

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

利用磁力探針顯微鏡測量  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線的磁

力性質

Magnetic property of nanowires by using Magnetic  
Force Microscopy

研究 生：廖泰慶

指 導 教 授：簡 紋 濱 教 授

中 華 民 國 九 十 六 年 七 月

利用磁力探針顯微鏡測量 Zn<sub>1-X</sub>Co<sub>X</sub>O 奈米線的磁力性質

Magnetic property of nanowires by using Magnetic Force

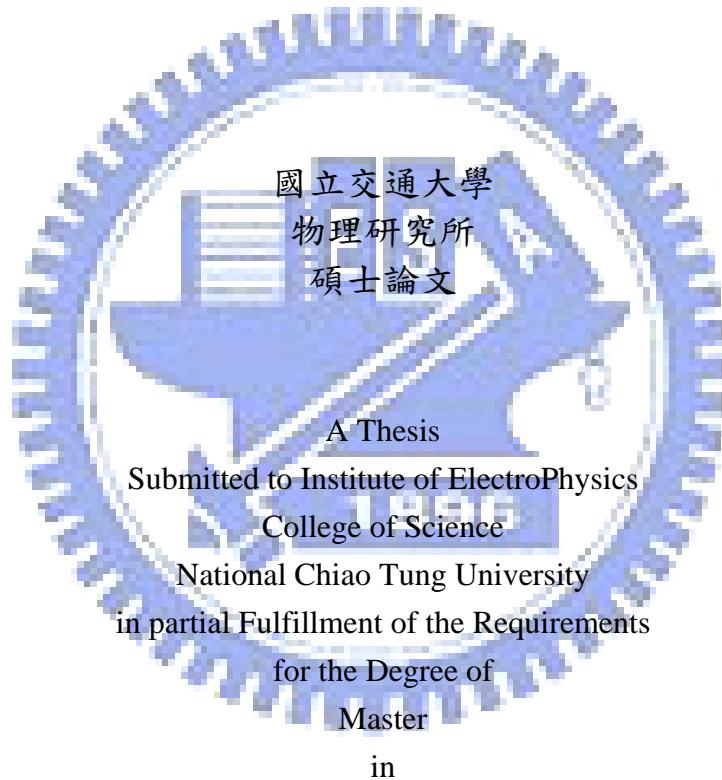
Microscopy

研究 生:廖泰慶

Student: Tai-Ching Liao

指導教授:簡紋濱

Advisor : Wen-Bin Jian



July 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

# 利用磁力探針顯微鏡測量氧化鋅參雜鈷奈米線磁力性質

學生：廖泰慶

指導教授：簡紋濱 教授

國立交通大學電子物理研究所碩士班

## 摘要

本實驗利用磁力探針顯微鏡觀察氧化鋅參雜鈷奈米線的磁力性質，相對於超導量子干涉儀只能測量材料的整體性質，磁力探針顯微鏡具有測量單根奈米線的特性。我們利用硬碟碟片的測試示範了儀器參數的選取對於磁力影像的影響，並界定出掃描奈米線所適合的參數。我們利用離子佈植方法把不同濃度的鈷試片打入氧化鋅奈米線之中。得到了  $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ ， $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ ， $Zn_{0.91}Co_{0.09}O$ ， $Zn_{0.87}Co_{0.13}O$  等等不同參雜濃度的奈米線材料。並選取佈植能量為 40kev 以及鈷參雜濃度為 12.8% 的氧化鋅奈米線作為測量的樣品。為了提高奈米線的鐵磁性，我們將奈米線在氣壓為  $4 \times 10^{-5}$  的環境以 873k 的溫度作六個小時的退火處理。這使得奈米線內的氧空缺增加並進一步的提高奈米線的鐵磁性性質。

我們利用磁力探針顯微鏡觀察到氧化鋅參雜鈷奈米線具有室溫鐵磁性質，並從磁力影像中得知大部分的易軸方向垂直於奈米線成長方向。並也發現在某些奈米線中具有多個磁區的分佈。我們也統計了不同直徑的奈米線並發現並不完全符合預期的尺寸效應，這是由於經由激發光螢光機制測量不同直徑的奈米線可以發現奈米線內部的缺陷和奈米線的直徑成反比，由於氧空缺的增加使得奈米線的鐵磁性變強，因此奈米線的磁力並不會和直徑的兩次方成正比。

# Magnetic property of $Zn_{1-x}Co_xO$ nanowires by using Magnetic Force Microscopy

Student : Tai-Ching Laio

Advisor : Prof. Wen-Bin Jian

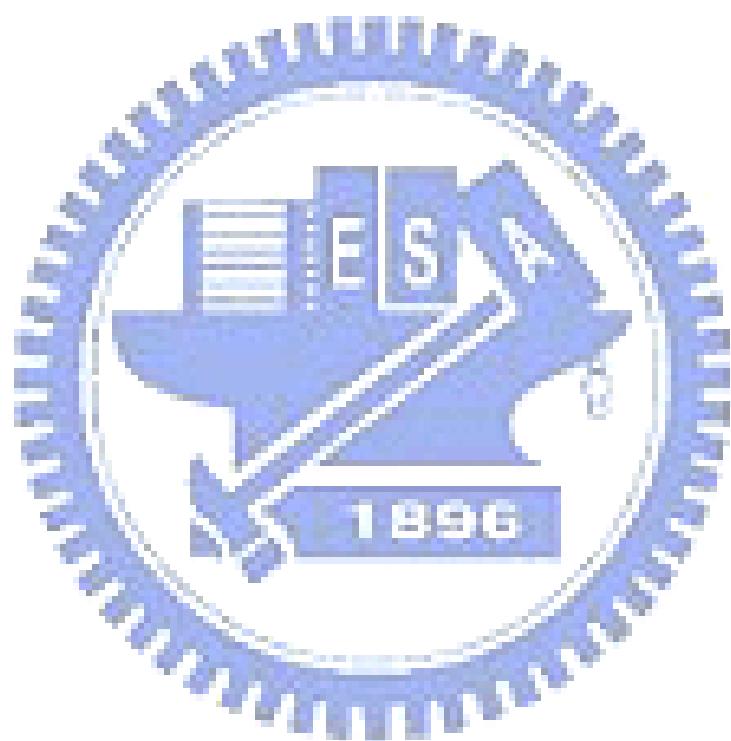
Institute of ElectroPhysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

We use Magnetic Force Microscopy to observe magnetic property of  $Zn_{1-x}Co_xO$  nanowires. Compare with SQUID, Magnetic Force Microscopy can measure individual nanowires. We measure the hard disk for the example of the relation between work-parameter and magnetic image, and we confirm the fit parameter for scanning nanowire. We implant different concentration of Cobalt into ZnO nanowires by ion implanting. We can get the  $Zn_{1-x}Co_xO$  nanowire for different concentration of cobalt as  $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ ,  $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ ,  $Zn_{0.91}Co_{0.09}O$ ,  $Zn_{0.87}Co_{0.13}O$  nanowires. We select  $Zn_{0.87}Co_{0.13}O$  nanowires which has implanted by 40kev.because we want to increase the ferromagnetism of nanowires, we annealed nanowires at 873k in vacuum  $4 \times 10^{-5}$  pa for 6h.It can increase numbers of oxygen vacancy to increase the ferromagnetism of  $Zn_{0.87}Co_{0.13}O$  nanowires.

We have observed the room-temperature ferromagnetism of individual  $Zn_{1-x}Co_xO$  nanowires by Magnetic Force Microscopy. Most of our phase images revealed both dark and bright domains along the edges of the shorter nanowires, implicating that the

magnetization is perpendicular to the growth direction of shorter nanowire . we also have observed multi-domain on the nanowires. The statistical result of the phase difference presents the roughly linear dependence on the nanowire diameter. It's not conform to the size effect because of the oxygen vacancy.



## 致謝

這兩年來經歷的太多，要感謝的人也太多了，使得我總是遲遲難以下筆。我要先感謝簡紋濱老師，在這兩年來老師的指導以及對於學生的需要總是能適時給予幫助，讓我對老師深懷感謝的心。而從碩一就負責指導我的歐逸青學長，對於我的問題總是不厭其煩的給我解答，在他身上我也看到了研究者所必須的嚴謹態度。我想對於我而言，他大概是神吧！另外也感謝陳怡然，對於我在理論比較不懂的地方，也可以適時給我解答。認識他之後，我才知道天才長的是什麼樣子。這些雖然聽起來很誇張，但都是肺腑之言。我還要感謝做事負責認真的彥甫，帶有微妙喜感的肇嘉，活潑的Q毛，和我是好兄弟的建翔，想法很奇特的帥哥，時尚達人侯朝振，看外表沉穩的強哥，笑點很低的 Acer，身材高大的洪祥智，虔誠的傅聖凱。因為有特別的你們，所以實驗室才會有家的感覺。我還要感謝我大學時期的好友們，你們在我經歷過最痛苦的事情後能給我支持與安慰，這讓我不會被輕易的打敗。

1896

# 目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iv
目錄.....	v
圖目錄.....	vi
簡介.....	1
第一章 磁力顯微鏡.....	3
2-1 AFM 基本介紹.....	3
2-2 MFM 工作原理.....	8
2-2-1 探針和樣品磁力交互作用.....	9
2-2-2 外力作用下探針的運動方程式.....	11
2-2-3 參數的設定與成像品質.....	14
2-3 磁力探針顯微鏡運用實例與論文回顧.....	17
第三章 稀磁性半導體磁性原理與論文回顧.....	22
3-1 稀磁性半導體簡介.....	22
3-1-1 稀磁性半導體發展沿革.....	22
3-1-2 稀磁性半導體磁性理論.....	24
3-2 氧化鋅之居禮溫度.....	26
3-3 氧化鋅奈米線參雜鈷樣品各種變數與磁性的關係.....	27
3-3-1 參雜鈷濃度與磁性的關係.....	27
3-3-2 氧化鋅奈米線參雜鈷的易軸方向.....	31
第四章 實驗.....	33
4-1 樣品製作方法.....	33
4-2 實驗步驟.....	35
第五章 結果與討論.....	38
5-0 掃瞄參數對於磁力影像的影響.....	38
5-1 氧化鋅奈米線的磁力影像與磁區分佈.....	43
5-2 氧化鋅奈米線直徑與 MFM 相位差訊號的關係.....	48
第六章 結論.....	52
參考文獻.....	53

## 圖目錄

圖 2-1-1	磁力探針顯微鏡的基本架構圖.....	3
圖 2-1-2	奈米探管作為探針針尖的掃描式電子顯微器影像.....	4
圖 2-1-3	雷射偵測系統示意圖.....	5
圖 2-1-4:	AFM 各種參數對於成像的影響.....	6
圖 2-2-1	磁力與凡得瓦力強度與距離的關係.....	8
圖 2-2-2	磁力與凡得瓦力梯度大小與距離的關係.....	8
圖 2-2-1-1	探針在表面的受力情形.....	9
圖 2-2-1-2	在不同的磁場方向下， $F/F_0$ 和 $X/L$ 的關係.....	10
圖 2-2-2-2	當探針受外力作用時，自然共振頻率產生偏移示意圖.....	12
圖 2-2-2-3	當探針受外力作用時，相位和共振頻率產生偏移示意圖.....	13
圖 2-2-3-1	二次掃描示意圖.....	14
圖 2-2-3-3	不同抬高距離 對於磁力影像的差異.....	15
圖 2-2-3-3	將圖 2-2-3-2 的相位影像數值化.....	15
圖 2-3-1	三個載電線合併的圖騰.....	17
圖 2-3-2	載電線輸入電流後的相位差影像.....	18
圖 2-3-3	有缺陷的載電線酥入電流後的相位差影像圖.....	19
圖 2-3-4	磁壁結構示意圖.....	20
圖 2-3-4	不同厚度的鈷薄膜相位影像.....	21
圖 3-1-1	基板溫度和西磁性半導體參雜錳的濃度之間的關係.....	23
圖 3-1-2-1	稀磁性半導體磁性原子分佈示意圖.....	24
圖 3-1-2-2	侷限載子式鐵磁性示意圖.....	25
圖 3-1-2-3	交互巡迴式載子式鐵磁性示意圖.....	25
圖 3-2-1	不同材料的居禮溫度理論預測.....	26

圖 3-3-1-1 不同的 Co 離子濃度在 1000Oe 的磁場下，其磁場倒數和溫度的關係圖 .....	27
圖 3-3-1-2(a) 離子佈值後的 $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$ 掃描電子顯微鏡影像.....	28
圖 3-3-1-2(b) 奈米線 TEM 影像.....	28
圖 3-3-1-3(a) 奈米線的缺陷數目和鈷離子濃度的關係.....	29
圖 3-3-1-3(b) 奈米線的彎曲程度和鈷離子濃度的關係.....	29
圖 3-3-1-4(a) 氧化鋅奈米線離子佈值過後經過退火處理與未經過退火處理後 2k 溫度下的 M-H 圖.....	29
圖 3-3-1-4(b) 各種鈷離子濃度的氧化鋅奈米線在 2K 溫度下所量測的 M-H 圖 .....	29
圖 3-3-1-5 將高真空退火過的奈米線以氧氣的環境做二次退火後的磁性比較.....	30
圖 3-4-1(a) 參雜鈷奈米線 SEM 影像.....	31
圖 3-4-1(b) 參雜鎳奈米線 SEM 影像.....	31
圖 3-4-1(c) 參雜鈷與參雜鎳奈米線的 X 射線光譜儀所得到的成分分析 ...	31
圖 3-4-2(a) 參雜鈷的氧化鋅奈米線以 50 分鐘的成長時間分別做垂直與平行奈米線的 M-H 圖 .....	32
圖 3-4-2(b) 參雜鈷的氧化鋅奈米線以 90 分鐘的成長時間分別做垂直與平行奈米線的 M-H 圖 .....	32
圖 3-4-2(c) 參雜鈷的氧化鋅奈米線以 120 分鐘的成長時間分別做垂直與平行奈米線的 M-H 圖 .....	32
圖 3-4-2 (d) $M_R^{\parallel}/M_R^{\perp}$ 與成長時間的關係.....	32
圖 4-1-1 氧化鋅粉末與玻璃基板在高溫爐內的相對位置.....	33
圖 4-1-2 成長氧化鋅奈米線所設定的高溫爐增溫與持溫曲線.....	34
圖 4-2-1 高溫爐退火系統.....	35

圖 4-2-2	奈米線在石墨基板的 SEM 影像.....	35
圖 4-2-3	SPM 系統 SPA-300HV 照片 .....	36
圖 5-1	以 4nm 到 74nm 的抬高距離為變數掃描硬碟碟片所得到的 磁力影像.....	38
圖 5-2	抬高距離和相位差的關係圖.....	39
圖 5-3	共振頻率參數的選取對於相位影像的影響.....	41
圖 5-4	硬碟磁力分布隨溫度的變化.....	43
圖 5-1-1	直徑 40nm 的 $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$ 奈米線在不同溫度下所測量的 M-H 圖 .....	44
圖 5-1-2	無磁力奈米線的地貌與相位圖.....	45
圖 5-1-3	奈米線的地貌與相位圖.....	46
圖 5-1-4(a2)	奈米線磁場方向均為垂直於奈米線的相位影像圖.....	46
圖 5-1-4(b2)	奈米線磁場方向均為垂直於奈米線的相位影像圖.....	47
圖 5-1-4(c2)	奈米線內含不只一個磁區的相位影像圖.....	47
圖 5-1-4(d2)	奈米線內含不只一個磁區的相位影像圖.....	48
圖 5-2-1	內含鈷的奈米線碎片 .....	48
圖 5-2-2	不同直徑的奈米線的表面影像與其相位影像圖.....	49
圖 5-2-3	奈米線尺寸和相位差訊號之間的關係.....	50
圖 5-2-4	不同尺寸奈米線的 Photo Luminescence 圖 .....	51

# 簡介

1981 年電子穿隧顯微鏡(Scanning Tunneling Microscopy, STM)問世後，便陸續地發展出其他如原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)，磁力探針顯微鏡(Magnetic Force Microscopy, MFM)，靜電力顯微鏡(Electron Force Microscopy, EFM)等等的顯微技術，這些技術均被通稱為掃描探針顯微技術(Scan Probe Microscopy, SPM)。並對於不同材料，不同物理性質的量測，各個儀器均有不同的適用範圍。這主要是取決於不同的探針顯微鏡有著不同的回饋機制，譬如電子穿隧顯微鏡(STM)是以穿隧電流作為判斷探針和樣品距離遠近的機制，因此它所適合的材料便只能是導體材料。而利用原子間的凡得瓦力作為回饋機制的原子力顯微鏡所適用的材料便沒有這個限制了。

由於掃描探針顯微術的回饋機制以及微機電製程技術發展的關係，現在均可以得到很好的解析度。一個掃描器掃描範圍為  $5\mu\text{m}$  的電子穿隧顯微鏡(STM)可以在大氣下得到原子解析度。而其他的顯微技術均起碼有奈米等級的解析度。這對於我們在奈米尺度的材料或是物理機制的研究上有很大的助益，我們可以對於不同奈米尺度的材料做不同性質且個體性的量測。譬如電子穿隧顯微鏡(STM)在電性的測量或是磁力探針顯微鏡在磁性上的量測。對於每個新的材料而言，這些物理性質的研究都是必須的。

稀磁性半導體從 1980 年代開始被廣泛的研究，最初是在 II-VI 族稀磁性半導體的研究上面，由於二價錳可以和 II-VI 族半導體形成穩定態，因此可以避免第二相的形成，但是也因此難以形成載子。所以到了 1990 年代轉為研究 III-V 族稀磁性半導體，雖然較容易形成電洞或是電子。但仍然有著第二相的問題，成本的問題，居禮溫度的問題，載子溶解度的問題。而稀磁性半導體的磁性機制目前有兩個理論在討論中，分別是 Itinerant Ferromagnetism 以及 Itinerant Ferromagnetism

作為稀磁性半導體磁性的探討，到了 2000 年 T.Dietl 發表的論文中，利用平均場理論預測了過度金屬參雜的氧化鋅材料具有室溫鐵磁性的潛力，於是氧化鋅材料便開始被許多研究者廣泛的研究中。

氧化鋅參雜鈷的奈米線同樣也是一個值得深入研究的材料，包括其磁力來源，離子佈值的濃度對於磁力的影響，以及易軸的變化這些均是可以探討的。我們將以磁力顯微鏡去測量氧化鋅奈米線的磁性機制，除了磁力強弱的比較之外，我們更可以去觀察奈米線磁區的分布，並且對氧化鋅奈米線在居禮溫度上的性質做進一步的探討。



## 第二章 磁力顯微鏡

### 2-1 AFM 基本介紹

原子力顯微鏡的基本架構分為四大部分：掃描系統，探針與壓電材料震盪片，控制回饋系統，以及雷射偵測系統。當執行工作時，施加一驅動電壓至壓電材料震盪片使其產生震盪驅使探針共振。當探針接近樣品，懸臂因為探針和表面之間的凡得瓦力產生彎曲並由雷射偵測系統偵測其偏移量。偏移量訊號經由電子電路進入控制系統，便將訊號回授給掃瞄器使得探針和樣品表面維持固定距離，而此訊號同時也輸入電腦而描繪出樣品表面的地貌。[圖 2-1-1]，掃描系統得到回饋訊號後便加另一偏壓給由壓電材料所組成的掃描器，令探針拉高一段距離並對表面做重複的掃描，此時探針和表面的凡得瓦力急速降低並由磁力成為主要的交互作用力。由於磁力會使探針的共振和陶瓷振盪片的振盪產生相位差，所以我們便可以利用向位差的訊號來辨認磁力訊號，以下我們將掃描系統，探針與陶瓷震盪片，雷射偵測系統，以及回饋控制系統做個別的訊號。

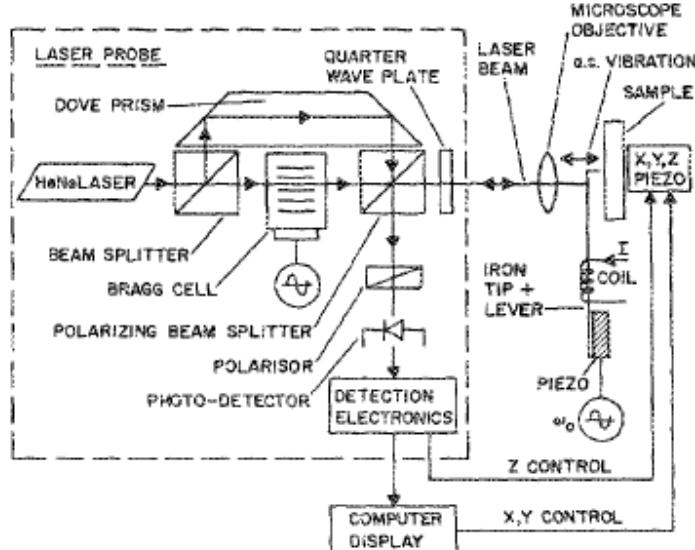


圖 2-1-1

磁力探針顯微鏡的基本架構  
[1]· 主要分為掃描系統，探針與陶瓷震盪片，雷射偵測系統，以及回饋控制系統

## (1) 掃描系統

掃描系統是由壓電材料的掃描器以及步進器所組成·若外加一偏電壓給予掃描器，便會使壓電材料產生最小幅度數埃的膨脹或收縮長度變化·因此在掃描樣品時掃描器可以沿著地貌掃描並得到很好的解析度·目前有許多利用不同方式來作為步進器的機制，以步進馬達為例，為了能夠使樣品和針之間有較大的位移，便利用了馬達去拉動一連接著載台的旋片·當馬達使旋片做順時鐘地旋轉時，整個載台就像是被做鎖螺絲般的動作，往上提高·若馬達令旋片做逆時鐘的旋轉，載台便往下降低·如此便達到位移的需求了·

## (2) 探針和陶瓷震盪片

原子力顯微鏡的解析能力往往取決於針的半徑大小，在現今的技術中有利用奈米線(nano wire)或是奈米碳管[圖 2-1-2][2][3](carbon nanotube)當作針的針尖以求得更高的解析度·只是目前成本仍然太高，無法普及化·通常探針會被鍍上鋁之類的反射材料以求對於雷射光有較高的反射係數·而在磁力顯微鏡中為了能等到磁力的影像，所以除了鍍上鋁的反射金屬以外還會鍍上鐵、鈷、鎳或是其化合物的磁性物質·

在輕敲式原子力顯微鏡中陶瓷震盪片扮演了重要的角色，當壓電材料震盪片受到外加的訊號時便會開始震盪並進一步驅使探針震盪，使得探針能夠達到輕敲式掃描模式的要求·

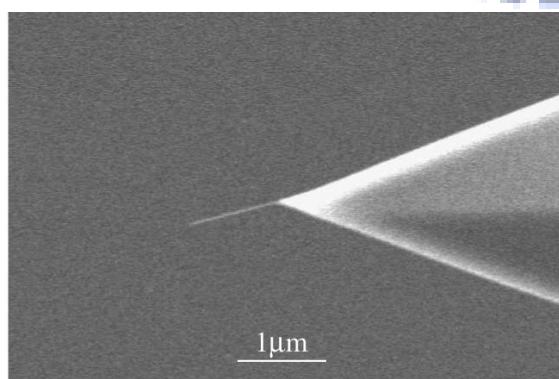


圖 2-1-2

奈米探管作為探針針尖的掃描式電子顯微器影像，末端的半徑寬度僅僅只有  $1.5\text{nm}$  · [3]

### (3)雷射偵測系統

為了能夠準確的感應探針的受力情形，所以必須要求偵測系統能有很好的解析度，利用探針的光槓桿原理以及高靈敏度光點偵測器便可以在不需要真空的環境下使解析度到達 0.1 奈米的高解析度。而且能偵測懸臂偏移量超過 100nm 的偏移。主要的運作如下，利用二極體雷射將光點打在懸臂上，由於懸臂鍍有高反射率金屬薄膜所以大部分的雷射光會再從懸臂反射經由一連串的光路最後打在光點偵測器上面。為了增加解析度，所以在光路中會加上許多的反射鏡使得光路變長，當懸臂有些微的彎曲量便能在光點偵測器中造成有效的位移。

光點偵測器一般而言是四象限光電二極體，當光點打在四象限二極體時，這四個不同象限光電二極體個別所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。DIF 代表縱向位移的改變量，FFM 代表橫向位移的改變量。若探針的受力改變造成懸臂彎曲程度改變也會造成差分訊號的改變，因此我們可以得知樣品的表面形貌。如果光點打在四象限二極體的正中間，四象限所接受的雷射強度相同，其差分訊號皆為零。若懸臂受力，雷射光點偏移，各象限所得出來的差分訊號便可表示受力的大小以及方向。[圖 2-1-3]

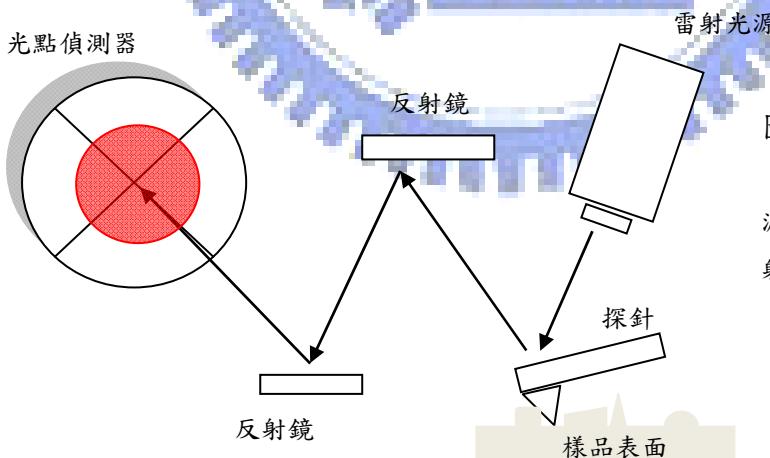


圖 2-1-3

雷射偵測系統包括了雷射光源，鍍上高反射率金屬的探針，反射鏡以及光點偵測器。

### (4)控制回饋系統

為了防止探針受到損毀所以必須要有回饋控制系統來保持探針和樣品表面能在相同的距離。若回饋控制元素沒有調整好便會有探針損毀的危險，回饋控制

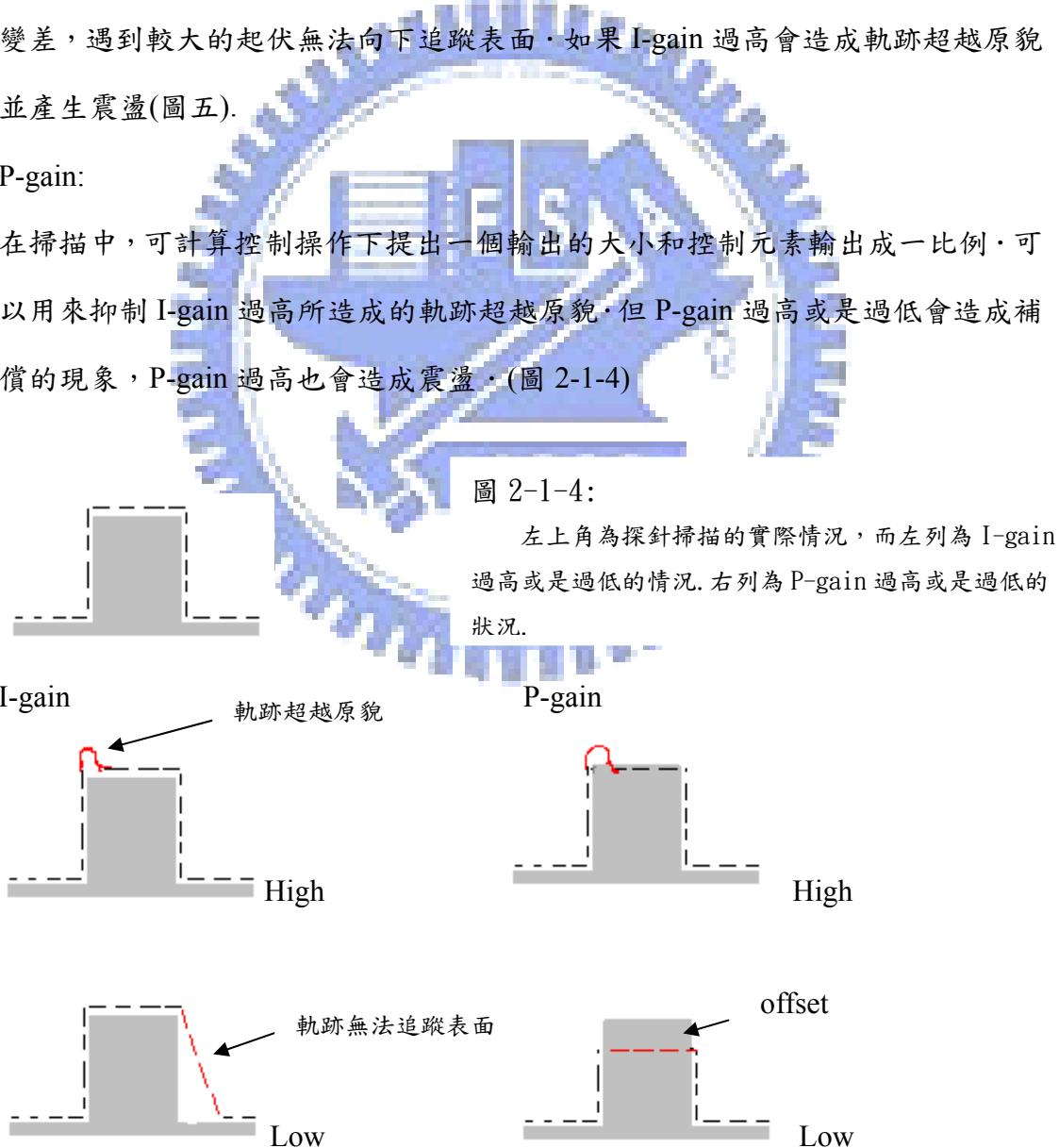
系統統合了乙軸壓電材料以及雷射偵測系統，並有四種不同的參數來加以設定，分別為 I-gain，P-gain，A-gain 以及 S-gain。I-gain 和 P-gain 主要用來計算控制元素的操作，所以參數調整的好壞會影響到影像的真實性，而 S-gain 和 A-gain 則只是為補足 I-gain 和 P-gain 在掃描中所不足的地方，以下我們將會分別以這四個參數作為討論。

I-gain:

在掃描中，可計算控制操作下提出一個輸出的大小和控制元素輸出時間積分值成一比例，可以抵銷 P-gain 過高所造成的補償(offset)，如果 I-gain 過低會造成軌跡變差，遇到較大的起伏無法向下追蹤表面，如果 I-gain 過高會造成軌跡超越原貌並產生震盪(圖五)。

P-gain:

在掃描中，可計算控制操作下提出一個輸出的大小和控制元素輸出成一比例，可以用來抑制 I-gain 過高所造成的軌跡超越原貌，但 P-gain 過高或是過低會造成補償的現象，P-gain 過高也會造成震盪。(圖 2-1-4)



S-gain:

作為補助用的參數，可使得探針遇到較大起伏時向下追蹤能力變強，若太大也會造成影像不真實。

A-gain:

作為輔助用參數，可以抑制 P-gain 和 I-gain 造成的震盪，若太高也會造成震盪。



## 2-2 MFM 工作原理

磁力探針顯微鏡基本原理和輕敲式原子力顯微鏡相同，只是加上了磁力的運作，基本機制為探針與壓電材料震盪片接觸，當加入弦波電壓在壓電材料上並使懸臂在離樣品約 5~50nm 的共振，當探針掃描樣品時，由於磁力作用使共振頻率偏移，並利用鎖頻放大器鎖定固定的頻率看像位的變化，便能得到等效作用力的圖形。磁力探針顯微鏡所受的作用力分為凡得瓦力以及磁力。凡得瓦力為近場作用力，因此在離樣品較近時會由凡得瓦力為主要的作用力。而磁力為遠程力，因此在離樣品較遠的時候磁力為主要的作用力〔圖 2-2-1〕。在〔圖 2-2-2〕中我們可以看到凡得瓦力的梯度較大，所得到的影像為表面圖像以及不同黏滯力所造成的差異。而在距樣品較遠時，由於凡得瓦力的效應降低，所以可視為磁力影像。

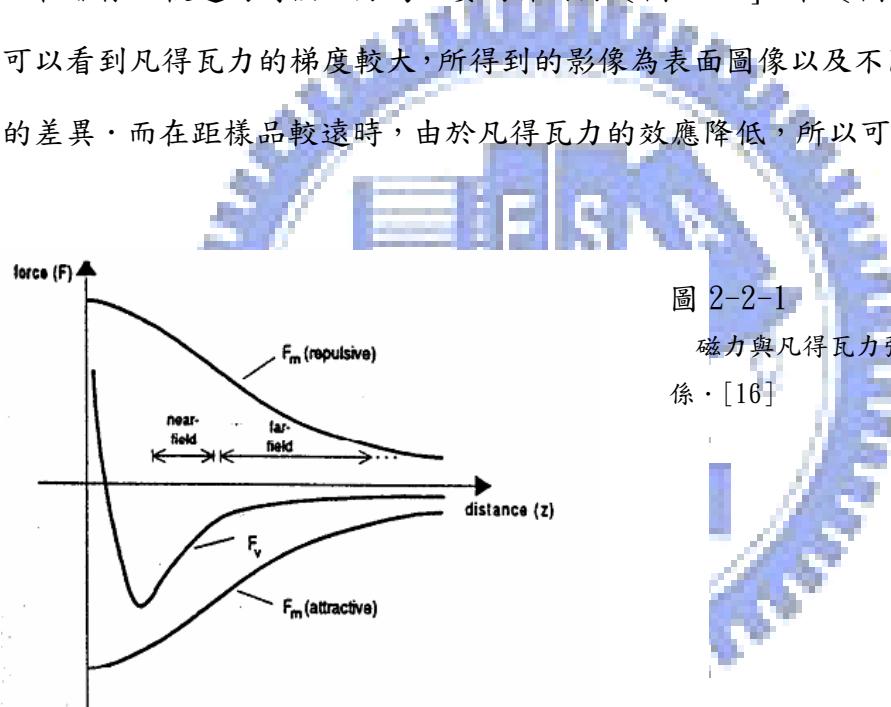


圖 2-2-1  
磁力與凡得瓦力強度與距離的關係。[16]

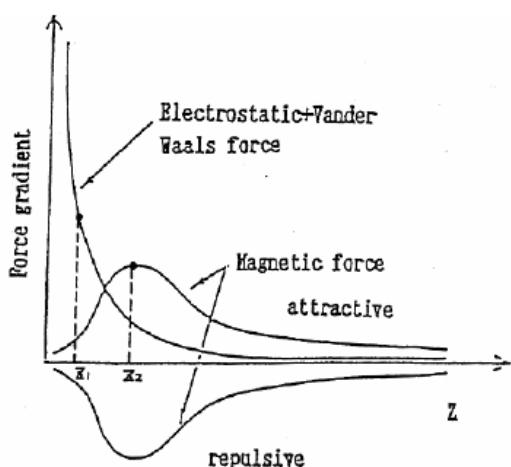


圖 2-2-2  
磁力與凡得瓦力梯度大小與距離的關係[16]

## 2-2-1 探針和樣品磁力交互作用

假設探針和樣品的磁偶極分別為  $\mu_1$  和  $\mu_2$ ，因此探針所受的力將被視為[4]

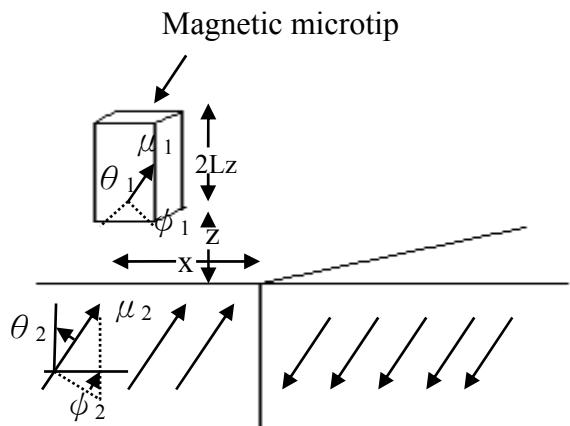
$$F(z) = \int_{tip} d^3 \bar{r}_1 \int_{sample} d^3 \bar{r}_2 f_z(\bar{r}_1 - \bar{r}_2) \quad (1)$$

在這裡  $f_z$  被視為樣品和探針的磁偶極(dipole) $\mu_1$  和  $\mu_2$  之間的交互作用力， $r_1 - r_2$  被視為探針和樣品的距離。且[4]

$$f_z(\bar{r}) = \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{3(\bar{r} \cdot \bar{\mu}_1)(\bar{r} \cdot \bar{\mu}_2)}{r^5} - \frac{(\bar{\mu}_1 \cdot \bar{\mu}_2)}{r^3} \right) \quad (2)$$

其中  $\mu_0$  是真空導磁率，從第二個式子中我們可以發現若探針處在四周磁力為常數的環境下(起碼對 Z 軸而言)，探針所受的磁力為零。

接下來將討論當探針通過兩個不同磁場方向的磁區(domain)的情況。現在我們先假設探針正在通過一個被極微小的磁壁(domain wall)所分開的兩個相反方向的磁區[圖 2-2-1-1]。我們可以知道探針所受的力將會隨著探針和樣品磁力的方向和大小不同而改變，像是圖 2-2-1-1 中的  $\theta_1$ ,  $\phi_1$ ,  $\theta_2$ ,  $\phi_2$  便是探針以及磁區的磁力方向。



探針所受的磁力可視為

$$F(x) = F_0 (a X_r + b) / (X_r^2 + 1)$$

其中  $X_r$  為  $X/L$ ， $F_0$  為  $8/\pi\mu_0\mu_1\mu_2 L^2$ ， $a$  和  $b$  均為

圖 2-2-1-1

帶有磁場的探針，正在通過兩個相反磁場方向的磁區邊界。 $\theta_1$ ,  $\phi_1$  為探針磁場方向， $\theta_2$ ,  $\phi_2$  為樣品磁區磁場方向。 $z$  為探針和樣品的距離[4]

常數。由此可以畫出在不同的磁力方向的磁區結構中，探針所受力的分布〔圖 2-2-1-2〕。在圖中我們可以了解當遇到 a 和 c 圖的磁區方向要如何清楚的辨別。若磁場平行平面會使得探針在磁壁上受力呈現最大值。若磁場垂直平面則探針在相反方向的磁區上會受到反向的力，並各有其峰值。

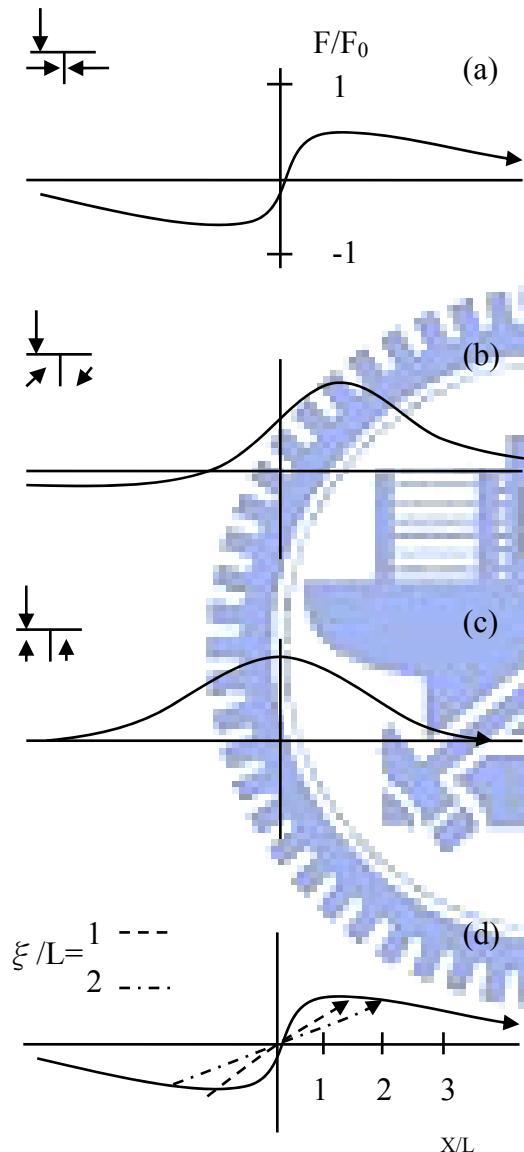


圖 2-2-1-2

在不同的磁場方向下， $F/F_0$  和  $X/L$  的關係圖，可以發現當磁區方向為 C 時在磁壁上所受的力為極大值，若如 a 的話便會分散為兩個不同且反向的峰值。

d 圖中，磁區的磁場方向和 a 相同，但是磁區的大小為  $\xi/L$ 。[4]

## 2-2-2 外力作用下探針的運動方程式

磁力探針顯微鏡取得相位訊號的方式是使石英震盪器驅動探針做懸臂的振幅為定值的振動，並利用光點偵測器偵測此訊號。雷射光打在探針懸臂上，將探針的振動情形反射到光點偵測器上面，則 FFM 和 DIF 值會成為一交流的訊號。其中 FFM 即為四象限二極體中左右象限所接收的訊號強度的相減值，DIF 為四象限二極體中上下象限所接收的訊號強度的相減值。而此交流訊號和電腦預設的震盪訊號輸入比較器可以得到相位差訊號。當探針掃描樣品時，利用光點偵測器來偵測探針受到外力作用下的相位差訊號。並和原先未受力情況下的相位差訊號做比較，便得到一相位差改變量，再經電腦回饋系統作用。便得到實際受力影響。

而為了能描述探針運動時受到外力所造成的影響，我們用較簡單且合理的物理模型來加以說明當探針受到外力作用時，探針所產生的變化。如圖 2-2-2-1，我們將  $Z=0$  的地方設為在探針不受外力的自然平衡位置，並將探針針尖的運動位置以  $Z_r$  來表示。當有一外力  $F_{ext}$  作用時，在不激振探針的狀態下，探針在  $Z_0$  的位置下處一受力平衡態，總受力為零。此時[17]

$$K_e * Z_0 = F_{ext}(Z_0) \quad (4)$$

因此在受外力作用下的運動方程式可寫為[17]

$$M_e \ddot{Z}_r = -b \dot{Z}_r - K_e(Z_r - Z_d) + F_{ext}(Z_r) \quad (5)$$

將式五除以  $M_e$  可得[17]

$$\ddot{Z}_r + \beta \dot{Z}_r + \omega_0^2 Z_r = A_d \cos \omega t + \frac{F_{ext}}{M_e} \quad (6)$$

此為在外加力之下的阻尼震盪。 $\beta$  為阻尼項， $A_d$  以及  $\omega$  為外界所設定的驅動振幅。接下來進一步的將  $F_{ext}$  做泰勒展開式得[17]

$$F_{ext}(z) \approx F_{ext}(Z_0) + \frac{dF_{ext}}{dz}(Z_0)(Z_r - Z_0) + O((Z_r - Z_0)^2) \quad (7)$$

並做  $\tilde{Z}_r = Z_r - Z_0$  的座標變換，並假設探針的振幅很小所以可將第 7 式的第二項忽略。因此，我們可將第六式改寫為[17]

$$\ddot{\tilde{Z}}_r + \beta \dot{\tilde{Z}}_r + \omega_0'^2 \tilde{Z}_r = A_d \cos \omega t \quad (8)$$

其中[17]

$$K'_e = K_e - F_{ext} = K_e - \frac{dF_{ext}(Z_0)}{dZ} \quad (9)$$

$$\omega'_0 = \sqrt{\frac{K'_e}{M_e}} = \sqrt{\frac{K_e - F'_{ext}}{M_e}} = \omega_0 \sqrt{\left(1 - \frac{F'_{ext}}{K_e}\right)} \quad (10)$$

在這裡  $K'_e$  為受外力作用後的等效彈性係數， $\omega'$  為受外力作用下的自然共振頻率。因此，當有外力作用時，自然共振頻率也會因等效彈性係數的改變而產生偏移量〔圖 2-2-2-2〕。

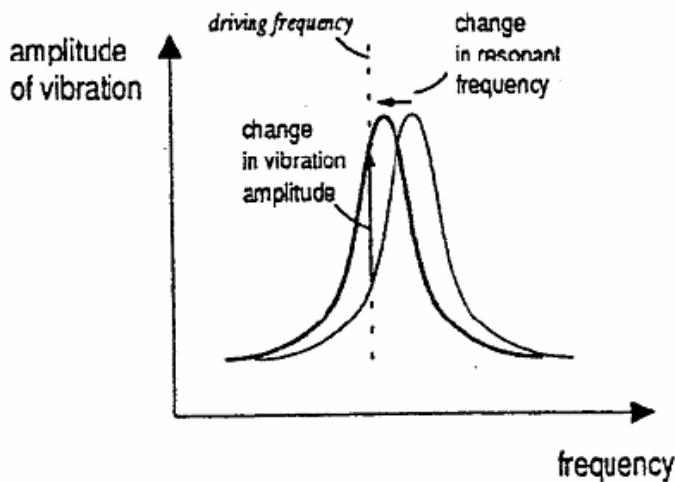


圖 2-2-2-2  
當探針受外力作用時，自然共振頻率產生偏移量。[17]

另一方面，從式 10 可以知道只有當外力對於位置的改變量不為零時( $\frac{dF_{ext}}{dZ} \neq 0$ )，

才會改變其運動特徵。我們可以從式 8 中得到受外力情況所改變的其中一組解為

$$Z_p = D \cos(\omega_0 t + \delta) \quad (11)$$

我們將其代入式 8 可以求出

$$\delta'(\omega, \beta) = \tan^{-1}\left(\frac{2\omega\beta}{\omega_0'^2 - \omega^2}\right) \quad (12)$$

$$\delta(\omega, \beta) = \tan^{-1}\left(\frac{2\omega\beta}{\omega_0^2 - \omega^2}\right) \quad (13)$$

其中式 12 與式 13 分別是受外力與不受外力的相位訊號，將兩式相減可以得到相位差的訊號。

$$\Delta\delta = \frac{2Q\Delta\omega}{\omega_0} = -\frac{Q}{K}F_z' \quad (14)$$

若探針受到吸引力，則  $F' > 0$  且  $\Delta\delta > 0$ ，所得到的影像為暗紋，如果受到吸引力則  $F' < 0$  且  $\Delta\delta < 0$  得到的影像為亮紋。在圖 2-2-2-3 與上式中我們可以清楚的看見若以一固定的驅動頻率使探針振動，共振頻率會因外力而有所變化，共振頻率的改變也進一步的促進了相位的改變。

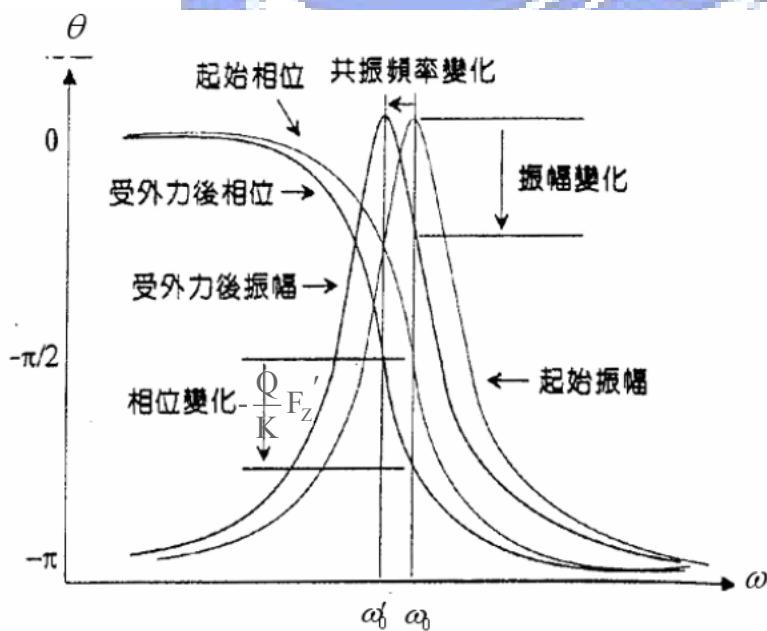


圖 2-2-3

當探針受外力作用時，相位產生偏移。比較器計算其偏移量，得到實際受力情形。[17]

## 2-2-3 參數的設定與成像品質

做掃描式探針顯微技術最重要的便是圖像的解析與真實性，除了儀器本身的優劣以外，參數的設定也是重要的因數之一。在前面的基本介紹中已經說明 I-gain，P-gain，A-gain 以及 S-gain 各個參數對於在掃描表面影像的影響，現在將進一步說明決定磁力探針顯微鏡相位影像品質優劣的各個參數，這些參數除了驅動頻率的選取以外，還包括了 Trace distance。這些參數對於決定圖像的品質是極其重要的。

### (1) Trace distance 與相位差訊號強度關係

Trace distance 就是當探針在作二次掃描時，探針所抬高的距離〔圖 2-2-3-1〕。若樣品和探針的距離越遠，則相位差的訊號越不容易受到樣品表面的起伏影響。但所受到的磁力也會越弱。以下我們舉出一個實際的例子加以說明。



圖 2-2-3-1 二次掃描示意圖

如圖[2-2-3-2]所示，不同的 trace distance 參數作相位差訊號的掃描 250nm 厚的 TbFe 薄膜[5]可以發現當探針離樣品越遠，所顯示的相位差訊號越弱。由於相位差訊號主要來自磁力，所以我們也可以說是探針所感應到的磁力越弱。現在進一步的個別將抬升距離以 15nm，30nm，50m，70nm，100nm，150nm 作樣品的掃瞄[2-2-3-3]。也可以發現當抬升距離越大，相位訊號的改變量就越微弱。

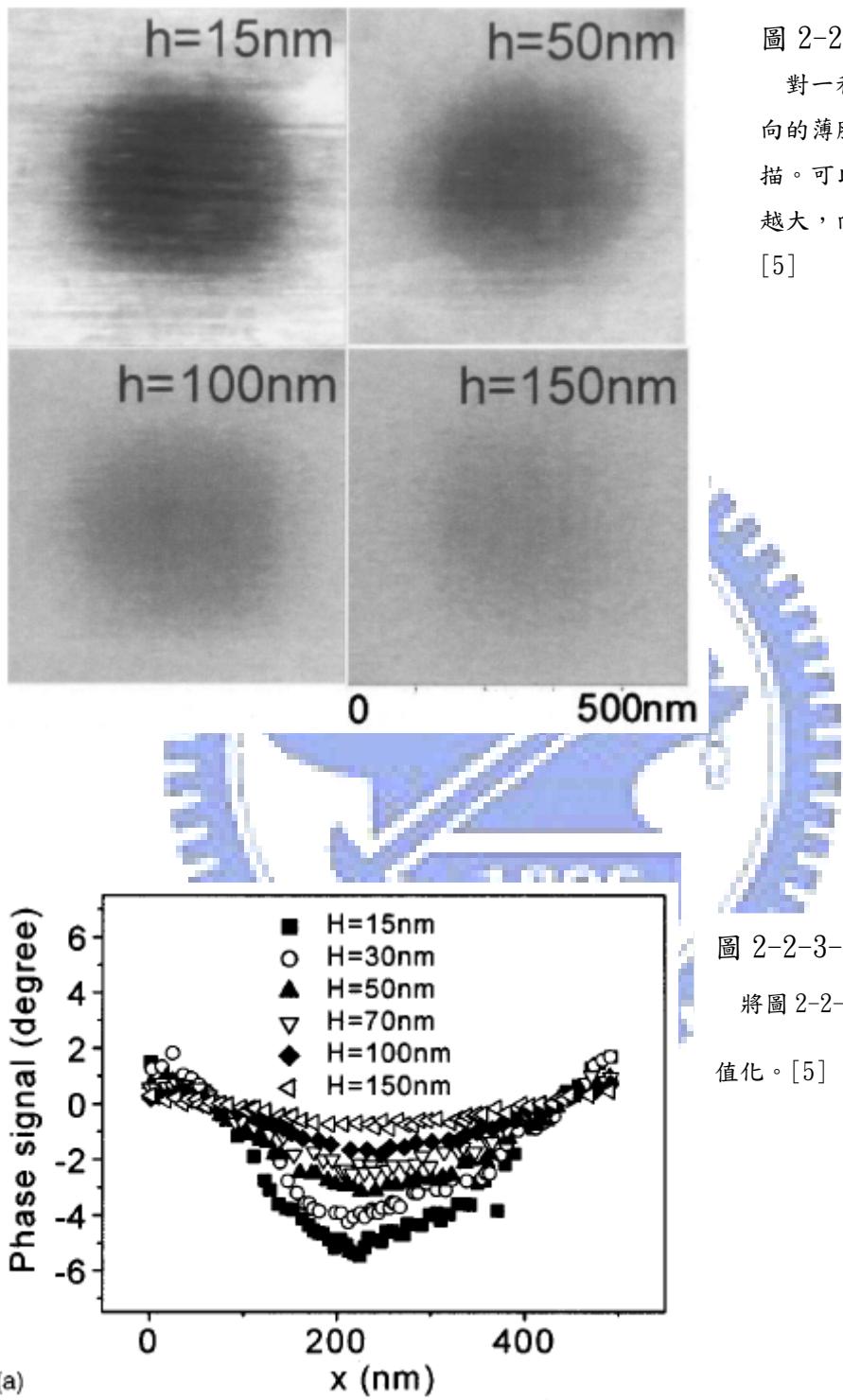


圖 2-2-3-2

對一和探針磁化方向反向的薄膜做相位影像的掃描。可以發現當抬升距離越大，向位影像越模糊。

[5]



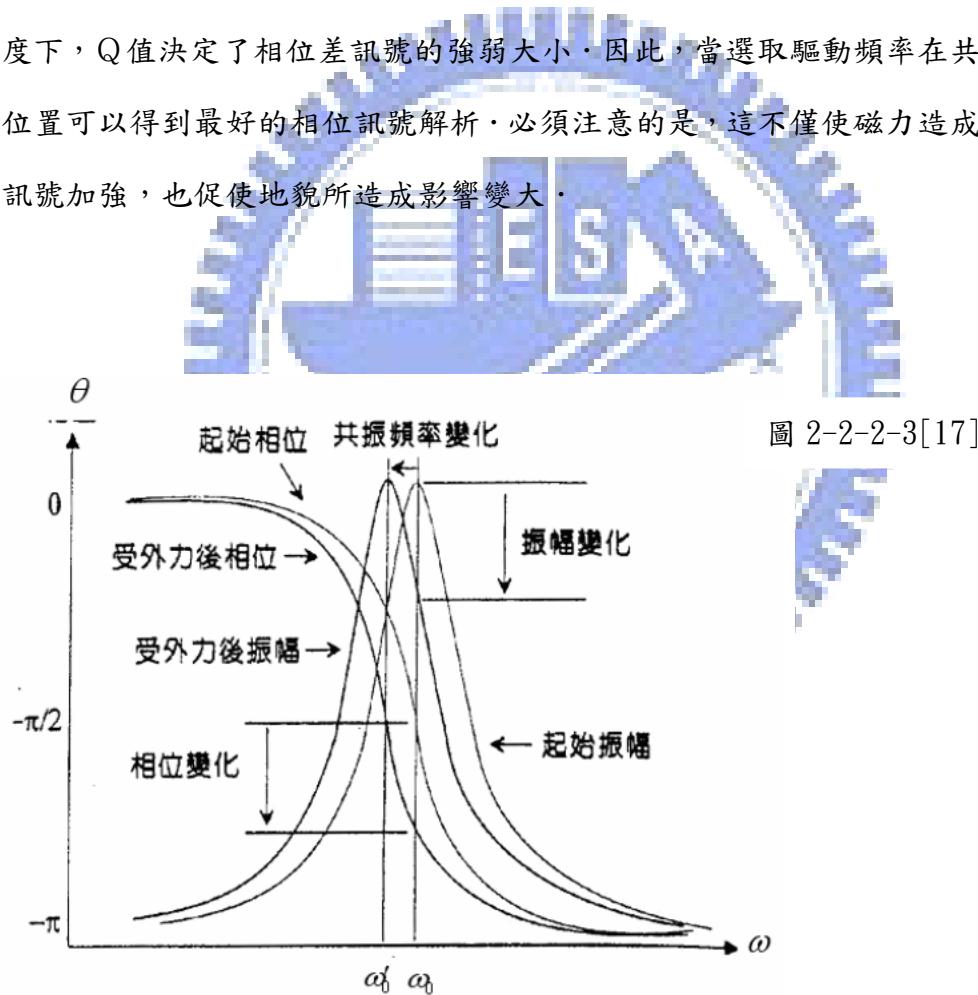
圖 2-2-3-3

將圖 2-2-3-2 的相位影像數

值化。[5]

## (2) 驅動頻率對相位圖像的影響

驅動頻率的選取不論是對一般輕敲式的原子力顯微鏡還是對磁力探針顯微鏡都是極其重要的。選擇適當的驅動頻率往往可以獲得較清晰且較正確的圖形。從圖 2-2-2-3 也可以發現選取不同的驅動頻率也會對相位差解析的強度造成差異。若將驅動頻率選取在圖 2-2-2-3 的正中間也就是自然共振頻率的位置則可以在同樣的受力情形下得到最大的相位差訊號。若驅動頻率選取的位置距離自然共振頻率越遠則所能得到的相位差訊號越小。這主要是因為當驅動頻率越接近自然共振頻率時，所得到的 Q 值越大。根據式 14 可以知道在探針受到相同的外力梯度下，Q 值決定了相位差訊號的強弱大小。因此，當選取驅動頻率在共振頻率的位置可以得到最好的相位訊號解析。必須注意的是，這不僅使磁力造成的相位差訊號加強，也促使地貌所造成影響變大。



## 2-3 磁力探針顯微鏡運用實例與論文回顧

磁力探針顯微鏡在 1987 年由 IBM 的 Y.Martin 與 H.K.Wickramasinghe 所發明。由於能直觀的觀察磁力與磁區的變化。所以之後陸續有許多研究人員利用磁力探針顯微鏡作廣泛的研究。以下便提出一些實例來說明磁力探針顯微鏡的運用與研究方式。

### (1) 電磁體載電線的磁力顯微鏡量測[6]

電磁體的磁力來源主要是由於內部原子被外加的交流電流所驅動。由於這種機制的存在，使得電磁體在基礎的物理研究以及新穎的科技應用上均受到注目。而在電磁體的研究中，必須要了解在電磁體載電線上的缺陷與電流密度的關係並進一步知道其磁力的作用。因此接下來便利用磁力探針顯微鏡來做相關的研究。R. Yongsunthon 利用電路印刷與半導體製程的方式做出如圖 2-3-1 的圖騰，樣品的製作先是利用電路印刷的方式將金屬圖騰印刷上去，並利用熱蒸鍍的方式將 10nm 的鈷與 100nm 的金鍍上去，最後將其餘部份解離便得到所需要的樣品。

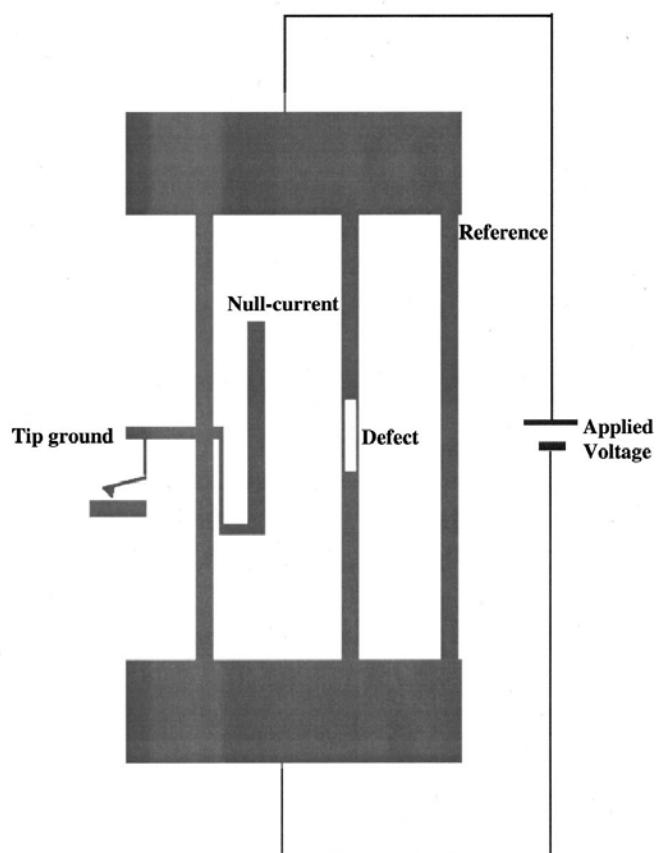


圖 2-3-1

此圖為三個載電線合併的圖騰，最左邊的載電線處於接地狀態使得其部分線段沒有電流通過，中間的載電線有著長型缺陷存在，最右邊的是無缺陷的載電線。[6]

先對一較單純的樣品做磁力上的量測。圖 2-3-1 中，為了比較在沒有磁力狀態下的相位影像，因此將最左邊的載電線處於接地的狀態使得接地線所連接的部分線段沒有電流通過。為了能夠探討缺陷與電流密度的關係，於是將中間的載電線做成有著一長型缺陷的載電線，並將左邊的載電線做成無缺陷的載電線。並將這兩條載電線所得出的相位圖形加以比較，以求出缺陷所造成的電流改變。圖 2-3-2 中，最左邊的是沒有電流通過的線段，因此在抬高距離為 300nm 高度的情況下可以從相位圖看到沒有磁場的變化，而在其他的線段上可以注意到，磁場的影像在線段的兩側最為明顯，且磁場沿著線段的表面。由於每隔四分之一的線段長度電流方向就會翻轉一次，因此從右手定則可以得知磁場本身也會由於電流方向的翻轉而翻轉。因此得到圖 2-3-2 的相位影像。

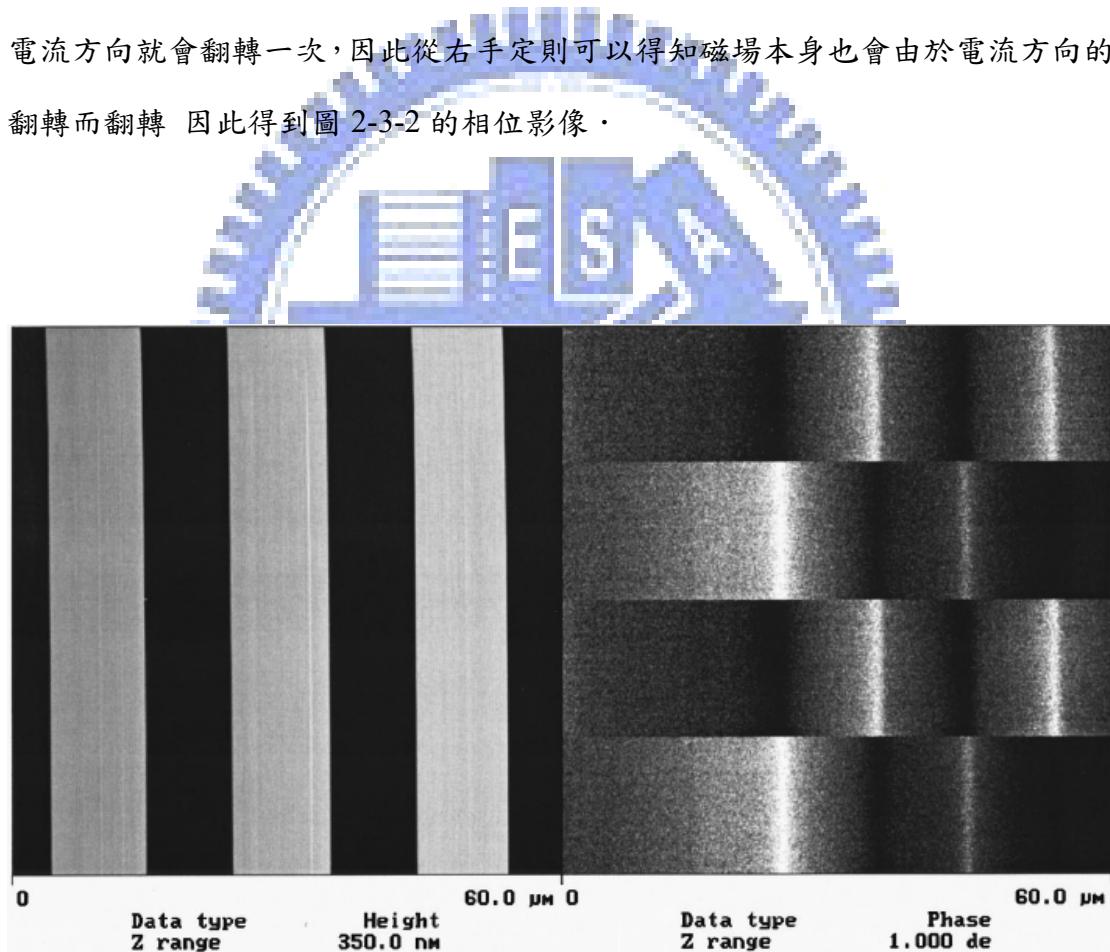


圖 2-3-2

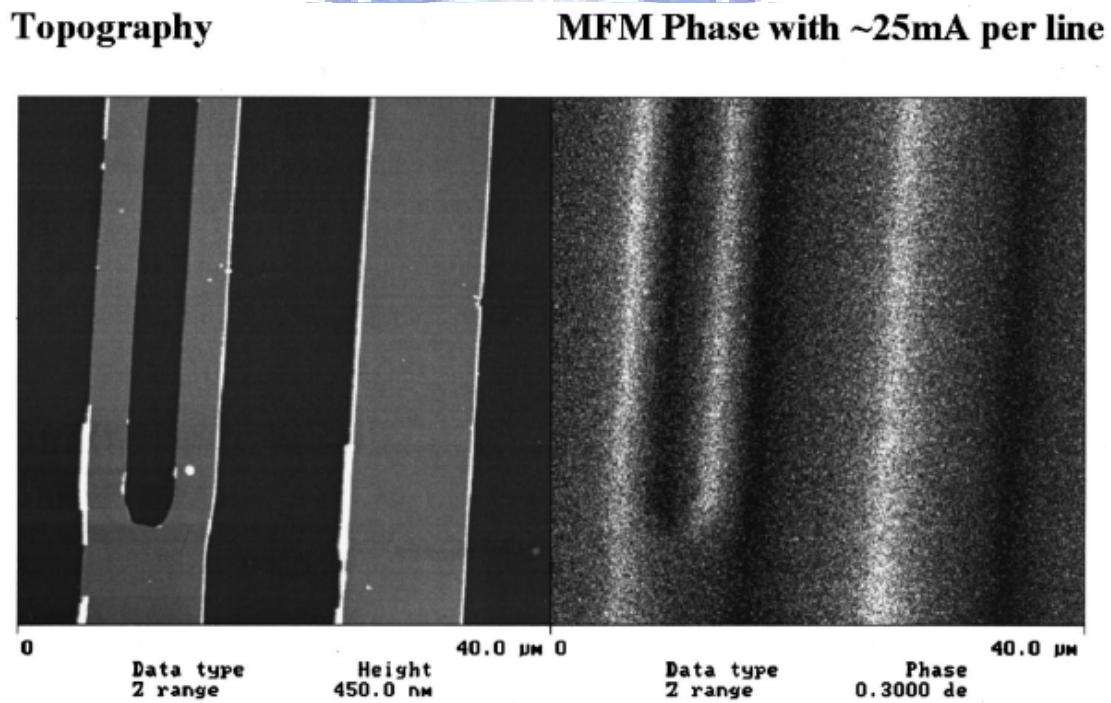
左邊為地貌圖像，右邊為相位圖像，且左圖中中間與右邊線段均輸入 33mA 的電流，最左邊的為無電流的線段，以抬高距離 300nm 的高度作為二次掃描的參數取得相位影像，並可從最右邊的相位影像中說明相位的改變只存在磁力的因素。<sup>[6]</sup>

接下來以抬高距離 300nm 的高度量測載電線的缺陷部分[圖 2-3-3]，左邊的載電線上有著一  $3\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$  的狹縫是所想要探討的部分，右邊無缺陷的載電線便用來與有缺陷的載電線加以比較。從右圖可以發現，有缺陷的載電線所量測的相位訊號較弱，又由於先前已經先把會造成相位變化的其他因素剔除，所以只剩下磁力的訊號。因此，可以從有狹縫載電線和無狹縫載電線的相位比值中推論出

$$I_{\text{slot}} = 0.85 I_0$$

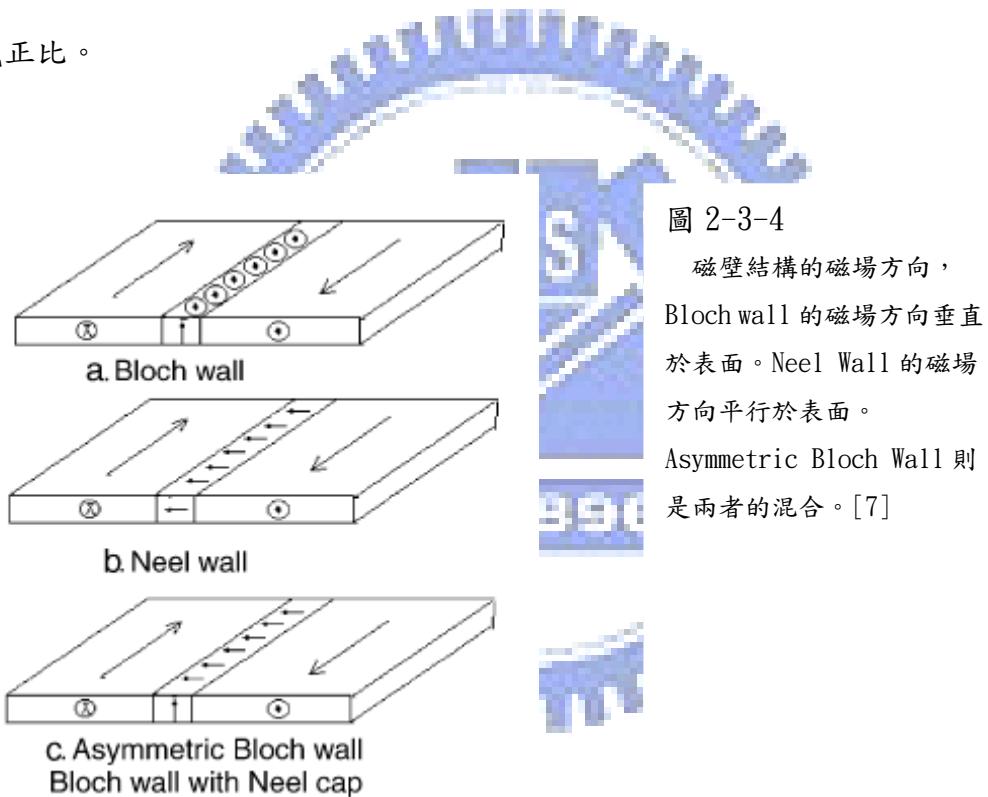
圖 2-3-3

抬高距離 300nm 的高度掃描  $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$  範圍的磁力探針顯微鏡影像，左圖為地貌影像，右圖為相位影像。右邊的載電線電流 26mA 並可以從相位影像中推論出左邊的載電線電流為 22mA。[6]



## (2) 鈷薄膜的磁壁研究[7]

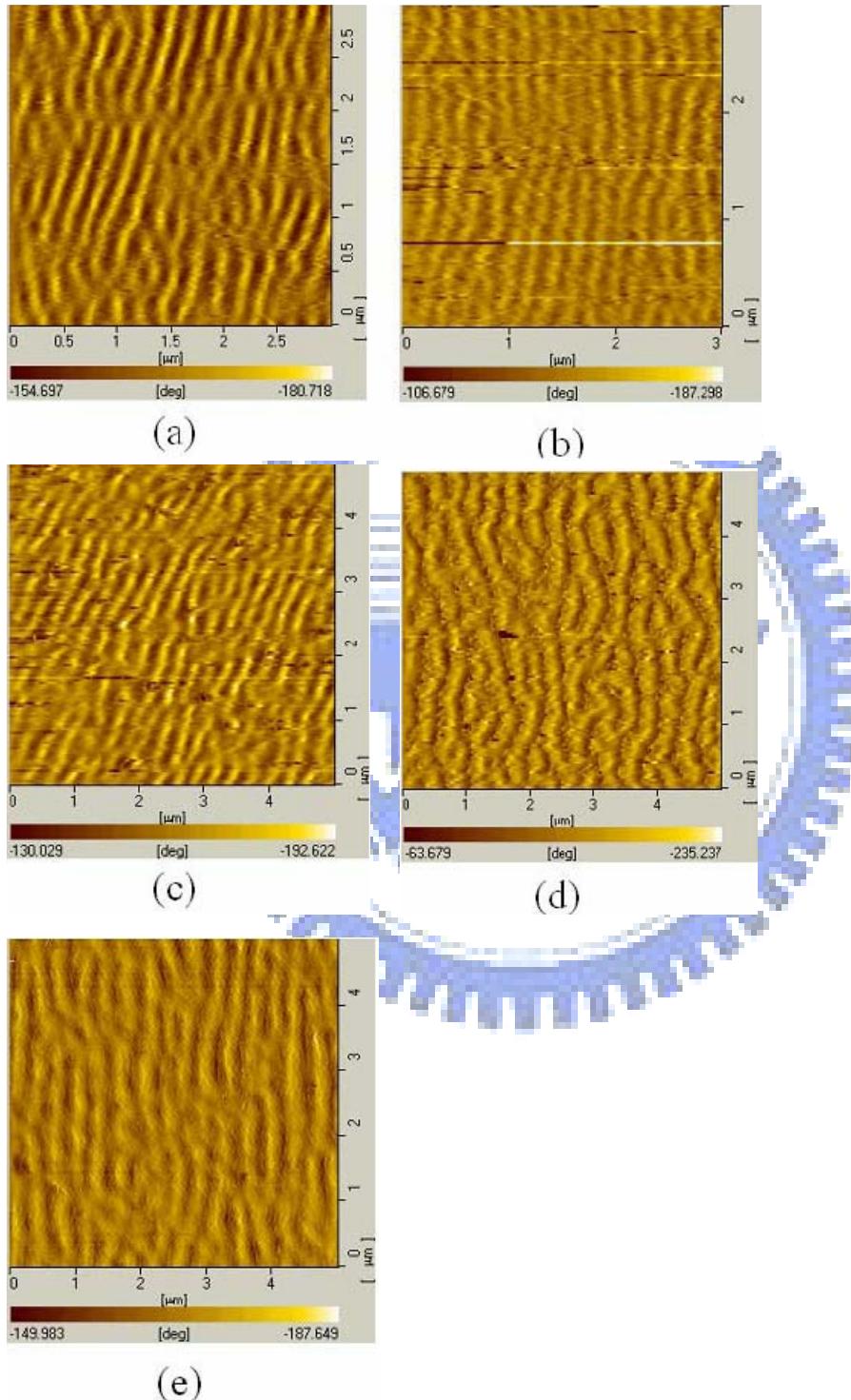
在磁性薄膜系統的研究中，磁壁(domain well)的型態可以分為 Neel Wall，Bloch Wall，Bloch line，Cross ties 以及  $360^\circ$  Wall[圖 2-3-4]。這些磁性結構均可以在鐵或鈷薄膜上發現。而利用磁力探針顯微鏡掃描磁性鍍膜不僅僅可以得到磁場翻轉的資訊，也可以進一步了解磁壁的型態。在 C.T.Hsieh 的實驗中，分別在矽基板上鍍出 50nm，100nm，200nm，300nm，500nm 的鈷薄膜，並觀察磁壁寬度與薄膜厚度的關係。在理論上考慮到磁壁寬度減小導致靜磁能變弱以及磁壁數目增加會導致磁壁總能增加的作用下可以推論磁壁的寬度和薄膜厚度的平方根成正比。



下圖 2-3-4 分別為 100nm，200nm，300nm，428nm，500nm 的相位影像。可以發現當磁場厚度增加時磁壁的寬度也會增加，符合理論所預測的結果。

圖 2-3-4

從圖 a 到圖 e 依序為 100nm, 200nm, 300nm, 428nm, 500nm 厚度的鈷薄膜相位影像。[7]



# 第三章 稀磁半導體磁性原理與論文 回顧

## 3-1 稀磁半導體簡介

在大部分的天然材料中，半導體性質很難和磁性性質共存在一起。而為了因應自旋電子學元件的發展，便利用一些特殊的方法將少數的過渡元素參雜到半導體內。於是這被稱作稀磁性半導體的新材料開始被許多科學研究者廣泛的討論與研究。

### 3-1-1 稀磁半導體發展沿革

磁性半導體如氧化銻(EuO)及一些具有半導體特性的尖石化合物由於同時具有磁性和半導體特性因此曾在 1960 年代晚期被廣泛的研究。在半導體能帶上的電子與本身的偏限電子的交互作用下產生了許多獨特而且少見的特性。但是這類的磁性半導體卻很難在矽以及砷化鎵(GaAs)上形成，

1980 年代對於磁性半導體的研究轉為在 II-VI 族稀磁性半導體這塊領域上面，譬如對錳離子參雜在硒化鋅的研究。雖然在材料的成長以及製造上面不需要太大的成本，由於錳在+2 價為穩定態，與 II-VI 族半導體的陽離子價數相同，固有較佳的穩定態。但是卻面臨了 II-VI 族稀磁性半導體難以形成參雜的 p 型和 n 型半導體的難題，大大地降低了材料的可利用性。直到 1997 年由 Haury 等人才發展出只有在小於溫度 2k 的環境下才能呈現鐵磁性的 II-VI 族稀磁性半導體(8)

1990 年代對於稀磁性半導體著重在 III-V 族稀磁性半導體上，在 III-V 族稀磁性半導體中，由於較容易 II-VI 族稀磁性半導體形成 p 型和 n 型半導體，因此大多能呈現有效的鐵磁性質。然而 III-V 族稀磁性半導體材料所參雜的  $Mn^{+3}$  或  $Co^{+3}$  並不是較穩定的組態，若磁性離子濃度較高就會有第二相的形成，這限制了

磁性原子在 III-V 族半導體材料的溶解度。由於材料磁性的強度正比於磁性原子參雜在半導體材料的濃度。所以較低的溶解度也限制了材料所能達到磁性強度。到了 1989 年由 Munekata 等人在低溫的環境下利用分子束磊晶方法(MBE)在砷化鎵基板上成功合成居禮溫度 37 K 的 $(In,Ga)As(9)$ ，由於在低溫的環境下使得磁性離子並沒有足夠的能量形成第二相(圖 3-1-1)，因此利用這種方法可以解決磁性原子在 III-V 族半導體溶解度過低的問題。

目前稀磁性半導體的發展仍然面對了兩個問題，一個是居禮溫度需要能夠達到室溫以上。如果稀磁性半導體的居禮溫度無法提升到室溫以上，便不能被廣泛的應用。另一個是在成長過程中往往會出現第二相的情況，第二相的形成會成為材料的散射中心，使得電子平均自由路徑變短，半導體特性變差。同時磁力的來源可能會是來自第二相(the second phase)的貢獻，而不是預期的由載子和磁性原子間的交互作用所產生。

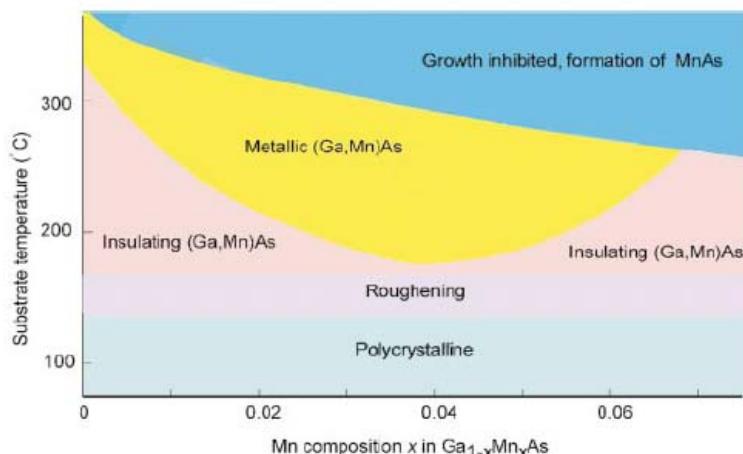


圖 3-1-1

此圖為基板溫度和錳的濃度之間的關係以及利用分子束磊晶成長所得到不同性質的砷化錳鎵，在較低溫的環境下錳的濃度不會對化合物的結構產生影響。

### 3-1-2 稀磁性半導體磁性理論

稀磁性半導體的磁性來源也是被廣泛討論的，在一般磁性材料中由於磁矩對於鄰近的磁矩產生偶合交互作用力使得群體磁矩的方向相同進一步產生磁力。但是在稀磁性半導體中，磁性原子之間隔著一段距離，又由於其磁性強度和載子濃度有相關性。所以並不能用一般材料的磁性來源來解釋稀磁性半導體的磁性（圖 3-1-2-1）。理論學家陸續提出了侷限載子式鐵磁性(Localized carriers disorder)，以及交互巡迴式鐵磁性(Itinerant Ferromagnetism)來解釋磁性半導體的磁性來源。

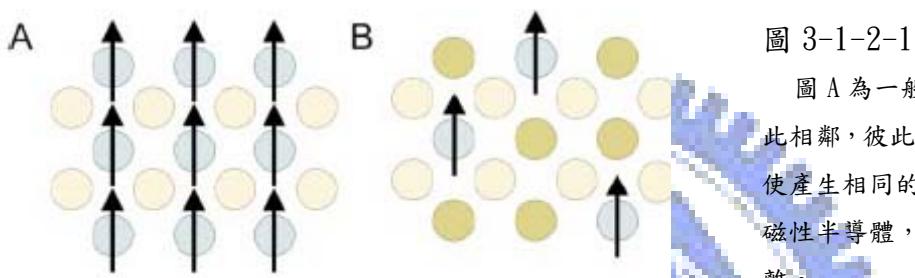


圖 3-1-2-1

圖 A 為一般磁性材料內磁矩彼此相鄰，彼此的自旋耦合作用力促使產生相同的作用力。圖 B 為一稀磁性半導體，磁矩間隔著一段距離。

#### 侷限載子式鐵磁性(Localized carriers disorder)[10]

當磁性原子被參雜到半導體時，會產生被侷限在磁性原子外層的載子。載子會和磁性原子本身 3 d 軌域的內層電子產生交互作用力，因此內層電子的 spin 訊號便對載子產生影響，使載子也帶有 spin 訊號，產生了 spin wave。磁性原子在半導體中隨機分佈的情況下，使得各個磁性原子的外圍載子所產生的 spin wave 之間有重疊的可能。於是被侷限在不同磁性原子的載子和載子之間產生了交互作用力。使得另一個載子也帶有 spin 的訊號，進而影響另一個磁性原子，在這樣的機制之下，便產生了稀磁性半導體的磁力性質。

然而這樣的理論是有問題的。在侷限載子的理論中，由於載子被侷限在磁性原子的外層之中，這說明若稀磁性半導體要有磁性的貢獻就必須是在其為絕緣體的情況下。但是在許多實驗中皆發現，只有稀磁性半導體在導體的狀態下才會有磁性的貢獻出來，這和理論有很大的出入[圖 3-1-2-2]。

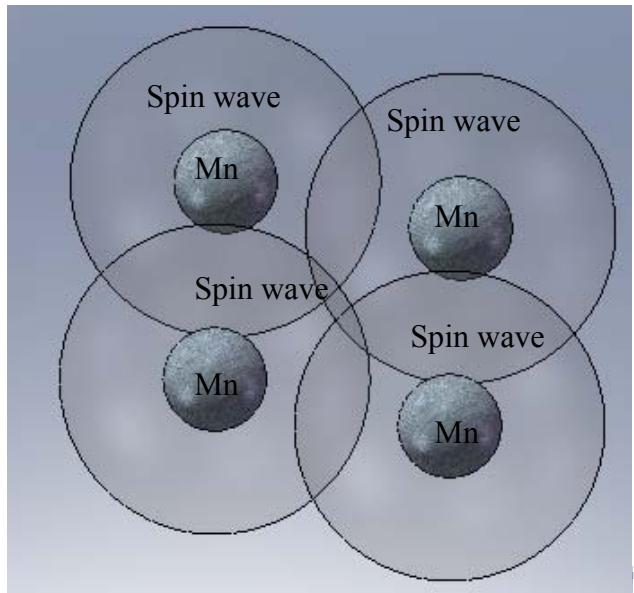


圖 3-1-2-2

侷限載子式鐵磁性示意圖。

### 交互巡迴式鐵磁性(Itinerant Ferromagnetism)[11]

為了解決侷限式理論的問題，因此便發展了一些新的理論模式。當磁性原子被參雜入半導體中所產生的載子並不會被侷限在磁性原子的外層，而是可以四處移動的。因此當載子被磁性原子在3d軌域的內層電子所影響時，載子便帶著磁力的訊號四處移動並影響其他的磁性原子。使得其他的磁性原子也得到spin的訊號，進一步的產生了稀磁性半導體的磁力機制[圖 3-1-2-3]。

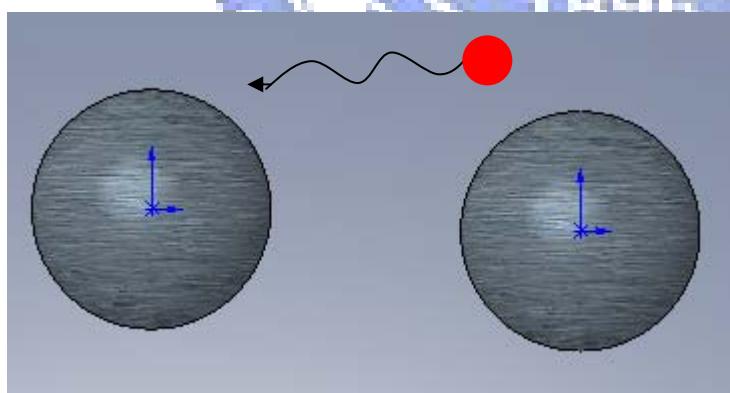


圖 3-1-2-3

交互巡迴式載子式鐵磁性示意圖。

### 3-2 氧化鋅之居禮溫度[12]

T.Dietl在2000年的報告之中，認為Zener 一開始所建立的模型若考慮到被磁化的電子的特徵以及載子的Friedel oscillations便無法適用於理論的預測。所以便採用RKKY的理論去預測鋅的鐵磁性質，在RKKY理論中載子所造成的Friedel oscillations的平均值為零。這正好符合氧化鋅之類的半導體性質。在氧化鋅中P-d間的交互作用力以及自旋-軌道耦合的交互作用力在磁力有主要的貢獻。於是T.Dietl算出稀磁性半導體的多體行為後便進一步的利用平均場理論把載子的多體理論計算的結果利用推論統計的方式轉變為計算載子單體在電場和磁場上的貢獻。並去預測各種材料的居禮溫度得到：

$$T_C(x) = A_F(x_{eff}/0.05)(\beta N_0 [ev])^2 [N_0(GaAs)/N_0] T_F^{nor} - T_{AF}(x)$$

在這裡  $\beta$  是 p-d 交互作用力的積分值， $N_0$  為陽離子的濃度， $A_F$  便是用來描述載子和載子之間交互作用力的參數。這個模型暗示居禮溫度是被整個系統的鐵磁性和反鐵磁性之間的作用所決定。我們也可以發現居禮溫度和參雜的磁性原子以及樣本的載子濃度有很大的關係。在這樣的結果之下，可以發現氧化鋅以及氮化鎗的居禮溫度有在室溫以上的潛力。一但溫度超過居禮溫度，系統中的磁矩將會傾向混亂排列達到最大的亂度，這個時候系統便不再呈現鐵磁性的現象了。

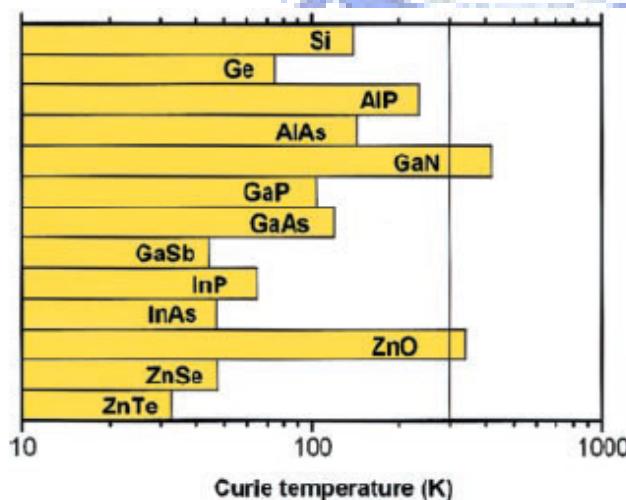


圖 3-2-1

T. Dietl 等人以 P 型半導體參雜 5 % Mn 原子以及每平方公分有  $3.5 \times 10^{20}$  個電洞的濃度為參數，計算不同材料的居禮溫度。[12]

### 3-3 氧化鋅奈米線參雜鈷各種變數與磁性的關係

II-VI 族稀磁性半導體中的氧化鋅(ZnO)參雜鈷材料由於具有室溫鐵磁性的性質[12]，因此擁有發展成自旋電子學元件的潛能。而氧化鋅經由重參雜可以形成透明的導體性質使其被預期能被廣泛的運用在光電子學的材料上，譬如太陽能電池，氣體感測元件和微機電元件等等。由於氧化鋅參雜鈷的奈米線磁性機制複雜，所以許多參數都會影響到奈米線本身的磁性變化，像是參雜鈷的濃度，奈米線本身的缺陷，直徑以及長度均會造成影響。

#### 3-3-1 參雜鈷濃度以及缺陷與磁性的關係[13][14]

在 W.B.Jian 的論文中，以離子佈值方法(Ion Implantation)將不同濃度的鈷打入氧化鋅奈米線中。並利用 EDS 分析鈷與鋅之間的比率來定義  $Zn_{1-x}Co_xO$  之中的成分比例。譬如以每平方公分有  $1 \times 10^{16}$  個鈷離子的濃度對氧化鋅奈米線作離子佈值可以得到  $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$  樣品。為了確定磁性來源不會來自於鈷本身第二相的形成因此利用高解析穿透式電子顯微鏡(HRTEM)以及 X 射線能譜儀(EDS)加以確定鈷均勻分布在氧化鋅奈米線之中〔圖 3-3-1-1〕。再利用量子超導干涉儀量測奈米線的各種性質，圖 3-3-1-1 為以不同鈷和鋅比例的  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線作溫度與磁力的倒數關係可以發現奈米線具有順磁性且極為符合居禮定律。當奈米線中的鈷濃度增加時順磁性的行為越明顯。

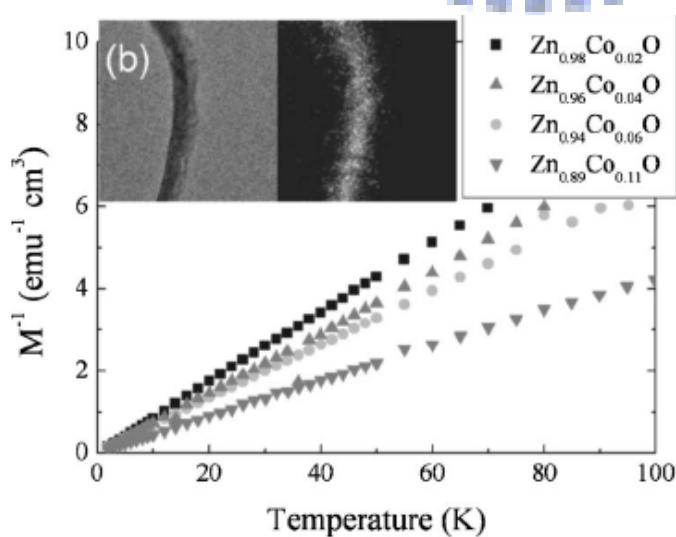


圖 3-3-1-1

右上圖右側為  $Zn_{1-x}Co_xO$  穿透式電子顯微鏡影像，右側為成分解析影像。下圖為不同的 Co 離子濃度在 10000e 的磁場下，其磁場倒數和溫度的關係圖。  
[13]

若將  $Zn_{1-x}Co_xO$  的 Co 離子取出，發現 Co 離子所造成的效果會是  $Co^{=2}$  理想值( $4.8\mu_B$ )的一到兩倍，那是由於對於樣品體積計算的不確定性所導致。

由於離子佈值方法是利用高能量將鈷離子直接打入氧化鋅奈米線中，因此通常離子佈值後的奈米線結構都會有很多缺陷(defect)存在。離子佈值會造成兩種缺陷，第一種是奈米線成長方向的變異，圖 3-3-1-2(a)的掃描式電子顯微鏡影像可以看出離子佈值過的  $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$  奈米線在結構上均會造成彎曲的型態，並造成晶格排列的方向改變。第二種缺陷是因離子佈值方法破壞奈米線上的結構所造成的缺陷。圖 3-3-1-2(b)為  $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$  奈米線的高解析穿透式電子顯微鏡影像，可以發現每一個三角形均標示了奈米線上的缺陷。且如果離子佈值進入氧化鋅奈米線的鈷濃度越大，則奈米線上的缺陷也會越多。為了進一步探討缺陷對於奈米線磁性的效應，因此利用退火的方式經由原子的重新排列將奈米線的缺陷修補。圖 3-3-1-3 說明以不同濃度的鈷離子佈值入氧化鋅奈米線所造成的缺陷數，可以清楚的看出奈米線上缺陷的數量會隨著鈷離子濃度的增加而增加。但是經過退火過程後，奈米線的缺陷數都可以減少到同一個數目。且彎曲的程度也會縮小。

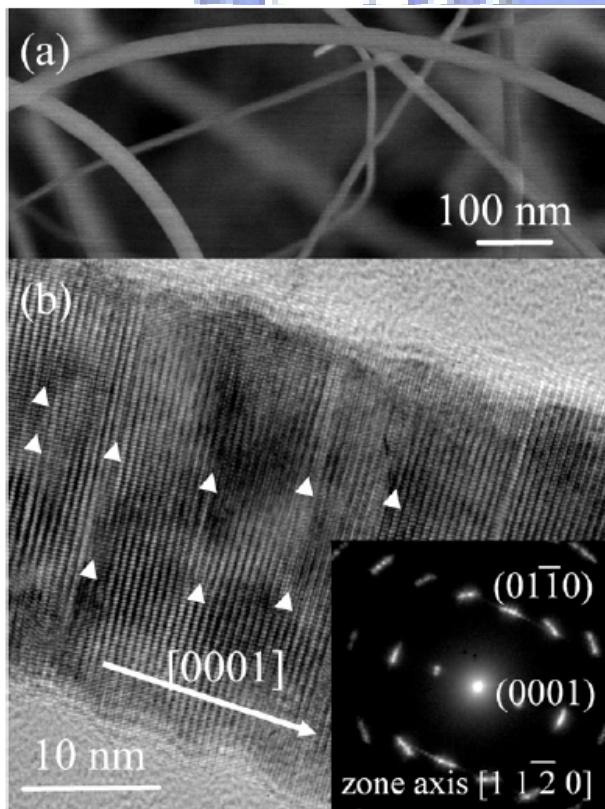


圖 3-3-1-2  
圖(a)離子佈值後的  $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$  掃描電子顯微鏡影像，其中奈米線均呈現彎曲狀態。  
，圖(b)奈米線 TEM 影像，奈米線上三角形標示的地方均為結構上的缺陷。[14]

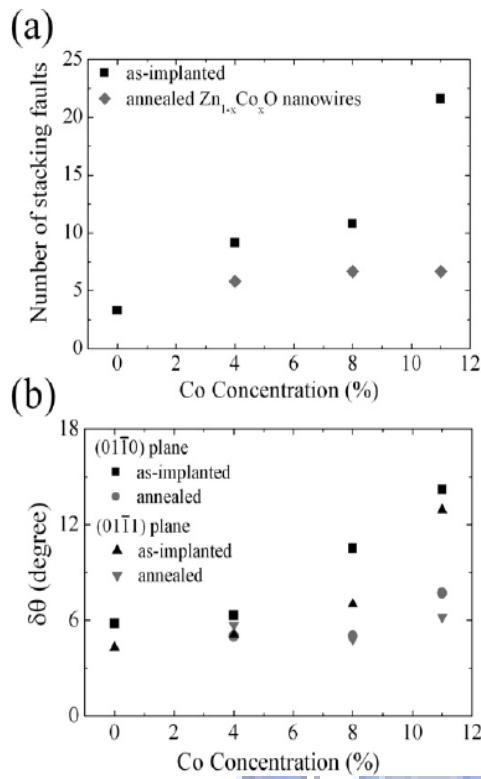


圖 3-3-1-3

圖(a)為奈米線的缺陷數目和鈷離子濃度的關係。圖(b)為奈米線的彎曲程度和鈷離子濃度的關係。兩者均可以經由退火的過程將缺陷程度降低。[14]

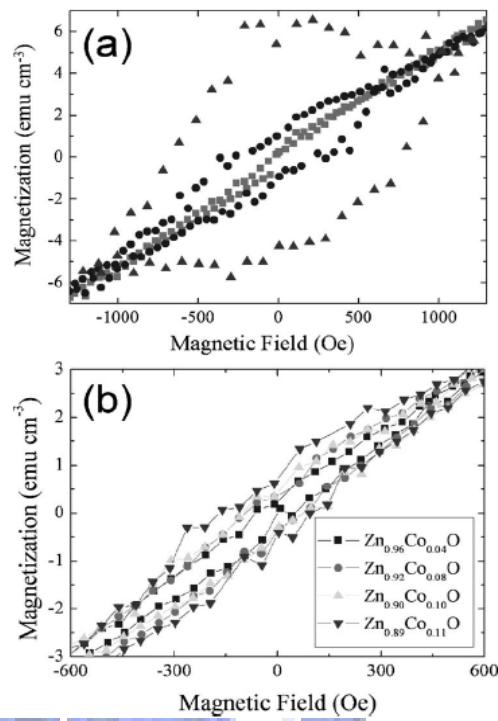


圖 3-3-1-4

圖(a)離子佈值過後未經過退火(方格)，在氮氣環境下退火(圓)，在高真空環境下退火(三角)的在2K溫度下的M-H圖。圖(b)以各種鈷離子濃度的氧化鋅奈米線在2K溫度下所量測的M-H圖。[13]

將退火過的Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O奈米線經由超導量子干涉儀(Squid)可以發現奈米線出現鐵磁性的性質[圖 3-3-1-4]，但是卻也發現若在一大氣壓氮氣的環境下將奈米線退火處理後所量測出的磁滯曲線線遠小於在超高真空環境下做退火處理的奈米線。且在超高真空環境下退火的奈米線在室溫時仍可維持鐵磁性的性質，但是在一大氣壓氮氣的環境下退火的奈米線一旦超過10K溫度鐵磁性便立刻消失。但是從高解析穿透式電子顯微鏡觀察不同的退火環境的奈米線並沒有發現結構不同的地方。

而在圖 3-3-1-4 中也可以看出當鈷離子佈值濃度越高，退火後所量測的磁滯曲線也越高，這是由於越多的鈷離子被植入奈米線上則鐵磁性磁區的提升也相對增加

。為了進一步研究退火對於奈米線的鐵磁性質所造成的影响，於是將真空退火後的奈米線再以氧氣或是氬氣做第二次的退火，並重新量測奈米線的磁性。可以發現在一大氣壓的氬氣環境下做第二次退火後奈米線的磁性以及居禮溫度並沒有改變。但是以氧氣對奈米線作二次退火後發現不但奈米線的磁滯曲線縮小，連磁化強度也減弱[圖 3-3-1-5]。這指出了氧元素對於奈米線的磁性性質扮演了重要的角色。很有可能是由於第一次的高真空退火產生了許多氧的空缺，而氧的空缺也導致了奈米線上電子濃度的增加，使得奈米線磁滯曲線和磁化強度的增強，而利用氧氣對奈米線作退火處理後氧的空缺被氣體中的氧氣填滿了，使得原本增加的電子濃度減少，奈米線的磁滯曲線和磁化強度也相對的減弱了。

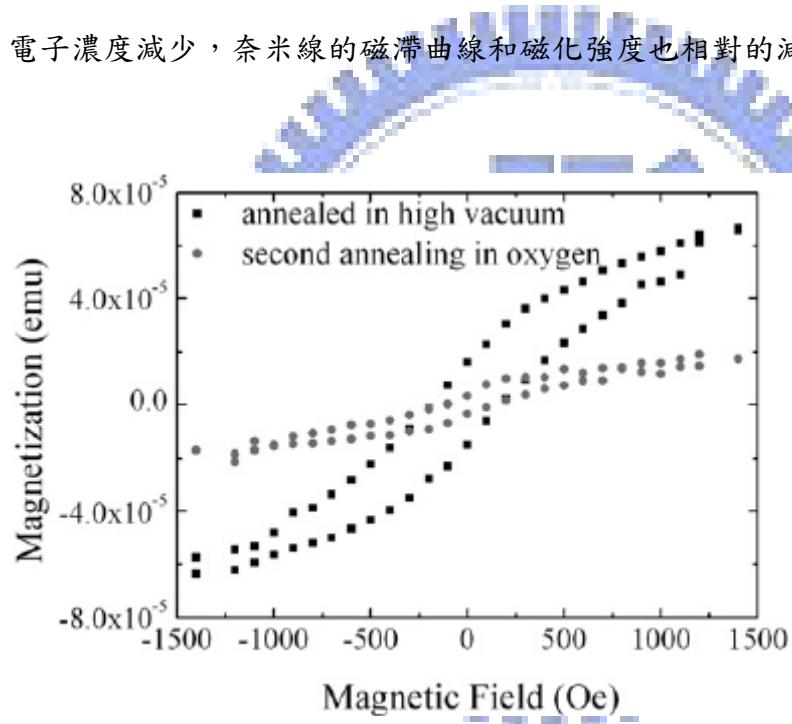


圖 3-3-1-5

將高真空退火過的奈米線以氧氣的環境做二次退火，可以發現奈米線的磁滯曲線與磁化強度均較未經過二次退火的奈米線小。[14]

### 3-3-2 氧化鋅奈米線參雜鈷的易軸方向[15]

J.B.Cui 利用電沉積的方式分別做出參雜鈷以及參雜鎳的氧化鋅奈米線。製程方式是先將 10mmol 的  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ ，10mmol 的  $[C_6H_{12}N_4]$  以及 0.2mmol 的  $[Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$  加入 200ml 的去離子水混合並將混和液在外加 -0.8V 電壓的矽基板表面上加熱到 90°C 形成參雜鈷的氧化鋅奈米線。如果將  $[Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$  溶液取代  $[Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$  溶液並利用相同的程序就可以形成參雜鎳的氧化鋅奈米線。

在外加電壓 -0.8V 以及電流密度大約  $1mA/cm^2$  的條件下奈米線成長的速率為每小時 1-3um，精確的成長速率要視溶液中參雜的程度而定。圖 3-4-1 為以 -0.8V 成長奈米線兩個小時的情形，在圖 3-4-1(a) 和 圖 3-4-1(b) 中可以看出奈米線垂直排列在基板上方，且直徑為 100~200nm 以及長度達 3um。並對鈷參雜和鎳參雜奈米線做 X 射線能譜儀分析，可以從 6.94kev 以及 7.47kev 找到微弱的訊號，這分別是鈷和鎳的光譜訊號。並將得到的訊號對應鋅和氧的比例求出奈米線的參雜濃度，可以得到參雜鈷奈米線上鈷的濃度為 1.7%，參雜鎳奈米線上鎳的濃度為 2.2%。

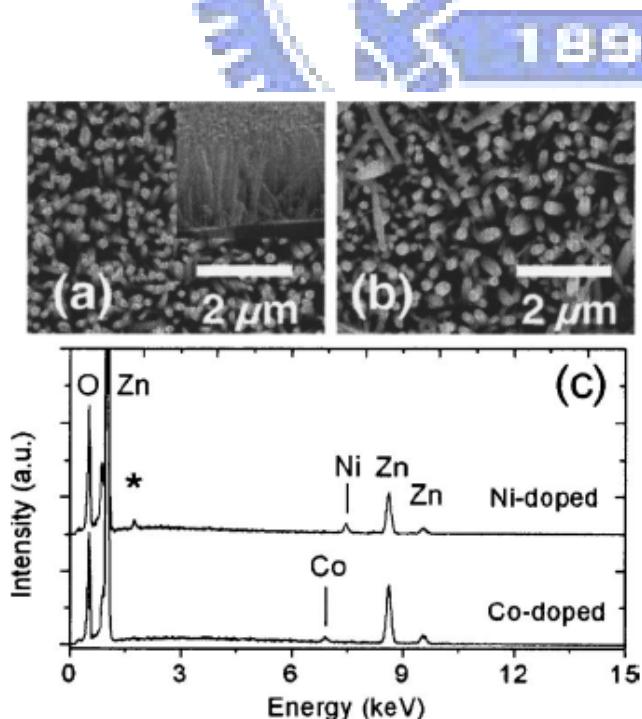


圖 3-4-1

(a)為參雜鈷奈米線 SEM 影像  
(b)為參雜鎳奈米線 SEM 影像。  
(c)為參雜鈷與參雜鎳奈米線的  
X 射線光譜儀所得到的成分分  
析。[15]

現在以成長的時間作為參數，並分別以平行和垂直奈米線易軸(easy axis)的方向加入磁場測量奈米線的 M-H 圖[圖 3-4-2]。一般而言， $M_R^{\parallel}$  以及  $M_R^{\perp}$  的強度比例取決於奈米線上易軸的方向，若易軸傾向平行於奈米線則  $M_R^{\parallel} / M_R^{\perp} > 1$ 。從圖 3-4-2 的(a)，(b)，(c)中可以發現當成長時間越長則整體的矯頑力就越小，且  $M_R^{\parallel}$  以及  $M_R^{\perp}$  的強度比例就越小。圖(d)為  $M_R^{\parallel} / M_R^{\perp}$  與成長時間的關係，可以清楚的看到成長時間較短的奈米線，其易軸方向平行於奈米線。而成長時間較長的奈米線，易軸方向就傾向垂直於奈米線。這是由於成長的奈米線均垂直於表面，若將奈米線看做是一磁偶極，因此雖然奈米線本身的易軸方向為平行於奈米線。但在奈米線長度較短的情況下，奈米線和奈米線之間會彼此影響使得易軸方向垂直奈米線。並可

以用下面公式做粗略的估計：

$$H_e = 2\pi M_s - \frac{6.3\pi M_s * r^2 L}{D^3}$$

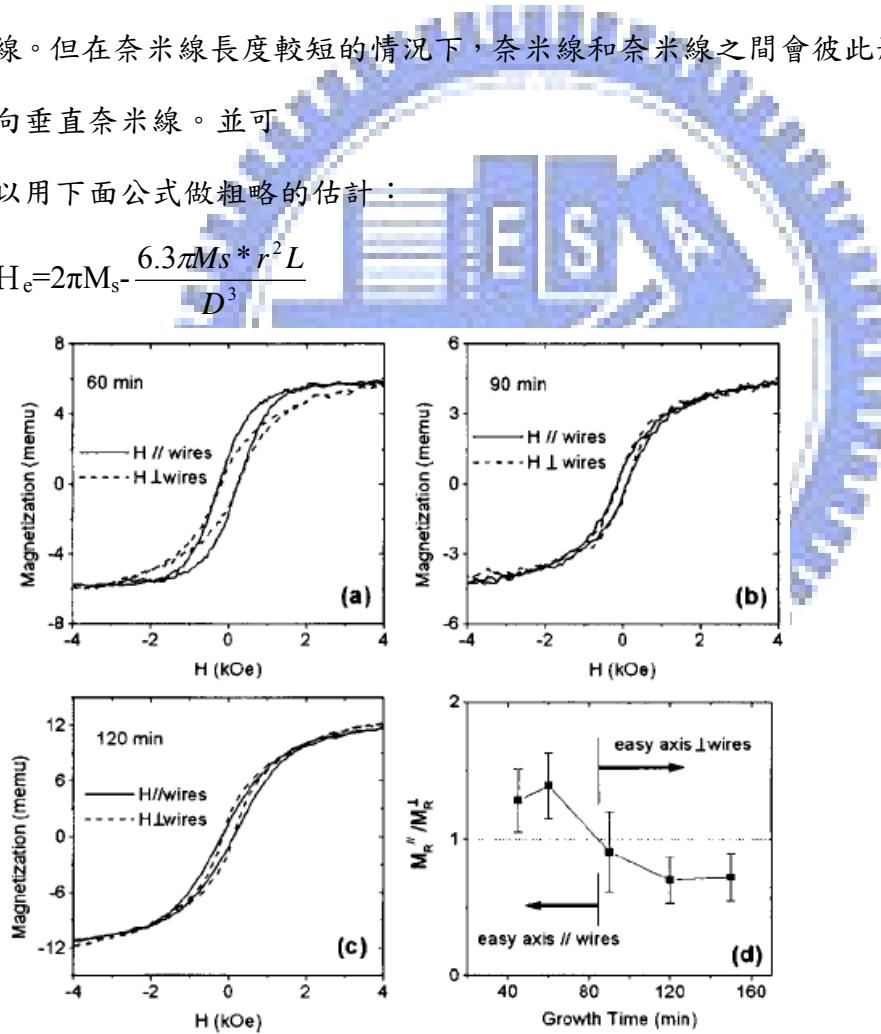


圖 3-4-2

參雜鈷的氧化鋅奈米線以(a)50 分鐘(b)90 分鐘(c)120 分鐘的成長時間分別做垂直與平行奈米線的 M-H 圖。圖(d)為  $M_R^{\parallel} / M_R^{\perp}$  與成長時間的關係。[15]

# 第四章 實驗

## 4-1 樣品製作方法

本實驗樣品氧化鋅奈米線是由清大工科吳忠益學長利用氣相傳輸法以 VLS 機制加以成長。首先，將直徑為 40nm 的金奈米顆粒懸浮液滴在 1\*1cm<sup>2</sup> 玻璃基板上作為催化劑，並以低溫烘烤令懸浮液揮發。再將裝有 ZnO 粉末的坩鍋放入小石英管中的中央處並將數片前處理後的玻璃基板依序放入小石英管的後段處，記錄坩鍋與玻璃基板的相對位置後將小石英管放入高溫爐內[圖 4-1-1]。由於在高溫爐內不同的相對位置對應至不同的溫度。因此，距離管口 70 公分處的氧化鋅粉末所受到的溫度為 950°C 而基板距離管口的相對位置為 100 公分到 200 公分。溫度從 800°C 到 200°C。將小石英管密封後，設定高溫爐管升溫條件及恆溫時間，接著打開幫浦將小石英管內氣體抽取到 20Pa 的氣體壓力之後，輸入高純度的氮氣使氣體壓力維持在 200Pa。待其穩定後啟動冷卻水即加熱電源開始加熱。

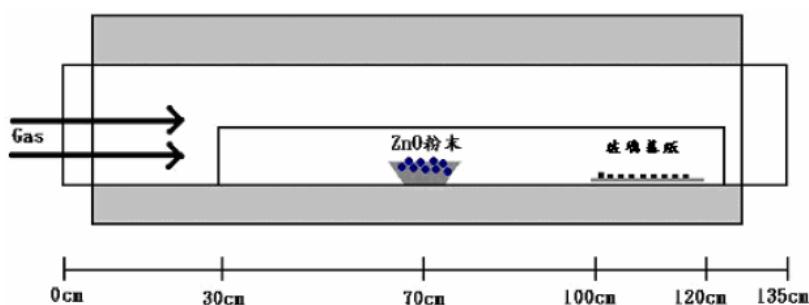
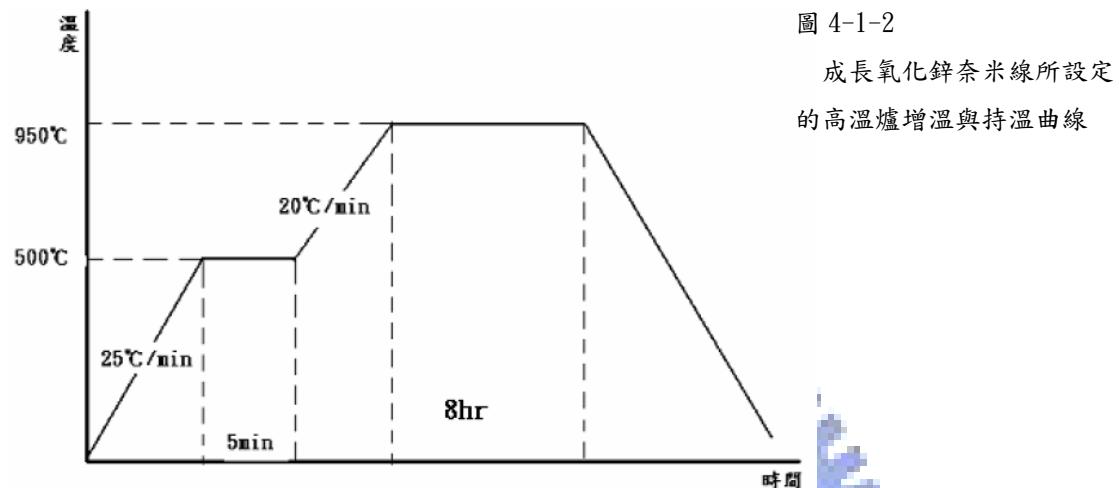


圖 4-1-1  
氧化鋅粉末與玻璃基板在  
高溫爐內的相對位置。

圖 4-1-2 為所設定的高溫爐增溫與持溫曲線。一開始以每分鐘增加 25°C 的效率從室溫升溫至 500°C，等到溫度升至 500°C 後以此溫度維持五分鐘的時間後，再以每分鐘增加 20°C 的效率將溫度提昇至 950°C 並以 950°C 的溫度維持八小時。

在這段時間需要保持氬氣氣流的穩定度。等到八小時的成長時間完成後，便以每分鐘降低  $100^{\circ}\text{C}$  的效率將加熱爐從  $950^{\circ}\text{C}$  的溫度降回室溫，並取出樣品。並可以得到玻璃基板上的氧化鋅奈米線。



為了能將鈷原子參雜進入氧化鋅奈米線，因此利用離子佈植方法將鈷離子打入奈米線內。所謂離子佈植方法是利用放電腔將欲佈植的原子或分子游離以形成帶正電的離子。這些正離子受到一帶負電壓的萃取電極的影響而離開放電腔，形成離子束，並且可以藉由調整分析磁鐵的電流大小使特定的離子能通過分析磁鐵的出口，並進入加速腔以欲佈植的能量加速，並佈植入奈米線中。

## 4-2 實驗步驟

### 1. 退火

我們將前述製作完成的放入石英管內，並利用機械幫浦和擴散幫浦將石英管內的氣壓下降到  $1 \times 10^{-5}$  mbar 的高真空環境中。在將石英管放置入高溫爐加熱至 600°C[圖 4-2-1]。以此溫度持續六小時之後再關閉加熱爐讓石英管溫度



圖 4-2-1

高溫爐退火系統

緩慢下降，便完成退火步驟。由於在高真空的環境下將樣品升溫至 600°C 可以給予奈米線上

的原子能量重新排列，也可以增加氧的空缺鍵。因此退火完成後的奈米線不但會有較小的缺陷，也可以得到較強的鐵磁性性質。

### 2. 灑奈米線

由於一開始成長的奈米線為整群糾結在一起，因此磁力探針顯微鏡無法直接掃描。我們將玻璃基板上成長奈米線的表面直接壓在高取向熱解石墨表面上，讓奈米線從玻璃表面脫落至石墨表面。在此過程中必須要注意，由

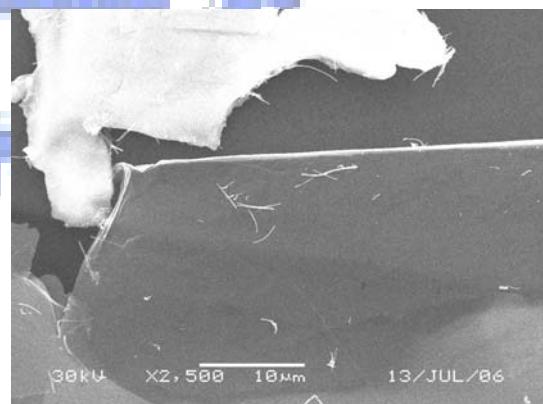


圖 4-2-2

於參雜鈷的氧化鋅奈米線曾被離子佈植方法破壞過奈米線的結構，因此奈米線的結構容易受到二次破壞。所以必須要控制好把玻璃基板壓在石墨上的力道，避免奈米線受到破壞。最後以掃描式電子顯微鏡尋找在石墨表面上的單根奈米線並對奈米線作定位[圖 4-2-2]。

### 3. 磁化樣品

為了能取得明顯的奈米線磁力影像，我們將奈米線以及探針做 7000 高斯的 S 方向的同向磁化。因此當掃描時，探針會受到磁場所產生的排斥力。此時影像會呈現亮紋。若為反向磁化，則探針會受到磁場所產生的吸引力。此時影像會呈現暗紋。

### 4. 掃描樣品

我們實驗室的多功能掃描式顯微鏡型號為日本精工的 SPA-300HV[圖 4-2-3]，其具有磁力掃描顯微鏡，掃描式電子穿隧式顯微鏡，以及原子力顯微鏡的功能。腔體可以渦輪分子幫浦抽至高真空約  $10^{-6}$  torr，並且以氣墊桌使腔體隔絕外界的高低頻震動。我們也可以控制載台的溫度，最高可升溫至  $300^{\circ}\text{C}$ ，亦可灌入液氮或液氬降溫。我們使用的探針型號為 Nano-World 的 MFMR-20，利用鍍鈷材質以及鍍鋁材質來增加探針的磁性以及反光係數。且探針的矯頑力為 500(Oe)，彈性係數為  $2.8\text{N/M}$ ，共振頻率為  $75\text{kHz}$ 。我們使用 active mode 對樣品做二次掃描，二次掃描的振幅縮減量為 30%，抬高距離為  $10\text{nm}$ 。我們先以掃描式電子顯微鏡對奈米線作定位，然後再以磁力探針顯微鏡對樣品做大範圍的掃描。最後，若掃描到奈米線便以  $5 \times 5\text{um}$  的掃描範圍對奈米線作磁性上的測量。



圖 4-2-3  
SPA-300HV

## 5. 分析

最後將所量測得到的數據，觀察其磁區的方向以及相位差訊號的改變量以奈米線的直徑為控制變數作一系列的統計。



## 第五章 結果與討論

在結果與討論中，可以分為以下內容。首先我們會以硬碟作為示範，說明儀器的參數對於相位差影像成像品質的好壞，並且說明利用探針測量居禮溫度的方法。接下來會討論奈米線的磁力影像中磁區的分布，並證明奈米線具有室溫鐵磁性質。最後，我們會探討奈米線的直徑和磁性強度的關係。

### 5-0 掃瞄參數對於磁力影像的影響

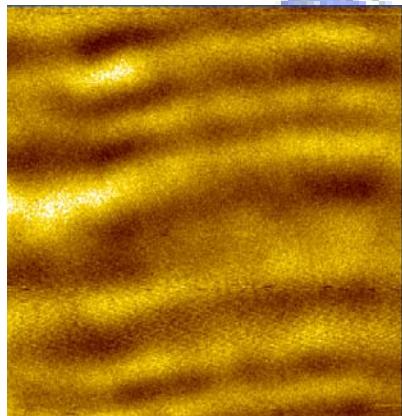
我們分別以不同的抬高距離以及共振頻率作為控制變數量測硬碟碟片，從我們掃描樣品的結果可以進一步地了解參數對於相位差影像品質的影響。

#### (1) Trace distance 和相位差影像

我們分別以從 4nm 到 74nm 的抬高距離對硬碟作二次掃描，可以發現若抬高距離越大則磁力影像越小[圖 5-0-1]。

Trace distance : 4nm

Scan area : 2\*2um



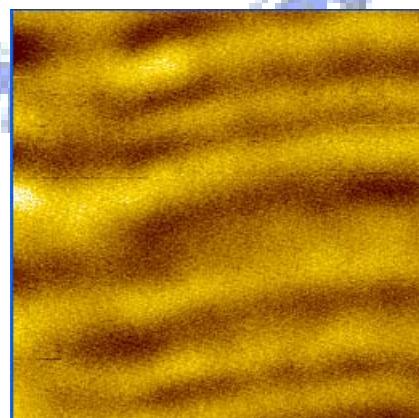
-89.993 [deg] -92.496

Trace distance : 24nm

Scan area : 2\*2um

Trace distance : 14nm

Scan area : 2\*2um



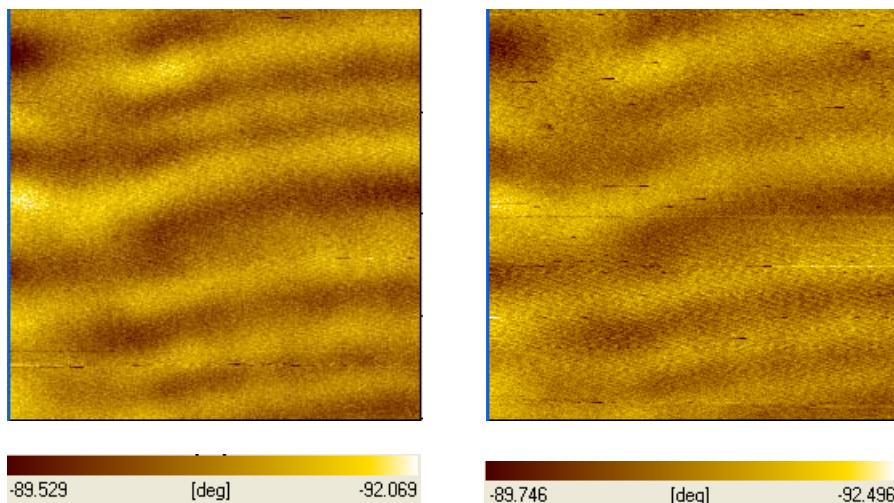
30.002 [deg] -92.448

Trace distance : 34nm

Scan area : 2\*2um

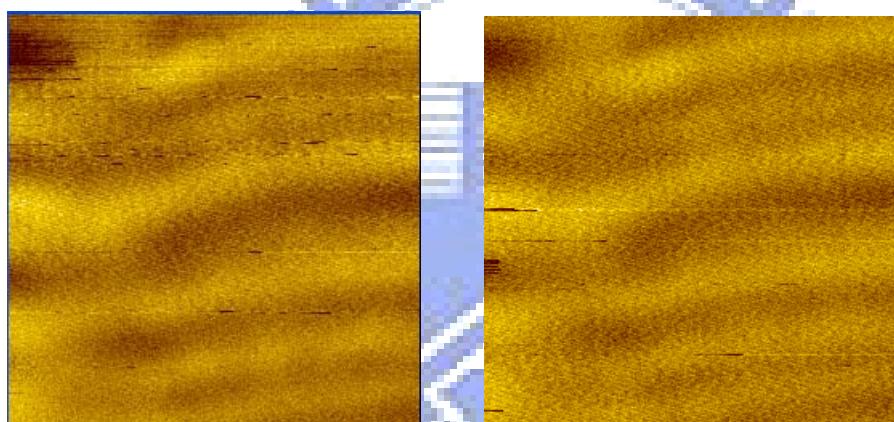
圖 5-0-1

以 4nm 到 74nm 的抬高距離為變數所得到的磁力影像。當抬升距離越大，得到的訊號越小。



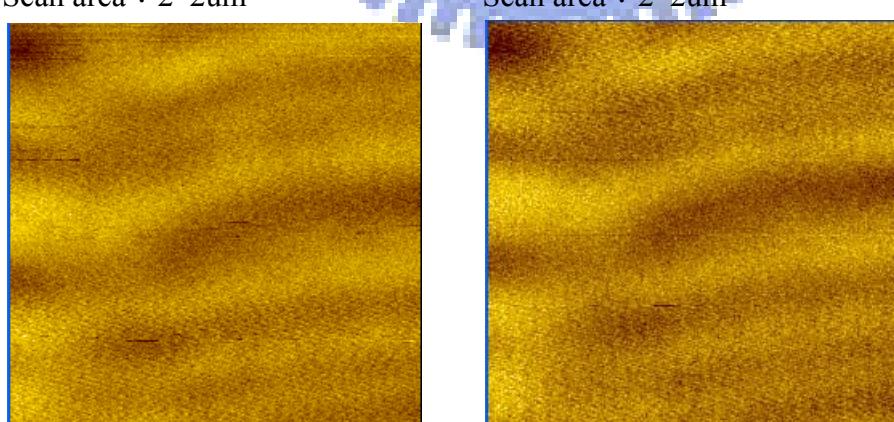
Trace distance : 44nm

Scan area : 2\*2um



Trace distance : 64nm

Scan area : 2\*2um



我們可以取每個圖中某一塊相同區域的相位差訊號的差異，來近一步量化探針抬

升距離和相位差訊號強弱的關係〔圖 5-0-2〕。

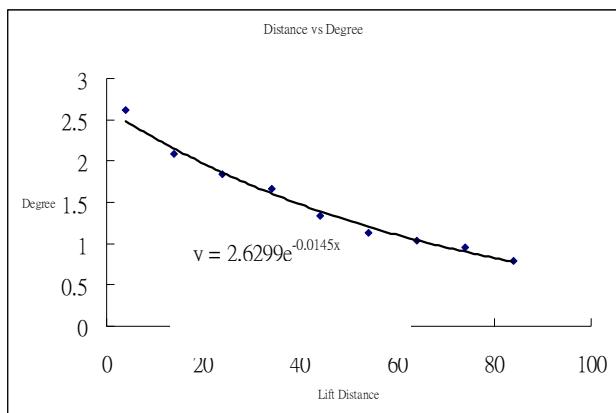


圖 5-0-2  
trace distance 和  
相位差的關係圖。且

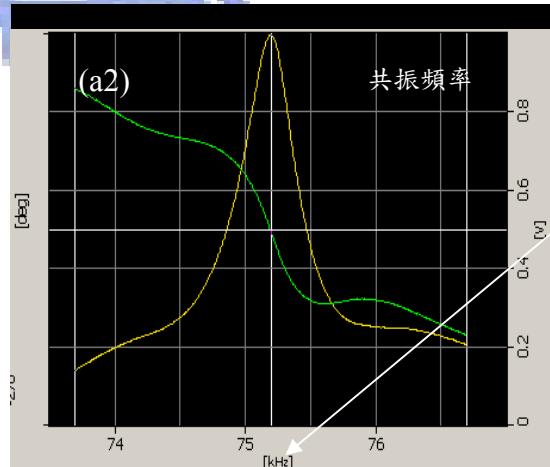
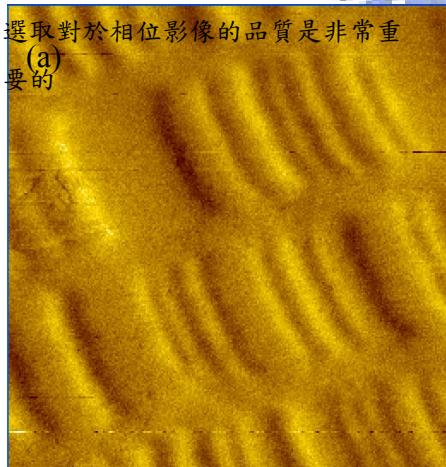
## (2)驅動頻率對相位圖像的影響

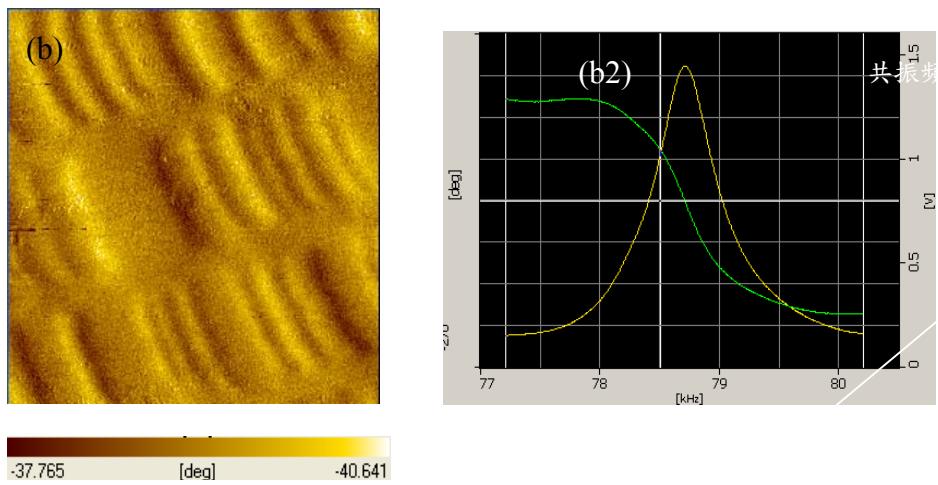
驅動頻率的選取不論是對一般輕敲式的原子力顯微鏡還是對磁力探針顯微鏡都是極其重要的，選擇適當的驅動頻率往往可以獲得較清晰且較正確的圖形。從圖 2-2-2-3 也可以發現選取不同的驅動頻率也會對相位差解析的強度造成差異。若將驅動頻率選取在圖 2-2-2-3 的正中間也就是自然共振頻率的位置則可以在同樣的受力情形下得到最大的相位差訊號。若驅動頻率選取的位置距離自然共振頻率越遠則所能得到的相位差訊號越小。

圖 5-0-3

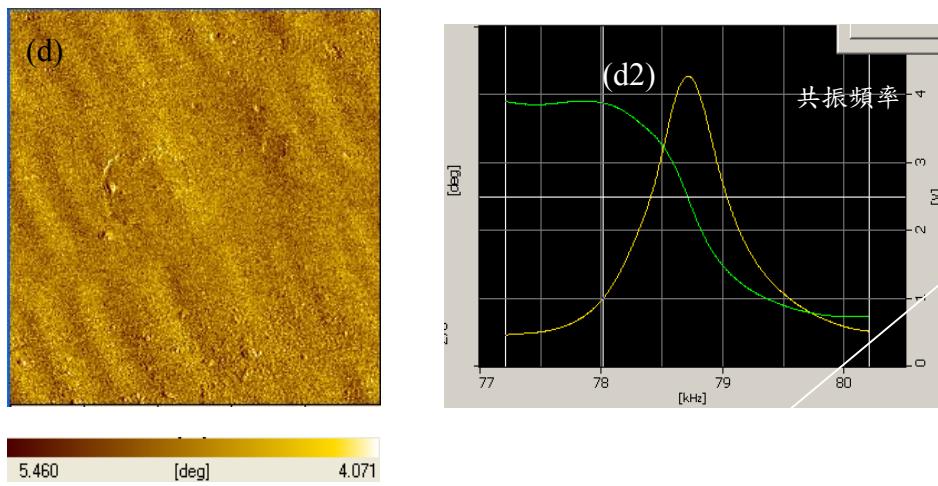
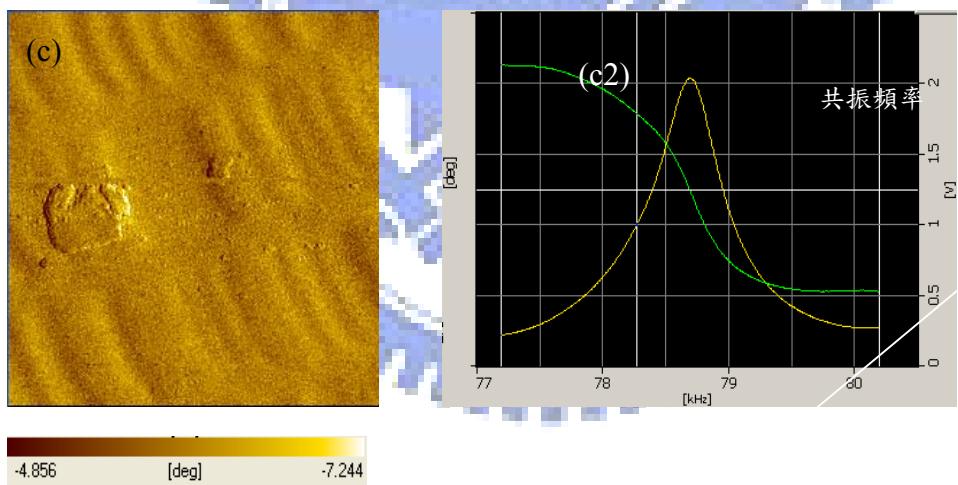
右圖為掃描範圍為  $5 \times 5 \mu\text{m}$  的硬碟  
磁力影像，左圖為探針的 Q-Curve  
影像，可以清楚的看到驅動頻率的

選取對於相位影像的品質是非常重  
要的





在圖 5-0-3 中我們選取了不同的驅動頻率，並且去掃描硬碟的表面，可以發現的確當驅動頻率選取在自然共振頻率的位置能得到最好的影像。這主要是因為當驅動頻率越接近自然共振頻率時，所得到的 Q 值越大，根據式 14 可以知道在探針受到相同的外力梯度下，Q 值決定了相位差訊號的強弱大小。因此，當選取驅動頻率在共振頻率的位置可以得到最好的相位訊號解析。



必須注意的是，這不僅使磁力造成的相位差訊號加強，也促使地貌所造成影響變大。雖然比較圖 5-0-3 中的圖 b 似乎地貌的影響並不如圖 c 大，但那是由於圖 b 中磁力的訊號將地貌的影響所蓋掉的原因，因此我們若比較圖 c 和圖 d 來避免磁力的干擾，可以很清楚的看到地貌的影響的確也隨著相位訊號解析強度變小而變弱。

### (3) 利用磁力探針顯微鏡測量居禮溫度

為了驗證磁力探針顯微鏡在測量居禮溫度的可行性，我們利用硬碟當做標準樣品，並以不同的溫度去測量硬碟的磁力強弱已及磁區變化〔圖 5-0-4〕。首先，我們利用磁力探針顯微鏡測量室溫中的硬碟磁區，並平均磁區內的相位差。接下來依序將硬碟加熱到 573k 並取得磁力影像。可以發現當硬碟加熱到 573k 時平均磁力已經開始有下降的傾向以及磁區也開始遭到破壞，這是由於加熱 523k 時已經給予足夠的能量使磁矩翻轉。若將樣品繼續加熱則磁力和磁區會大幅改變。這代表居禮溫度在 523k 附近。

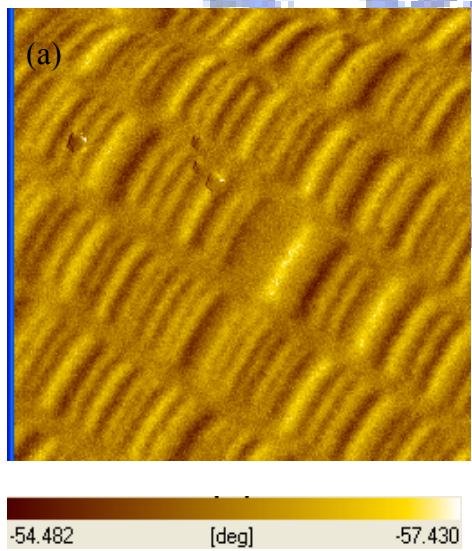
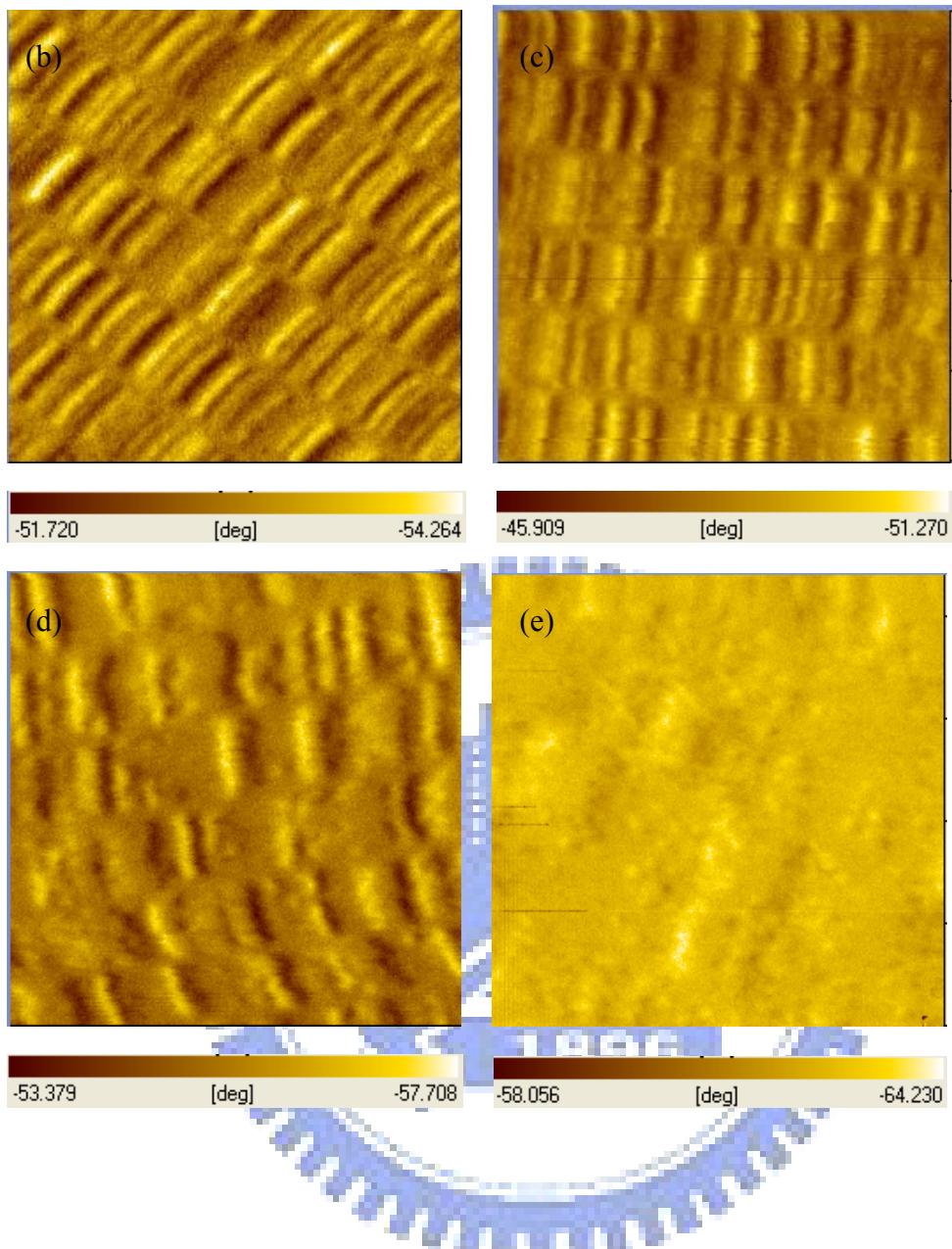


圖 5-0-4

左圖為不同溫度下的硬碟磁力影像，掃描範圍為  $10 \times 10 \mu\text{m}$ 。圖(a)為室溫下的磁力影像。圖(b)為升溫 503k 後硬碟的磁力影像。可以看出升溫 503k 後的相位差和圖(a)並沒有差異。圖(c)為升溫 573k 後硬碟的磁力影像，當上升到 573k 後磁力和磁區開始改變。在加熱到 553k 後，圖(d)可以看到影像改變更為明顯，最後在圖(e)，硬碟加熱到 573k 後硬碟磁力幾乎完全消失。



## 5-1 氧化鋅奈米線的磁力影像與磁區分佈

首先，我們以 40Kev 的離子佈植能量個別將每平方公分有  $1 \times 10^{16}, 2 \times 10^{16}, 4 \times 10^{16}, 6 \times 10^{16}$  個鈷原子的試片作為靶材把鈷離子打入氧化鋅奈米線中，分別得到  $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ ,  $Zn_{95.4}Co_{4.6}O$ ,  $Zn_{0.91}Co_{0.09}O$ ,  $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$  奈米線。從圖 5-1-1 中可以了解  $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$  奈米線在不同溫度的鐵磁性質。我們分別以 5K, 100K, 300K 的溫度利用超導量子干涉儀測量直徑 40nm 的  $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$  奈米線的 M-H 圖，可以發現在溫度為 5K 時奈米線具有相當明顯的磁滯曲線。這代表在 5K 的溫度下奈米線呈現較強的鐵磁性性質，而在 100K 和 300K 的溫度中

所呈現的矯頑力較弱。這代表氧化鋅參雜鈷奈米線的鐵磁性強度會隨著溫度而下降。但即使如此，從下圖 300K 的曲線中可以瞭解即使在室溫的環境下  $Zn_{1-x}Co_xO$  奈米線仍具有鐵磁性質。

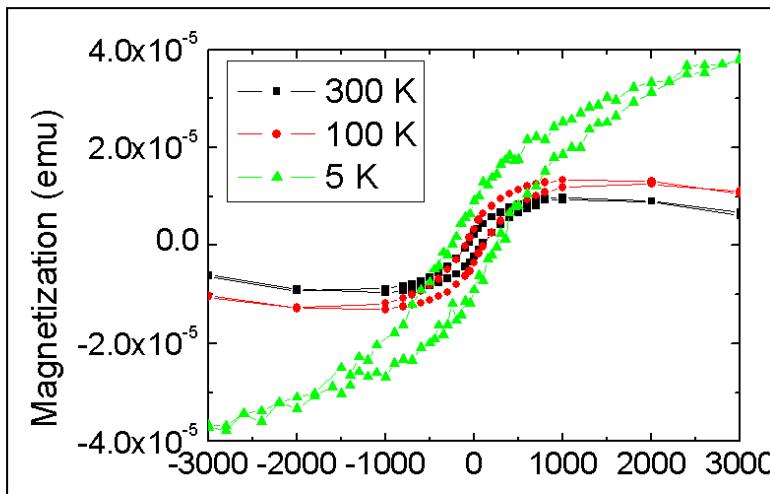


圖 5-1-1

直徑 40nm 的  $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$  奈米線在不同溫度下所測量的 M-H 圖，可以發現當奈米線所處的環境溫度越低則其鐵磁性質會強。

我們各別掃描不同尺寸的單根奈米線，探討奈米線的尺寸效應。我們以抬高距離為 10nm，二次掃描的振幅縮減量為 30% 作為掃描參數。所使用的探針為 NanoWorld 的 MFMR-20 系列磁性探針，其矯頑力為 500(Oe)，等效磁矩為  $1 \times 10^{13}$  emu，懸臂長度為 225um，共振頻率為 75kHz，彈力常數為 2.8N/M。

為了能進一步判斷相位變化的來源是來自於磁力或是地貌的影響，因此我們利用沒有磁力的探針對於一般的表面做二次掃描，並觀察表面對於相位差影像的影響。當抬高距離為 10nm，二次掃描的振幅縮減量為 30% 的掃描參數之下，可以發現表面起伏在 60nm 以下均呈現暗紋，而在超過 60nm 後相位便會有受到表面影響的亮暗紋。而且以  $180^\circ$  的方向重新掃描，亮暗紋的位置將會改變。這是由於相位差訊號的改變是來自於地貌的起伏，和掃描方向有關。因此若以  $180^\circ$  的方向掃描，則受力的情況跟著改變，亮暗紋的位置將會改變。如果相位差影像來自於磁力，則探針所受的力和掃描方向無關，亮暗紋的位置不會因為掃描方向的改變而改變。這也提供了辨認相位影像改變是由於磁力或是地貌的影響。

圖 5-1-2 中為無磁力的奈米線影像圖，可以看出由於地貌的影響使得相位影像偏向呈現暗紋。

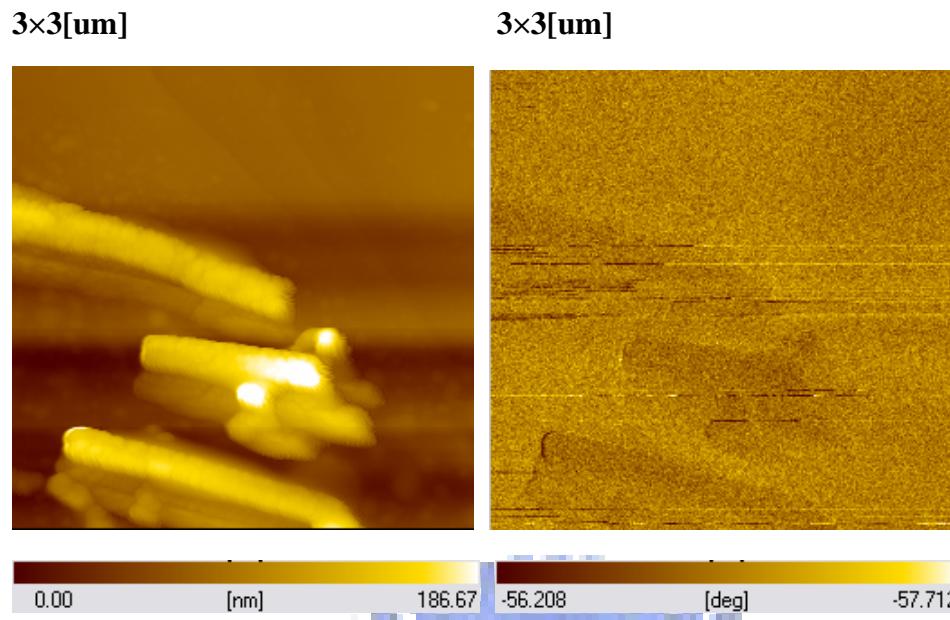


圖 5-1-2  
無磁力奈米線  
的地貌與相位圖

而在圖 5-1-3 中，可以看到樣品與探針的磁場方向為相斥的相位影像為亮紋，以及樣品與探針的磁場方向為相吸的像位影像為暗紋。這也代表了  $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$  奈米線的確有室溫鐵磁性。同樣的，我們也可以從超導量子干涉儀測量  $Zn_{0.89}Co_{0.11}O$  奈米線磁力的資料中得到其室溫鐵磁性性質 [5-1-1]。為了能便於區分相位差的來源，因此測量的奈米線均以和探針磁場排斥的方向磁化，並且為了能進一步的辨別相位差是否是由地貌產生，若發現奈米線的磁區為垂直奈米線便以反方向掃描奈米線並觀察相位訊號的方向是否會改變。

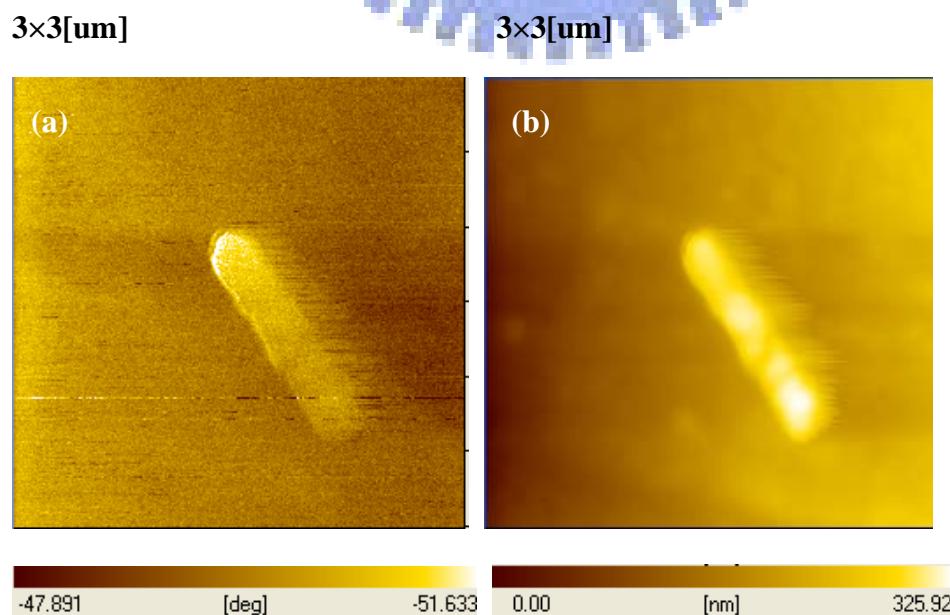


圖 5-1-3

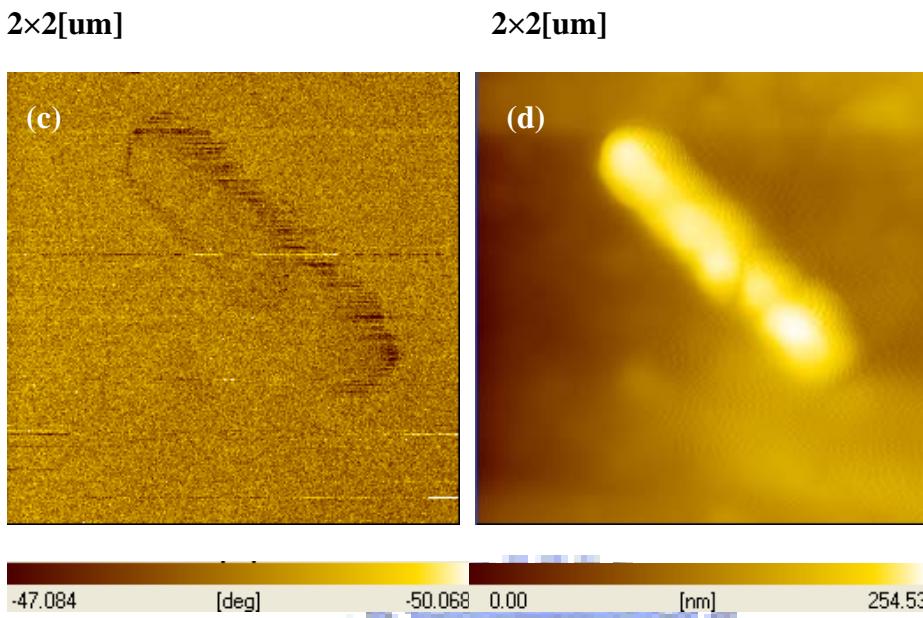


圖 5-1-3

若將奈米線磁化方向和探針磁場方向互為排斥，則如圖(a)呈現亮紋。若將奈米線磁化方向和探針磁場方向互為吸引，則如圖(b)呈現暗紋。圖(c)和圖(d)皆為奈米線的地貌影像。

我們也觀察了奈米線本身磁區的方向，對於半徑較小且長度較短的奈米線而言，磁區方向均垂直於奈米線，從下圖 5-1-4(a2)可以看出奈米線左邊為亮紋，右邊為暗紋代表磁場方向為從左到右垂直於奈米線。而在圖 5-1-4(b2)中可以看到整個奈米線均為亮紋，這代表磁場方向從上到下垂直於奈米線。但如果測量半徑較大且長度較長的奈米線，可以發現奈米線上會有不只一個磁區方向。從圖 5-1-4(c2)和圖 5-1-4(d2)中皆可以觀察到這種情形。

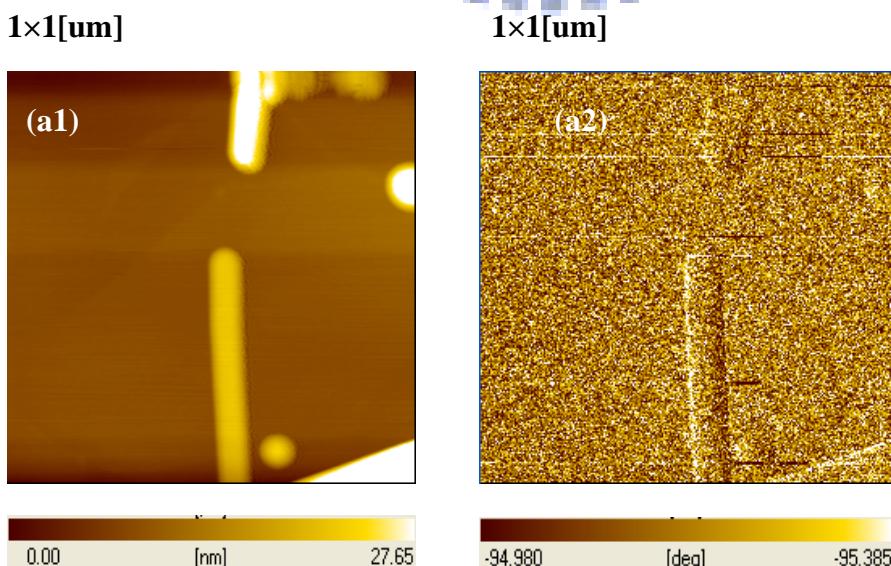
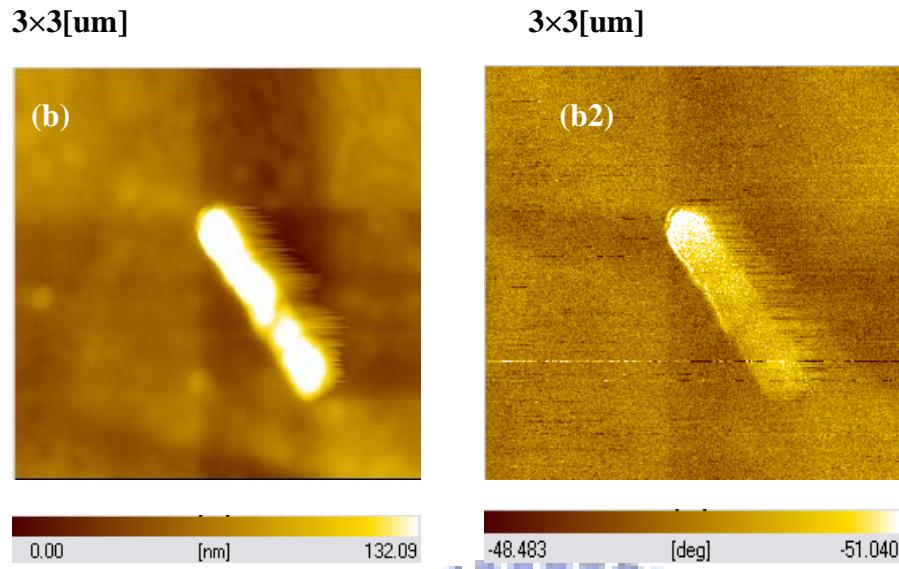
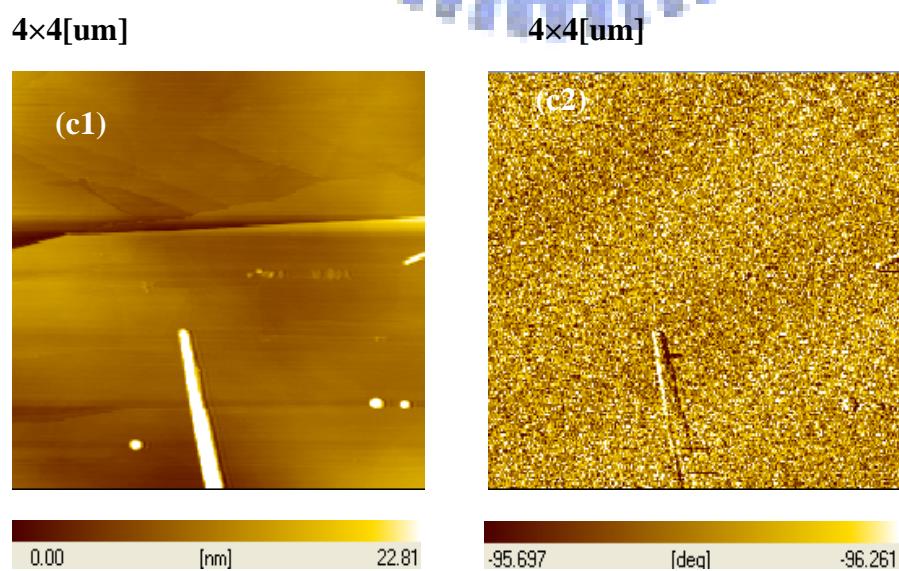


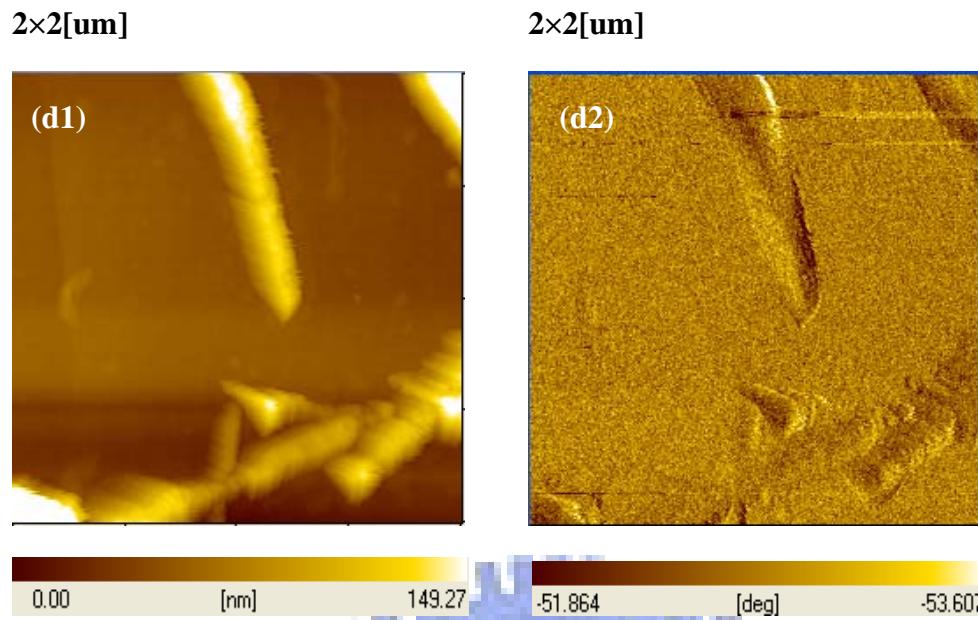
圖 5-1-4

圖(a2)和圖(b2)磁場方向均為垂直於奈米線，圖(c2)和圖(d2)的奈米線內含不只一個磁區。



圖(a)和圖(b)中的奈米線長度均小於 1um，我們可以很清楚的看到磁區的方向垂直於奈米線的方向。而且從相位差影像的圖形來看，較短的奈米線均為單一磁區的磁區結構。而在奈米線較長的情況下，可以發現磁區有翻轉的現象。也可以從圖(c)和圖(d)中發現多重磁區的磁區結構。之前曾經在文獻回顧討論過奈米本身的易軸方向為平行於奈米線的成長方向，但是所探討的文獻中，並沒有討論到奈米線的長度小於 1um 的時候磁區的方向究竟為何。從我們所觀察到資料來看，這很有可能表示了當奈米線長度小於 1um 的時候，磁場的易軸方向為垂直於奈米線。當奈米線長度大於 1um 之後，易軸方向便會翻轉到偏向於奈米線的成長方向。





## 5-2 相位差訊號和奈米線直徑之間的關係

我們取了從 10nm 到 80nm 的各種不同直徑大小的奈米線磁力影像，由於參雜鈷的氧化鋅奈米線只佔了整體奈米線極少部分，所以必須花長時間尋找含磁性的奈米線。因為離子佈植的關係，所以奈米線結構非常脆弱。因此也有一些疑似奈米線的碎片含有鈷的存在使其產生磁力 [圖 5-2-1]。

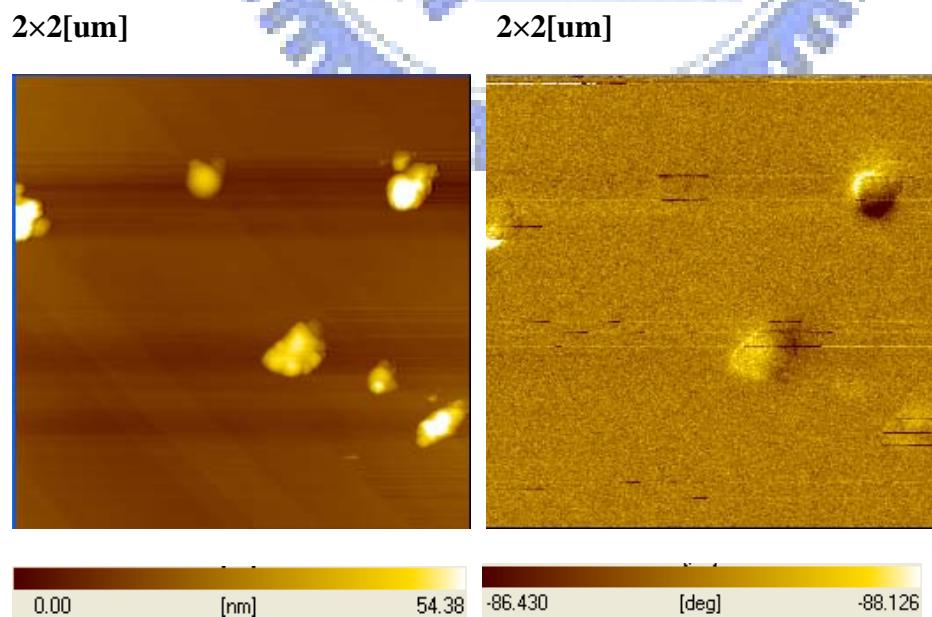


圖 5-2-1

內含鈷的奈米線碎片

從圖 5-2-2 中，圖(a)為直徑為 16nm 的奈米線而其磁力影像亮紋和背景的相位差訊號差為 0.15 度，而圖(c)中左上方奈米線的直徑為 26nm，其對應的相位差訊號差為 0.27 度。圖(e)左側的奈米線為 60nm 而對應的相位差訊號為 0.67 度。由此可知整體而言當奈米線的直徑較小時則磁力影像的相位差訊號也較小。且隨著半徑大小的增加而增加。

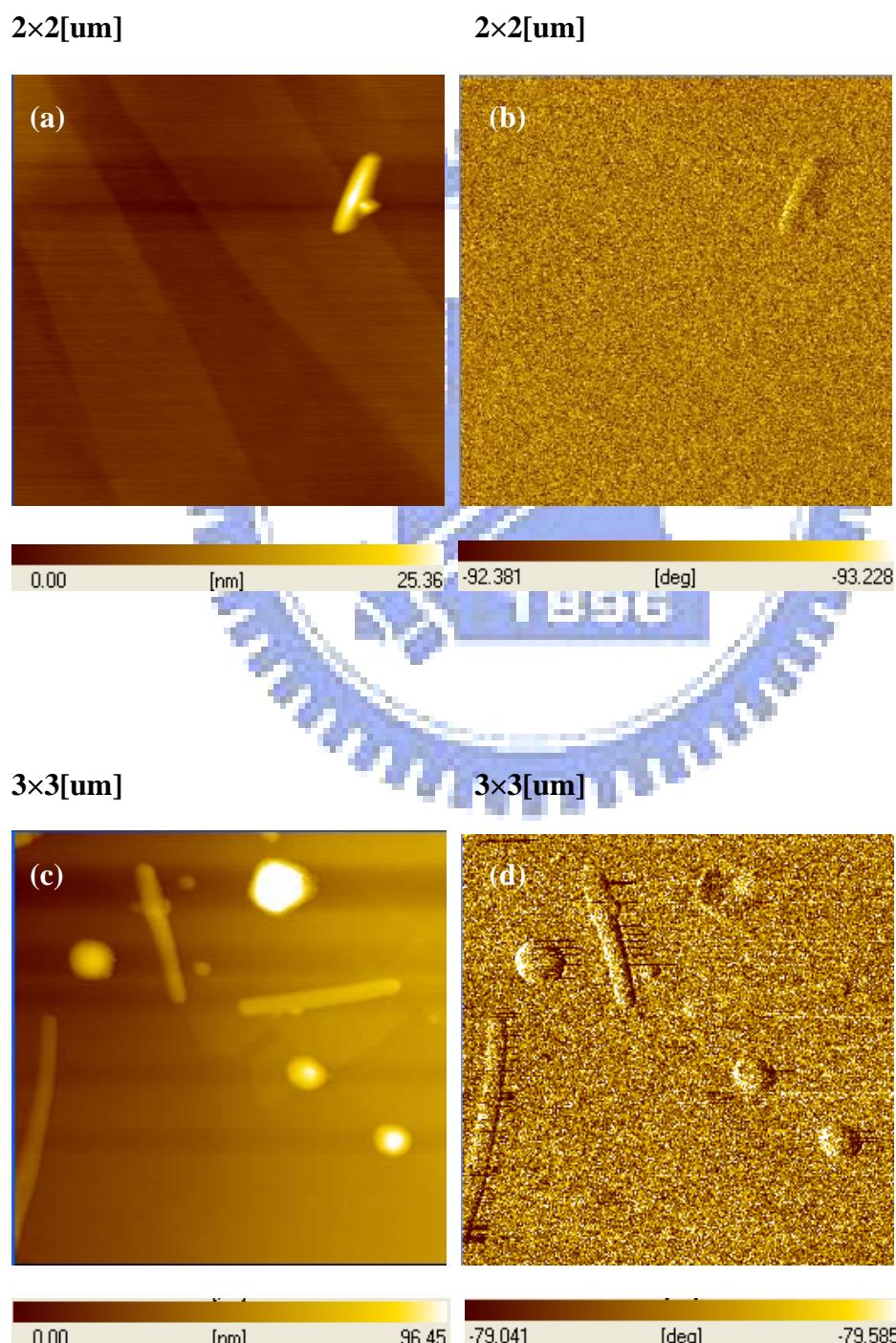


圖 5-2-2

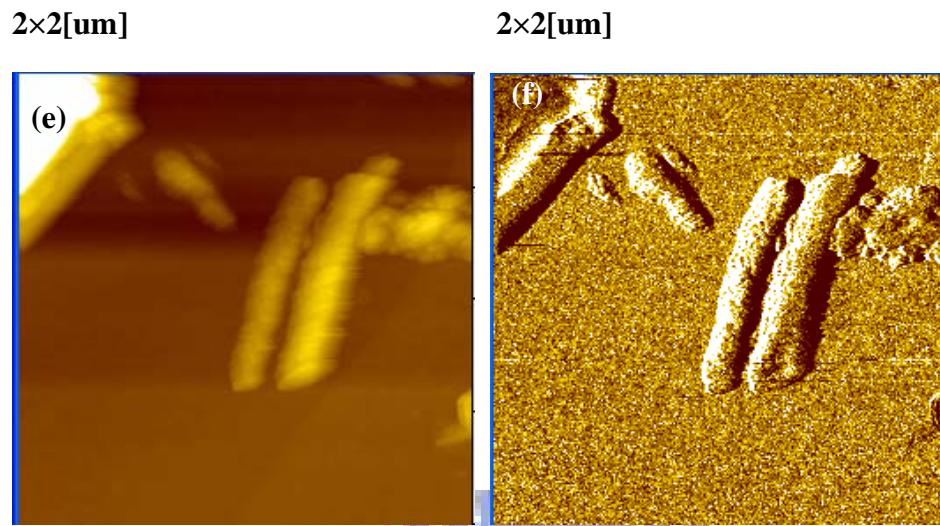


圖 5-2-2

不同直徑的奈米線的表面影像與其相位影像圖，奈米線直徑在圖(a)為最小，圖(c)為最大。相對應的磁力影像也是如此。

最後，我們統計所有的奈米線並對其直徑和相位差做圖，可以得到圖 5-2-3 的結果，從圖中可以看到各個直徑的上限大體而言是呈現線性的關係。但是也有著很大的誤差，這是由於離子佈值方法所植入的鈷在各個奈米線中分布不平均的因素所致。

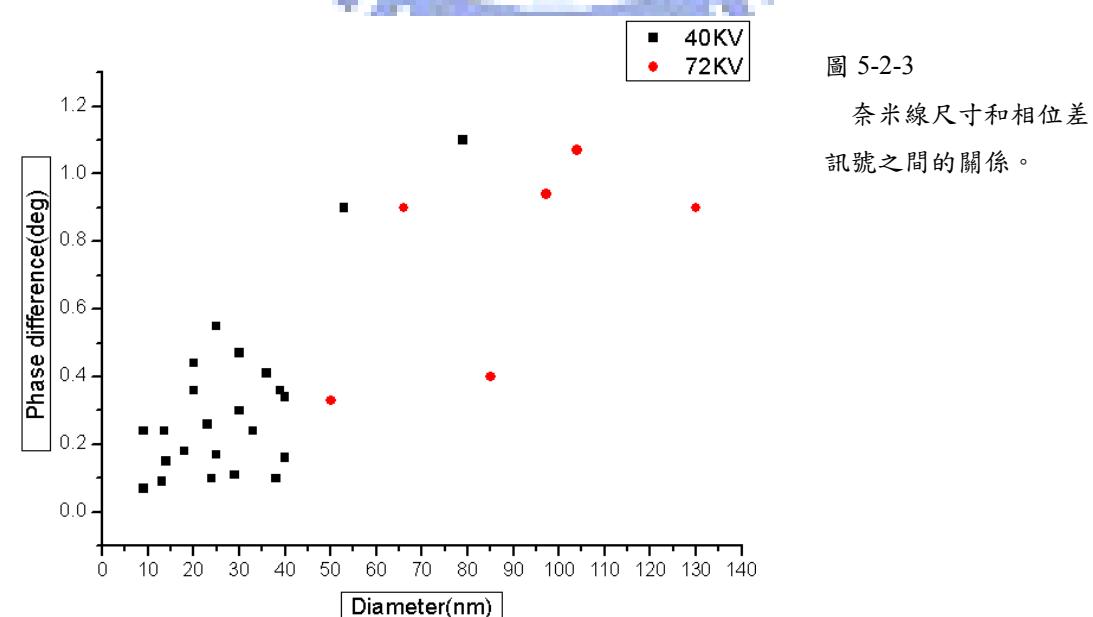


圖 5-2-3

奈米線尺寸和相位差訊號之間的關係。

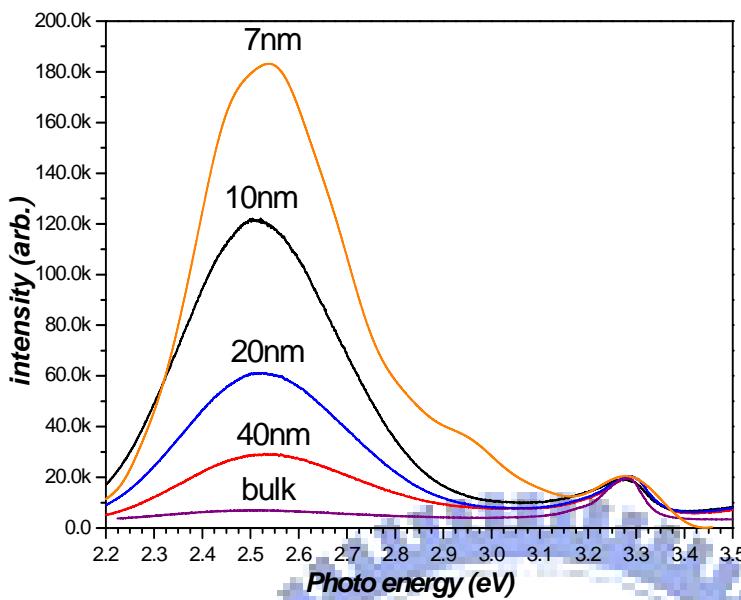


圖 5-2-4  
不同尺寸奈米線的  
Photo Luminescence 圖。

然而在尺寸效應中磁力的強弱應與尺寸的二次方呈現線性關係，這是由於奈米線所能容納的鈷原子和其體積成正比關係。但是在上圖中卻是和尺寸的一次方呈現大略線性的關係，這也許是由於不同尺寸的奈米線中氧的空缺數目不同的關係。這是由於我們利用光激發螢光機制(Photo Luminescence)量測不同尺寸的奈米線發現奈米線的尺寸和所激發出的螢光強度成反向關係[圖 5-2-4]。在上圖中可以看出奈米線在激發光子的能量為 2.3~2.9[eV]和 3.2~3.4[eV]會有被激發螢光的產生。在激發光子能量為 3.2~3.4[eV]區段中所激發的螢光是來自於氧化鋅本身的結構性質。而在激發光子能量為 2.3~2.9[eV]的區段中所激發的螢光來自於奈米線本身的缺陷以及氧的空缺鍵，這是由於電洞和在氧空缺上面的電子結合產生了大約 2.5eV 能量的光子，也就是波長大約為 500nm 的綠光波段，並且奈米線的尺寸越小則被能量為 2.3~2.9[eV]的激發光子所激發的螢光強度越高。這代表了奈米線的尺寸和其本身的氧空缺為負相關。奈米線越小則奈米線所含有的缺陷與氧空缺鍵越多。在前面的章節中，曾經探討過當氧的空缺鍵越多則奈米線本身的鐵磁性越強，因此雖然較小尺寸的奈米線參雜了較少的鈷原子但是由於本身氧空缺的增加而使得奈米線的鐵磁性強度並不如預期的隨尺寸衰減。這也解釋了以磁力探針顯微鏡量測不同尺寸奈米線的磁力強度為何並非為隨半徑的二次方衰減。

## 第六章 結論

為了能獲取良好的磁力影像，我們以磁力探針顯微鏡掃描硬碟碟片作為示範。我們示範了不同參數對於磁力影像造成的影响，譬如二次掃描的抬高距離以及共振頻率的選取。這些參數的選取除了影響相位差訊號的強弱以外也會決定地貌對於相位差訊號影響的程度。我們使用抬高距離為 10nm 的高度以及二次掃描的振幅縮減量為 30% 的參數設定來掃瞄氧化鋅參雜鈷的奈米線。

相對於過去對於奈米線的研究均偏用使用超導量子干涉儀等等只能測量群體的磁性研究，我們利用磁力探針顯微鏡測量單體的奈米線磁性。這直觀的方式更可以對於奈米線作於定性的研究，而我們所測量的磁力影像也證實了奈米線具有室溫鐵磁性的性質，這也在先前的章節中利用超導量子干涉儀測量氧化鋅參雜鈷奈米線所得到的數據有相同的結果。我們發現大部分奈米線的易軸方向垂直於奈米線的成長方向，而在部分的奈米線中也可以發現奈米線內有多個磁區的現象發生。我們對不同尺寸的奈米線作磁力訊號的分析，可以發現奈米線的尺寸和磁力訊號是呈現線性關係。但是隨尺寸而衰減的程度並不如尺寸效應所預期的以直徑的二次方衰減，從 Photo Luminescence 對於奈米線的測量可以發現奈米線的尺寸和奈米線的氧空缺是呈現負相關的，也就是奈米線的尺寸越小則它的氧空缺也就越多，而氧空缺的增加也連帶的增加了奈米線上的電子濃度，使得奈米線的鐵磁性質也越強。因此在考慮氧空缺數目的增加之後，奈米線的磁力並不完全和奈米線的直徑的二次方成正比。

## 參考文獻

- [1] Andreas Winkler et al, J. Appl. Phys. 99 104905(2006)
- [2] Y.Martin et al, Appl. Phys. Lett. 50, 20, 1987
- [3] Nanotechnology, 16, 2493-2496 (2005)
- [4] N.Garcia et al, J. Appl. Phys, 62, 10, 1987
- [5] Zhi-gang sun et al .J. Appl. Phys., 93, No.10, 2002
- [6] R. Yongsunthon et al, J. Vac. Sci. Technol. A 19(4) Jul/Aug 2001
- [7] C.T. Hsieh et al, Appl. Sur. Science, 252, 1899-1909(2005)
- [8] A. Hauary et al, Phys. Rev. Lett. 79, 511(1997)
- [9] H. Munekata et al., Ibid. 63, 1849(1989)
- [10] M.Berciu, Phys. Rev. Lett, 87, 7203(2001)
- [11] J.konig, Phys. Rev. Lett. 84, 5628(2000)
- [12] T.Dietl et al, Science, 287, 1019
- [13] W.B.Jian et al, Phys. Rev. Lett, 73, 233308(2006)
- [14] W.B.Jain et al, Nanotechnology, 17, 5511-5518(2006)
- [15] J.B.Cui et al, Appl. Phys. Lett, 87, 133108(2005)
- [16] 蘇美恩, 清華大學碩士論文, 多層磁性金屬膜之磁力顯微儀成像與磁阻分佈(2004)
- [17] 科儀新知第 27 卷第三期 94.12