針受到壓電陶瓷的激振後，會以同樣的頻率 ω 震盪起來，並具有 A 的振幅，以 $A\cos(\omega t + \psi)$ 的方式運動。振幅約在數 nm 至 50 nm，相較於懸臂 $125 \mu\text{m}$ 的長度其偏折角度微乎其微，因此探針可視為一彈性係數 k_e 、共振振幅 Z_d 、等效質量 m_e 之等效彈簧，運動等效模型如圖 3-5。

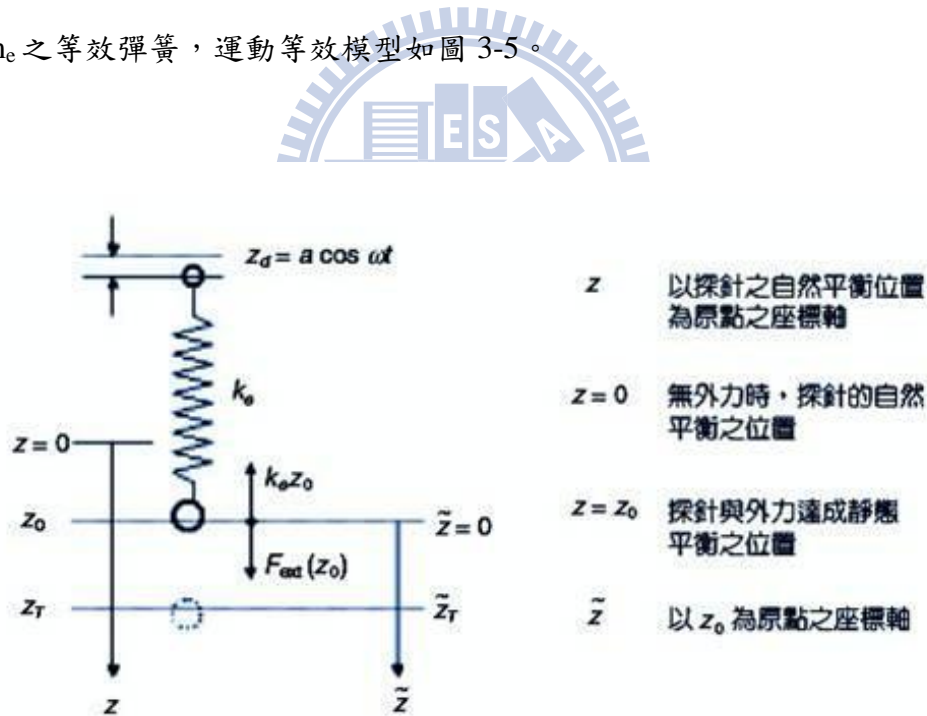


圖 3-5 外力作用下探針運動的等效模型 [4]

考慮空氣黏滯衰減力、彈簧線性回復力及外力 F_{ext} 而且定義 Z_T 為針尖運動位置，則運動方程式可寫為

$$m_e \ddot{z}_T = -b\dot{z}_T - k_e(z_T - z_d) + F_{\text{ext}}(z_T) \dots \dots \dots (1)$$

將式(1)除以 m_e 並重新整理可得

$$\ddot{z}_T + 2\beta\dot{z}_T + \omega_0^2 z_T = A_d \cos \omega t + \frac{F_{\text{ext}}}{m_e} \dots\dots\dots(2)$$

其中 $\beta = \frac{b}{2m_e}$ 是等效阻尼係數、 ω 是驅動頻率、 ω_0 是無阻尼時使探針有最大振幅的自然共振頻率、 A_d 是等效激振源振幅。令外力 $F_{\text{ext}}(z)$ 是位置的函數，可用 Taylor 公式對平衡位置 Z_0 展開得

$$F_{\text{ext}}(z) \cong F_{\text{ext}}(z_0) + \frac{dF_{\text{ext}}}{dz}(z_0)(z_T - z_0) + O(z_T - z_0)^2 \dots\dots\dots(3)$$

由於探針振幅極小，因此可忽略上式中的二次項，再代入式(2)並作座標變換

$\tilde{z}_T = z_T - z_0$ ，則式(2)可改寫成

$$\ddot{\tilde{z}}_T + 2\beta\dot{\tilde{z}}_T + \omega_0'^2 \tilde{z}_T = A_d \cos \omega t \dots\dots\dots(4)$$

$$k_e' = k_e - F_{\text{ext}}' = k_e - \frac{dF_{\text{ext}}}{dz}(z_0)$$

$$\omega_0' = \sqrt{\frac{k_e'}{m_e}} = \sqrt{\frac{k_e - F_{\text{ext}}'}{m_e}} = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{F_{\text{ext}}'}{k_e}}$$

其中 k_e' 為受力後之等效彈性係數， ω_0' 為受外力後之自然共振頻率。式(4)就是探針在外力作用下之等效運動方程式，解二階常微分方程可得

$$\tilde{z}_T = \tilde{z}_p(t) + \tilde{z}_t(t) \dots\dots\dots(5)$$

$$\tilde{z}_p(t) = A \cos(\omega t + \delta)$$

$$\tilde{z}_t(t) = e^{-\beta t} (C_1 e^{\sqrt{\beta^2 - \omega_0'^2} t} + C_2 e^{-\sqrt{\beta^2 - \omega_0'^2} t})$$

式(5)中的 $\tilde{z}_p(t)$ 項是一個穩態效應(steady-state effect)解；而 $\tilde{z}_t(t)$ 項含有指數衰減項 $e^{-\beta t}$ ，為一過渡效應(transient effect)解，在 $t \gg \frac{1}{\beta}$ 時， $\tilde{z}_t(t)$ 項即衰減為零。

因此探針運動方程式最後的解為

$$\tilde{z}_T(t) = A(\omega, \beta) \cos(\omega t + \delta(\omega, \beta)) \dots \dots \dots (6)$$

$$A(\omega, \beta) = \frac{A_d}{\sqrt{(\omega_0'^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2 \beta^2}}$$

$$\omega_R' = \sqrt{\omega_0'^2 - 2\beta^2}$$

$$\delta'(\omega, \beta) = \tan^{-1}\left(\frac{2\omega\beta}{\omega_0'^2 - \omega^2}\right) \dots \dots \dots (7)$$

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

其中 $A(\omega, \beta)$ 為運動振幅、 ω_R' 為有阻尼時使探針有最大振幅的驅動頻率、 $\delta'(\omega, \beta)$ 為受外力的相位、 $\delta(\omega, \beta)$ 為不受外力的相位。為了討論外力作用與相位差訊號的關係，定義一個物理量 Q 值 (quality factor)



Q 值越大，探針的共振振幅 A_R 就越大，意味著等效阻尼係數 β 越小，共振頻率 ω_R 越接近自然共振頻率 ω_0 。依據式(7)，基於 $Q \gg 1$ 則 $\omega_R \cong \omega_0$ ，且 $F_{\text{ext}} \ll k_e$ 的條件下，討論相位變化

$$\delta'(\omega_0, \beta) = \tan^{-1}\left(\frac{2\omega_0\beta}{(\omega_0 + \Delta\omega_0)^2 - \omega_0^2}\right) \cong \tan^{-1}\left[-\frac{k_e}{QF_{\text{ext}}'}\right] \cong \frac{\pi}{2} + \frac{QF_{\text{ext}}'}{k_e}$$

$$\Delta\delta = \delta' - \delta = \frac{Q}{k_e} F_{\text{ext}}' \dots \dots \dots (8)$$

表示外力作用下，自由激盪的探針之相位會增加或減少一個量，且此相位差訊號 $\Delta\delta$ 正比於受力梯度 F_{ext}' ，其關係如圖 3-6 所示。

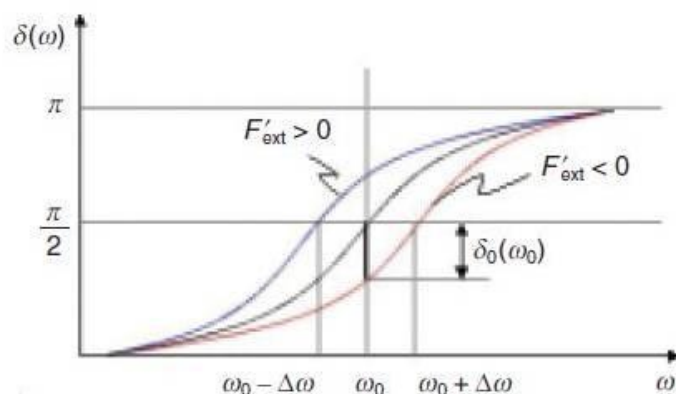


圖 3-6 外力作用下，探針的相位差與頻率的關係圖 [4]

3-1-4 磁力訊號與磁力顯微鏡影像之關係

接下來進一步探討探針與樣品的交互作用。由於探針的磁化量與均勻性相當複雜，且廣受爭議，我們假設樣品是理想的硬磁材料，磁化量不受探針的游離場 \vec{H}_{tip} 影響；而且探針沿著 z 軸（懸臂位移方向）均勻磁化，磁化量亦不受樣品(奈米線)的游離場 \vec{H}_{sample} 影響。將樣品與探針分解為最小的方塊，樣品材料舉例為稀磁性半導體奈米線，考慮兩個磁粒子間相距 r 的作用，其作用力梯度如下 [5]

$$F_{mag} = \nabla (m_{tip} \cdot \vec{H}_{NW})$$

$$\frac{\partial F_{mag}}{\partial z} = m_{tip} \frac{\partial^2 (\vec{H}_{NW} \cdot \hat{z})}{\partial z^2} \dots\dots\dots(9)$$

其中 m_{tip} 是探針磁偶極矩， \vec{H}_{NW} 是稀磁性半導體奈米線的游離場， \hat{z} 是樣品表面的法向量。而探針受到來自奈米線的游離場 \vec{H}_{NW} 可表示成

$$\vec{H}_{NW} = \frac{3(\vec{\mu}_{NW} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_{NW}}{r^3} \dots\dots\dots(10)$$

其中 $\vec{r} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}$ 是探針相對於奈米線 ($\vec{r} = 0$) 的位置向量， $\vec{\mu}_{NW}$ 是奈米線的磁偶極矩，表示為 $\vec{\mu} = m_{NW}(\alpha\hat{x} + \beta\hat{y} + \gamma\hat{z})$ 且 α 、 β 、 γ 是磁偶極矩的方向餘弦， \hat{x} 定義為奈米線長軸的方向， \hat{y} 平行樣品表面並垂直於 \hat{x} ， \hat{z} 垂直樣品表面。

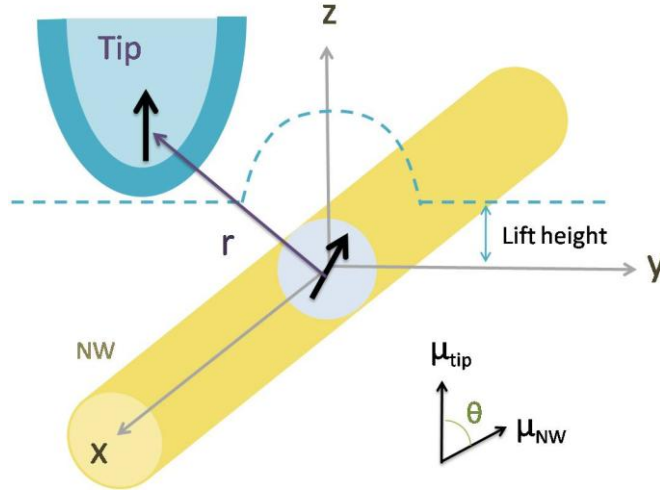


圖 3-7 探針與奈米線之間的磁力交互作用及座標系統

因此在直角坐標系下，若將式(10)代入式(9)，可得到磁性探針的受力梯度如下

$$F'_{\text{mag}} = m_{\text{tip}} m_{\text{NW}} \left[\frac{9\gamma}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}} - \frac{45z(\alpha x + \beta y + 2\gamma z)}{(x^2 + y^2 + z^2)^{7/2}} + \frac{105z^3(\alpha x + \beta y + \gamma z)}{(x^2 + y^2 + z^2)^{9/2}} \right] \dots\dots\dots(11)$$

此時定義奈米線位置為原點 $\vec{r}=0$ ，並將擷取的數據 yz 平面定義在 $x=0$ ，如圖 3-7 所示，只考慮磁偶極矩的一維相位資料，因此 m_{NW} 沒有 x 分量，再代入 $\beta = \sin\theta$ 及 $\gamma = \cos\theta$ ，式(11)可推導為

$$F'_{\text{mag}} = C \times \left[\frac{9\cos\theta}{(y^2 + z^2)^{5/2}} - \frac{45z(y\sin\theta + 2z\cos\theta)}{(y^2 + z^2)^{7/2}} + \frac{105z^3(y\sin\theta + z\cos\theta)}{(y^2 + z^2)^{9/2}} \right] \dots\dots\dots(12)$$

其中常數 C 包含探針與磁性奈米線的磁化量， θ 是 $\vec{\mu}_{\text{tip}}$ 與 $\vec{\mu}_{\text{NW}}$ 的夾角。由 3-1-3 的推導結果，磁力顯微鏡在抬高模式中，探針懸臂的相位變化 $\Delta\delta$ 正比於此受力梯度

$$\Delta\delta = \frac{Q}{k_e} F'_{\text{ext}}$$

而且從實驗磁力影像之亮暗對比推論得知，相位變化增加一個量 ($\Delta\delta > 0$)

對應到亮紋，所以此時受力為吸引力($F_{\text{ext}}' > 0$)；反之，暗紋對應到的外力是排斥力。於是我們可以簡單的說明磁性探針與樣品間的作用力關係如下：

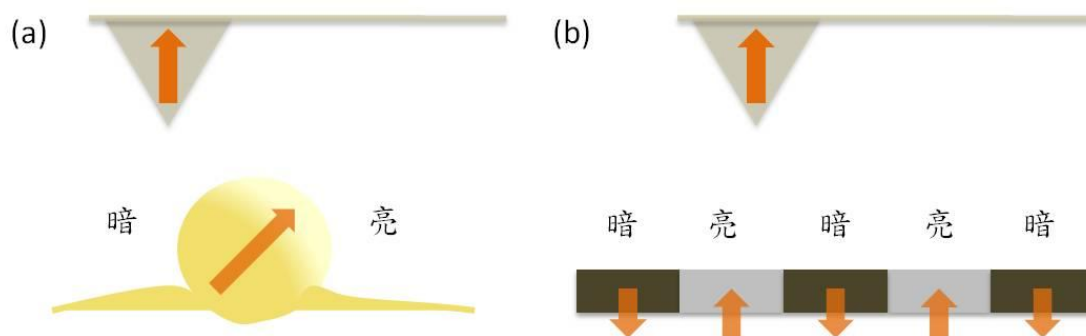


圖 3-8 探針與樣品之磁力影像結構圖(a)為磁性奈米線剖面(b)為磁壁結構

上圖的例子中，可利用磁力方向判斷吸引或排斥力。假設(a)為磁性奈米線剖面之磁力影像，當探針由左掃至右時，先受到排斥力再受到吸引力， $\Delta\delta$ 由負變化到正，因此對應左邊暗右邊亮。(b)為磁疇垂直表面之結構，在磁力線出表面的區域會吸引探針，對應亮紋；磁力線入表面的區域則對探針產生排斥力，形成暗紋。

3-2 樣品製作方法

實驗用的氧化鋅摻雜鈷奈米線之製備，是利用氣液固態機制成長出直徑均勻的氧化鋅奈米線，再以離子佈植法摻雜入不同濃度的鈷離子($1, 2, 4, 6 \times 10^{16}$ Co ions /cm²)而完成。

氣液固態機制(vapor-liquid-solid mechanism, VLS)成長奈米線的原理主要是利用高溫環境(950 °C)使金屬催化劑(Au)與成長氣體(ZnO gas)形成合金液滴(Au-ZnO 液滴)，隨著時間增加，氧化鋅的濃度逐漸到達飽和，固態的氧化鋅晶體便從液滴表面析出；同時氧化鋅氣體不斷填充至合金液滴中，所以氧化鋅晶體便可沿著單一方向持續析出，形成直徑與金顆粒相同的奈米線。取出樣品後，可看到一層白色覆蓋物，此即為成長後的氧化鋅奈米線。

離子佈植法(ion implantation)的原理基本上是利用放電腔將要佈植的原子或分子游離成帶正電的離子，這些正離子受到負電壓的萃取電極影響會離開放電腔形成離子束，此時調整分析磁鐵的電流大小，可篩選特定離子通過分析磁鐵進入加速腔，最後以設定的佈植能量將離子打入奈米線中。離子佈植法可依實驗需求控制植入的離子濃度，且不受溶解度影響，在半導體技術上主要用途是改變元件的基本特性。

樣品製作步驟如下：

首先將金顆粒溶液(可與反應物互溶之金屬催化劑)滴在石英基板上，然後低溫烘烤以蒸發懸浮液直到有明顯水滯乾掉痕跡，此時基板上已佈滿金顆粒。接著將處理過的基板與裝有氧化鋅粉末的坩鍋分別放入大石英管內並密封，如圖 3-9 所示。由於高溫爐內不同的相對位置對應不同的加熱溫度 [6]，所以氧化鋅粉末所在溫度大約 950 °C，石英基板大約 500 °C 左右。

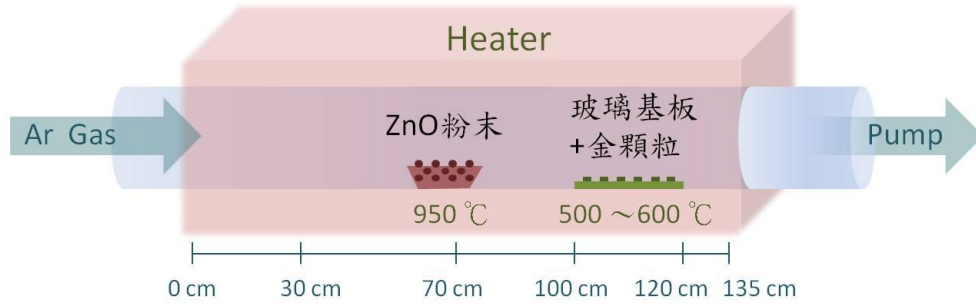


圖 3-9 氧化鋅粉末與石英基板在高溫爐內的相對位置圖

裝置完成後，啟動機械幫浦將大石英管氣體抽至 20 Pa，並設定高溫爐的升溫條件，待氣壓穩定後打開冷卻水即可開始升溫。加熱程序如圖 3-10，一開始以每分鐘 20 °C 的速率從室溫增加到 500 °C，並以此溫度維持十分鐘，同時穩定地通入高純度的氬氣使氣壓維持 200 Pa，然後以每分鐘 20 °C 的速率繼續升溫至 950 °C，並維持 12 小時，之後以每分鐘 100 °C 的速率降回室溫即完成氧化鋅奈米線的成長。

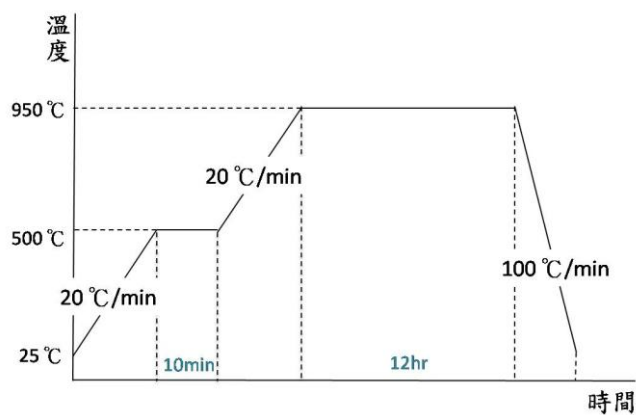


圖 3-10 成長氧化鋅奈米線之加熱程序

最後再以離子佈植法將鈷離子摻雜入奈米線中，即完成樣品的製備。本實驗直徑 40 nm 以下的奈米線佈植能量為 40 KeV，直徑 100 nm 的佈植能量為 100 KeV。由於離子佈植的過程中，帶有能量的離子束進入奈米線會碰撞晶格上的原子產生大量的晶格缺陷，造成大部分的摻入原子留在間隙，被撞離的原子則留下空位形成點缺陷，因此須用退火方式修復缺陷，以回復成原本的晶格狀態。

3-3 實驗步驟

本實驗主要利用磁力顯微鏡量測氧化鋅摻鈷的奈米線之磁疇變化。由於前面製造的氧化鋅摻雜鈷的奈米線彎曲糾結成團，且經離子佈植後會產生晶格缺陷，因此樣品須經過以下步驟處理，以進行單根奈米線的掃描量測：

(1) 退火(annealing)

退火處理的目的是將離子佈植造成的晶格缺陷修復，同時增加氧的空缺鍵以增強其鐵磁性性質。首先將佈滿奈米線的石英基板放入石英管中密封，石英管則置入加熱爐內，然後啟動機械幫浦抽氣至 10^{-2} mbar(約五分鐘)以提供前級壓力給渦輪幫浦。接著啟動渦輪幫浦，當管內氣壓抽至 2×10^{-5} mbar 時，開始加熱至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 並維持 6 小時，待冷卻至室溫即可破真空取出石英基板。

(2) 灑奈米線

以掃描式電子顯微鏡觀察石英基板得知，離子佈植後的奈米線糾結成團。這樣的地貌起伏無法適用磁力顯微鏡之掃描模式，容易造成影像失真並損壞探針。因此我們將此石英基板正面壓在石墨表面上並以鑷子敲擊基板背面，使奈米線能單根落在石墨平面上。灑線過程中，須輕輕敲擊基板，以避免奈米線整團掉落。

(3) 紀錄奈米線在石墨上的位置

由於磁力顯微鏡僅能作小範圍($50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$)的量測，因此先利用掃描式電子顯微鏡尋找石墨($1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$)上有單根奈米線分佈的區域，並利用附近的地貌特徵分別從高倍率到低倍率紀錄欲觀察之奈米線在石墨上的地理位置，如圖 3-11 所示且加以編號，以利磁力顯微鏡對同一根奈米線進行重複量測。

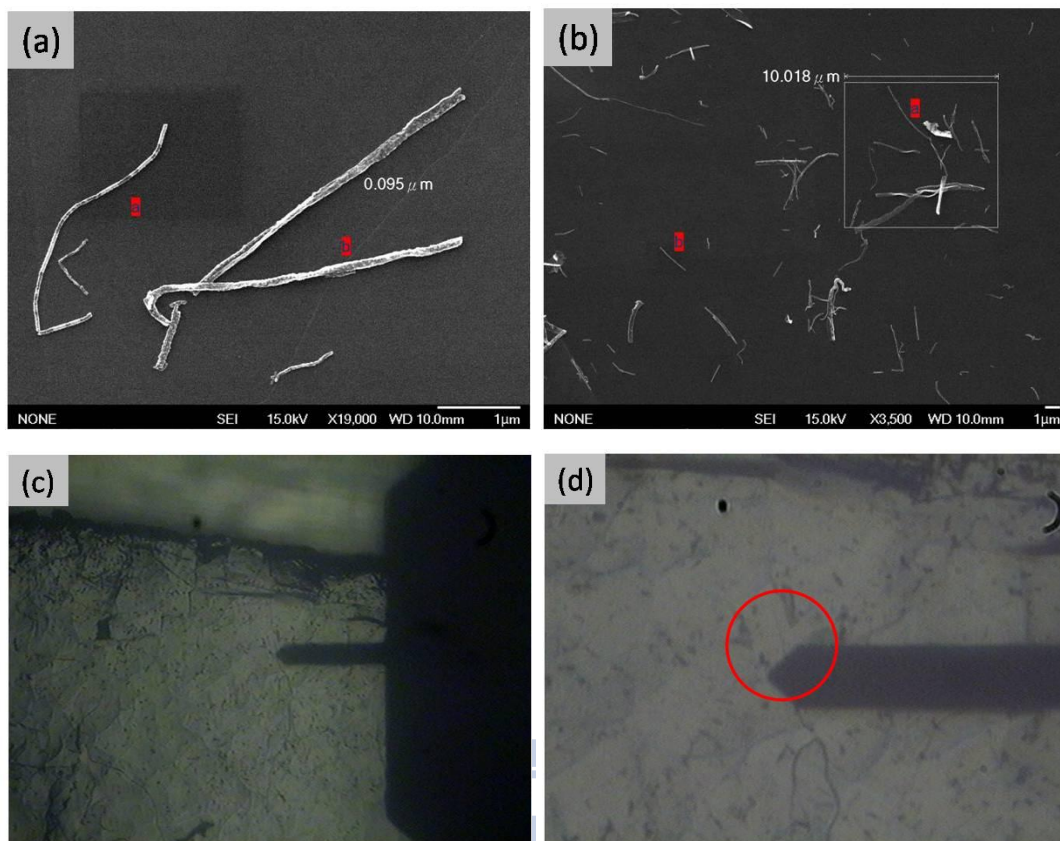


圖 3-11 用 SEM 以不同倍率紀錄奈米線在石墨上的相對位置(a)19,000 倍(b)3500 倍；以 CCD 不同倍率觀察探針懸臂與樣品地貌(c)為低倍率影像，用來初步尋找奈米線的位置(d)為高倍率影像，圈起來的部分隱約可看見較粗的奈米線。

(4)磁化探針及樣品

進行掃描取得磁力影像前，先用 5000 高斯的強力磁鐵統一以 S 極方向對樣品及探針作極化的動作，目的使樣品及探針的磁化強度是最佳的狀態。

(5)掃描樣品

使用磁力顯微鏡進行掃描的步驟主要分三部分，開機前使氮氣桌充氣然後置放樣品及探針；接著在進針前調整光偵測器的參數，並量測探針的工作頻率曲線(Q-curve)；等待進針後再依照經驗調整各種參數及增益值以取得磁力影像。

詳細步驟條列如下：

- 1、打開氮氣瓶使避震桌充氣並小心置放樣品及探針，然後打開電源、開啟電腦軟體設定選用的掃描器的規格。
- 2、透過 CCD 攝影機調整光學顯微鏡焦距至能看清楚探針以及樣品的地貌特徵，此時根據掃描式電子顯微鏡記錄的樣品地貌，移動載台尋找與觀察之奈米線並使之位於探針尖端處。
- 3、調整光偵測器的參數。首先調整 Laser X 及 Laser Y 旋鈕使雷射光打在懸臂前端且 ADD 值為最大，此為光偵測器接受到的能量大小；然後調整 DIF (縱向位置)及 FFM (橫向位置)旋鈕使能量偏差值為零。
- 4、選擇 [Q curve]，驅動石英震盪器使探針產生共振而測量出共振響應曲線及相位響應曲線，並得到探針的驅動頻率。
- 5、點 [Approach] 中的 [Auto] 自動進針，這個動作會讓樣品靠近探針直到進入凡德瓦力工作區。
- 6、進針後，設定掃描範圍及對應的掃描速度(本文中的地貌及磁力影像皆為 512×512 像素， $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 的掃描範圍大約對應 0.69 Hz 的掃描速度)。
- 7、點 [Monitor] 作預掃，並依靠經驗調整振幅衰減率、I-gain、P-gain、S-gain、A-gain 等回饋參數，使能呈現正確的表面形貌。
- 8、設定 Trace Distance 值，使探針在第一次掃描地貌後，抬高 20~200 nm 的距離並沿著地貌軌跡作第二次掃描；Trance Vib 值設定為 30 %；Scan Mode 選取 Active Trace；點 [Scan Canvas] 將 NC Force 改成 Phase。
- 9、設定完成後即可點 [Start] 開始掃描。掃圖過程中，需視狀況隨時調整回饋參數以避免探針損毀並取得較佳之磁力影像。

參考資料

- [1] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [2] 廖泰慶，利用磁力探針顯微鏡測量 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線的磁力性質，國立交通大學，碩士論文(2007).
- [3] J. Tamayo and R. Garcia, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 16, 2394 (1997).
- [4] 林明彥、張嘉升、黎文龍，科儀新知第27卷第三期(2005).
- [5] D. G. Ramlan, S. J. May, J. G. Zheng, J. E. Allen, B. W. Wessels, and J. Lauhon, *Nano. Lett.* **6**, 1, 50 (2006).
- [6] Z. Y. Wu, F. R. Chen, J. J. Kai, W. B. Jian, and J. J. Lin, *Nanotechnology* **17**, 5511 (2006).



第四章 結果與討論

在文獻回顧及實驗中，已論述了 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線之發展潛力及研究現況，並詳細介紹了磁力顯微鏡與樣品間的交互影響。本章將針對以磁力顯微鏡取得的單根 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線磁力影像作鐵磁性質的探討。首先對 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線的磁力影像特徵作定性的描述，接著藉由矯頑力與居禮溫度的實驗結果討論具有不同磁力影像特徵的奈米線，最後從理論模擬的角度解釋奈米線的鐵磁性質。

在本實驗室先前的研究中 [1]，我們利用 SQUID 量測不同溫度下 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線的 M-H 曲線，可觀察到此材料在室溫時具有明顯的磁滯曲線，並且發現矯頑力隨溫度減少而增加，這樣的變化表示此材料亦具有超順磁性質。由超順磁性質的關係式，可計算矯頑力與溫度的關係而得到阻隔溫度(blocking temperature) 約為 460K。考慮此材料是否有產生影響磁性來源的合金團簇(cluster)存在，我們利用阻隔溫度計算出可能的合金團簇尺寸約為 5 nm，再透過 TEM 影像的觀察，結果顯示沒有任何大於 5 nm 的合金團簇存在，表示我們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。此外，我們亦利用磁力顯微鏡分析抬高距離、奈米線徑對磁力訊號的影響，並經由統計多根奈米線的居禮溫度證明出， $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線是具有室溫鐵磁性質的材料 [2]。但是對於每次掃描時，磁疇的極化方向會隨機反轉的現象尚未有一個合理的解釋，因此我們將在本章中繼續探討磁疇反轉的機制。

4-1 分析 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線的磁力影像特徵

首先對 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線的磁力影像特徵作定性的描述。由第三章探討磁力顯微鏡工作原理(3-1-4 小節)的結果可得知磁性樣品對磁力探針的吸引或排斥力會造成探針運動相位的改變，而此相位的改變量以亮暗紋呈現，即是磁力影像。

我們依照 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線相位圖的亮暗紋特徵分類，可大致得到以下三種相位圖：沒有磁力訊號的奈米線與亮暗紋分佈均勻的奈米線，以及亮暗紋分佈不均勻的奈米線。

(1) 沒有磁力訊號的奈米線

無磁力的奈米線相位圖特徵為整根線都是暗紋。圖 4-1 即為其中一組例子，圖(a)為地貌影像，線徑大約 96 nm；圖(b)為無磁力的奈米線相位圖，抬高距離為 50 nm。已知相位圖中的亮暗紋所隱含的物理意義為奈米線對磁性探針的吸引或排斥力，在這種全部是暗紋的情況下，探針受到的作用力極有可能是來自地貌突然的高低起伏造成的力梯度改變，而非奈米線產生的磁力影響，因此我們認為此種磁力影像為沒有磁力訊號的奈米線。

此種無磁力奈米線的來源有兩種可能：由於離子佈植法打入鈷離子的深度有限，只有石英基板表面深度大約 100 nm 左右的奈米線含有鈷離子，因此在灑奈米線的過程中，會有不含鈷離子的奈米線落在石墨基板上。另一種可能為此種奈米線具有超順磁性，表示室溫已超過阻隔溫度，因此若在室溫環境下掃圖，此奈米線會呈現順磁性，並且得到不具磁力訊號的相位圖。

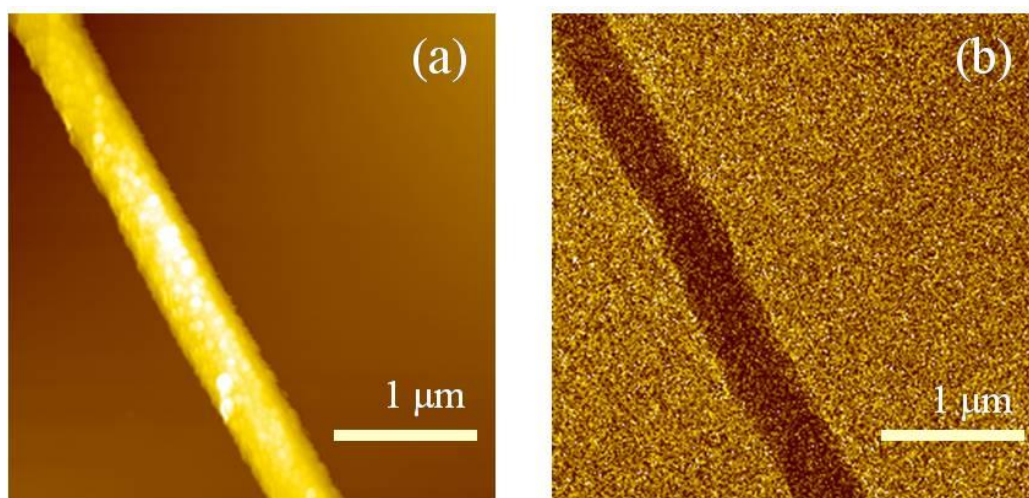


圖 4-1 (a)奈米線地貌圖(線徑約 96 nm) (b)無磁力的奈米線相位圖

(2) 亮暗紋分佈均勻的奈米線

此類奈米線的磁力影像特徵主要為亮暗紋會沿著奈米線軸向均勻的分佈在兩側。根據文獻回顧(2-4-2 小節)已探討過的奈米線亮暗紋分佈對應之磁疇結構，此種奈米線的亮暗紋分佈情形屬於磁疇易軸垂直奈米線軸向的橫向磁疇結構 (transverse single domain, tSD)結構，如圖 4-2 所示。

並且我們發現此種結構的磁疇極化方向極不穩定，即使在不改變掃描參數的情況下反覆掃描，所取得磁力影像中的亮暗紋位置仍會不斷改變。由於在掃描過程中，我們會盡量排除外界的磁性干擾來源，因此我們推測此類奈米線極化方向的改變應是受到磁力探針的影響所致，也顯示出此類奈米線的各向異性能 (anisotropy energy)並不高，很容易就會被熱能及探針外加的磁場所克服。

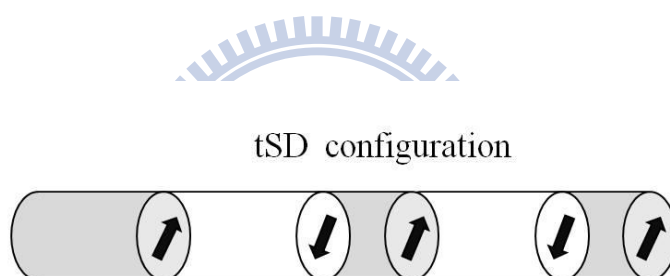


圖 4-2 橫向磁疇結構示意圖

圖 4-3 即為此類奈米線的一個例子。圖(a)為線徑 78 nm 的奈米線地貌圖；我們在不改變掃描參數的情況下，以 50 nm 的抬高距離反覆掃描，所取得的磁力影像依次為圖(b)-(f)。由於在進行 MFM 的實驗之前，我們會先用強力磁鐵將樣品極化，因此大部分此類的奈米線會呈現亮紋都在同一邊的情況，如圖(b)，表示奈米線中所有(或大部分)磁疇的極化方向都相同。隨著探針的反覆掃描，奈米線上某些部份的亮暗紋的分佈會逐漸發生變化，甚至變成左右相反的情形，如圖中的箭頭所示。因此我們可以知道，整條奈米線應該並非為單一磁疇的結構，而是由多個單一磁疇的區塊所構成。

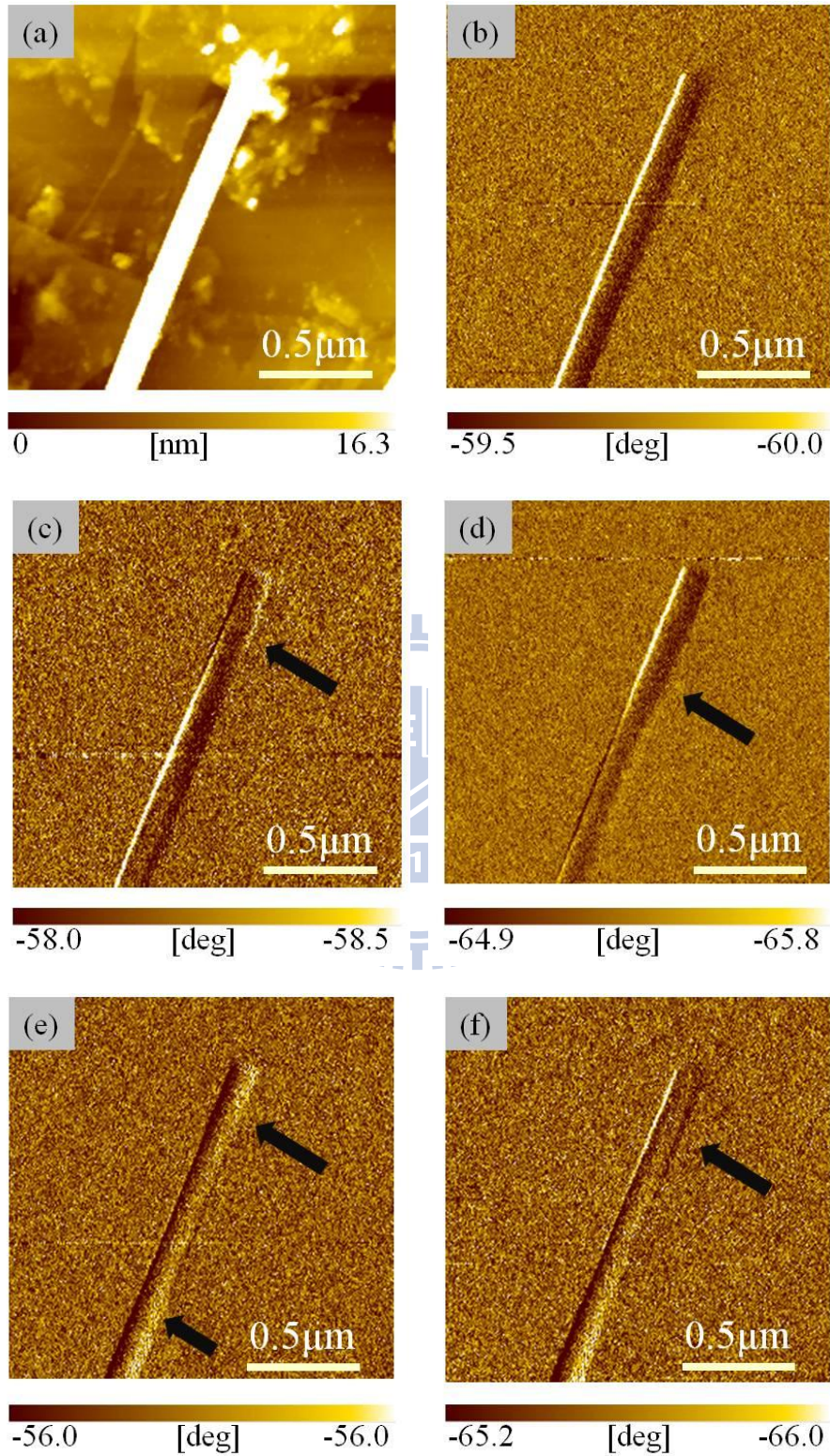


圖 4-3 (a)為奈米線地貌圖(線徑約 78 nm)；(b-f)為相同掃描參數下，反覆取得影像會磁疇反轉的奈米線相位圖。

(3) 亮、暗紋分佈不均勻的奈米線

此類奈米線的磁力影像特徵主要為亮暗紋分佈會以類似亮暗相間的排列方式沿著奈米線軸向分佈。依照此類奈米線的亮暗紋分佈情形分類可得到類似圖 4-4 所表示的複雜磁疇結構，這種結構的磁疇易軸具有垂直奈米線軸向 M_t 的分量以及平行奈米線軸向 M_l 的分量。

並且我們發現此種結構的磁疇極化方向較穩定，具有反覆取得磁力影像時亮暗紋分佈不會改變的特性，因此我們推測此類奈米線的各向異性能(anisotropy energy)較高，而且不受熱能及探針的游離場所干擾。

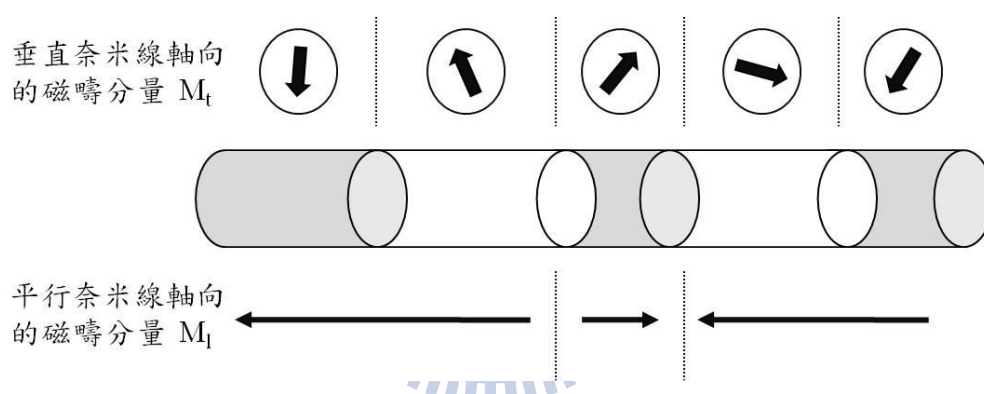


圖 4-4 複雜磁疇結構示意圖

圖 4-5 為其中一組例子，圖(a)為線徑 121 nm 的奈米線地貌圖；圖(b)為抬高 50 nm 取得的磁力影像。而在不改變掃描參數的情況下重複取得磁力影像，可發現亮暗紋的分佈幾乎不會改變，如圖(c)所示。甚至將掃描方向旋轉 180°再取得磁力影像，如圖(e)所示，亦可發現亮暗紋分佈的相對位置幾乎與圖(b)一致。這樣的結果表示，奈米線中的磁疇結構具有固定的分佈位置及方向，此種特性與前面介紹的第(2)種會隨著每次掃圖而磁疇翻轉的奈米線極為不同。

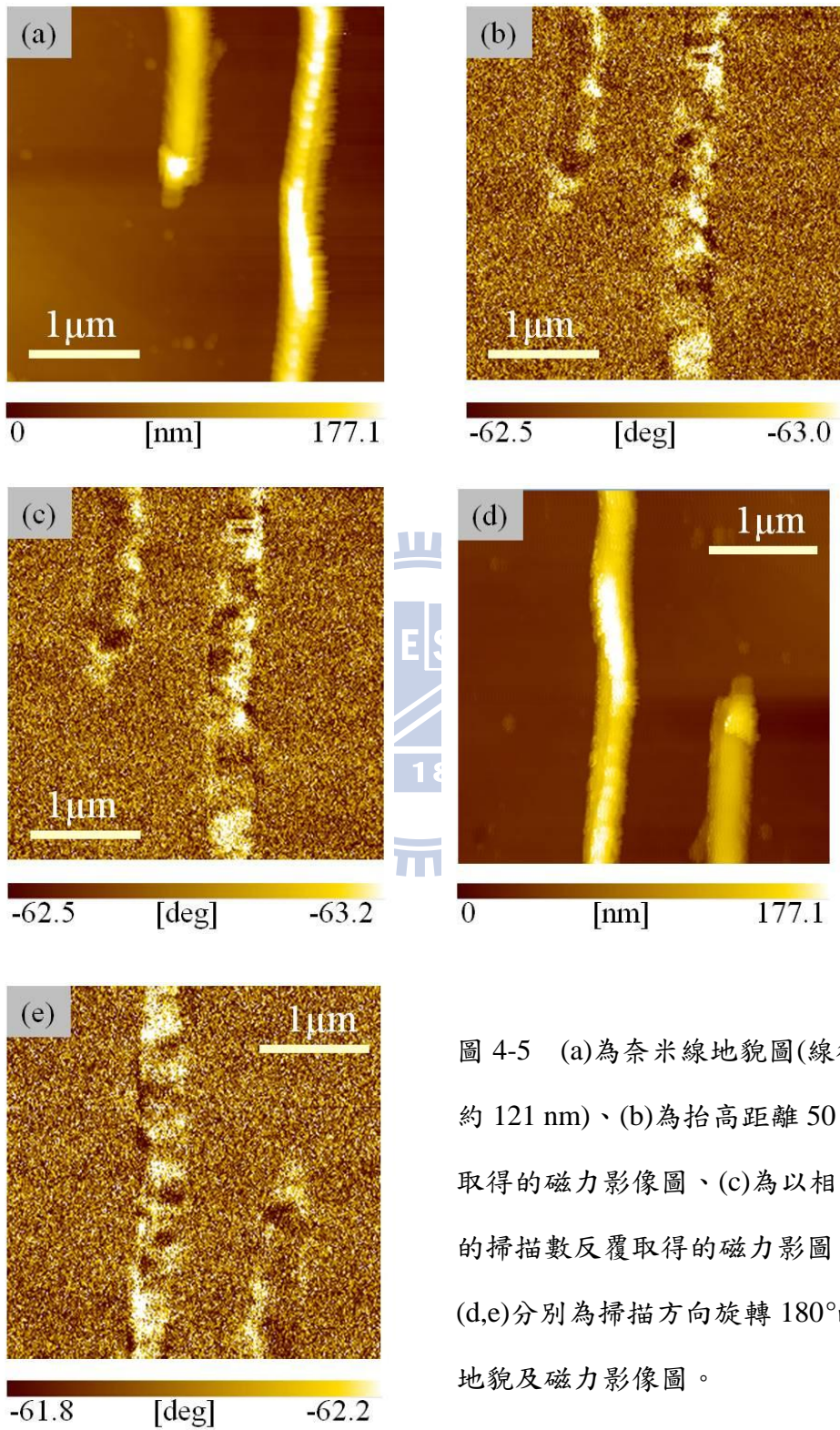


圖 4-5 (a)為奈米線地貌圖(線徑約 121 nm)、(b)為抬高距離 50 nm 取得的磁力影像圖、(c)為以相同的掃描數反覆取得的磁力影圖、(d,e)分別為掃描方向旋轉 180° 的地貌及磁力影像圖。

4-2 以外加磁場量測單根奈米線之矯頑力

我們利用磁力顯微鏡觀察到的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線之相位圖中，依照亮暗紋特徵可將有磁力訊號的奈米線分為兩種，即亮暗紋分佈均勻的奈米線以及亮暗紋分佈不均勻的奈米線(如 4-1 小節所介紹)。為了對這兩種奈米線所展現的不同磁性質有更深入的了解，我們試著以自製電磁鐵量測單根奈米線之矯頑力來做討論。接下來簡單介紹此實驗，並對結果詳細討論。

鐵磁物質具有矯頑力不為零的特性，若以磁化強度對外加磁場作圖可得到一磁滯曲線。我們利用逐步改變外加磁場的方式，通以與原本磁化方向相反的磁場，並觀察取得的磁力影像是否發生亮暗紋變化，目的使 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線的磁疇發生極化方向反轉以得到矯頑力的大小。由於本實驗所使用的儀器 SPA-300HV 沒有對樣品通以外加磁場的功能，因此我們利用纏繞線圈的方式自製電磁鐵載台，並用高磁導率的矽鋼片作為鐵芯以增強感生磁場，如圖 4-4 所示。



圖 4-6 自製電磁鐵載台

供應電壓 V 及電流 I	感生磁場 H
1 V, 0.2 A	29 Oe
10 V, 2 A	280 Oe
15 V, 3 A	430 Oe

表 4-1 供應電流與感生磁場大小

此自製電磁鐵載台可架設在 SPA-300HV 上掃描，將兩邊接出的電線(直徑 2.9 mm)通以固定的直流電壓及電流，會產生一垂直載台方向的感生磁場。透過高斯計的量測可得到如表 4-1 的數據，並且由線性擬合外加電流 I 與感生磁場 H 的數據可得到 $H = -1.125 + 142.765 I$ 的關係式。

由於此漆包線所能使用的安全電流規格為 0.2 A，否則會有過熱的情形發生，因此通以超過 0.2 A 的電流時，僅停留數秒以避免溫度過高而造成線圈及掃描器損壞。在考慮安全負載電流的情況下，此自製電磁鐵最高可產生的磁場為 430 Oe。而我們利用 SQUID 量測此樣品的 M-H 曲線得到的矯頑力約為 113 Oe，所以此線圈所產生的磁場強度應足以使我們觀察到磁疇極化方向變化的現象。

在實驗過程中，我們遇到技術性的問題。由於線圈本身的電阻會產生熱能，而此熱能在通電時會自然傳導至掃描器，使控制載台位移的壓電材料無法精確的收縮或膨脹，並且造成回饋參數不正確而導致撞針的情況發生，再加上外界經由漆包線所傳入的雜訊會干擾地貌及亮、暗紋的呈現，使影像失真，因此我們無法在通以外加磁場的情況下，得到磁力訊號正確的相位圖。

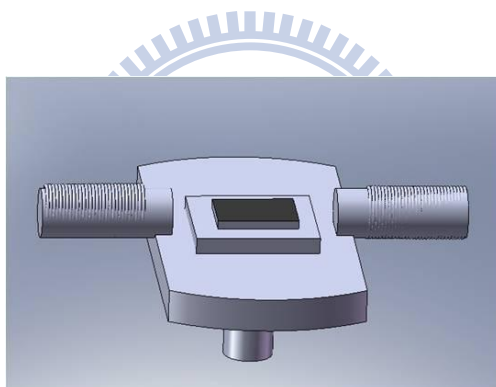


圖 4-7 電磁鐵方向的垂直載台的架構

此問題有兩種解決方式。第一種為將電磁鐵改為垂直載台的方向架設，如圖 4-7 所示。此架構的好處為電磁鐵與載台分開，不會將產生的熱能傳導至壓電材料而影響掃描參數，並且能控制外加磁場與 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線的角度進行量測。但是在我們的實驗儀器 SPA-300HV 中，腔體不具有足夠的空間架設此方向的電磁鐵，因此採用第二種方式解決過熱的問題。此方法為在掃圖前，先對樣品通以外加磁場，稍待冷卻後再對樣品取得磁力影像。但其缺點為無法在取得磁力影像的同時，對樣品作改變外加磁場的動作。

接著分別對亮暗紋分佈均勻的奈米線以及亮暗紋分佈不均勻的奈米線通以外加磁場並分析取得之磁力影像。由於前者的磁力影像會隨著每次掃描而有不同區段的磁疇反轉，此特性會與外加磁場造成的磁疇反轉無法區分。而後者的磁疇方向固定，並且會隨著外加磁場改變而產生亮、暗紋變化，因此我們可利用此特性量測亮暗紋分佈不均勻的奈米線之矯頑力。結果討論如下：

圖 4-8 (a)為奈米線地貌圖，而圖(b)為利用磁場強度 0.5 T 的強力磁鐵，以 S 極方向對奈米線進行極化所得到的磁力影像圖，抬高距離為 50 nm，圖中圓圈標示的部份表示會發生極化方向改變的磁疇。

為了得到矯頑力大小，我們利用自製電磁鐵載台以反向磁場(N 極方向)對奈米線進行極化，外加的磁場大小為 30 Oe，取得之磁力影像如圖(c)所示。由於發現奈米線中的亮暗紋分佈並沒有任何的改變，表示外加磁場大小不足以克服磁疇的各向異性能，因此我們試著逐漸增強反向磁場大小直到取得之磁力影像產生亮暗紋反轉。當反向磁場增強到 60 Oe 時，發現磁力影像中的亮暗分佈仍然沒有任何改變，如圖(d)所示；甚至加到 430 Oe 亦沒有磁疇反轉的情況發生，如圖(e)所示。由於此自製電磁鐵所能產生的最大磁場為 430 Oe，因此我們改用磁場強度 0.5 T 的強力磁鐵對同一條奈米線進行極化，可得到如圖(f)所示的磁力影像，發現圓圈標示的部分由暗紋轉變為亮紋，而此磁疇反轉的現象亦表示矯頑力介於 430 Oe 到 0.5 T 之間。

此利用磁力顯微鏡量測的結果大於 SQUID 所量測到的矯頑力(~113 Oe)。由於 SQUID 量測的是整體奈米線的平均磁化強度，而磁力顯微鏡量測的是單根奈米線的磁化量，因此我們推測此種具有較高矯頑力的奈米線佔整體樣品的少部份。

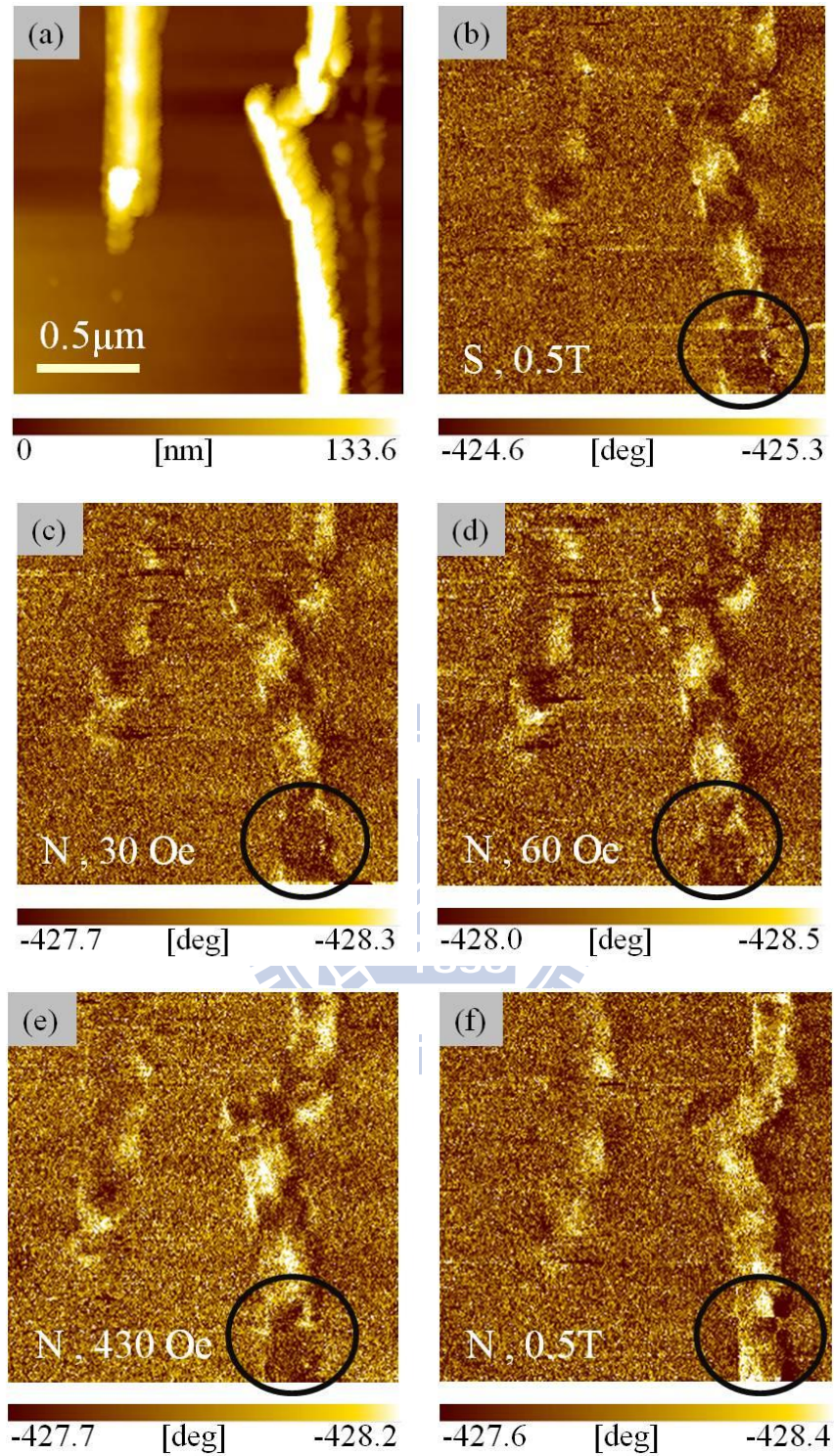


圖 4-8 (a)為奈米線地貌圖(線徑約 121 nm)；(b)為抬高距離 50 nm 取得的磁力影像圖並且以 S 極方向磁化，磁場大小為 0.5 T；(c-f)分別為以 N 極方向磁化，並且逐步增強反向磁場大小 30 Oe、60 Oe、430 Oe、0.5 T 的磁力影像圖。圖中圓圈所標示的部份為發生亮、暗紋反轉的磁疇。

由本實驗室先前的研究(圖 2-14)得知，線徑較大的奈米線具有較強的磁力訊號，我們推測此奈米線(線徑 121 nm)具有較高的各向異性能，使得矯頑力較大。因此我們對較細的奈米線(線徑 67 nm)進行量測，結果如圖 4-9 所示。在圖(b)-(d)的磁力影像中，由圓圈標示的部份可看出，使亮暗紋發生轉變的外加磁場仍須大於 430 Oe，因此我們認為此類奈米線的矯頑力介於 430 Oe 到 0.5 T 之間。

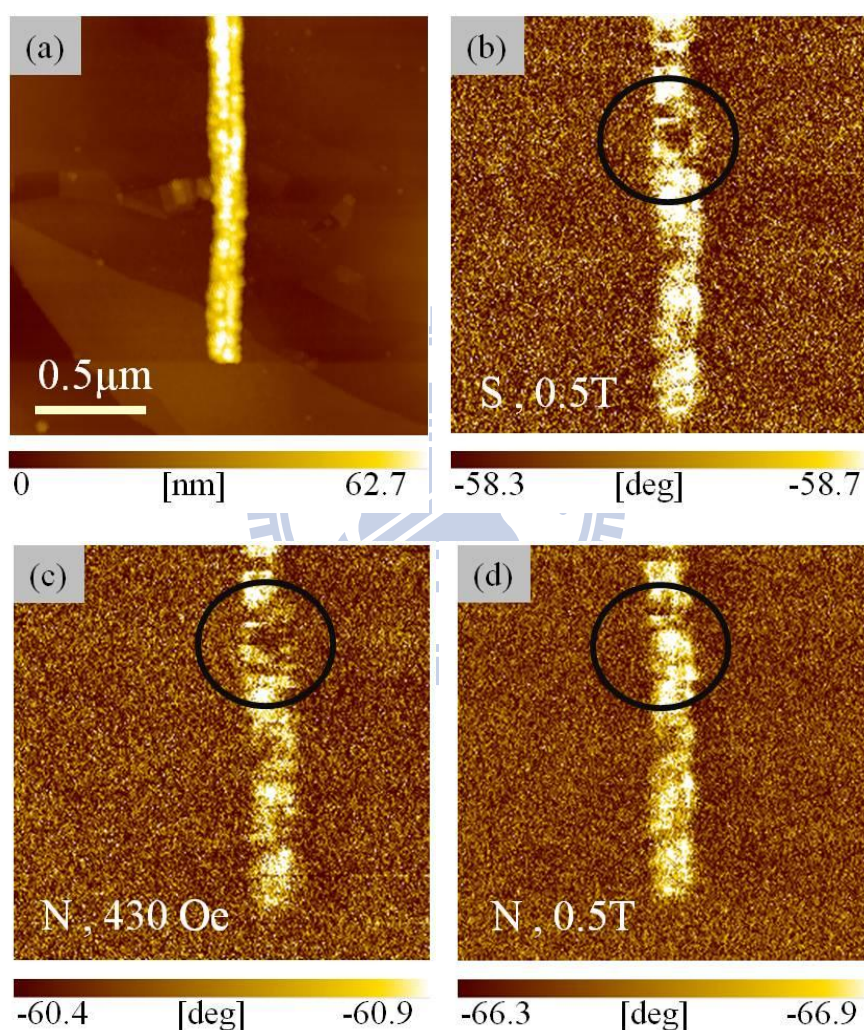


圖 4-9 (a)為奈米線地貌圖(線徑約 67 nm)；(b)為抬高距離 20 nm 取得的磁力影像圖並且以 S 極方向磁化，磁場大小為 0.5 T；(c)為以 N 極方向磁化，磁場大小 430 Oe，圓圈標示的磁疇並沒有發生反轉現象；(d)為以 N 極方向磁化，磁場大小 0.5 T，圓圈所標示的部份發生磁疇反轉的現象。

4-3 量測單根奈米線之居禮溫度

為了繼續探討亮暗紋分佈均勻的奈米線與亮暗紋分佈不均勻的奈米線所展現的磁力性質，我們利用磁力顯微鏡抽真空加熱的功能量測經過各種不同溫度加熱後的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線之磁力影像，目的為觀察磁力訊號消失時所對應的居禮溫度，並且分析這兩種奈米線的居禮溫度是否不同。

隨著環境溫度升高，奈米線中呈現有序排列的磁疇會受到熱擾動的影響而逐漸散亂排列，直到環境溫度高於居禮溫度時，自發磁化強度便會消失並且呈現順磁性，此時取得的相位圖將不具有磁力訊號。而在相位差訊號隨溫度變化的關係圖中，我們將相位差訊號減弱至一個程度且不會再變小時的臨界溫度判定為居禮溫度。並且我們認為在大於居禮溫度時所具有的相位差訊號是由於順磁相的奈米線受到磁力探針游離場影響而產生的磁化量所造成。實驗上，我們先利用實驗儀器 SPA-300 HV 的渦輪幫浦將放置樣品的腔體抽至約 10^{-6} torr 的真空度，以避免樣品在大氣中加熱而氧化，然後利用高溫載台控制樣品的加熱溫度(最高可達 $800^{\circ}C$)，待系統達到熱平衡時，便可進行掃描以取得磁力影像。由於此儀器的探針在真空環境下掃描極不穩定，導致取得的磁力影像品質較差，因此我們等待加熱過的樣品冷卻至室溫後，再破真空回到一大氣壓力下進行量測。

首先對亮暗紋分佈均勻的奈米線的居禮溫度作討論。在本實驗室先前的研究中 [2]，已對此種奈米線作過居禮溫度的量測。我們在每個溫度下隨機尋找多根奈米線，然後統計其相位差訊號，並且將不同溫度的資料作平均，得到居禮溫度約為 $175^{\circ}C$ 的結果，如圖 4-10 所示。而在本章的實驗中，我們將試圖利用對同一根奈米線進行加熱量測的方法來驗證這個結果。

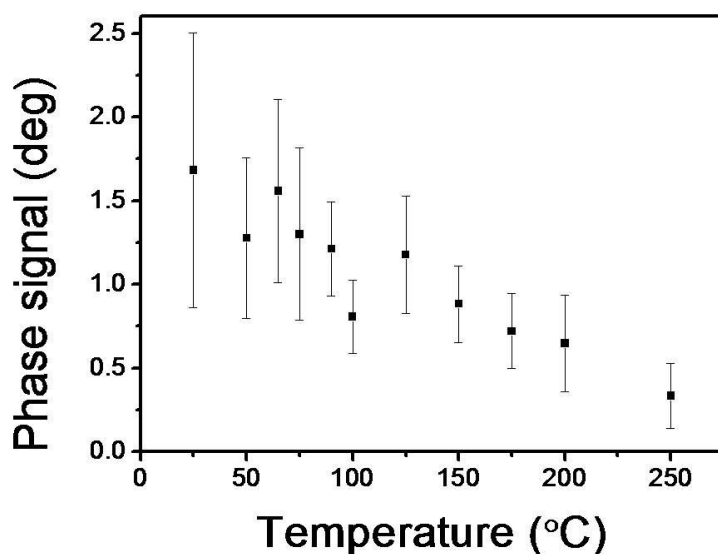


圖 4-10 隨機取多根奈米線之相位差訊號平均值隨溫度變化關係圖

對亮暗紋分佈均勻的奈米線量測之其中一組數據如圖 4-11 所示，圖(a)為此奈米線的地貌影像，線徑約 63.7 nm，而圖(b) - (j)分別為此奈米線經過加熱溫度 25°C、50°C、100°C、150°C、160°C、175°C、200°C、350°C、400°C 取得的磁力影像。我們透過影像處理軟體將各種溫度取得之磁力影像調整為相同的亮暗對比度，因此從相位圖上的亮暗紋變化便可直接觀察出磁力訊號是否有減弱。

其中溫度 25°C 之相位圖的亮暗紋最明顯，如圖(b)所示，並且隨著溫度升高，此奈米線的磁力訊號逐漸減弱。當加熱溫度為 175°C 時，如圖(g)所示，亮暗紋還是相當明顯。直到加熱溫度超過 200°C 時，如圖(h)所示，已幾乎無法辨別相位圖中的亮暗紋，表示此時奈米線的殘餘磁化量已減弱至一個程度且不會再變弱。並且我們將各溫度所對應的相位差訊號統計如圖 4-12 所示，可看出磁力訊號受到熱能擾動而減弱的趨勢，並且超過 175°C~200°C 的溫度範圍時，相位差訊號會減弱至一個程度且不會再減少，表示此奈米線的居禮溫度介於此溫度範圍中。

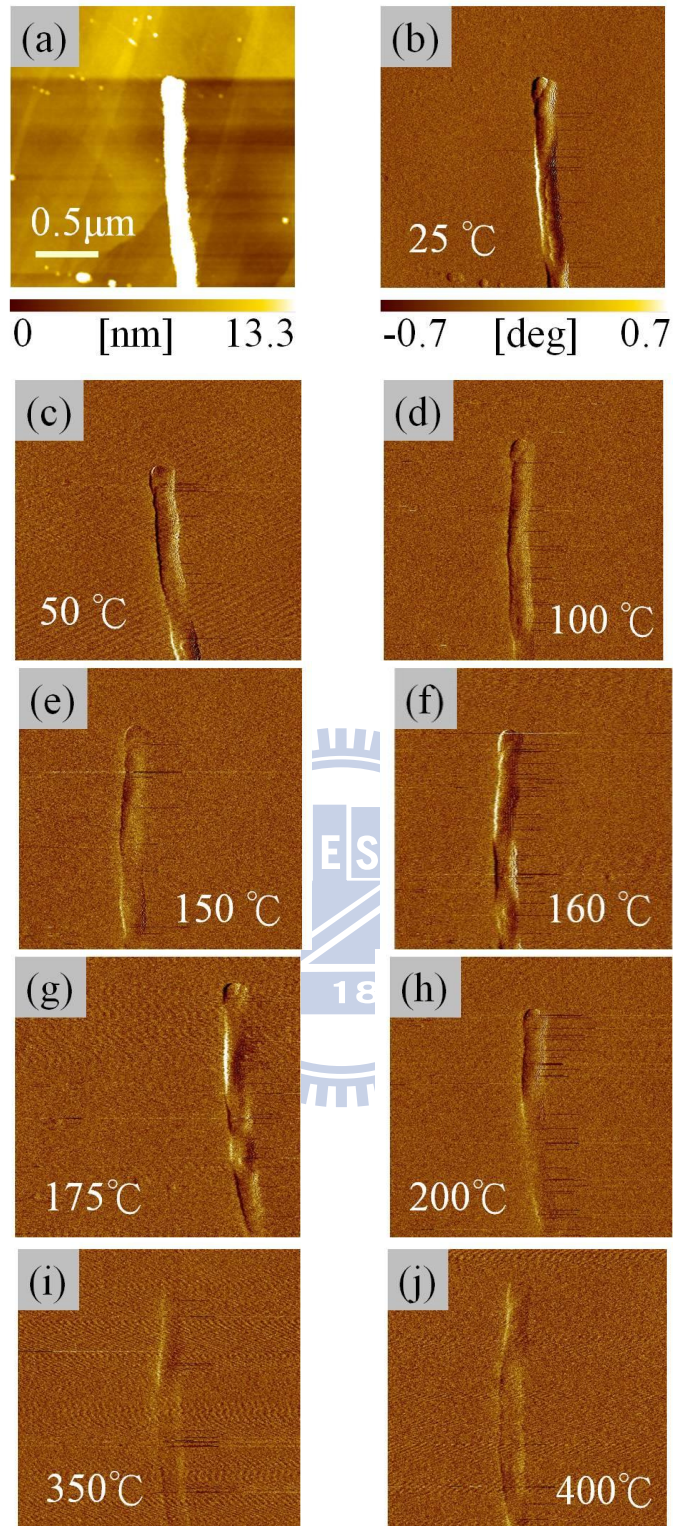


圖 4-11 (a)為奈米線地貌圖(線徑約 63.7 nm);(b-j)分別為加熱溫度 25°C、50°C、100°C、150°C、160°C、175°C、200°C、350°C、400°C 取得的磁力影像，抬高距離為 50 nm，並且相位圖中的亮暗對比均相同。

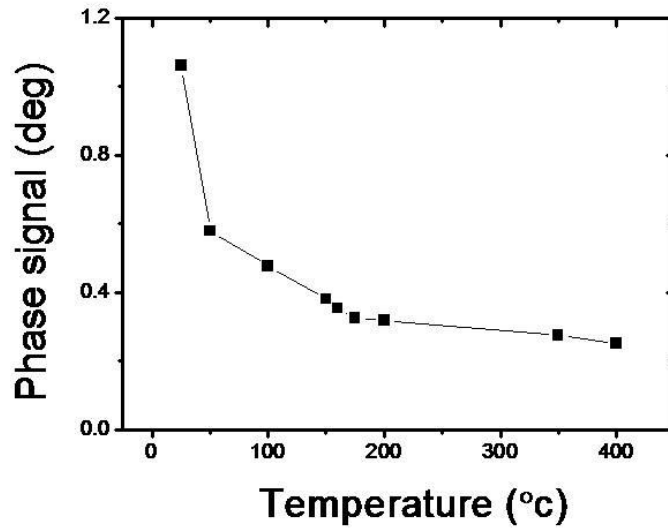


圖 4-12 線徑 63.7 nm 的奈米線的相位差訊號與加熱溫度之關係

此種奈米線的相位差訊號取得方式為選取亮暗紋最明顯的區段，如圖 4-13 的圓圈所標示。先以影像處理軟體(SPIP)取出亮紋的相位訊號，左圖 A 點至 B 點間的相位訊號即為右圖中實線 AB 所畫過的區域。並將此數據的平均值作為代表該亮紋區域的訊號，接著以相同的方法取得對應的暗紋(圖中虛線所示)相位訊號平均值，最後將亮暗紋平均值相減即為此溫度下的相位差訊號值。

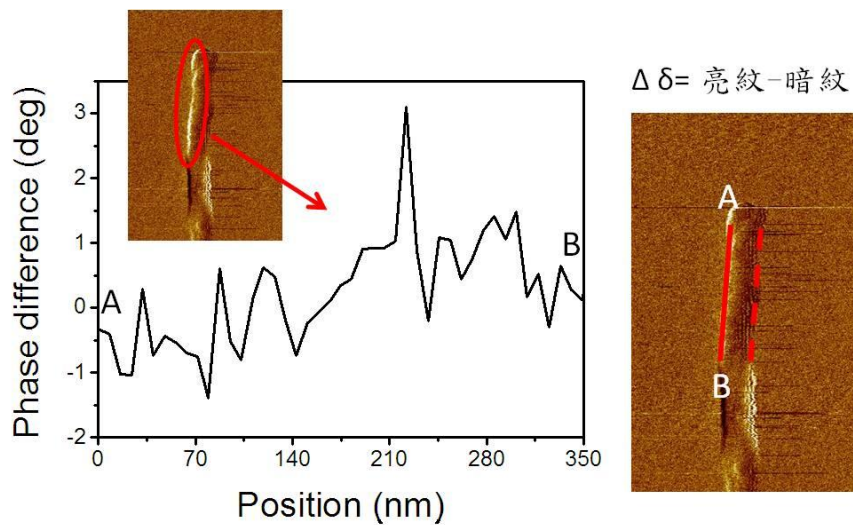


圖 4-13 亮暗紋分佈均勻的奈米線之相位差訊號取得方式

為了確認上述實驗的溫度範圍，我們取另一條線徑較小的奈米線重覆此加熱量測的實驗，得到的結果如圖 4-14 所示。可發現相位差訊號亦明顯的隨著加熱溫度的升高而減弱，而插圖則顯示超過 200°C 的磁力影像已幾乎無法辨別亮暗紋，表示此奈米線的居禮溫度介於 150°C~200°C 之間。因此我們推測此種亮暗紋分佈均勻的奈米線之居禮溫度約在 200°C 左右。

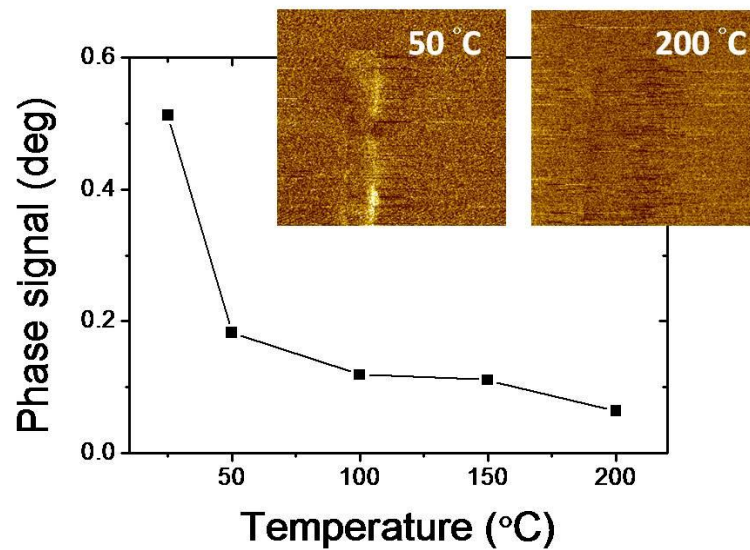


圖 4-14 線徑 40.7 nm 的奈米線的相位差訊號與加熱溫度之關係

接下來對亮暗紋分佈不均勻的奈米線之居禮溫度作討論。圖 4-15 為此種奈米線在不同加熱環境下的磁力影像。圖(a)為其地貌影像，由於此奈米線與圖 4-9 所觀察的奈米線相同，我們可發現奈米線的右邊多出一條一條的刮痕，表示經過多次掃描後，探針會對樣品表面造成一定程度的破壞。而圖(b)-(d)分別為加熱溫度 50°C、150°C、400°C 的相位圖，可發現環境溫度升高到 400°C 時，亮暗紋的訊號仍然很明顯，由於加熱溫度過高可能會燒壞樣品，因此我們對此奈米線的加熱實驗僅做到 400°C 的溫度。

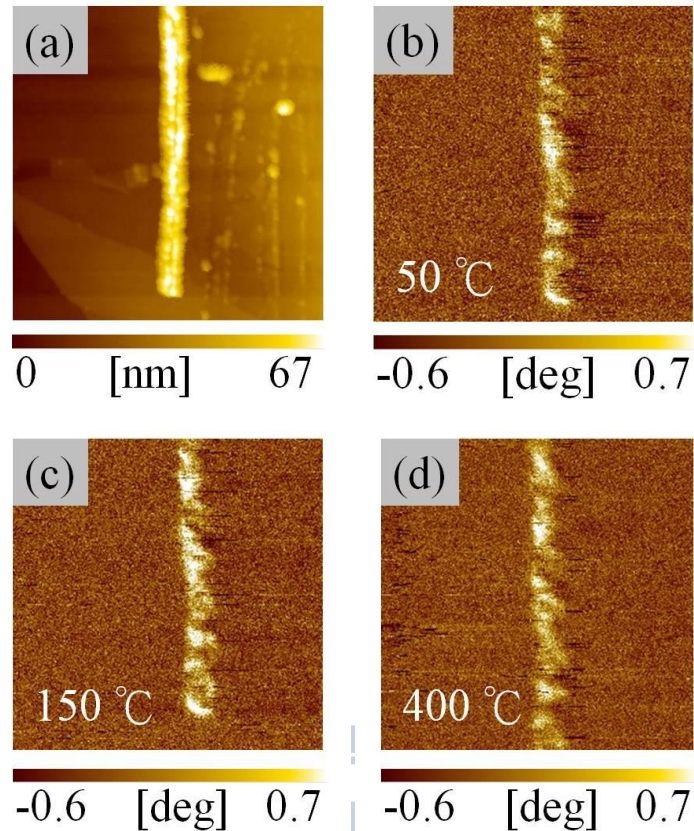


圖 4-15 (a)為奈米線地貌圖(線徑約 67 nm);(b-d)分別為加熱溫度 50°C、150°C、400°C 所對應的磁力影像，抬高距離為 20 nm。

並且我們將相位差訊號與加熱溫度作關係圖，如圖 4-16 所示，數據顯示相位差訊號並不會隨著溫度升高而減弱，因此我們推測此種亮暗紋分佈不均勻的奈米線之居禮溫度高於 400°C。相較之下，亮暗紋分佈均勻的奈米線之居禮溫度約為 200°C，具有較小的居禮溫度。

而此種奈米線的相位差訊號取得方式與亮暗紋分佈均勻的奈米線不同，我們將磁力影像上亮暗紋較明顯的位置，如圖 4-17 白線所標示，以影像處理軟體取出相位訊號後作平均，直接將最高點(亮紋)與最低點(暗紋)相減而得到此溫度下的相位差訊號值。

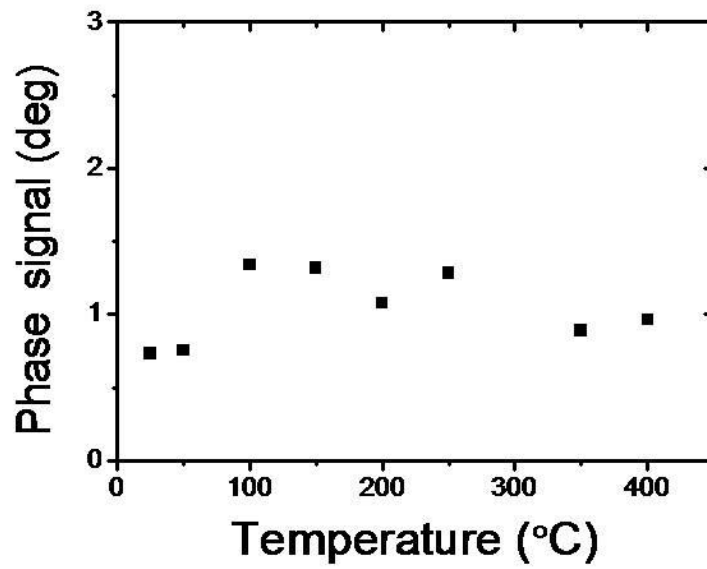


圖 4-16 亮暗紋分佈不均勻的奈米線之相位差訊號與加熱溫度關係圖

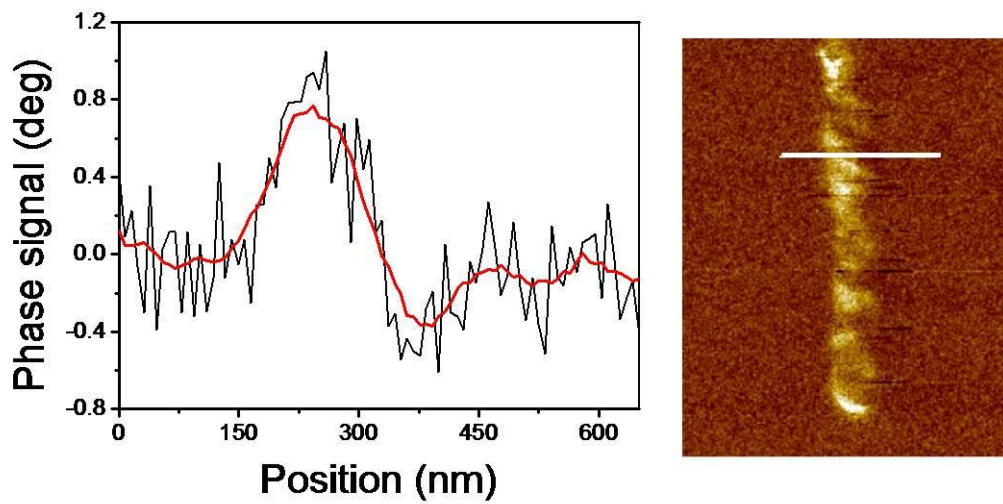


圖 4-17 亮暗紋分佈不均勻的奈米線之相位差訊號取得方式

4-4 探討磁疇反轉的機制

在 4-1 所討論的兩種具有磁力訊號的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 奈米線中，亮暗紋分佈均勻的奈米線即使在不改變掃描參數的情況下反覆掃描，取得之磁力影像中的亮暗紋位置仍會不斷改變，這樣的現象是我們很感興趣的部份。接下來將試著從理論的角度來解釋這個現象。

在我們的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 稀磁性半導體系統中，所套用的磁性來源理論為束縛極化子模型，如圖 4-18 所示。圖中的空心矩形為氧空位，由於氧空位產生的正電荷會限制住原本氧與鋅鍵結的電子而形成束縛態的 n 型載子。在此侷限的範圍內，鈷離子彼此間可利用載子作為媒介而產生交互作用，因此形成自旋方向相同的磁極化子(magnetic polaron)。此磁極化子所貢獻的淨磁矩 m_{NW} 之易軸方向會與磁力探針磁矩的易軸方向產生一夾角 θ ；而且淨磁矩 m_{NW} 產生的游離場 \vec{H}_{NW} 會與磁力探針的磁矩 m_{tip} 產生交互作用，使得磁力探針的相位訊號改變 ($\Delta\delta$)，並以亮暗紋呈現磁力訊號。因此我們推測，利用磁力顯微鏡取得之 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 奈米線磁力影像中的多個亮暗紋區段是由不同的磁極化子所組成。

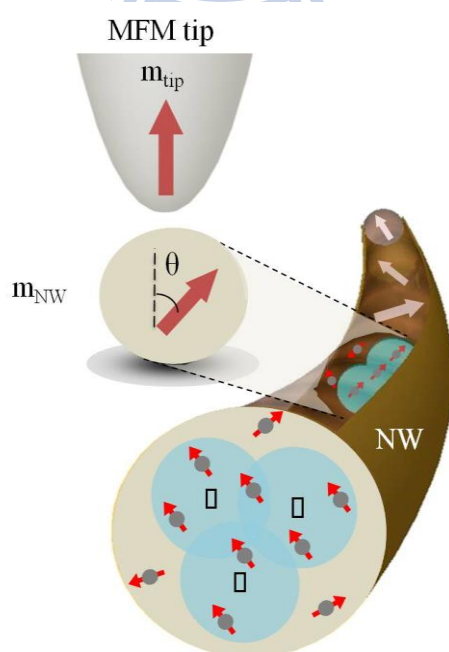


圖 4-18 BMP 模型的奈米線磁疇結構示意圖

為了探討 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 奈米線之磁疇反轉的機制，我們利用在 3-1-4 小節所探討過的磁場與探針受力的關係式(如下式所示)來作進一步的了解。

$$\Delta\delta = \frac{Q}{k_e} F'_{\text{mag}} = \frac{Q}{k_e} \times m_{\text{tip}} \frac{\partial^2 (\bar{H}_{\text{NW}} \cdot \hat{z})}{\partial z^2} = \frac{Q}{k_e} \times m_{\text{tip}} m_{\text{NW}} \times \Omega(\theta)$$

上式中， $\Delta\delta$ 為實驗取得的相位差訊號， F'_{mag} 為磁力探針的受力梯度，而此受力梯度與奈米線產生的游離場 \bar{H}_{NW} 有關，已知磁力探針的 Q 值為 174.4、彈力常數 $k_e = 2.8 \text{ N/m}$ 、磁力探針的磁矩 $m_{\text{tip}} = 10^{-13} \text{ emu}$ 、 $\Omega(\theta)$ 為與夾角 θ 有關的函數，因此我們能藉由實驗量測到的相位差訊號，擬合出 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 奈米線的磁矩旋轉角度 θ 以及磁矩 m_{NW} 。

圖 4-19 (b) 即為亮暗紋分佈均勻的奈米線之擬合數據，並且對應到圖(a)中白線所標示的一維相位差訊號。我們計算出此時的磁矩旋轉角度為 277.4° ，磁矩 $m_{\text{NW}} = 8.59 \times 10^{-19} \text{ emu}$ 。然後將此奈米線連續取得數張磁力影像，如圖 4-20 所示。由於圖中的白線均為奈米線上相同的位置，因此我們能藉由此數據觀察磁疇的翻轉情形。

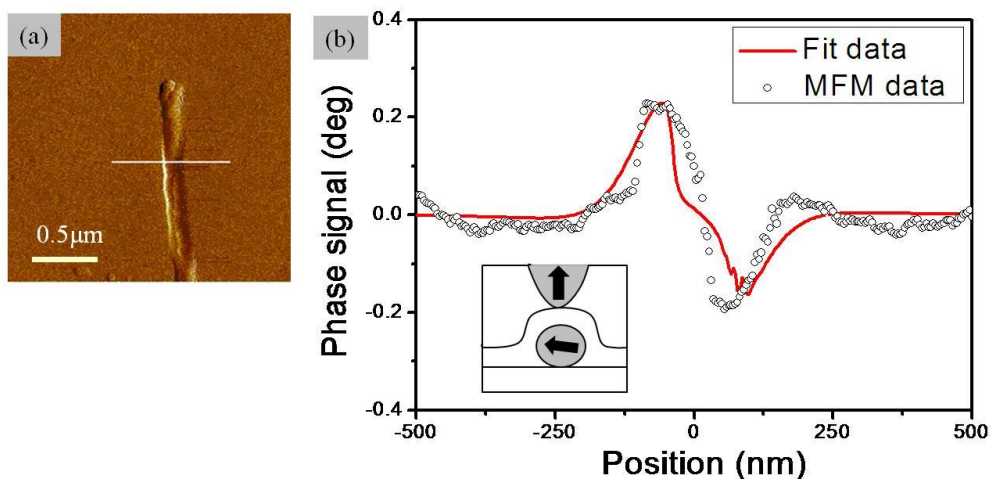


圖 4-19 (a) 為以磁力顯微鏡量測到的奈米線之磁力訊號圖；(b) 為理論計算擬合出的相位差訊號(實線)與實驗數據(空心圓點)，插圖為擬合的磁疇角度 277.4° 。

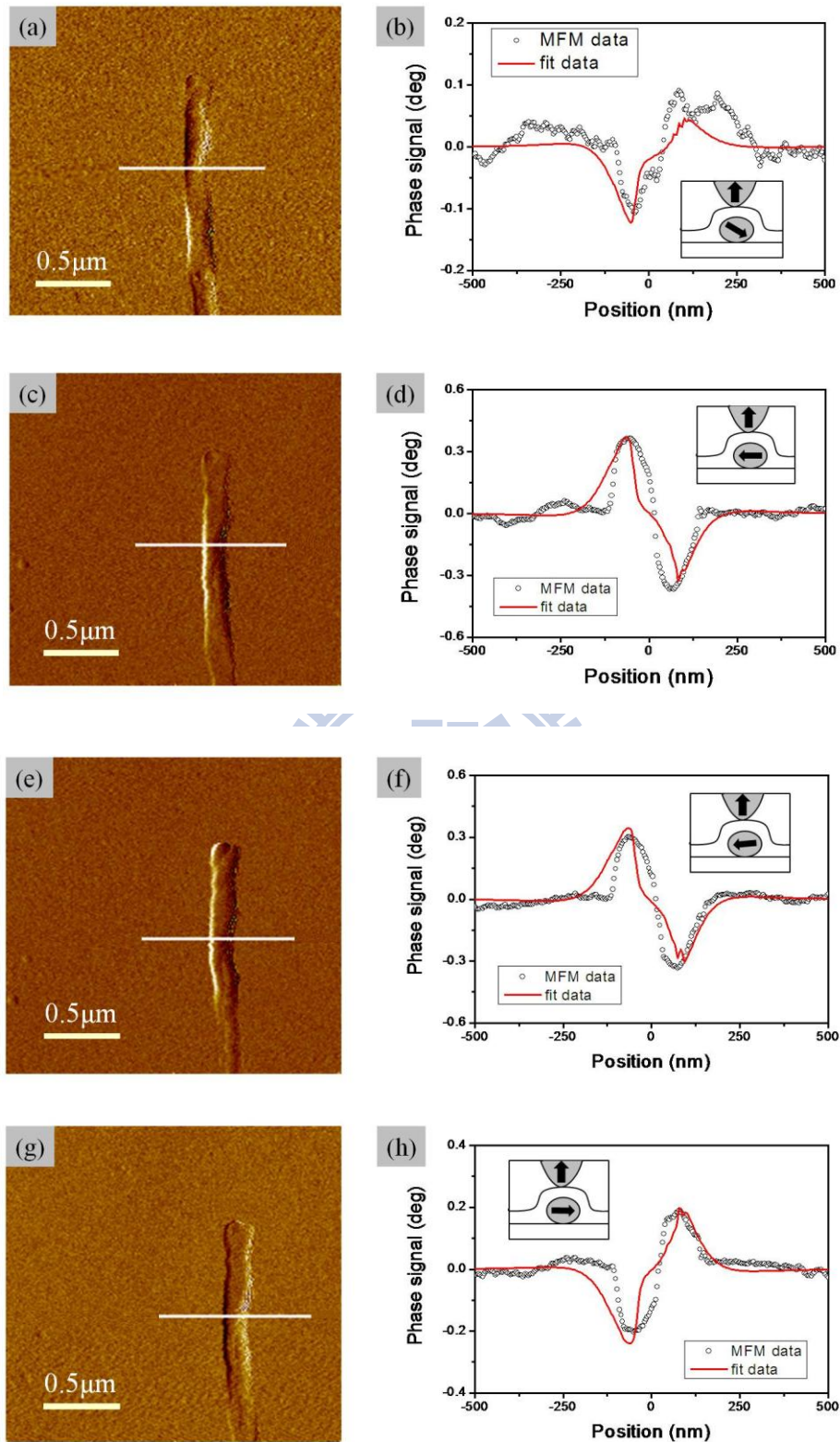


圖 4-20 為不改變掃描參數下反覆取得的磁力影像，及對應的擬合結果與磁疇旋轉角度；(a,b)、(c,d)、(e,f)、(g,h)各為磁疇角度旋轉 121.56° 、 270.47° 、 265.95° 、 91.50° 的擬合結果。

我們將磁矩的旋轉角度對掃描次數作圖，如圖 4-21 所示，可發現隨著掃描次數的增加，磁矩的旋轉角度作沒有規律的變化。因此可推測此磁矩極化方向的改變可能是受到探針的游離場所影響。

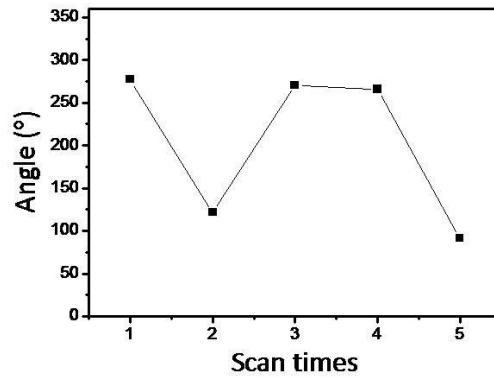


圖 4-21 磁矩旋轉角度與反覆掃描次數的關係圖

由本實驗室先前的研究結果 [3]得知，磁力訊號會與線徑成正比。圖 4-22 為在溫度 5K 環境下量測不同線徑的 $\text{Zn}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}$ 奈米線，可發現隨著尺寸減小，矯頑力亦隨之縮小並且磁化量減少許多。插圖則為線徑 12 nm 的磁滯曲線放大圖。

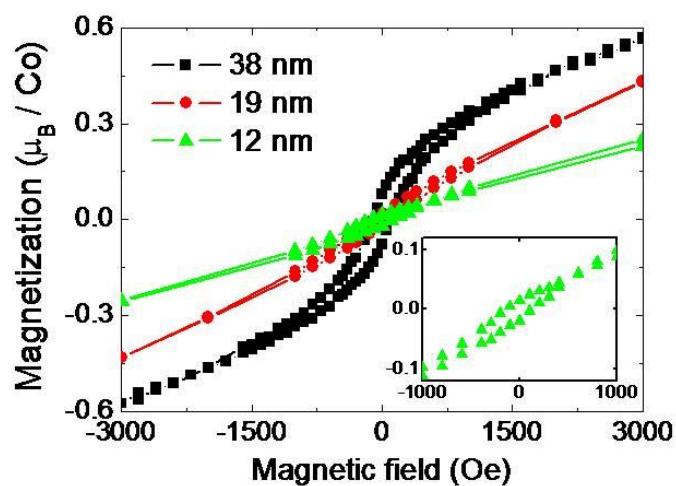


圖 4-22 磁滯曲線隨線徑大小變化之關係圖 [3]

因此我們統計擬合的結果，繼續探討奈米線的磁矩大小與線徑的關係。如圖 4-23 所示，此數據包含不同線徑的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線，分別是 60.7 nm、84 nm、103 nm。並且同一條奈米線可量測到不同的磁矩大小，圖中的括號標示此磁矩大小所對應的磁矩旋轉角度，表示奈米線磁矩垂直探針的磁矩 (90° 或 270°) 時，可量測到較大的磁矩。由圖中的趨勢可發現，隨著奈米線的線徑增加，磁矩亦隨之增大。此結果可驗證我們的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線確實具有磁矩大小與線徑成正比的物理特性。

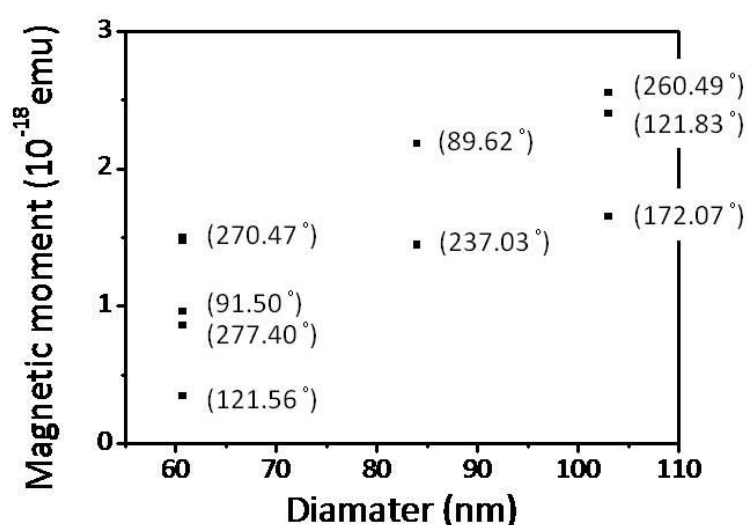


圖 4-23 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線線徑與磁矩大小的關係

接下來我們利用以上的數據來討論亮暗紋分佈均勻的奈米線之磁疇反轉機制。由於磁力探針與奈米線距離不到數十奈米，因此必須考慮磁力探針的游離場與奈米線磁疇的交互作用。我們對此磁疇隨機反轉的機制有以下兩種假設：

假設一：磁力探針的游離場 H_{tip} 大於奈米線磁疇的矯頑力 $H_{c_{NW}}$ ，所以奈米線的磁矩會受到磁力探針的磁力擾動而翻轉到另一個方向。

假設二：奈米線的游離場 H_{NW} 大於磁力探針磁疇的矯頑力 $H_{c_{tip}}$ ，因此磁力探針的磁會疇受到奈米線磁疇的游離場擾動，所以觀察到的亮暗紋位置變化為磁力探針的磁疇反轉。

為了驗證哪種推測適用於我們成長出來的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線，因此我們利用擬合出的磁矩 $m_{NW} = 8.59 \times 10^{-19}$ emu 代入下列式子，用來比較探針的游離場 H_{tip} 與奈米線的游離場 H_{NW} 大小。

$$\vec{H}_{NW} = \frac{3(\vec{\mu}_{NW} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_{NW}}{r^3}$$

其中 \vec{r} 是探針相對於奈米線的位置向量， $\vec{\mu}_{NW}$ 是奈米線的磁偶極矩，表示為 $\vec{\mu} = m_{NW}(\alpha\hat{x} + \beta\hat{y} + \gamma\hat{z})$ 。由於我們只考慮磁偶極矩的一維相位資料，並且探針在奈米線正上方、抬高距離 $r = 200$ nm，因此 m_{NW} 沒有 x 分量，而且 $\beta = \sin 0^\circ = 0$ 、 $\gamma = \cos 0^\circ = 1$ 。如此計算可得到 $\vec{H}_{NW} \approx 0.214$ Oe 的結果。已知磁力探針的矯頑力 $H_{C_{tip}} = 300$ Oe，與此結果差了四個數量級，因此奈米線產生的游離場不足以使磁力探針的磁矩方向轉動，表示第二種假設的情況不合理。

在量測奈米線矯頑力 $H_{C_{NW}}$ 的實驗與居禮溫度 T_c 的實驗實驗中，我們試著比較亮暗紋分佈均勻與亮暗紋分佈不均勻的奈米線之物理特性，可將實驗結果與擬合的數據整理如下表，並且與磁力探針的物理量作比較：

磁力影像特徵	矯頑力 H_c (Oe)	居禮溫度 T_c ($^\circ C$)	磁矩(emu)	游離場(Oe)
亮暗紋分佈不均勻	>430	>400	X	X
亮暗紋分佈均勻	X	~200	$10^{-19} \sim 10^{-18}$	$10^{-1} \sim 10^{-2}$
磁力探針	300	X	10^{-13}	314

表 4-2 量測 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線的矯頑力、居禮溫度以及擬合結果之數據整理

由量測矯頑力的實驗得知，奈米線磁力影像的亮暗紋會隨著外加磁場大小而改變，此結果可驗證我們製備的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線具有室溫鐵磁性。由於磁力探針產生的游離場 (~314 Oe) 小於此種奈米線的矯頑力 (>430 Oe)，無法使奈米線產

生磁疇反轉，因此反覆掃描並不會有亮暗紋位置改變的情況發生。然後在量測居禮溫度的實驗中，我們由亮暗紋分佈均勻的奈米線具有較小的居禮溫度，推測此種奈米線具有較小的各向異性能。最後利用擬合的磁矩大小計算亮暗紋分佈均勻的奈米線所產生的游離場，發現此種奈米線不足以造成探針磁疇反轉，這表示亮暗紋分佈均勻的奈米線確實具有較小的各向異性能。

所以我們推測第一種假設的情況比較符合我們所觀察到的物理現象，也就是奈米線的磁疇反轉現象是磁力探針的游離場 H_{tip} 大於奈米線磁疇的矯頑力 $H_{c_{NW}}$ 所造成的。



參考文獻

- [1] 曾祥一，不同退火環境對氧化鋅摻鈷奈米線的鐵磁影響，國立交通大學，碩士論文(2009).
- [2] 侯朝振，利用磁力探針顯微鏡測量 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米線的居禮溫度，國立交通大學，碩士論文(2008).
- [3] W. B. Jian, I. J. Chen, T. C. Liao, Y. C. Ou, C. H. Nien, Z. Y. Wu, F. R. Chen, J. J. Kai, and J. J. Lin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 202 (2008).

第五章 結論

為了對一維稀磁性半導體之室溫鐵磁性質作進一步的了解，我們利用磁力顯微鏡量測單根奈米線的特性對 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 奈米線進行量測。首先對我們取得的磁力影像作定性的描述，並且依照相位圖中的不同亮暗紋特徵分成三類，即沒有磁力訊號的奈米線與亮暗紋分佈均勻的奈米線，以及亮暗紋分佈不均勻的奈米線。其中，亮暗紋分佈均勻的奈米線具有亮暗紋沿著奈米線軸向均勻分佈在兩側的特徵，並且會隨著每次掃描而不斷改變亮暗紋位置的特性；而亮暗紋分佈不均勻的奈米線則會以類似亮暗相間的排列方式沿著奈米線軸向分佈，並且亮暗紋的位置不會因為磁力探針的掃描而發生變化。由於在我們的稀磁性半導體系統中，所套用的磁性理論為束縛極化子模型，並且貢獻鐵磁性的磁極化子彼此獨立存在於奈米線中，因此取得的磁力影像以多個亮暗紋區段呈現。

為了進一步探討這兩種奈米線的磁力性質，我們進行量測奈米線的矯頑力以及居禮溫度的實驗，並且輔以理論擬合奈米線之磁矩來解釋觀察到的物理現象。我們利用自製電磁鐵載台量測奈米線的矯頑力，以外加反向磁場觀察磁疇反轉的方式，得知亮暗紋分佈不均勻的奈米線之矯頑力介於 430 Oe ~ 0.5 T 之間。由於理論計算磁力探針產生的游離場約為 314 Oe，不足以造成此種奈米線的磁疇反轉，因此能解釋我們觀察到的亮暗紋不因反覆掃描而改變的現象。而在居禮溫度的實驗中，亮暗紋分佈不均勻的奈米線之居禮溫度 ($>400\text{ }^\circ\text{C}$) 大於亮暗紋分佈均勻的奈米線 ($\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$)，因此我們推測亮暗紋分佈不均勻的奈米線具有較小的各向異性能，使磁疇容易受到擾動而翻轉。接著我們以理論擬合此奈米線的磁矩，可計算出產生的游離場約為 10^{-2} Oe。由於此結果遠小於磁力探針的矯頑力 (~ 300 Oe)，因此可排除亮暗紋位置不斷改變的現象是源自於探針磁疇反轉的可能性。最後我們推論，亮暗紋分佈不均勻的奈米線之磁疇反轉機制是磁力探針的游離場大於奈米線磁疇的矯頑力所造成的。