

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

硒化鎘奈米顆粒尺寸及摻雜錳效應之磁性研究

Effects of Mn^{2+} and Particle Size on Magnetism in CdSe



研究生：葉佳唯

指導教授：簡紋濱 林志忠 教授

中華民國九十五年六月

硒化鎘奈米顆粒尺寸及摻雜 Mn 效應之磁性研究

Effects of Mn²⁺ and Particle Size on Magnetism in CdSe

Nanoparticles

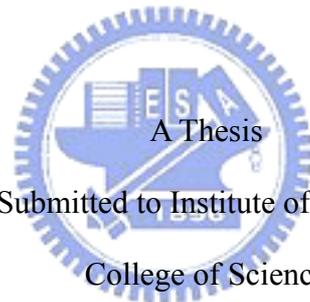
研究生：葉佳唯

Student : Jia-Wei Yeh

指導教授：簡紋濱 林志忠

Advisors : Wen-Bin Jian, and J. J. Lin

國立交通大學
物理研究所
碩士論文



Submitted to Institute of Physics
College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Physics

June 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年六月

硒化鎘奈米顆粒尺寸及摻雜 Mn 效應之磁性研究

學生：葉佳唯

指導教授：簡紋濱

林志忠

國立交通大學物理研究所 碩士班

摘 要

我們利用超導量子干涉儀(SQUID)量測不同尺度($D = 5 \text{ nm}, 8 \text{ nm}$)及不同Mn濃度($x = 0.375\%, 0.75\%, 1.5\%$)的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒磁性；我們推測在溫度 2 K 下，所量測的磁化強度是由Mn原子貢獻而非來自奈米顆粒，擬合其磁化強度對磁場曲線圖而得出樣品中Mn原子個數，同時假設Mn離子的磁性行為高達室溫仍滿足 Brillouin function 和 Curie 順磁定律，所以可從高溫的數據扣除Mn的順磁貢獻。進而觀察歸納出以下：

首先，CdSe 奈米顆粒在低溫($<30 \text{ K}$)弱場($<2000 \text{ Oe}$)下為自旋電子貢獻的順磁現象，隨著外加磁場增強及溫度升高，磁化率會有從順磁到抗磁變化的現象；就尺寸效應而言，尺寸較小的奈米顆粒，在較弱的外加磁場下其電子軌道順磁磁化率較大，而在較強的外加場下軌道抗磁磁化率則較強，以上兩點吻合先前量子點磁性的研究。

對於磁性雜質摻雜在奈米顆粒的影響，就相同尺寸、摻雜 Mn 濃度百分比較高的奈米顆粒會增強奈米顆粒本身低溫下的居禮順磁行為，亦指 Mn 的 d 軌域電子將會增強量子點上電子自旋磁矩貢獻。

Mn 的摻雜行為同時會破壞電子軌道運動貢獻的順磁矩與抗磁矩，使得磁化率

在不同溫度下由小磁場到大磁場的偏移變小，量子點的磁性尺寸效應將被減弱。



Effects of Mn^{2+} and Particle Size on Magnetism in CdSe Nanoparticles

Student: Jia-Wei Yeh

Advisors : Wen-Bin Jian
Juhn-Jong Lin

Institute of Physics
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Magnetic properties of a series of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ quantum dots with different sizes and Mn concentrations (x) were measured by using superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer. The field dependent magnetization of the $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ quantum dots at 2 K was obtained and it was identified not to be dominated by CdSe quantum dots but Mn ions. We fitted the field dependent magnetization to get the total number of Mn ions in the sample. We assumed that the Mn ions still follow the Curie law and obey the Brillouin function up to room temperature so we can remove their contributions in magnetization of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ quantum dots. In consequence, we can obtain the temperature dependent and field dependent magnetization of pure CdSe quantum dots and we can discuss the size and Mn-ion effects on magnetic properties of CdSe quantum dots.

Before subtracting Mn effects, We found that our CdSe quantum dots display diamagnetism in high fields and at high temperatures, while they exhibit paramagnetic properties in low fields and at low temperatures. The results are consistent with previous studies. After removing Mn effects, with the same Mn-concentration we obtained enlarged paramagnetic and diamagnetic susceptibility for the smaller-size CdSe quantum dots in the

lower and higher fields. As for CdSe quantum dots with the same size, we found that the inclusion of Mn ions in the dots will magnify their paramagnetism at low temperature, and the size effect will be quenched.



誌 謝

碩士班兩年很快就要結束了，想當初剛從母校東海畢業，對研究什麼很無知，碩士期間跌跌撞撞嘗試了許多，終於在碩一下找到比較有興趣的方向。

要感謝的人事物很多，首先感謝林志忠老師，從您身上學到許多很棒的功課。林志忠老師常有意無意的說些小故事，強調研究的態度與研究的方法，以及教導我們成為好的研究人員的條件有哪些，老師自身嚴謹認真的生活態度就是很好的典範；簡老師則是主要指導我論文題目方向的恩師，強調自我學習及動手做的功夫。

接著想要謝謝實驗室的夥伴。已畢業的江森正學長教導我儀器的量測，王雨瑞、黃敬平學長常帶給實驗室歡笑。忠義學長陪我一起在中興做實驗和聊天。銘延是我碩一很棒的室友及實驗室夥伴，常與我一起討論問題及聊天分享，看到別人有需要常常主動幫忙，在你身上學到許多。歐逸青常以大俠風範待人與認真做事。學弟彥甫、泰慶、和肇嘉，謝謝你們對實驗室的付出和幫忙。葉勝玄學長在程式語言方面解決我不少疑惑。

物理所的邦杰學長對我的幫助更是遍及整個生活。宗哲學長也幫我在程式語言上少走一些錯路。同學兼碩二室友奎霖陪我打球和爬山，為碩二生活增添不少樂趣，有你這個朋友真的很棒。

感謝在東海大學的楊明峰老師，因著你無私的栽培和教導，使我現在可以享受在物理當中。還有謝謝劉大衛老師的鼓勵和愛心，帶領我大學四年的美麗時光。

謝謝父母、大哥、二哥及珊珊對我的支持和愛，最愛你們了。

最後，謝謝天父帶領我來交大，使我這平民老百姓在這兩年的碩士生涯中有機會從窺探到賞玩物理之美。

目 錄

中文摘要	iii
英文摘要	v
致謝	vii
目錄	viii
表目錄	ix
圖目錄	ix
第一章 緒論	1
1.1 (硒化鎘)奈米顆粒簡介	1
1.2 順磁性及抗磁性物理簡介	4
1.2.1 原子的磁性	4
1.2.2 金屬自由電子磁性	7
1.3 量子點的磁學性質	9
1.3.1 硒化鎘量子點隨尺寸不同的磁學性質	9
1.3.2 硒化鉛半導體量子點之居禮與藍道軌道磁化率研究	11
1.4 雜質摻雜於半導體奈米顆粒簡介	14
1.4.1 雜質摻雜硒化鎘半導體量子點是困難的	14
1.4.2 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 量子點於EPR電子順磁共振頻譜結果	16
1.4.3 半導體量子點參雜磁性雜質的磁反應	17
第二章 實驗方法與儀器介紹	18
2.1 超導量子干涉磁量儀簡介	18
2.1.1 系統介紹	18
2.1.2 超導量子干涉元件介紹	20
2.2 實驗方法	24
2.3 奈米顆粒製備	24
2.4 樣品種類條件	25
2.5 背景訊號的探討	26
2.6 樣品放置步驟	26
第三章 結果與討論	28
3.1 硒化鎘量子點摻雜Mn磁性行為	28
3.1.1 相同Mn摻雜濃度下量子點的尺寸效應	30
3.2 扣除Mn順磁貢獻後硒化鎘量子點磁性的分析與結果	33
3.2.1 Mn原子順磁曲線擬合	33
3.2.2 尺寸效應	35
3.2.3 Mn 摻雜效應	36
第四章 結論	38
參考文獻	39

表 目 錄

表 1	CdSe 的重要參數	2
表 2	PbSe QD 居禮常數擬合結果	13
表 3	$Cd_{1-x}Mn_xSe$ 樣品條件與種類	26
表 4	$Cd_{1-x}Mn_xSe$ 量子點內平均Mn原子數及Mn原子數之間的平均距離	26
表 5	曲線擬合後樣品的 Mn 原子數	34

圖 目 錄

圖 1	CdSe 晶體結構 [轉貼自WebElements Ltd, UK]	3
圖 2	氯化鈉型(rock salt)結構示意圖	3
圖 3	懸空鍵示意圖	3
圖 4	在外加磁場中電子的拉莫進動造成抗磁性。	5
圖 5	居禮順磁示意圖。在未加磁場前總磁矩為零，在外加磁場後，沿磁場方向的總磁矩不為零。	6
圖 6	電子氣體在外加磁場中兩種自旋取向的佔有態。左圖是磁場為零的情形，中間圖為磁場不為零但未平衡時，右圖是磁場不為零但達到平衡。	7
圖 7	Landau 抗磁性示意圖	8
圖 8	碲化鎘量子點在不同尺寸下(塊材、5.6 nm、4.1 nm、2.8 nm)磁化率對溫度做圖。[9]	10
圖 9	PbSe 量子點在不同尺寸(6.7 nm、10.5 nm)和外加場下磁化率對溫度做圖	11
圖 10	量子點電子運動造成磁矩示意圖。	12
圖 11	(a)分別為 ZnSe/CdSe:Mn (紅), ZnSe:Mn/CdSe (藍), 和 ZnSe 奈米顆粒(灰), (d)為(a)所對應的EPR光譜, (b)為CdSe zinc blende 多晶體的X-ray繞射圖(ZnSe/CdSe:Mn); 而(e)為CdSe wurtzite 結構有摻雜Mn的EPR圖, (d)為對應的X-ray繞射圖。[11]	15
圖 12	$Cd_{1-x}Mn_xSe$ 的EPR頻譜 [13]	16
圖 13	CdSe 量子點參雜Mn能譜計算圖及磁化率對溫度做圖。sp軌域電子與d軌域電子(Mn)有交互作用的能譜圖(a), 和(c)圖的實線部份; 圖(b)和圖(c)的虛線部份為sp-d沒交互作用時。[12]	17
圖 14	磁量儀系統圖	18
圖 15	兩超導體之間用一薄絕緣層隔開; 約瑟芬結兩邊超導波函數的耦合。	20
圖 16	約瑟芬結之電流-電壓特性圖。	21
圖 17	雙結超導環示意圖	22
圖 18	dc SQUID 臨界電流隨磁場的變化 [15]	23
圖 19	$Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒之TEM影像圖, 圖(a)顆粒尺寸為 5 nm 而圖(b)為 8 nm, 其左上角插圖為解析度較高之TEM影像圖。[13]	24
圖 20	$Cd_{1-x}Mn_xSe$ 尺寸 $D = 5$ nm 摻雜濃度 $x = 0.375\%$, 在不同溫度下磁化強度對外加磁	

場作圖	29
圖 21 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 尺寸 $D = 5 \text{ nm}$ 摻雜濃度 $x = 0.375 \%$ ，在 150 K , 200 K , 300 K 下磁化強度對外加磁場作圖	29
圖 22 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 在相同摻雜濃度 $x = 0.375 \%$ 不同尺寸 $D = 5, 8 \text{ nm}$ ，分別在 100 Oe , 50 kOe 下 磁化率對溫度曲線圖	31
圖 23 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 在相同摻雜濃度 $x = 0.375 \%$ 不同尺寸 $D = 5, 8 \text{ nm}$ ，分別在 100 Oe , 1 kOe 下 磁化率對溫度曲線圖	32
圖 24 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 在相同摻雜濃度 $x = 0.375 \%$ 不同尺寸 $D = 5, 8 \text{ nm}$ ，分別在 200 K , 300 K 下 磁化強度對磁場曲線圖	32
圖 25 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 尺寸 $D = 5 \text{ nm}$ 摻雜濃度 $x = 0.375 \%$ ，在溫度 2 K 下磁化強度對外加磁場擬合圖形	34
圖 26 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 尺寸 $D = 5 \text{ nm}$ 摻雜濃度 $x = 0.375 \%$ ，紅色線為 Mn 擬合順磁曲線，黃、紫與灰線各為 100 Oe 、 1000 Oe 、 5 T 磁化率對溫度曲線。	34
圖 27 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 尺寸 $D = 5, 8 \text{ nm}$ 摻雜濃度 $x = 0.375 \%$ ，分別在不同 100 Oe ， 5 Tesla 下磁化率對溫度作圖	35
圖 28 量子點摻雜 Mn 示意圖	36
圖 29 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 尺寸 $D = 5 \text{ nm}$ 摻雜濃度 $x = 0.375 \%$ ， 0.75% ，在外加磁場 1 kOe , 10 kOe 下磁化率對溫度作圖	37
圖 30 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 尺寸 $D = 8 \text{ nm}$ 摻雜濃度 $x = 0.375 \%$ ， 1.5% ，在外加磁場 100 Oe , 1 kOe 下磁化率對溫度作圖	37



第一章 緒論

量子點是準零維(quasi-zero-dimensional)的奈米尺度材料，一般界定範圍是三個維度都在 1~100 nm之間；而較嚴格的定義是，三個維度的尺寸小於電子的費米波長，會出現量子局域效應，故量子點又稱為人造原子。

然而，我們有興趣的部份是量子點的磁性隨尺寸變化的影響及雜質摻雜造成性質的改變。在探討這些問題以前，我們在本章的第一部份先從結構、表面、及光學部份對半導體量子點作簡單的認識，特別是我們用的材料，CdSe 半導體量子點。在第二部份，我們會簡單介紹固態課本裡順磁性及抗磁性物理的部份，藉由了解基本磁性的來源，進一步探討奈米顆粒的磁性現象。接著我們會針對半導體奈米顆粒磁性行為做文獻的回顧與探討，由此可了解巨觀塊材與介觀奈米尺度下磁性的不同。最後，我們探討影響磁性雜質 Mn 摻雜入奈米顆粒的因素有哪些，且如何確定我們的樣品 CdSe 奈米顆粒是否有成功地摻雜 Mn 原子，如果有，則它們可能造成的磁性影響又是如何。

1.1 (硒化鎘)奈米顆粒簡介

1. 奈米顆粒的結構轉換：CdSe(II-VI族)半導體塊材屬於四面體結構(圖 1)，它主要存在兩種結構：閃鋅礦(wurtzite)、和纖鋅礦(zinc blende)結構，在高壓下才會形成氯化鈉型(rock salt)結構。氯化鈉結構的晶格屬於面心立方(圖 2)，每一顆原子周遭各有六顆不同種原子相鄰。閃鋅礦(wurtzite)、和纖鋅礦(zinc blende)結構裡每一顆原子周遭各有四顆不同種原子相鄰組成的正四面體，其中閃鋅礦可視為兩個面心立方晶格(fcc)相互平移四分之一體對角線所組成的結構，纖鋅礦則可視為兩個六角最密堆積結構(hcp)的組成 [2,3]。先前的研究顯示，CdSe 奈米顆粒主要為 wurtzite 結構，同樣地，在高壓下會轉換成 rock salt，且隨著尺寸越小結構轉換所需的壓力越大。硒化鎘半導體的重要參數(如能帶、電子等效質量、Bohr 半徑，

和晶格常數) 列在表 1。[1,2]

2. 奈米顆粒的表面性質：在奈米尺度下，結構的表面效應也扮演重要角色。隨著量子點粒徑的縮小，處在表面的原子數增多，於是表面積對體積比增加，使表面能提高。隨著尺寸越小，也將導致量子點表層原子的懸空鍵或未鍵結鍵數 (dangling bonds) (圖 3) 對粒子體積比例增多，使其變的不穩定，具有高活化能，易與其它原子反應。常應用在化學方面，如吸附性質、催化方面等。

表面電荷對於量子點電性及磁性的了解及應用是非常重要的因素。硒化鎘奈米顆粒表面電荷的產生，猜測主要是由於奈米顆粒表面缺陷造成的[3]。暴露在空氣及可見光的CdSe量子點(QD)，其表面的Se原子傾向被氧化(輝銅礦在可見光下容易被氧化而形成硫酸鹽或亞硫酸鹽)，形成SeO₂氧化物，此氧化物將會自量子點表面脫去，新一層表面的Se原子又被氧化，於是造成奈米顆粒表面的缺陷，猜測因此產生了表面自由電荷。



3. 就光學應用方面，由於量子侷限效應，量子點存在不連續的能階，而隨著尺寸縮小能帶越寬，而出現藍移的現象。而 CdSe 量子點的發光範圍正好在可見光區，尺寸在 2.1 nm 時波長約為 490 nm，隨著尺寸增加至 5 nm 時波長可到 605 ~ 630 nm 之間，因此可被拿來做廣泛的應用；例如可摻雜在發光二極體[4]、雷射、高分子太陽能電池[5]、和應用在生物標定的螢光標籤等[6]。

Material	Band gap E_g (300 K) (eV)	m_e^* (m_0)	Bohr radius (nm)	Lattice constants (Å)
CdSe	1.74	0.12	5.6	6.077(zb) / 4.3(w)
(Ref.)	[1] [2]			

表 1 CdSe 的重要參數

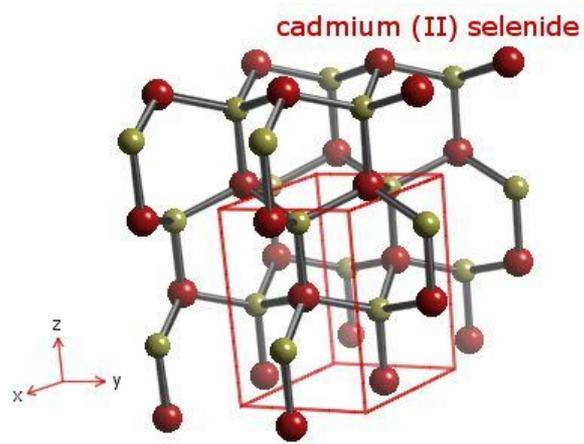


圖 1 CdSe 晶體結構 [轉貼自 WebElements Ltd, UK]

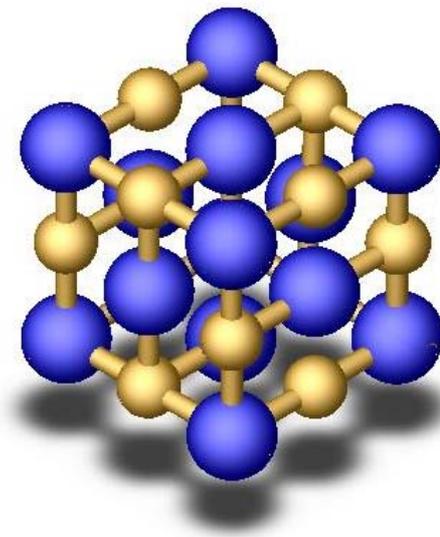


圖 2 氯化鈉型(rock salt)結構示意圖

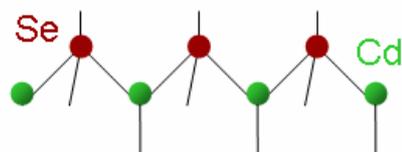


圖 3 懸空鍵示意圖

1.2 順磁性及抗磁性物理簡介^[7,8]

原子的磁矩主要由三個磁性來源造成：電子自旋貢獻，電子繞原子核軌道角動量，和在外加磁場下感應的軌道磁矩變化。通常以磁化率表示物體的磁性，每單位體積的磁化率定義為 $\chi = \partial M / \partial H$ (CGS)，其中磁化強度 M 定義為單位體積的磁矩(或 $M = -(1/V) \cdot \partial E(H) / \partial H$)， H 為磁場。當物質磁化率為正值時，稱為順磁性，反之為抗磁性。

1.2.1 原子的磁性

電子在原子或離子內受磁場運動的 Hamiltonian 可寫為，

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i [\vec{p}_i + \frac{e\vec{A}(r_i)}{c}]^2 + V(r_i), \quad (1-1)$$

$$\text{其中 } \vec{A} = \frac{1}{2} \vec{H} \times \vec{r} = \frac{H}{2} (-y, x, 0), \quad H = (0, 0, H)$$

\vec{A} 為向量位，將 \vec{A} 代入(1-1)經過推導，並加入自旋磁矩的影響後， H 可寫為

$$H = H_0 + \mu_B \vec{L} \cdot \vec{H} + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) = H_0 + \Delta H \quad (1-2)$$

， $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ 為玻爾磁子， ΔH 是受磁場影響項。由二階微擾理論知，受微擾後的能量 ΔE 可寫為

$$E_n \rightarrow E_n + \Delta E_n; \quad \Delta E_n = \langle n | \Delta H | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n | \Delta H | n' \rangle^2}{E_n - E_{n'}} \quad (1-3)$$

將(1-2)式的 ΔH 代入(1-3)，可得到

$$\Delta E_n = \mu_B H \cdot \langle n | \vec{L} + g_0 \vec{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n | \mu_B H \cdot (\vec{L} + g_0 \vec{S}) | n' \rangle^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle \quad (1-4)$$

其中(1-4)的第一項為受磁場影響下電子自旋及軌道磁矩造成的附加能量，第三項代表抗磁效應，即為了產生感應磁矩所需要的能量，第二項是另一個順磁貢獻，稱為 Van-Vleck 順磁性。

1. Larmor 抗磁：

當物體內離子的電子殼層全填滿時，基態上的自旋及軌道角動量為零，故取

(1-4) 式第三項， $\Delta E_0 = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle$ ，經化簡整理後帶入磁化率
 $\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2}$ ，其中 N 為每單位體積的原子數，於是得出抗磁磁化率：

$$\chi = -\frac{NZe^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle \quad (1-5)$$

由 1-5 式知，其磁化率與電子軌道面積成正比，且為負值。此抗磁性稱 Larmor(拉莫)抗磁，表示在外加磁場下，原子或離子內的電子繞原子核運動產生的感生電流，抵抗外加磁場對原子造成的磁通量變化，造成與外加磁場相反的磁矩(冷次定律)，其示意圖為圖 4。所有物質皆由原子組成，所以所有物質都存在此項的抗磁性。

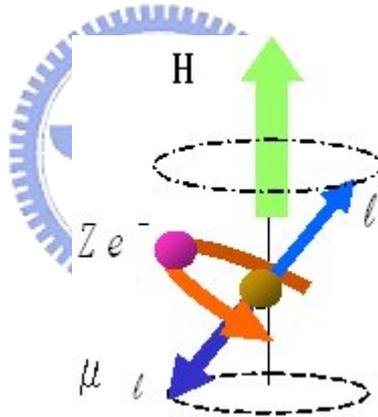


圖 4 在外加磁場中電子的拉莫進動造成抗磁性。

2. Van-Vleck 順磁

我們考慮原子或離子在基態時沒有磁矩，於是只有(1-4)式的第二項與第三項

貢獻。第三項為抗磁項已討論過，我們把第二項帶入 $\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2}$ ，得出

Van-Vleck 順磁磁化率：

$$\chi = \frac{2N\mu_B^2}{V} \sum_n \frac{|\langle 0 | (\vec{L} + g_0 \vec{S}) | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \quad (1-6)$$

它是一與溫度無關的順磁磁化率。此式是由 1-3 式微擾項提供，表示當外加一磁場時，離子在基態附近有其他能級存在時，才有 Van-Vleck 順磁。

3. Curie 順磁

在無外加磁場、溫度不為零的情況下，(非鐵磁性物質，磁矩與磁矩間無交互作用時)原子的磁矩在空間是任意取向(古典圖像)，彼此抵銷，沒有顯示磁性；當外加一磁場時，原子磁矩會偏向磁場方向排列，總磁矩不為零，造成順磁性，如圖 5 所示。可利用波茲曼統計來計算順磁離子沿磁場方向的平均磁矩，得到磁化強度：

$$M = N\bar{\mu} = g\mu_B JB_J(y) \quad (1-7)$$

$$\text{Brillouin function: } B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left[\left(1+\frac{1}{2J}\right)y\right] - \frac{1}{2J} \coth\frac{y}{2J}; \quad y = g\mu_B JH/kT$$

其中(1-7)稱為 Curie-Brillouin law。在 $y \ll 1, (g\mu_B M_J H \ll kT)$ 情形下，磁化率可寫為：

$$\chi = \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (1-8)$$

其中 C 為居禮常數，此式稱之為 Curie 定律。因磁矩的排列會受熱擾動影響而破壞，所以居禮順磁磁化率是隨溫度升高呈反比行為。

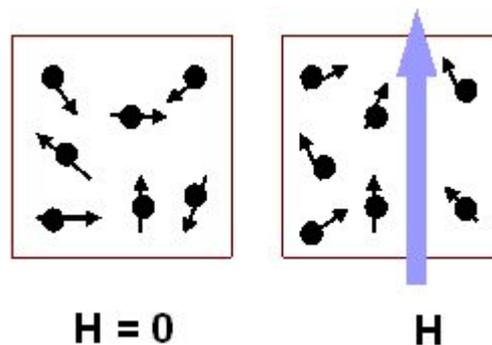


圖 5 居禮順磁示意圖。在未加磁場前總磁矩為零，在外加磁場後，沿磁場方向的總磁矩不為零。

1.2.2 金屬自由電子磁性

1. Pauli 順磁

金屬的價電子是共有化的，形成自由電子氣體。如圖 6 所示，電子的自旋有兩種取向，在沒有外加磁場時，兩種自旋取向的電子數相等，沒有顯示磁性。當外加磁場時，自旋與磁場同向的電子有附加能量 $-\mu_B H$ ，能量降低了；與磁場反向的電子有附加能量 $\mu_B H$ ，能量升高。在熱平衡情形，電子先填能量較低的能級，於是部分與磁場反向的電子變為與磁場同向，直到兩種磁矩取向的電子最高能量相等，造成自旋磁矩與磁場同向的電子數比反向的多，於是顯示順磁性。電子氣的順磁性，又稱 Pauli 順磁，其磁化率為

$$\chi = 3n\mu_0\mu_B^2/2E_F^0 = 3n\mu_0\mu_B^2/2k_B T_F^0 \quad (1-9)$$

其中，費米能 $E_F^0 = k_B T_F^0$ ， n 為單位體積的電子數。

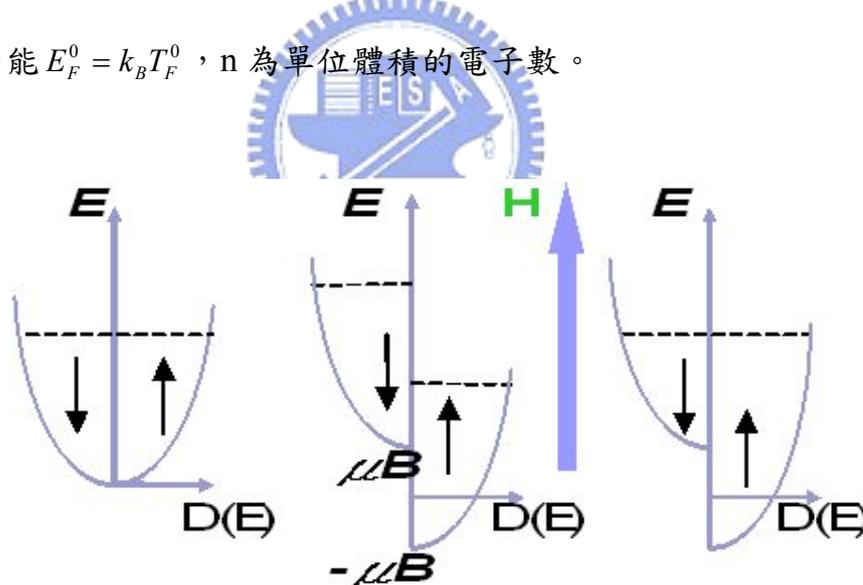


圖 6 電子氣體在外加磁場中兩種自旋取向的佔有態。左圖是磁場為零的情形，中間圖為磁場不為零但未平衡時，右圖是磁場不為零但達到平衡。

2. Landau 抗磁

Landau 指出在磁場中電子氣除了自旋磁矩產生的 Pauli 順磁外，電子運動受

磁場影響有抗磁性的貢獻。如圖 7 所示，由於自由電子在垂直磁場的平面作圓周運動，這圓周運動產生的磁矩與外加磁場相反，具有抗磁性。而 Landau 抗磁磁化率為：

$$\chi_{Landau} = -\frac{1}{3}\chi_{Pauli} \quad (1-10)$$

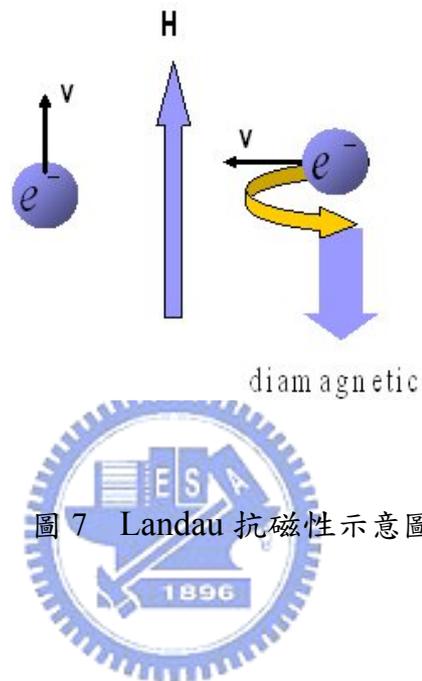


圖 7 Landau 抗磁性示意圖

1.3 量子點的磁學性質

接下來這一節我們將對量子點內部磁性物理作討論。這一章主要分成兩個部份。首先，我們先看最近一篇實驗的文獻[9]，它在探討硒化鎘量子點隨尺寸不同物理性質的變化，並簡單介紹他們認為造成量子點磁性物理機制。我們在第二部份會提出一個簡單的球型半導體量子點物理模型，來解釋這個複雜的磁性行為。這部分主要參考我們先前發表的文章[10]。

1.3.1 硒化鎘量子點隨尺寸不同的磁學性質

最近，陳洋元老師實驗室研究硒化鎘量子點隨尺寸變化的物理現象[9]，在磁性方面，運用SQUID量測在外加弱磁場下磁化率對溫度的變化。硒化鎘塊材是抗磁性，磁化率是 $-43 \times 10^{-6} \text{ emu / mole Oe}$ 。他們指出在CdSe量子點磁性在溫度低於30 K會有Curie tail 行為，且在溫度高於30 K時，隨著量子點尺寸縮小(D = 5.6-, 4.1-, 2.8-nm)高溫區磁化率正值越高 (如圖 8)。(Curie tail 指的是順磁性物質服從居禮定律($\chi \propto C/T$)磁化率隨溫度成反比，隨溫度下降磁化率向上延伸的行為。)

他們利用居禮定律去擬合低溫的順磁行為得出居禮常數，而居禮常數越高表示順磁性越強。由居禮常數對尺寸作圖可知 (圖 8 左上附圖)，尺寸越小居禮常數越高，順磁性越強。他們認為此現象(造成低溫 Curie 順磁性)是由量子點表面 dangling bonds 造成的；量子點的尺寸越小造成單位體積表面積比增加，所以表面懸空鍵越多，未鍵結電子造成的順磁性越強。

他們認為在溫度高於30 K的順磁性是由Van Vleck 順磁和表面自由電荷載子造成的。其中Van Vleck susceptibility: $\chi_{vv} = 2N_A \mu_B^2 \sum_K \frac{|\langle l | L_z | k \rangle|^2}{E_K - E_l}$ ，k為基態 E_K 為對應的能量，l為激發態 E_l 為對應的能量， N_A 為亞弗加厥數；對於半導體而言 $E_k - E_l \geq E_g$ (FeS₂, Si, Ge)，而 E_g 通常會隨著溫度增加而減小，所以溫度高於30 K

的 Van Vleck 順磁 χ_{vv} 會隨溫度升高而略增。而表面自由電荷載子會造成 Pauli 順磁性，Pauli susceptibility (χ_p) 為一個不隨溫度改變的正值磁化率；當量子點尺寸縮小，而表面自由電荷載子數增多，於是造成不隨溫度變的正值磁化率 (χ_p) 上升。總括以上，他們認為量子點的順磁性由三個主要因素貢獻：低溫下 (<30 K) 未鍵結電子造成的居禮順磁，高溫情形 (>30 K) Van Vleck 順磁和自由電荷載子造成的 Pauli 順磁。

然而，對於後兩項的解釋較有疑問，雖然量子點上有自由電荷，但是否能夠像金屬的磁性(電子氣體)用 Pauli 順磁解釋呢? 如果能，在更大的磁場下，Pauli 順磁應該正值越大，既使有 Landau 抗磁存在，但 $\chi_{Landau} = -\frac{1}{3}\chi_{Pauli}$ ，此不隨溫度變化的磁化率應該依然為正值，但結果可以參考下一節量子點磁性的研究結果，可以發現磁場越強，磁化率卻越趨向負值；而 Van Vleck 順磁又如何解釋不同尺寸下磁化率隨溫度上揚的斜率不同呢?

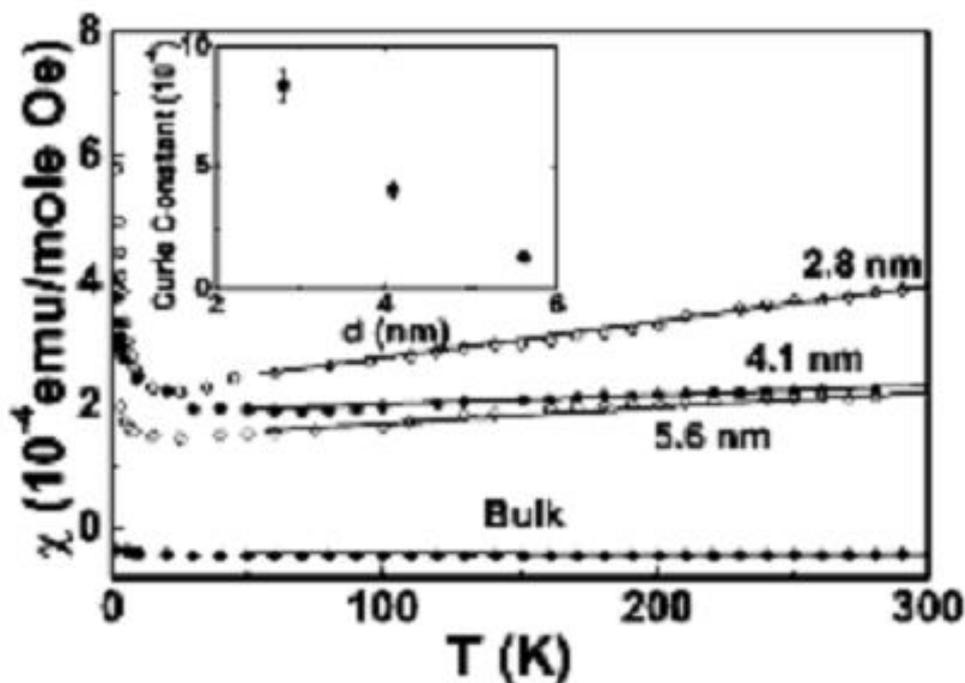


圖 8 碲化鎘量子點在不同尺寸下(塊材、5.6 nm、4.1 nm、2.8 nm)磁化率對溫度做圖。[9]

1.3.2 硒化鉛半導體量子點之居禮與藍道軌道磁化率研究

先前，本實驗室運用超導量子干涉儀(SQUID)對 PbSe 半導體球形奈米顆粒做量測，並對其磁性行為研究探討[10, 16]。PbSe 半導體塊材磁化率是一個不隨溫度變化且很小的負值 ($\chi = -1 \times 10^{-4} \text{ emu/mol} \cdot \text{Oe}$)。我們觀察 PbSe 量子點磁化率(或磁化強度)在不同尺寸下隨不同溫度和磁場下的變化。同樣地，在溫度低於 30 K 時，會有 Curie 順磁磁化率曲線；而在溫度高於 30 K，量子點的磁化率隨磁場增強，會由順磁到抗磁的變化，此現象在越小尺寸的顆粒越明顯。如圖 9，在弱外加磁場下(3 kOe)與前一節討論的情形相同，尺寸較小的量子點會有較高的正值磁化率，但在較強的外加場下(10 kOe)，尺寸較小的量子點反而出現較大的抗磁磁化率。

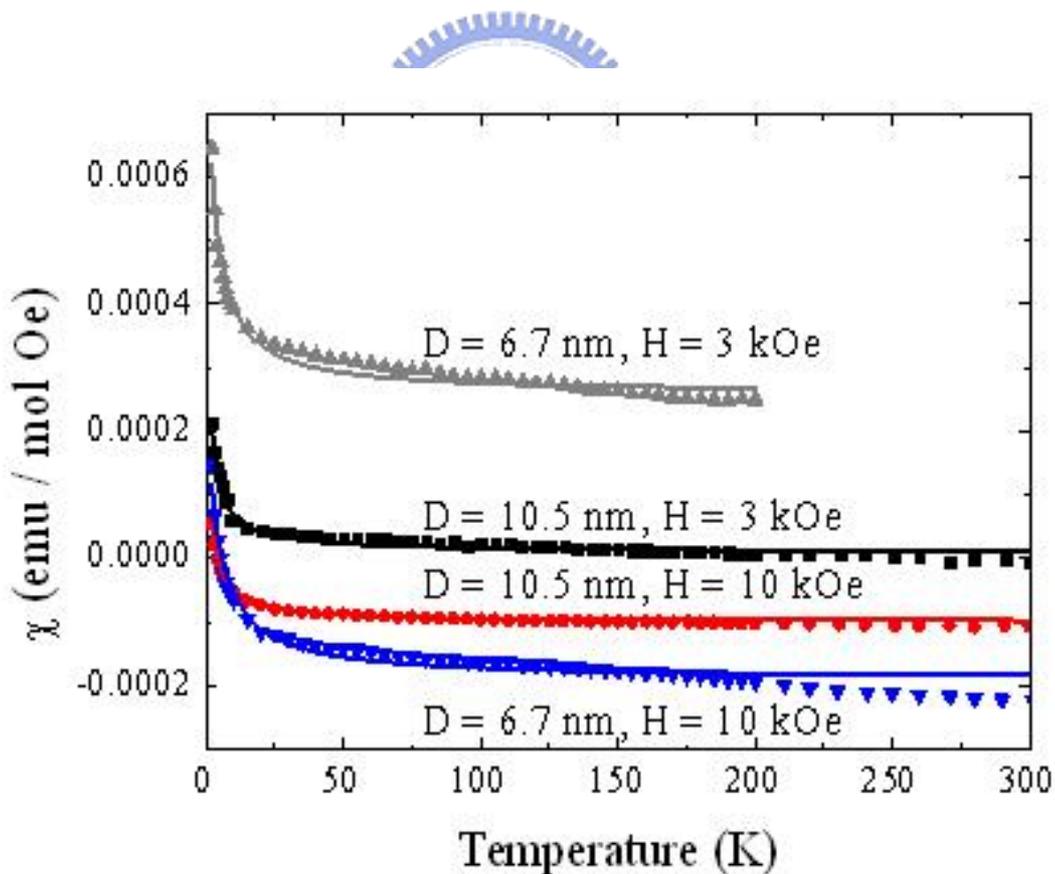


圖 9 PbSe 量子點在不同尺寸(6.7 nm、10.5 nm)和外加場下磁化率對溫度做圖

我們用一個簡單的圖像來解釋這個複雜的現象。這圖像類似古典原子模型，在量子點的表面有自由電荷載子繞軌道半徑運動（如圖 10）。這電荷的運動造成三種磁性來源：電子(或電洞)自旋角動量造成的順磁磁矩及軌道彈道運動造成的順磁性，和在外加磁場下電子繞量子點感生電流造成的抗磁性。

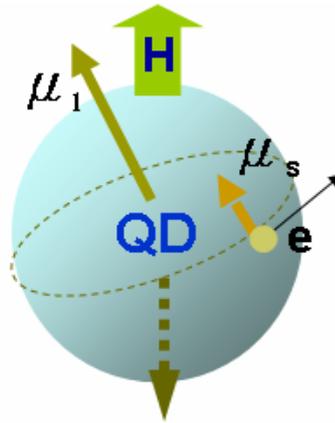


圖 10 量子點電子運動造成磁矩示意圖。

其中自由電荷載子在量子點是很容易形成，在前面 1-1 節已討論過。由於 Se 在表面傾向氧化(輝銅礦在可見光下容易被氧化而形成硫酸鹽或亞硫酸鹽)，這些氧化物將會從分子表面脫離，因此會造成表面 CdSe 之缺陷，猜測因著表面 CdSe 之缺陷，於是釋出自由電荷載子。

首先，電子(電洞)的自旋磁矩造成低溫下隨溫度升高而磁化率遞減($\propto \frac{1}{T}$)的順磁貢獻。用居禮定律對 $\chi-T$ 曲線做擬合而得出居禮常數 C ，由表 2 所示，在相同的磁場下，尺寸越小，居禮常數越大，順磁性越強。當量子點尺寸越小，單位體積表面積比越大，造成的自由電荷載子數越多，總自旋順磁磁矩於是愈強，電子自旋磁矩造成的居禮順磁越強。

載子的軌道運動會造成軌道順磁磁矩和拉莫抗磁磁矩。其中量子點的軌道磁矩造成在弱場下的順磁性；由 1.2.1 節知，原子的軌道磁矩和自旋磁矩會造成居禮順磁行為，其總磁矩會因熱擾動而減弱，但電子在量子點的軌道運動受到量子

侷限影響而造成電子彈道行為[17]，此軌道順磁現象會存在於弱外加磁場下(小於幾 Tesla)，且受特徵溫度($k_B T^* = \frac{h\nu_F}{4\sqrt{2}\pi^2 L}$)決定，特徵溫度越高保持順磁性的溫度也越高。

若從古典模型來看，當外加磁場，載子繞軌道運動會產生拉莫抗磁，磁場越大，抗磁磁矩繞中心角速度越快，於是量子點的感應抗磁越強。由其上兩種機制抗衡，同一尺寸量子點在高溫下(≥ 30 K)隨著磁場增強將會有從順磁性到抗磁性的變化；而且隨著尺寸縮小，表面自由電荷載子數增多，且在外加磁場影響下的電子軌道運動受量子點尺寸侷限影響，造成尺寸越小軌道角動量增加，軌道順磁磁矩和拉莫抗磁磁矩同時增強，於是造成磁化率隨磁場增強從順磁到抗磁的變化拉大。



H (Oe)	D (nm)	C (emu K / mol Oe)
3 k	10.5	6.9×10^{-4}
3 k	6.7	1.7×10^{-3}
10 k	10.5	6.1×10^{-4}
10 k	6.7	1.9×10^{-3}

表 2 PbSe QD 居禮常數擬合結果

1.4 雜質摻雜於半導體奈米顆粒簡介

1.4.1 雜質摻雜硒化鎘半導體量子點是困難的

所謂雜質摻雜是有意的將數量受監控的雜質引入半導體內。雜質摻雜主要應用在改變半導體塊材的電性。摻雜的行為同時也會影響刺激半導體奈米顆粒的物理特性，而這些特性被預測可以應用在自旋電子學和量子資訊上。然而，雜質能否成功的摻雜入奈米結構，有哪些因素影響雜質摻雜，是個重要的問題。

針對這問題，Steven C. Erwin 等人對半導體奈米結構摻雜作一系列探討 [11]；他們認為雜質吸附能力主要有三方面影響：(1)表面的型態，(2)奈米顆粒的結構，和(3)界面活性劑。首先，他們針對 Mn 吸附 II-VI 和 IV-VI 半導體和不同的多面體作理論計算，發現晶體在 zinc blende 結構和(001)表面的束縛能特別高；其中 CdSe 在 zinc blende (001)表面的束縛能比 Mn 高，表示 Mn 容易摻雜入 CdSe zinc blende 結構。而一般 CdSe 奈米結構多屬 wurtzite 多面體，所以比較不容易摻雜。他們設計實驗來驗證不同結構對摻雜的影響，由於 ZnSe 為 zinc blende 結構，所以沉積在上面的 CdSe 也會是 zinc blende 結構 (由 X-ray 繞射分析驗證，圖 11)；如果 Mn 有摻雜入 CdSe 時，用電子順磁共振(EPR)量測，會得到由超精細分裂的六條頻譜，其頻率範圍在 3200~3800 Gauss，而摻雜 Mn 的 CdSe 吸附在 ZnSe 上可以輕易的觀察到此現象。雖然 zinc blende 結構比 wurtzite 結構容易摻雜，但如果 Mn 有摻雜入硒化鎘 wurtzite 多面體時，則 EPR 頻譜為圖 11。

最後，他們認為奈米顆粒上的界面活性劑也會影響摻雜的程度。界面活性分子用來使奈米結構之間的分離，但它本身也有可能吸附雜質，而使得表面吸附和摻雜減弱。從以上幾點得知，若要使奈米顆粒更容易摻雜入雜質，需要注意成長的結構，表面型態及界面活性劑的影響。

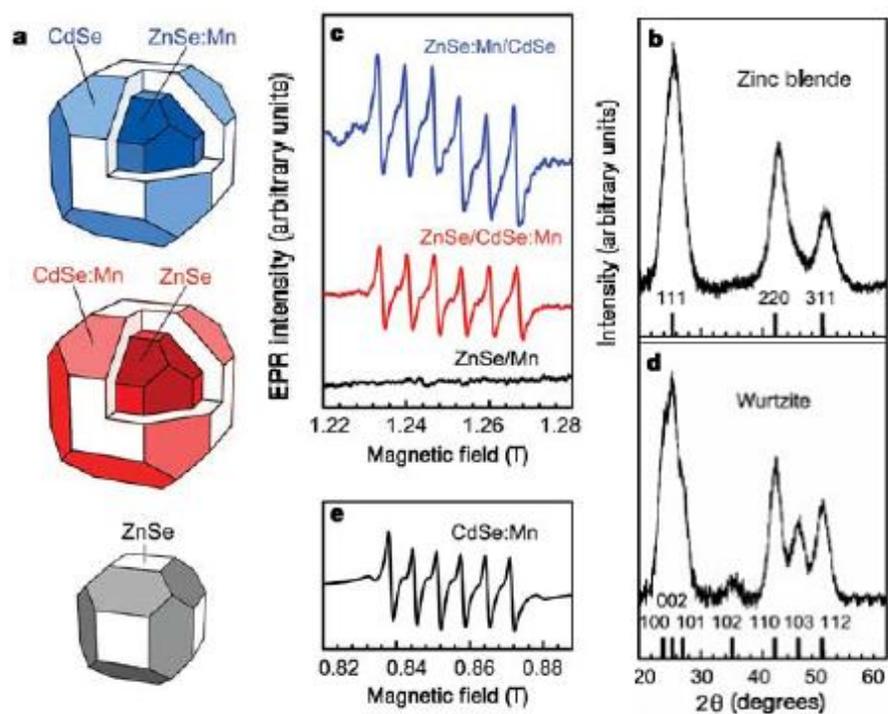


圖11 (a)分別為 ZnSe/CdSe:Mn (紅), ZnSe:Mn/CdSe (藍), 和 ZnSe 奈米顆粒(灰), (d)為 (a)所對應的EPR光譜, (b)為CdSe zinc blende 多晶體的X-ray繞射圖(ZnSe/CdSe:Mn); 而(e)為CdSe wurtzite 結構有摻雜Mn的EPR圖, (d)為對應的X-ray繞射圖。[11]

1.4.2 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 量子點於EPR電子順磁共振頻譜結果

然而Mn是否有成功摻雜入我們的樣品CdSe奈米顆粒內，可從先前對 $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ 量子點樣品用EPR電子順磁共振做量測的研究得知[13]。得到超精細分裂在磁場 3200 G與 3800 G之間的六條頻譜(圖 12a)，表示Mn有成功的摻雜入CdSe奈米結構。此六條光譜是來自Mn原子核($I = 5/2$)貢獻，及 $\Delta m_S = +1$ ， $\Delta m_I = 0$ 的轉換，其中 m_S 和 m_I 表示電子自旋和原子核自旋量子數。此研究同時指出，隨著Mn摻雜濃度提高，EPR六條頻譜減弱，自旋-軌道交互作用會被破壞；而隨著顆粒尺寸的縮小，因著彼此磁性的交互作用，電子自旋和原子核自旋的交互作用也將減弱。

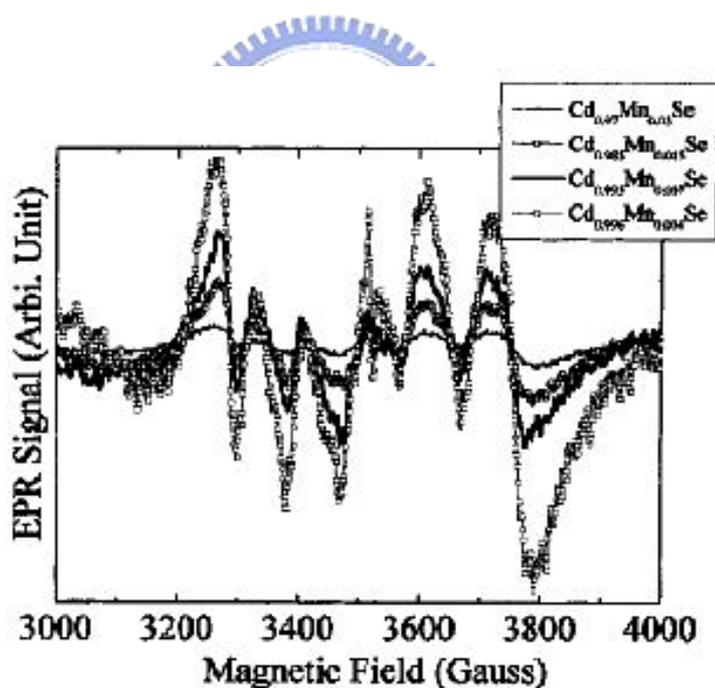


圖 12 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 的EPR頻譜 [13]

1.4.3 半導體量子點參雜磁性雜質的磁反應

鄭舜仁老師最近發一篇關於球型奈米結構參雜磁性雜質(Mn)的理論研究[13]；數值計算結果顯示，奈米顆粒上 sp 軌域自旋電子與 Mn 原子 d 軌域電子的交互作用，將導致弱外加磁場下順磁性增強而強外加磁場下順磁性變弱，如下圖 13(c)。而此低場順磁的行為與奈米顆粒上的電子數及 Mn 離子所處位置相當有關。

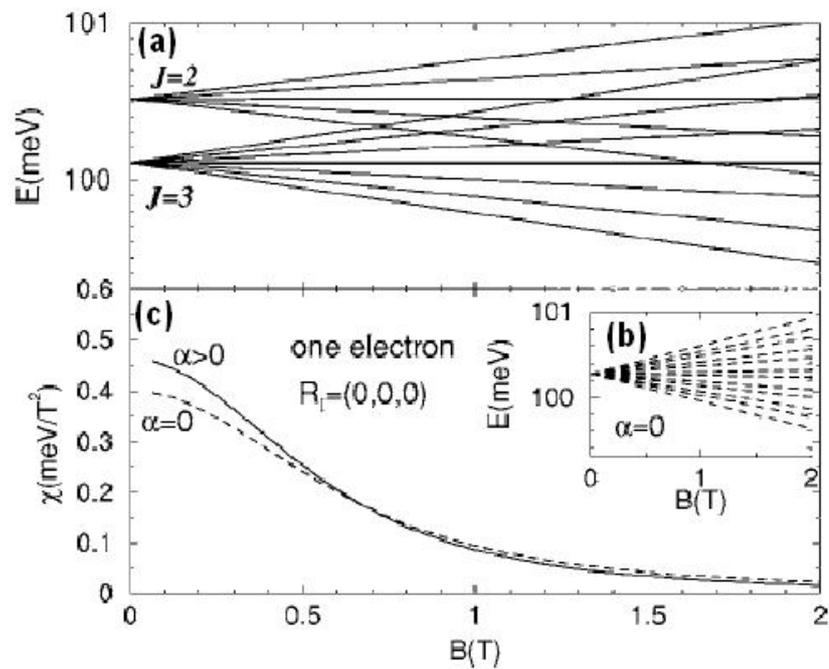


圖 13 CdSe 量子點參雜 Mn 能譜計算圖及磁化率對溫度做圖。sp 軌域電子與 d 軌域電子(Mn)有交互作用的能譜圖(a)，和(c)圖的實線部份；圖(b)和圖(c)的虛線部份為 sp-d 沒交互作用時。[12]

第二章 實驗方法與儀器介紹

2.1 超導量子干涉磁量儀簡介

超導量子干涉磁量儀是現今最靈敏的磁性量測系統 (靈敏度： 1×10^{-8} emu)。它主要是利用約瑟芬超導元件，結合低溫、真空及電子等技術開發而成的量測儀器。圖 13 是磁量儀系統圖。它主要由七種功能系統組成而成，分別是溫控系統(溫度範圍：1.8~800 K，400 K 以上需換Oven量測系統)；超導磁鐵系統(可提供 ± 7 Tesla的磁場)；SQUID偵測系統；樣品移動系統；氣體控制系統；液氮杜瓦瓶系統；電腦自動控制系統。此系統介紹可參考文獻[14]。



圖 14 磁量儀系統圖

2.1.1 系統介紹

1. 溫控系統：

樣品的溫控可分為 4.4 K 以上及以下兩個區域。4.4 K 以上的溫控由樣品室外的高功率加熱器將樣品加熱至設定溫度後，再由氣體加熱線加熱樣品的氣體，以達到設定溫度。而 4.4 K 以下的溫控方法，主要是利用減壓降溫法($PV = nRT$ ，藉由減少壓力來降低溫度)，由氣體處理系統的機械幫浦將液氮抽到液氮容器內，然後再由氣體處理系統控制液態氮容器內的氮蒸氣壓來達到控溫目的。而 400 K 至 800 K 則須由使用 Oven 量測系統來加熱樣品。

2. 超導磁鐵控制系統：

因為超導磁鐵的工作需要液態氦，當液態氦不夠時，超導磁鐵會發生凍結 (quenching) 現象而釋出大量能量。所以為了維護超導磁鐵正常工作需注意液氦面與操作磁場的限制，在液氦面高於 50 % 時外加場可至 7 Tesla，40 ~ 50 % 磁場在 1 Tesla 以下，30 ~ 40 % 外加場需控制在 1000 Oe 以下，30 % 以下則不可使用。

3. 液氦杜瓦瓶系統：

超導磁鐵需在液氦(4.2 K)環境下工作；而 SQUID 杜瓦瓶有兩個種類，一種是分為內外兩層，外層包覆液氦內層則裝液氦，而另一種則是完全裝液氦的杜瓦瓶，我們使用的是前者，以下將以此說明灌液氦步驟。灌液氦主要分熱桶與冷桶兩種方式，熱桶指的就是杜瓦瓶裡頭原先沒有液氦的灌法，冷桶則是杜瓦瓶裡頭就存在液氦。熱桶灌液氦的順序分別是，在杜瓦瓶內桶先灌氦氣使熱桶先降溫，然後再灌液氦於外層使杜瓦瓶降更低溫(77 K)，最後再將液氦傳輸至杜瓦瓶內。冷桶灌液氦須等至液氦噴出(液氦火焰出現)後，立即插入杜瓦瓶內，以避免溫度較高的氦氣使杜瓦瓶內的液氦蒸發。在傳輸期間需注意液氦桶的壓力控制在 2~3 psi，而液氦桶的壓力可以到 15~20 psi。

灌液氦時須配合電腦自動控制；1. 首先，按”purge sample space”清潔腔體，2. 然後設定溫度在 10 K 利用開啟抽氣系統防止可變阻抗阻塞，3. 開視窗 MPMS Log data 看溫度對時間圖，4. 開視窗 MPMS Helium Fill 看液氦裝滿程度，5. 當液氦 30 % 時將 cooling valve 關掉(可設定溫度 5 K)。

2.1.2 超導量子干涉元件介紹

1. 約瑟芬結 (Josephson junction)

由量子力學我們知道，兩金屬之間用一薄絕緣層隔開時(即位能障不高)，電子便有機會穿越過能障，形成穿隧電流。若用超導體代替金屬，則我們稱此連結為約瑟芬結。當絕緣層很厚時，超導電子對(Cooper Pair)不能穿過；但如果絕緣層夠薄時(幾埃厚度)，便有機率穿越過位能障礙，使得兩邊超導體的波函數 Ψ_1 和 Ψ_2 滲入絕緣層而互相連接起來，如圖 15。

在沒有磁場的情形下，流過約瑟芬結的的超流電流密度為

$$j_s = j_c \sin \varphi , \quad (2-1)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{eV}{\hbar} \quad (2-2)$$

上式也可寫成

$$\varphi(t) = \varphi_0 + \frac{e}{\hbar} \int V(t) dt \quad (2-3)$$

j_c 為臨界電流密度， φ 為接頭兩邊相位 φ_1 和 φ_2 的相位差， V 為約瑟芬結兩端的電位差， e 為超導電子電荷量。其中(2-1)(2-2)式為Josephson 公式。

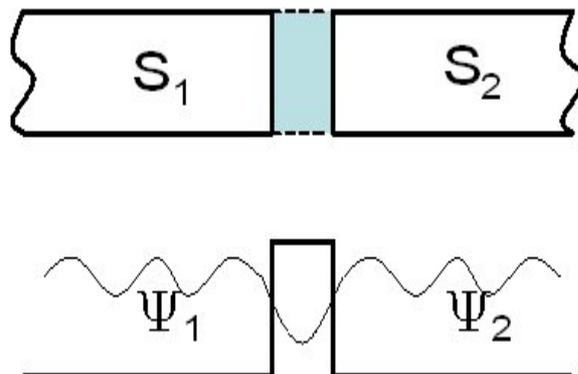


圖 15 兩超導體之間用一薄絕緣層隔開；約瑟芬結兩邊超導波函數的耦合。

2. 直流約瑟芬效應 (DC Josephson effect)

由式(2-1)及(2-3)，若加一直流電壓 V_0 ，則 φ 變為 $(\varphi_0 + (e/h)V_0 t)$ 。因為 h 的值(相對時間和電壓)很小，因此所得的電流為一個頻率震盪很快($\omega = eV_0/h$)且淨值(平均值)為零(交流約瑟芬效應)。另一方面如果跨過兩端的電壓為零，反而可以得到電流；而此電流量在正負臨界電流值之間(其值由相位差 φ 決定) (圖 16)。換句話說，直流超導電流(在正負臨界電流值之間)穿過絕緣層並不會引起電壓降，被兩側超導體夾住絕緣層好像具有超導電性；此即為直流約瑟芬效應。其I-V曲線如下圖：

當施加磁場通過約瑟芬結時，超導臨界電流與磁場會有週期性的變化。臨界電流 I_C 與磁場的關係為：

$$I_c(H) = I_c(0) \left| \frac{\sin(\pi\varphi_J/\varphi_0)}{\pi\varphi_J/\varphi_0} \right| \quad (2-4)$$

其中 φ_J 為透入結區的磁通量， $\varphi_0 = h / 2e = 2.06785 \times 10^{-15}$ Wb (tesla m²) 為磁通量子。而臨界電流變化的週期剛好就是一個磁通量子數 φ_0 。

臨界電流 I_C 與磁場 H 的實驗結果很類似光學中Fraunhofer繞射圖樣，所以把這宏觀的量子現象稱為超導量子繞射現象。

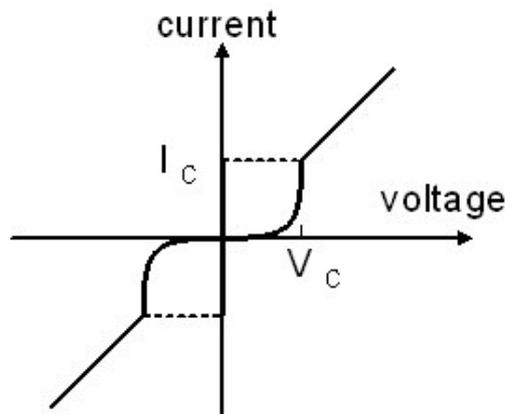


圖 16 約瑟芬結之電流-電壓特性圖。

3. 超導量子干涉元件 (The SQUID)

當兩個約瑟芬結並連於一個超導環時 (圖 17)，因電流沿不同路徑，約瑟芬結的波函數相位差便造成量子干涉現象。可證明，在直流偏壓下，雙結超導環的臨界電流 I_C 為

$$I_c = 2I_{c1}(0) \left| \cos(\pi\varphi/\varphi_0) \right| \quad (2-5)$$

其中 φ 為超導環所包圍的磁通量， φ_0 為磁通量子， I_{c1} 為超導結的臨界電流。這關係式表示，雙結超導環臨界電流是磁通 φ 的週期函數，而且變化週期為一個磁通量子 φ_0 ，因此用它可作為靈敏度很高的量測元件。

同樣，雙結超導環的臨界電流也會受磁場調變，因此上式變成

$$I_c(H) = 2I_{c1}(0) \left| \frac{\sin(\pi\varphi_J/\varphi_0)}{\pi\varphi_J/\varphi_0} \right| \cdot \left| \cos \frac{\pi\varphi}{\varphi_0} \right| \quad (2-6)$$

實際觀測到的干涉圖樣如圖 18，

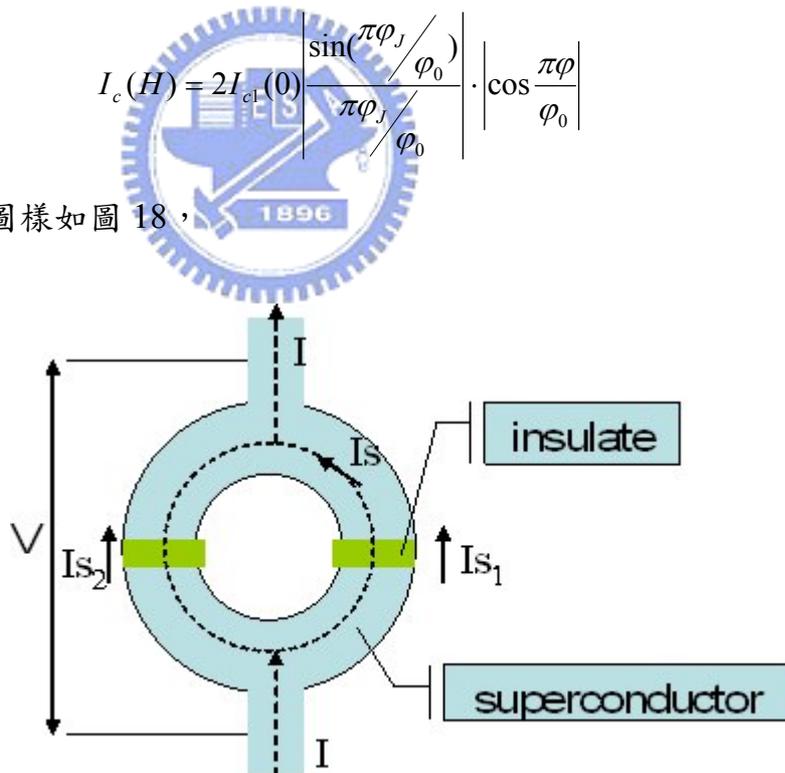


圖 17 雙結超導環示意圖

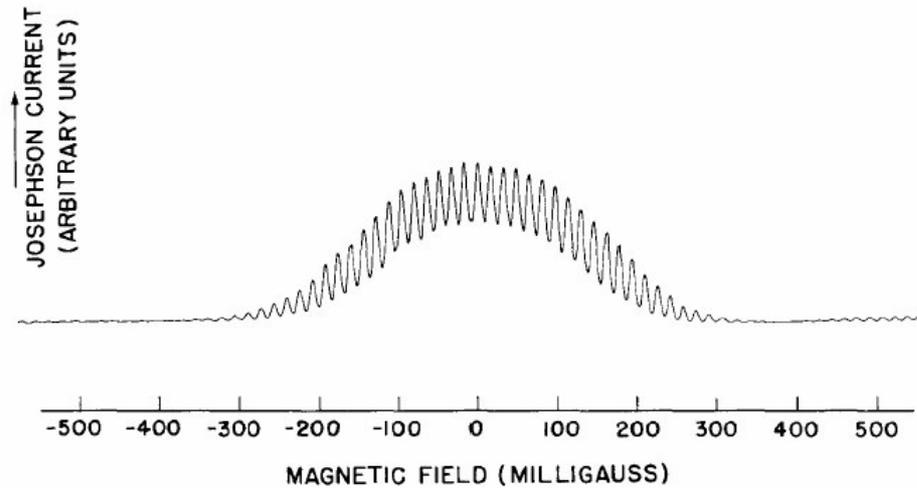


圖 18 dc SQUID 臨界電流隨磁場的變化 [15]

4. SQUID 的操作原理

利用上述 I_C 隨磁通量週期變化的性質，可以得到相應SQUID兩端壓降受外磁場的變化； I_C 隨磁通量 ϕ 週期性的在 I_{Cmax} 和 I_{Cmin} 之間變化，若供給直流電源 I_0 ，則兩端電壓將隨 ϕ 週期性的變化。利用鎖相放大器及回饋電路將SQUID總磁通量維持一定，而電壓訊號變換成與 $\Delta\phi$ 成比例的電流，則只要測出回饋電流 I_f 便可確定SQUID內磁通量變化。

2.2 實驗方法

我們的樣品為不同尺寸(5 nm, 8 nm)及不同摻雜Mn濃度的 $Mn_xCd_{1-x}Se$ ($x = 0.375\%$, 0.75% , 0.15%)奈米顆粒(如表 3)。此樣品是與美國New Orleans大學化學系方教授 合作，用化學方法(metal organic method)製備出奈米顆粒，拿至台灣進行磁性量測。

尺寸大小影像是由穿隧電子顯微鏡(TEM)來觀測決定，由圖(19)知，顆粒尺寸分別為 5 及 8 nm，由高解析度 TEM 影像得知樣品顆粒為球形結構且呈現規則的晶格排列 (圖 19)。此 TEM 影像是 在美國量測的，可參考文獻[13]。

最後，再由超導量子干涉磁量儀(SQUID magnetometer) (型號為Quantum Design MPMS-7) 量測 $Mn_xCd_{1-x}Se$ 量子點的磁學性質，所量測的溫度範圍從 2 K 到 300 K，磁場從 0 到 5 Tesla。

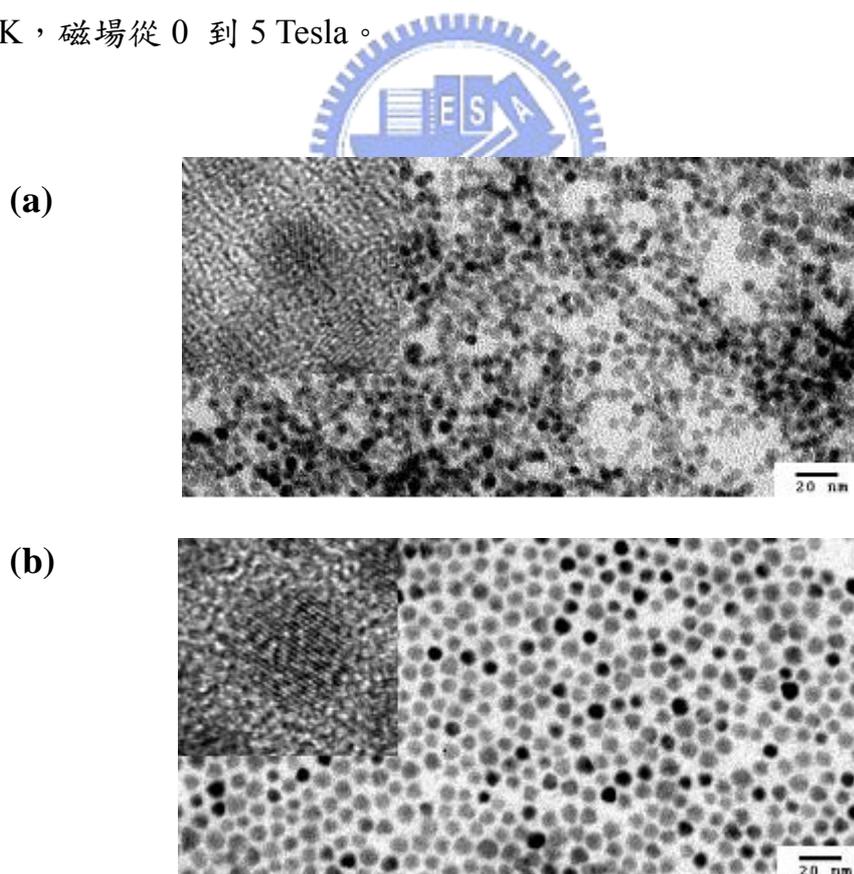


圖 19 $Cd_{1-x}Mn_xSe$ 奈米顆粒之TEM影像圖，圖(a)顆粒尺寸為 5 nm而圖(b)為 8 nm，其左上角插圖為解析度較高之TEM影像圖。[13]

2.3 奈米顆粒製備

將 7.9g 的 Se 粉末加入到 10 ml 濃度為 90 % 的三辛基磷溶液內。將混合後的溶液放入封閉的瓶子內使用超音波震盪器均勻搖晃一整夜，形成以製備出高純度的 TOP-Se 混合溶液。

在手套箱內將 2 mg 的 $\text{Mn}_2(\mu\text{-SeMe})_2(\text{CO})_8$ 與先前已製備好的 0.7 ml、1 M 的 TOP-Se 溶液及 3 ml 的 triethylphosphine 混合在一起。

利用玻璃針筒將混合溶液取出，快速注入 20 g 的 trioctylphosphine oxide(90 %)，0.5 ml、1 M 的 cadmium(II) acetate 及油酸的混合溶液，在通氬氣的環境並加熱到溫度 310°C。

為了得到不同尺寸的顆粒，將此混合溶液在 260°C 下均勻搖晃 1 分鐘至 1 小時。當溫度降至室溫，顆粒停止成長而達到預期的粒徑大小。

使用離心機將不同尺寸的沉澱物分離，即可得不同粒徑大小的量子點。

取出 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 溶液，用甲苯與甲醇做溶解/沉澱處理，反覆數次以去除過量表面包覆劑。

2.4 樣品種類條件

量子點樣品的種類與條件如表 3 所示，包括兩種尺寸($D = 5, 8 \text{ nm}$)和三種不同摻雜濃度。CdSe 一些重要參數已於表 1 列出，由已知的晶格常數可算出硒化鎘的 unit cell 體積為 $56(\text{\AA}^3)$ ；且一顆直徑為 8 nm 的球形量子點體積 $V = 4\pi/3(80/2)^3 = 268083(\text{\AA}^3)$ ，所以它共有 $268083 / 56 \cong 4787$ 個 (5 nm 有 1168 個) unit cells，分別乘上不同的錳濃度百分比於是可粗略估計一顆量子點內有多少顆 Mn 原子(表 4)，其他不同尺寸、濃度的 Mn 原子依此估算。我們也可從每顆量子點的 Mn 原子數計算出 Mn 與 Mn 原子之間的平均距離，同樣列於表四。

Cd _{1-x} Mn _x Se	D = 5 nm	D = 8 nm
Mn: 0.375 %	MCS15	MCS09
Mn: 0.75 %	MCS14	
Mn: 1.5 %	MCS13	MCS07

表 3 Cd_{1-x}Mn_xSe樣品條件與種類

Mn	Number of Mn Atoms per QDs		Mn-Mn Average Dist(Å)	
	(8nm) 18	(5nm) 4	(8 nm) 24.6	14.8
0.375%	36	8	19.6	11.8
1.5%	72	16	15.5	9.3

表 4 Cd_{1-x}Mn_xSe量子點內平均Mn原子數及Mn原子數之間的平均距離

2.5 背景訊號的探討



由於奈米顆粒被包覆在有機化學保護基內，有機化學保護基是由三辛基磷及油酸組成，由熱重分析儀顯示，它們的重量佔全部的十分之一；而油酸及三辛基磷的磁化率分別約為 -2.096×10^{-4} 和 -3.2×10^{-4} emu / mol Oe，經過換算後，這些有機包覆劑訊號小於樣品的百分之一，對訊號準確影響不大，所以在之後的數據處理中沒有扣除有機包覆劑的訊號。同樣，奈米顆粒粉末是裝入膠囊內，而膠囊在 1 kOe下量得的磁化率為 -1×10^{-6} emu/g遠小於樣品訊號，因此我們之後的數據處理也忽略不計。

2.6 樣品放置步驟

首先使用電子天秤量測空膠囊的淨重量後，將樣品粉末倒入膠囊內並用另一半膠囊倒過來將粉末固定壓住，並且用 Teflon 將兩膠囊邊緣固定黏住。接著量測總重量，所得重量扣除空膠囊重量便是樣品粉末重量。將膠囊放入吸管内，以牙

線固定位置，然後再把吸管裝置樣品棒上。

超導量子干涉儀有三種操作模式：(1) DC (2) RSO (3) AC；我們主要使用 DC 及 RSO 系統來量測我們的樣品。若為 RSO 系統，樣品放入 SQUID 之前，需將樣品室溫度升至室溫(300 K)。直接把裝樣品的吸管安裝在樣品棒(sample rod)上，然後把樣品室破真空，接著將樣品棒慢慢置入樣品室內。校正樣品位置後，就可開始進行量測。若是 DC 模式，把吸管用牙線棒固定在樣品棒上，將樣品放入樣品輸送室，並將樣品棒固定，按下抽真空鈕進行樣品輸送室抽真空動作，在表示抽真空完成的綠色燈亮起後，將輸送室與腔體間的閥門打開，接著將樣品棒慢慢往下推，等溫度穩定後，校正樣品位置，寫下適當的程式後，然後便可開始量測。



第三章 結果與討論

在前面第一章中，我們初步了解半導體量子點的一些特性，且討論了它們磁性物理的現象及來源，而這些磁性訊號是由超導量子干涉磁量儀測得的。在本章中，我們將對樣品 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 半導體量子點在超導量子干涉磁量儀所量測的數據作一系列的討論，我們不僅可看到半導體奈米結構下的磁性與塊材之間的不同及量子點磁性的尺寸效應，可與先前的研究對照吻合，而且經過Mn原子順磁擬合計算後，我們將能認識量子點摻雜Mn原子的磁學機制與行為。

3.1 硒化鎘量子點摻雜 Mn 磁性行為

圖 20 是樣品為尺寸 5 nm、摻雜錳濃度 $x = 0.375\%$ 的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 奈米顆粒，我們量測它在不同溫度下磁化強度對外加磁場作圖。由於我們的樣品是錳原子摻雜入硒化鎘奈米顆粒結構，所以我們猜測磁性來源主要分三個部份，有錳原子造成的居禮順磁性、還有硒化鎘奈米顆粒的磁性來源、和奈米顆粒與錳摻雜原子之間交互作用造成的磁性。

我們假設在低溫($T = 2\text{ K}$)下，幾乎是錳原子貢獻的順磁性，當溫度升高至 150 K 以上時，錳原子的順磁磁矩因為熱擾動被破壞，於是出現由奈米顆粒貢獻的抗磁性。圖 21 為圖 20 高溫時的磁化強度對外加磁場曲線圖，在外加場大於 3000 Oe 時，奈米顆粒磁性行為由順磁性轉變為抗磁性；由 2.2 節對量子點磁性的解釋，此抗磁現象是載子繞量子點軌道運動產生感應電流所造成。

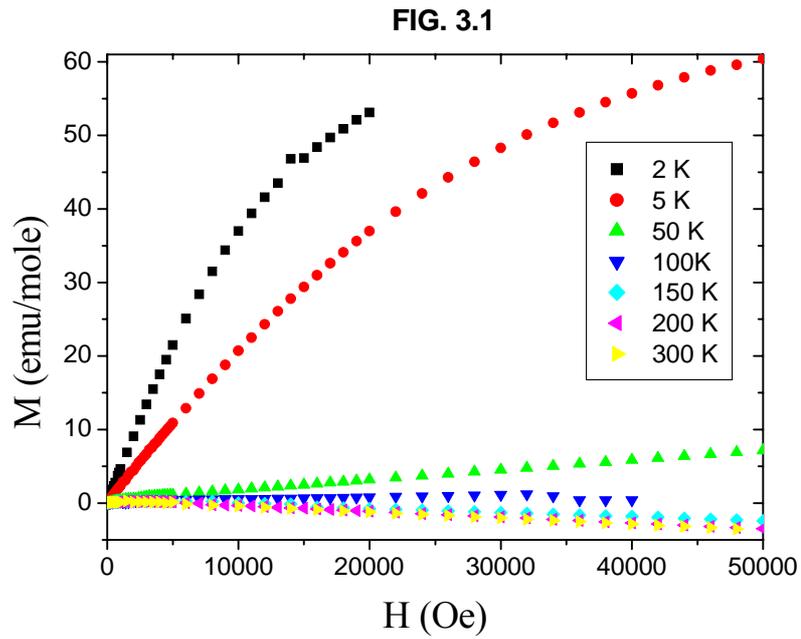


圖 20 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 尺寸 $D = 5 \text{ nm}$ 摻雜濃度 $x = 0.375 \%$ ，在不同溫度下磁化強度對外加磁

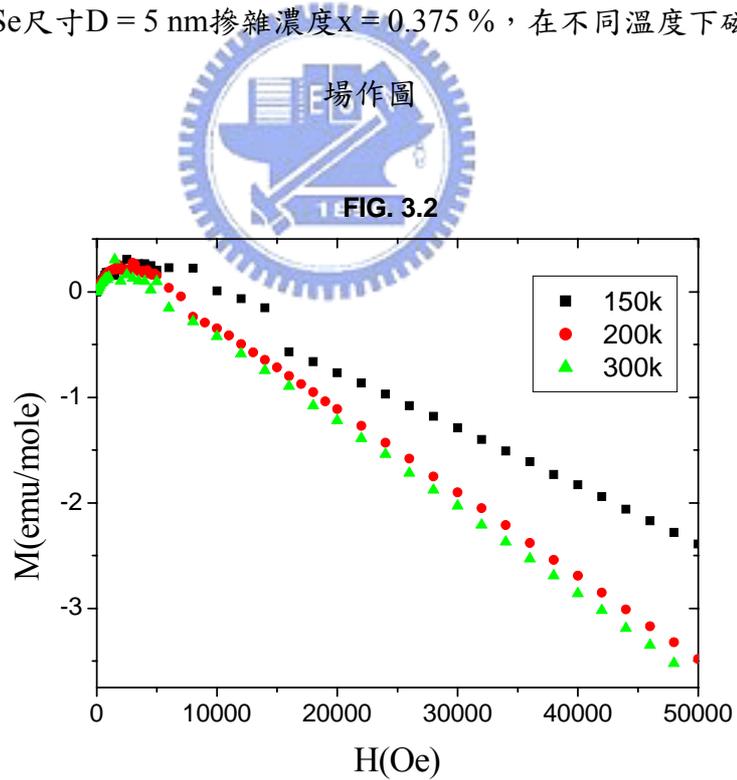


圖 21 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 尺寸 $D = 5 \text{ nm}$ 摻雜濃度 $x = 0.375 \%$ ，在 150 K, 200 K, 300 K 下磁化強度對外加磁場作圖

3.1.1 相同 Mn 摻雜濃度下量子點的尺寸效應

為了觀察奈米顆粒磁性的尺寸效應，我們比較在相同濃度下不同顆粒大小的曲線。圖 22 為 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 量子點在相同 Mn 摻雜濃度 ($x = 0.375\%$) 而不同尺寸 (5-, 8-nm) 下，磁化率對溫度曲線。由於低溫 ($< 50 \text{ K}$) 部分包含兩種因素，包括 Mn 原子及量子點本身的順磁性，我們暫時不去討論它。在高溫 ($> 50 \text{ K}$) 情形 Mn 順磁效應不明顯時，對於相同尺寸 (5 nm) 的量子點，外加磁場由 100 Oe 增加至 5 Tesla，磁化率由正值轉為負值；對於不同尺寸的量子點，在外加磁場 100 Oe 時，顆粒尺寸越小順磁磁化率越大；相反地，若外加場為 5 Tesla，則顆粒尺寸越小抗磁磁化率反而越大。

上述現象與先前量子點磁性研究的結果 [10] 相同，這是由載子繞量子點軌道運動造成的順磁磁矩及感應抗磁磁矩造成的。當尺寸越小，單位體積的表面載子數目越多，且在外加磁場影響下的電子軌道運動受量子點尺寸侷限影響，造成尺寸越小軌道角動量增加，弱場下的軌道順磁性及強外加場的抗磁性同時增強。

圖 23 為弱外加磁場下 (100 Oe, 1000 Oe) 磁化率對溫度曲線圖。同樣地，此弱磁場下的量子點磁性尺寸效應與之前文獻 [9,10] 符合；在相同外加磁場 100 Oe 不同尺寸量子點磁性行為，尺寸越小順磁磁化率越高。

圖 24 是尺寸 $D = 5-, 8\text{-nm}$ 量子點磁化強度隨磁場變化圖，可以觀察到尺寸 $D = 5 \text{ nm}$ 量子點磁化強度由順磁到抗磁的變化較尺寸大的量子點 ($D = 8 \text{ nm}$) 更明顯。若我們同時取溫度 300 K 且強外加磁場 (順磁轉抗磁之飽和磁場以上的磁場) 的磁化強度對磁場曲線的斜率 (抗磁磁化率)，它們分別為 $\chi_{d5} = -7.65633 \times 10^{-5}$ ($D_5 = 5 \text{ nm}$)，和 $\chi_{d8} = -3.22628 \times 10^{-5}$ ($D_8 = 8 \text{ nm}$)，相除後 $D_8/D_5 = 1.6$ ， $\chi_{d5}/\chi_{d8} = 2.37311$ ，磁化率 $\chi \propto D^{-2}$ 。表示量子點抗磁磁化率隨著尺寸平方成反比。

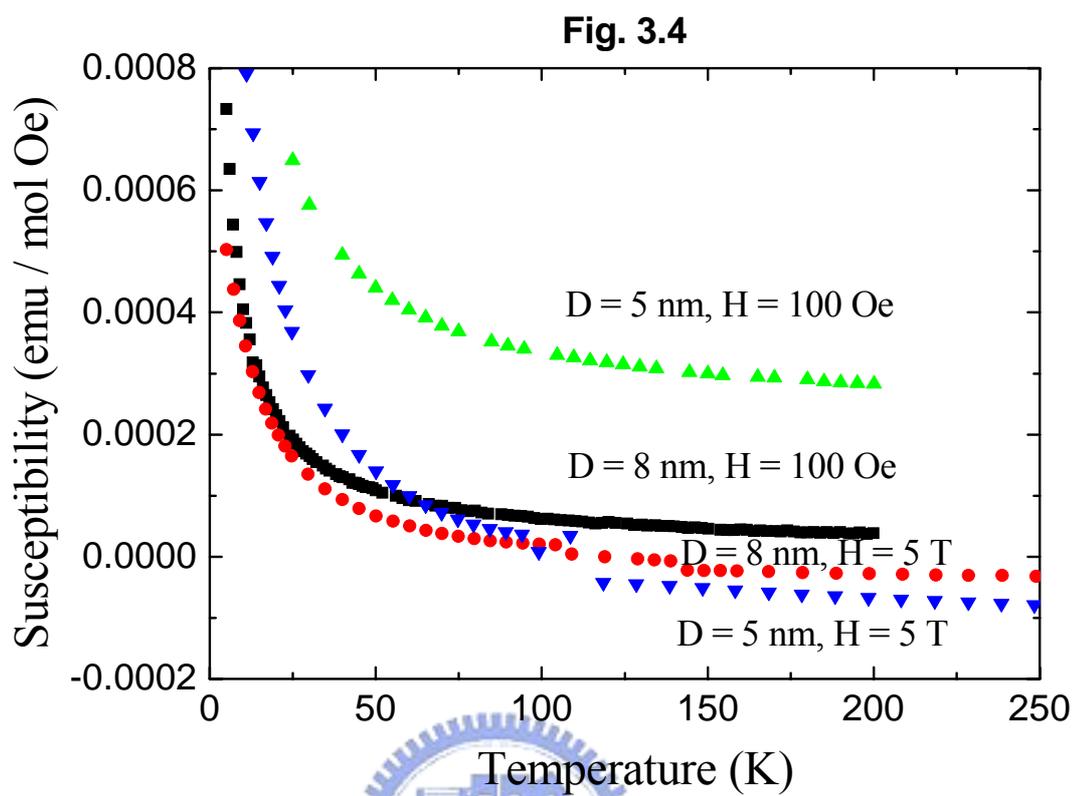


圖 22 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 在相同摻雜濃度 $x = 0.375\%$ 不同尺寸 $D = 5, 8 \text{ nm}$ ，分別在 $100 \text{ Oe}, 50 \text{ kOe}$ 下 磁化率對溫度曲線圖

Fig. 3.5

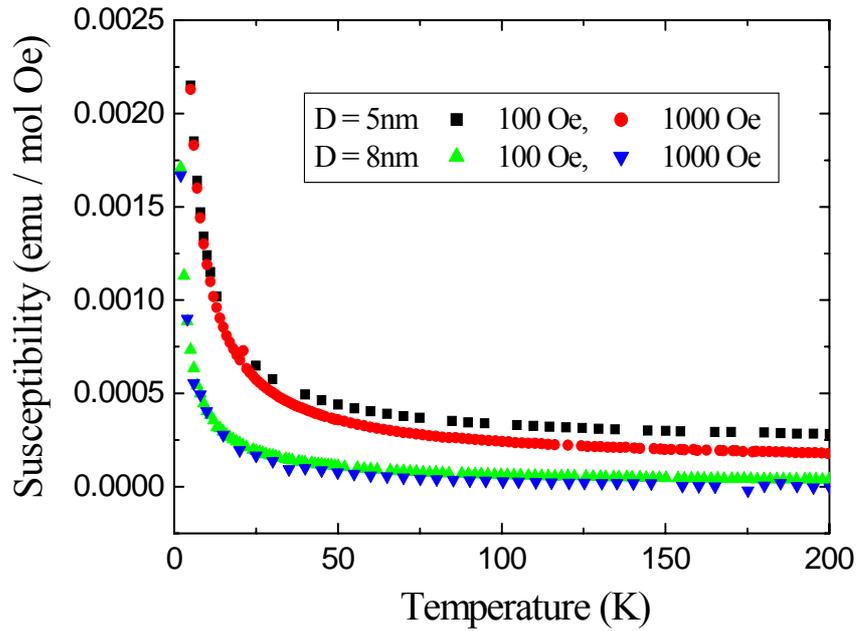


圖 23 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 在相同摻雜濃度 $x = 0.375\%$ 不同尺寸 $D = 5, 8 \text{ nm}$ ，分別在 100 Oe , 1000 Oe 下 磁化率對溫度曲線圖

Fig. 3.6

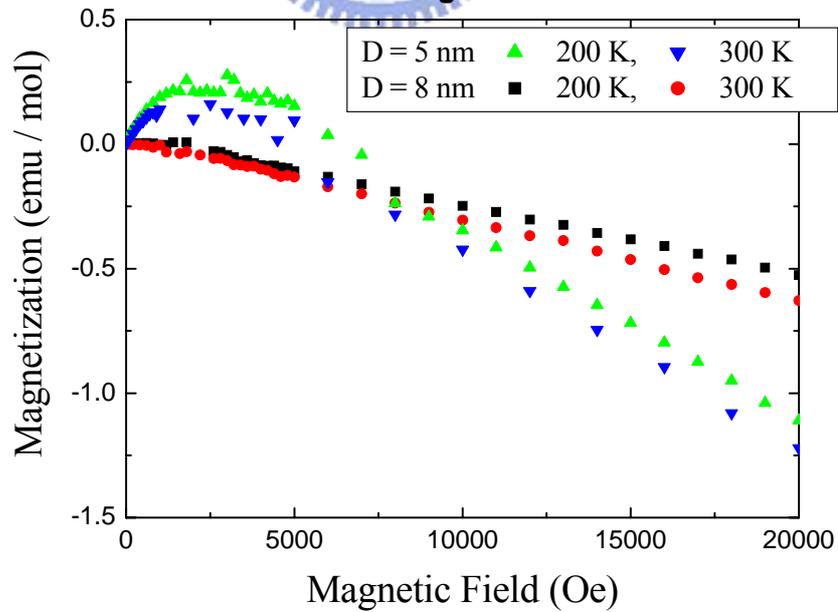


圖 24 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 在相同摻雜濃度 $x = 0.375\%$ 不同尺寸 $D = 5, 8 \text{ nm}$ ，分別在 200 K , 300 K 下 磁化強度對磁場曲線圖

3.2 扣除 Mn 順磁貢獻後硒化鎘量子點磁性的分析與結果

3.2.1 Mn 原子順磁曲線擬合

我們可以對溫度 2 K 的曲線作擬合，得知 Mn 原子的個數。舉例來說：尺寸 5 nm， $x = 0.375\%$ 的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 顆粒粉末重量為 36.5 mg，因為我們假設樣品磁性在 2 K 下幾乎是由 Mn 原子貢獻，而 Mn^{2+} 是順磁體，磁化強度滿足：

$$M = N' g J \mu_B B_J(x) \quad (3.1)$$

N' 為待求的原子數，Landé g factor： $g = 2$ ，總角動量 $J = 2$ ，玻爾磁子

$$\mu_B = e\hbar/2mc = 9.2741 \times 10^{-21} \text{ erg} \cdot \text{Oe}^{-1} \text{ (emu)}, \quad (\text{CGS})$$

其中 $B_J(x)$ 為 Brillouin function：

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (x = gJ\mu_B B/k_B T) \quad (3.2)$$

式中 Boltzmann constant： $k_B = 1.3805 \times 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{CGS})$

溫度 T 代 2 K，擬合其磁化強度對磁場曲線(圖 25)，得出 Mn^{2+} 原子個數 $N' = 2.52 \times 10^{17}$ (其他樣品擬合的 Mn 原子個數列於表 5)。我們亦可以直接由重量參數計算 Mn^{2+} 原子數來驗證數量級是否正確，

$$N = \frac{0.0365\text{g}}{191.371\text{g}} \cdot 0.00375 \cdot 6.02 \times 10^{23} = 4.2 \times 10^{17},$$

與上面擬合出來的個數 N' 比較，數量級相等且係數相差不到二分之一倍，驗證了在溫度低至 2 K 時磁化強度幾乎是由 Mn 原子貢獻。

由我們先前藉由擬合 M-H 曲線得到 Mn 原子數 N' ，將此值代回(式 1.8) Curie law，因此我們可以從直接由實驗數據 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 磁化率扣除 Mn 原子產生的順磁性，得到純粹由量子點被 Mn 原子影響後的磁化率對溫度曲線圖。舉例來說，圖 26 為 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 尺寸 8 nm 摻雜濃度 1.5%，分別在 100 Oe, 1000 Oe 磁化率對溫度

曲線圖以及Mn擬合居禮順磁曲線，兩數據相減即可得到量子點被Mn原子影響後的 $\chi-T$ 。

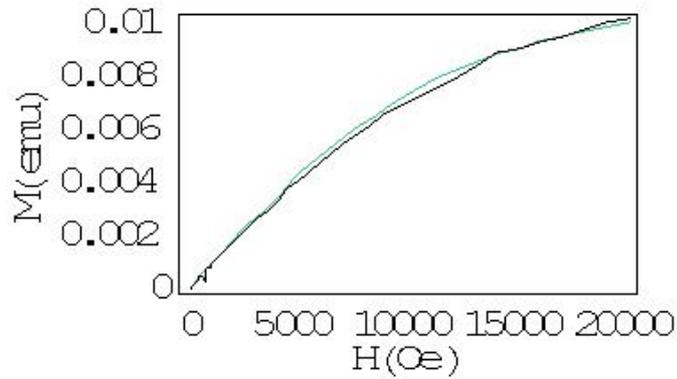


圖 25 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 尺寸 $D = 5 \text{ nm}$ 摻雜濃度 $x = 0.375 \%$ ，在溫度 2 K 下磁化強度對外加磁場擬合圖形

Mn^{2+} 的原子數	$D = 5 \text{ nm}$	$D = 8 \text{ nm}$
$x = 0.375 \%$	$N = 2.52 \times 10^{17}$ (4.27×10^{17})	$N = 2.45 \times 10^{17}$
$x = 0.75 \%$	$N = 5.1 \times 10^{17}$	
$x = 1.5 \%$		$N = 4 \times 10^{17}$

表 5 曲線擬合後樣品的 Mn 原子數

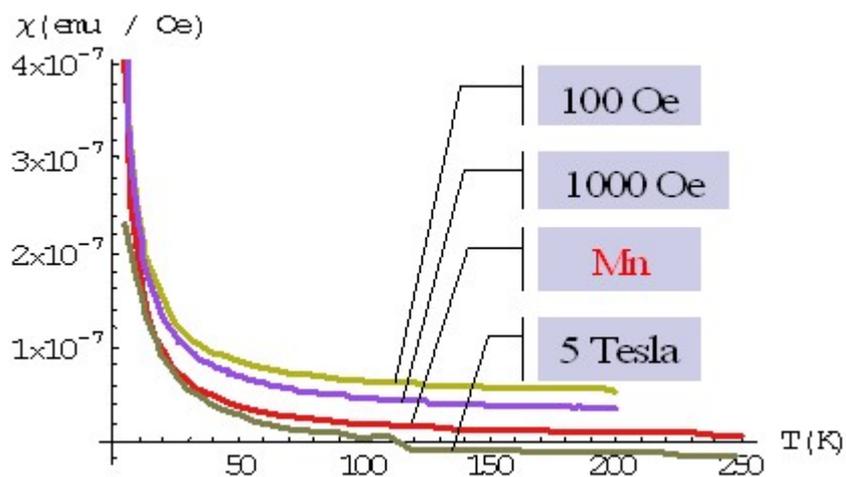


圖 26 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 尺寸 $D = 5 \text{ nm}$ 摻雜濃度 $x = 0.375 \%$ ，紅色線為 Mn 擬合順磁曲線，黃、紫與灰線各為 100 Oe 、 1000 Oe 、 5 T 磁化率對溫度曲線。

3.2.2 尺寸效應

下圖 27 是扣除 Mn 原子順磁效應(0.375 %)後磁化率對溫度作圖結果。在低溫部分是由量子點電子自旋及軌道磁矩造成的順磁性，其磁化率會隨著溫度升高而降低。而弱場 100 Oe 下是由軌道順磁磁矩造成的，越小的奈米顆粒造成的順磁磁矩越強；在強場 5 Tesla 時，是由電子軌道運動造成的抗磁性，同樣地，越小尺寸的量子點造成的軌道抗磁越強。由此可知，硒化鎘量子點磁性尺寸效應與先前研究(硒化鉛量子點)吻合，越小尺寸造成軌道順磁及軌道抗磁性越強，尺寸效應越明顯。

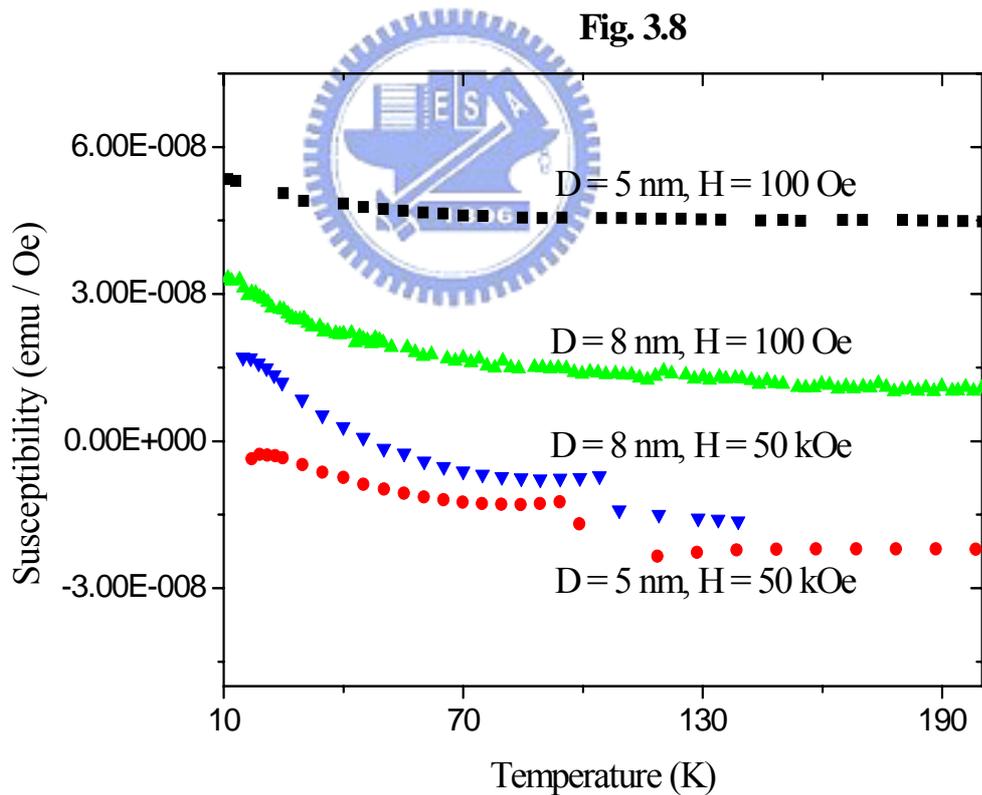


圖 27 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 尺寸 $D = 5, 8$ - nm 摻雜濃度 $x = 0.375\%$ ，分別在不同 100 Oe，5 Tesla 下磁化率對溫度作圖

3.2.3 Mn 摻雜效應

我們對相同尺寸下不同 Mn 濃度影響，磁化率對溫度曲線比較。如圖 28，為 $D = 5 \text{ nm}$ 量子點對於不同 Mn 摻雜濃度($x = 0.375 \%$, 0.75%)磁化率對溫度曲線圖。在低溫下為電子自旋順磁貢獻，當 Mn 摻雜濃度越多時(0.75%)，無論外加場在 1 kOe 或 10 kOe 時順磁性皆越強(磁化率對溫度斜率越陡)，表示 Mn 原子 d 軌域電子與量子點 sp 軌域電子交互作用將會增強量子點電子居禮順磁行為。而在高溫軌道順磁性與抗磁性部分，我們發現摻雜較多 Mn 原子的量子點，其正的磁化率與負的磁化率相對減弱，表示摻雜行為將會破壞來自尺寸效應的軌道磁性。

同樣地，圖 29 為尺寸 8 nm 量子點在不同 Mn 摻雜濃度($x = 0.375 \%$, 0.75%)下磁化率對溫度曲線圖。我們先前已討論到較大尺寸的量子點(8 nm)，尺寸效應較不明顯，其弱場的軌道順磁及強場下的軌道抗磁相對較弱。然而，摻雜入 Mn 原子後，尺寸效應更不明顯，如圖 30，相對摻雜濃度較高($x = 1.5 \%$)的量子點，尺寸效應極不明顯，電子軌道磁性行為被 Mn 的 d 軌域電子破壞，而低溫電子自旋順磁行為受到 Mn 影響後明顯的增強。其 Mn 摻雜入量子點示意圖如下圖 30。

由此結果可發現，Mn 的摻雜改變量子點磁性的行為，電子順磁磁矩被增強了，而量子點磁性的尺寸效應影響卻被減弱。

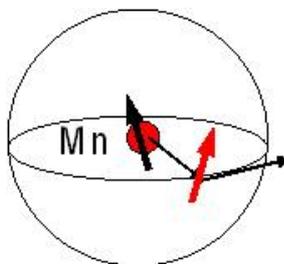


圖 28 量子點摻雜 Mn 示意圖

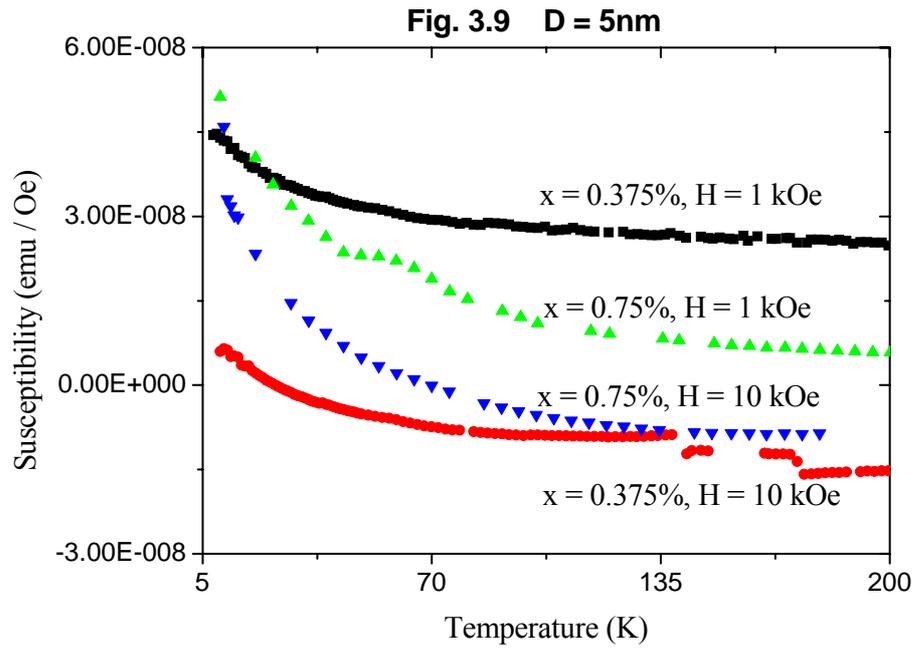


圖 29 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 尺寸 $D = 5 \text{ nm}$ 摻雜濃度 $x = 0.375 \%$, 0.75% , 在外加磁場 1 kOe , 10 kOe 下磁化率對溫度作圖

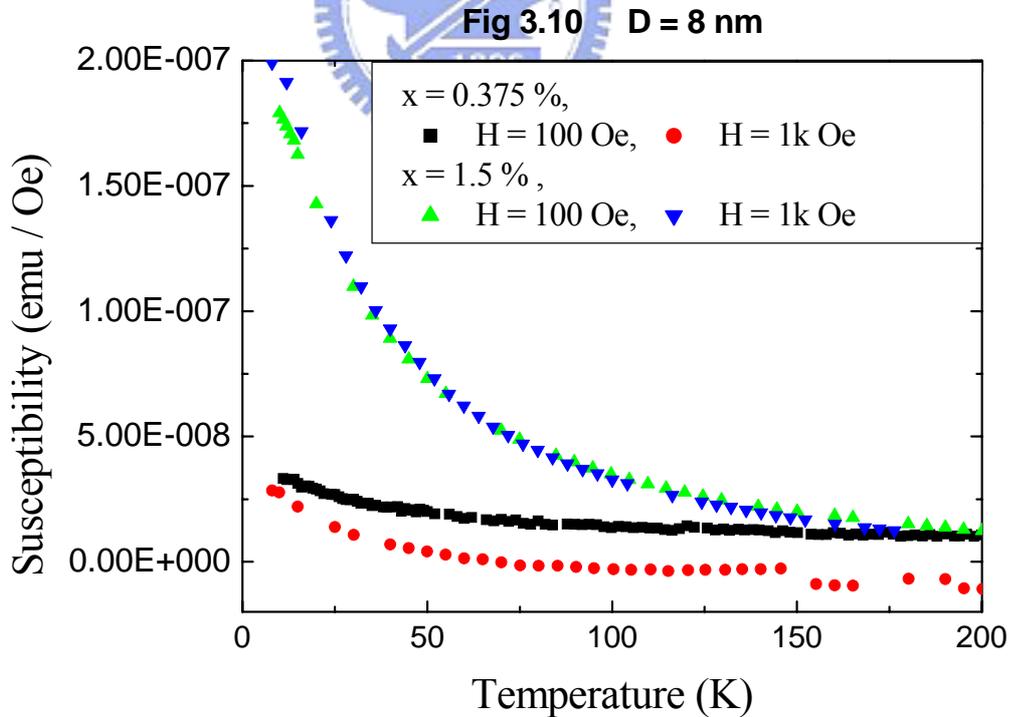


圖 30 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 尺寸 $D = 8 \text{ nm}$ 摻雜濃度 $x = 0.375 \%$, 1.5% , 在外加磁場 100 Oe , 1 kOe 下磁化率對溫度作圖

第四章 結論

在本論文研究中，我們由超導量子干涉儀對半導體量子點 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 在不同溫度不同磁場下的量測，以及藉由控制不同Mn濃度對硒化鎘量子點摻雜，了解Mn摻雜效應對量子點磁性物理行為的影響反應。

我們假設在溫度 2 K 下，所量測的磁化強度是由 Mn 原子貢獻而非來自奈米顆粒，擬合其磁化強度對磁場曲線圖而得出樣品中 Mn 原子個數，同時假設 Mn 滿足 Brillouin function 和 Curie 順磁定律，所以 Mn 原子的順磁性可被扣除，於是可直接研究硒化鎘量子點的磁性行為及鎘原子與奈米顆粒上電子交互作用後的磁性改變。

我們對不同尺寸下的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 半導體量子點作磁性量測，在低溫(<30 K)弱場(<2000 Oe)下為順磁現象，隨著外加磁場增強及溫度升高，磁化率會有從順磁到抗磁變化的現象；此量子點磁性現象與先前研究的結果[10]相同，是由載子繞量子點的軌道運動造成的弱場順磁性，還有自旋磁矩造成的順磁行為，和感應的軌道抗磁磁矩造成抗磁性此三種貢獻造成的。此量子點的磁性解釋非常類似於原子磁性的解釋，但又因量子侷限的效應而有些不同。

當尺寸越小，單位體積的表面載子數目越多，電子自旋磁矩造成的居禮順磁越強。在外加磁場影響下的電子軌道運動受量子點尺寸侷限影響，造成尺寸越小軌道角動量增加，使得軌道順磁性及軌道抗磁性同時增強，此即量子點磁性的尺寸效應。

同樣地，我們對相同尺寸、不同Mn摻雜濃度下的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 半導體量子點磁性作比較。當摻雜更多磁性雜質Mn，Mn原子d軌域電子會影響量子點表面上s,p軌域電子，增強由自旋磁矩造成的低溫居禮順磁貢獻；同時會破壞電子軌道行為，使軌道順磁及軌道抗磁造成的尺寸效應減弱。

參考文獻

- [1] S. Schulz and G. Czycholl, *Phys. Rev. B* **72**, 165317 (2005).
- [2] Michael P. Marder, *Condensed Matter Physics* (Wiley, Canada, 2000).
- [3] A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **100**, 13226 (1996).
- [4] Seth Coe, Wing-Keung Woo, Mounqi Bawend & Vladimir Bulovi, *Nature* **420**, 800 (2002).
- [5] Wendy U. Huynh, Janke J. Dittmer, A. Paul Alivisatos, *Science* **295**, 2425 (2002).
- [6] Marcel Bruchez Jr., Mario Moronne, Peter Gin, Shimon Weiss, A. Paul Alivisatos, *Science* **281**, 2013 (1998).
- [7] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, (Wiley, Canada, 1996).
- [8] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Thomson Learning, Asia, 1976).
- [9] S. Neeleshwar, C. L. Chen, C. B. Tsai, and Y. Y. Chen, C. C. Chen, S. G. Shyu, M. S. Seehra, *Phys. Rev. B* **71**, 201307 (2005).
- [10] W. B. Jian, Weigang Lu and Jiye Fang, S. J. Chiang and M. D. Lan, C. Y. Wu, Z. Y. Wu, F. R. Chen, and J. J. Kai, *J. Chem. Phys.* **124**, 064711 (2006).

[11] Steven C. Erwin, Lijun Zu, Michael I. Haftel, Alexander L. Efros, Thomas A. Kennedy & David J. Norris, *Nature* **436**, 91 (2005).

[12] Shun-Jen Cheng, *Phys. Rev. B* **72**, 235332 (2005)

[13] W. B. Jian, Jiye Fang, and Tianhao Ji, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3377 (2003)

[14] 楊鴻昌, 科儀新知, 第十二卷, 第六期, p72.

[15] R.C. Jaklevic, J. Lambe, A. H. Silver, and J.E. Mercereau of the Scientific Laboratory, Ford Motor Company.

[16] 江森正, 「PbSe奈米顆粒之居禮與藍道軌道磁化率研究」, 國立中興大學, 碩士論文, 民國九十四年。



[17] Felix von Oppen, *Phys. Rev. B* **50**, 17151 (1994).