



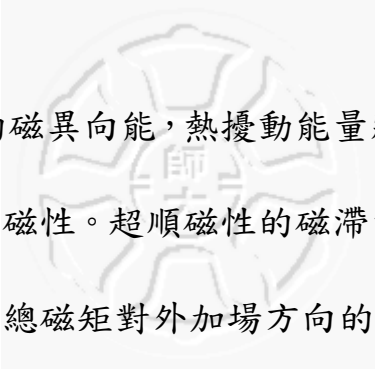
第一章 緒論

1-1 前言

磁性薄膜與多層膜的應用已發展為世界性的工業，國際市場上估計每年磁性薄膜與磁性技術的相關產品，其營業額超過數千億美元 [1]。其主要的應用在電腦紀錄方面，資料的儲存與讀寫。隨著科技的進步，為增加記錄媒體的儲存密度，磁性材料必須以輕、薄、短、小為目標。磁性材料在目前已經可以縮小到了奈米的尺度，所以在進入了奈米的尺度之後，只有幾個原子層厚的超薄膜物理效應的研究就越顯得重要。而在各種磁性元件，如巨磁阻（GMR：Giant Magneto-Resistance）讀取頭、磁光儲存元件、磁性記憶元件、磁性自旋電子元件及自旋閥（spin valve） [2]等之工業應用及磁性超薄膜物性的研發，可有效地提升工業技術，亦可帶動相關科學知識之突破。

以磁性記錄媒體為例，要提高其記錄密度，就得減少磁性顆粒的尺寸。以巨磁阻多層膜為磁讀取頭的硬碟容量，在近十幾年來呈指數成長，已由 20 Gbit/in² 增加到 100 Gbit/in²。當儲存密度欲提高至 150 Gbit/in² 之上，磁讀取頭的帶寬將降至 100 nm 以下，磁性顆粒則需降至 8 nm 以下。但是若要繼續縮小磁性顆粒的尺寸的話，將會產生超順磁效應 [2]，使硬碟中資料的完整性受到破壞。

產生超順磁效應的原因是當磁性物質尺寸縮小時，小至熱擾動能



量足以克服磁性材料的磁異向能，熱擾動能量將使磁矩擾動而呈順磁性，此現象就稱為超順磁性。超順磁性的磁滯曲線與順磁性材料的磁滯曲線是相似的，但其總磁矩對外加場方向的改變較為敏感。從磁滯曲線來看，超順磁的磁滯曲線在 0 附近的斜率較大，也就是磁性位元有可能自然地產生逆轉，造成儲存資料的損壞。這種在縮小磁性顆粒時所發生的超順磁現象，造成了磁性的不穩定。所以如果要能夠在縮小化的同時不造成應用上的困擾，就必須解決超順磁極限的問題。

具有交換磁異向性 (Exchange Magnetic Anisotropy) 的多層膜被視為極具潛力的磁記錄及讀取系統[1]。由於目前有關交換磁異向性的研究大多在幾百至數十奈米的尺度，相較於超薄膜系統是相當厚的。而由於發現將交換磁異向性的研究尺度減少至數原子層厚時，可將超順磁的效應延後，使得鐵磁性超薄膜仍具有鐵磁性的特性，如此一來，便有希望可再縮小磁性晶粒而大幅提高其記錄密度。

1-2 動機與目的

1-2-1 交換偏壓 (Exchange bias)

1956 年 Meiklejohn 和 Bean 在成長好的 Co 晶粒上將其氧化，使得 Co 晶粒外層覆蓋了一層 CoO，以此形成了一鐵磁 (FM) /反鐵磁 (AFM) 的界面系統。在外加磁場下冷卻後所測得的磁滯曲線，發

現其並不是以外加磁場零點對稱，而是呈現了偏移的現象[3]，如圖 1-1 所示。而若非在外加磁場冷卻的情況下，便不會有此現象。而此單方向的偏移，乃因為鐵磁與反鐵磁層之間的交換耦合作用 (Exchange Coupling Effect) 所造成，因此將此稱之為交換偏壓，而所對應之磁性能量具有各向不等特性，則簡稱為交換異向性 (Exchange Anisotropy)。

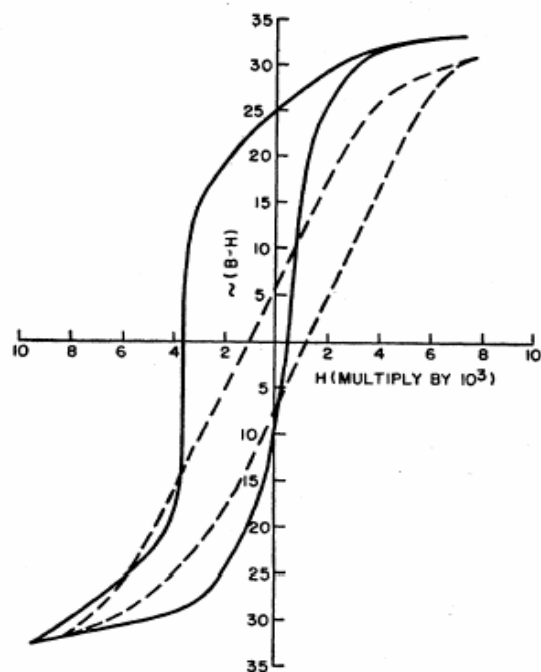


圖 1-1 部份氧化的 Co 粒子於外加磁場下(實線)及未加磁場下(虛線)冷卻至 77 K 所測得之磁滯曲線 [3]

交換偏向場的量測是由磁滯曲線偏移的量來決定，也就是偏移後的磁滯曲線中點對零點的偏移量，稱之交換偏向場 ($H_{\text{Exchange-bias}}$)，簡

寫為 H_E 。而矯頑力(coercivity)則表示為 H_C ，如圖 1-2 所示，此為一 FeF_2/Fe 雙層膜於場冷卻到 10 K 下所測得產生偏移的磁滯曲線[4]。

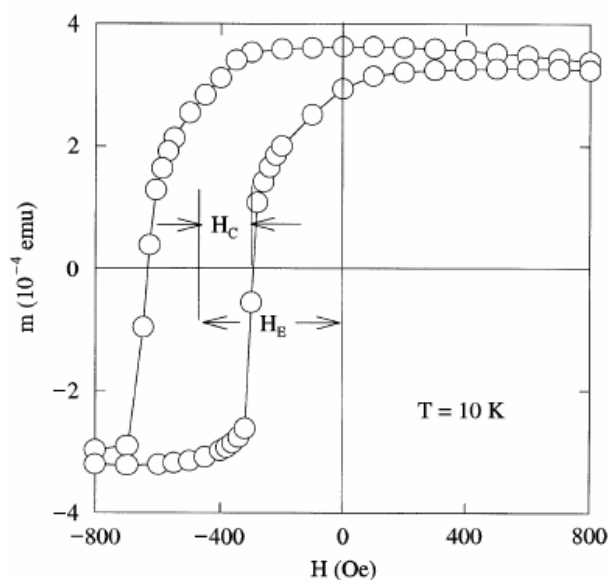


圖 1-2 FeF_2/Fe 雙層膜場冷卻到 10 K 所測得偏移磁滯曲線[4]

表 1-1 磁性顆粒在 4-10 K 下的交換偏向場[6]


Material	H_E	H_C enhancement	Rotational hysteresis
Co-CoO ^c	Large (9500 Oe) ^a	Yes	Yes
Co-CoN ^d	Large (3200 Oe)	Yes	- ^b
Ni-NiO ^e	Small (400 Oe)	Yes	Yes
Fe-FeO ^f	None	-	Yes
Fe-Fe ₃ O ₄ ^g	Small (120 Oe)	Yes	-
Fe-FeS ^h	-	Yes	Yes
Fe-Fe ₂ N ⁱ	Small (300 Oe)	Yes	-

在不同的鐵磁性-反鐵磁性顆粒中，也同樣發現了交換偏向性的現象，如表 1-1，可發現在 Co/CoO 磁性顆粒的系統中，有較大的交

換偏向場。鐵和鎳氧化顆粒之交換偏向場都相對很小。這是因為交換偏向場是由 FM/AFM 系統的界面耦合處對整體影響所造成，所以不同的物質有不同的界面能(interface energy)，自然就會有大小不同的交換偏向場量 H_E 。

表 1-2 磁性薄膜的交換偏向場[6]。

Material	ΔE (erg/cm ²)	T_B (K)	T_N (K)
NiO (oxid) ^a	0.05–0.29	–	
NiO (poly) ^b	0.007–0.09	450–480	
NiO (1 1 1) ^c	0.004–0.06	450–500	520
NiO (1 1 1) (10 K) ^d	0.31	450–500	
NiO (1 0 0) ^e	0.02–0.16	480	
NiO (1 1 0) ^f	0.05	–	
CoO (oxid) (10 K) ^g	0.40–3.50	200–290	
CoO (oxid) (77 K) ^h	0.16–0.40	200–290	
CoO (poly) (10 K) ⁱ	0.03–0.12	290	290
CoO (poly) (150 K) ^j	0.10–0.28	290	
CoO (poly-multi) (100 K)	0.84	260	
CoO (1 1 1) (77 K) ^l	0.14–0.48	290	
Co _x Ni _{1-x} O (poly) ^m	0.09	370	290–520
Co _x Ni _{1-x} O (1 1 1) ⁿ	0.04–0.06	390–430	
CoO/NiO (poly-multi) ^o	0.06–0.12	380–410	290–520
FeO (oxid) (10 K) ^p	0.05–0.10	100	200
Fe ₂ O ₃ (poly) ^q	0.003–0.07	450–620	
Fe ₂ O ₃ (0 0 0 1) ^r	0.0	–	950
Fe ₂ O ₃ (1 1 $\bar{2}$ 0) ^s	0.0	–	
Fe _x Ni _{1-x} O (oxid) (77 K) ^t	0.02–0.08	40–200	200–520
Cr ₂ O ₃ (poly) ^u	0.003	–	310



隨著早期對於氧化鐵磁性顆粒交換異向性研究的腳步，大多數的研究集中在氧化過渡金屬薄膜，例如 Co-CoO，Ni-NiO，Fe-FeO[6]。如表 1-2 所列便是各種鐵磁性物質，在不同的氧化態下的界面能，由表可看出，在液態氮可以到達的低溫，本實驗中所使用的 CoO，其界面能是相對較其他氧化物高很多的。表中的 T_B 是指阻隔溫度 (Blocking Temperature)，也就是交換偏向場消失的溫度，通常阻隔溫度會比涅爾溫度小，且當薄膜越薄時會越小，當薄膜越厚時會越接近涅爾溫度。在本實驗的超薄膜系統中，阻隔溫度隨著反鐵磁 CoO 層的變化約在 170 K 到 230 K 之間。

1-2-2 薄膜的交換偏壓

到目前為止，交換偏向效應的研究中，由於元件應用的考量，最值得深入研究的即是薄膜系統。在研究交換偏向場的物理特性時，相較於使用顆粒系統來研究交換偏向場，平整而連續的薄膜系統更為適合。因為平整而連續的薄膜，在假設交換偏向場的模型時難度減少許多，同時也由於在薄膜系統中的界面是較好控制的。

像是自旋閥 (spin valve) [2,5]，磁性穿隧接面 (magnetic tunneling junction) 和磁性隨機存取記憶體 (magnetic random access memories, MRAM)[5] 都可以將交換偏向場應用於其上。

舉例來說，所謂的自旋閥指的是在兩層鐵磁性物質之間夾一層非磁性金屬。其中一層鐵磁層使用交換偏向場釘紮(pin)住磁化方向，也就是使用反鐵磁層使得這層鐵磁層對外加磁場反應較低，稱為釘紮層(pinned layer)，而另一層鐵磁層就相對的容易被外加場偏轉，稱為自由層(free layer)，其概要圖如圖 1-3 中的(a)。因此只要改變 free layer 和 pinned layer 的磁化方向使得淨磁阻改變，就可以製造不同的磁阻。事實上磁性穿隧接面和自旋閥是非常相似的，而不同處則在於夾層物質，自旋閥使用的是非磁性金屬，磁性穿隧接面使用的是絕緣體。

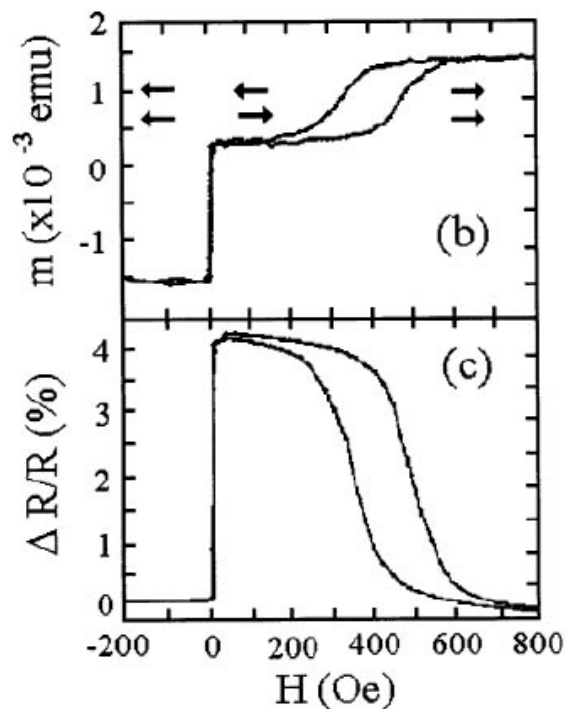
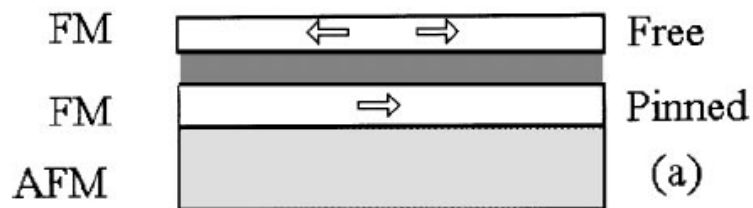
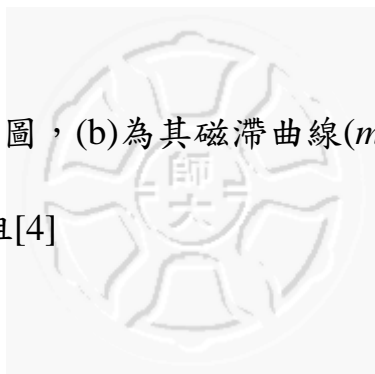


圖1-3 (a)自旋閥的概要圖，(b)為其磁滯曲線($m(H)$)圖，(c)為改變磁化和交換偏向場的淨磁阻[4]



1-2-3 實驗動機與目的

根據理論模型，具有理想的鐵磁與反鐵磁間介面之交換偏向場可表示為[4]：

$$H_E = J_{INT} / M_{FM} t_{FM} \quad (1-1)$$

其中

H_E ：交換偏向場量

J_{INT} ：界面耦合能

M_{FM} ：鐵磁層磁化量

t_{FM} ：鐵磁層厚度。

由上式可知交換偏向場(H_E)與鐵磁層膜厚(t_{FM})成反比。如圖 1-4 所示，以 $Fe_{80}Ni_{20}/FeMn$ 系統為例，可以看到隨著鐵磁層厚度的減少，偏移量越來越大。

同樣地，反鐵磁層的厚度也會影響其 H_E 和 H_C ，事實上反鐵磁層的影響更為複雜。因為相較於鐵磁層對 H_E 和 H_C 的影響來自於本身的鐵磁性，使 $H_E \propto 1/t_{FM}M_{FM}$ ，而反鐵磁層的影響就與界面耦合的能量 J_{INT} 密不可分。

到目前為止，對薄膜的交換偏向場的研究，大部份厚度都是在幾

百奈米，最少至幾十個奈米，對於超薄膜系統來說都是相當地厚，且膜厚為幾個原子層級(monolayer, ML)的超薄膜在交換偏向場的研究中，迄今尚未有人報導。而由理論看來，當鐵磁層與反鐵磁層的厚度縮小至超薄膜時，鐵磁層中控制著交換偏向場大小的兩個因素— t_{FM} 與 M_{FM} —將變得極端，這將如何影響交換偏向場的變化是我們有興趣的。且在超高真空中，可使用的鍍膜方式使鐵磁層與反鐵磁層的介面更為平整，且鐵磁層與反鐵磁層也能更為有序的排列，亦有利於交換偏向場的研究。

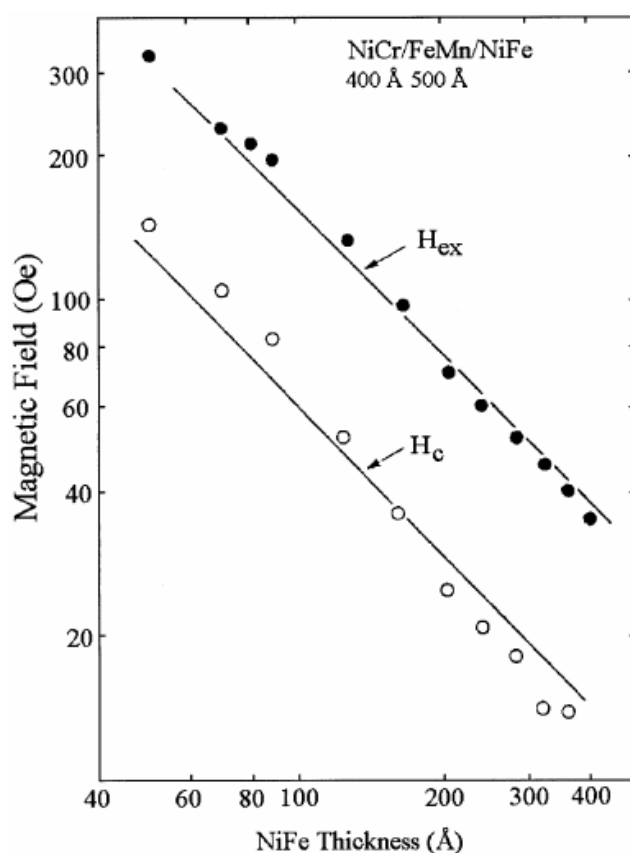


圖 1-4 $Fe_{80}Ni_{20}/FeMn$ 系統中 H_E 和 H_C 對鐵磁層厚度的關係圖[4]

在本實驗室過去之研究中，已對在 Ge(100)與 Si(111)單晶表面上成長超薄 Co 膜有詳細的研究[6,7]。就 Ge(100)單晶表面而言，於溫度為 300 K 下，超薄 Co 膜長於 Ge(100)單晶表面，其磁異向性易於平躺於基板表面，但在 15 ML 附近有傾斜出平面的磁化易軸出現[8]。就縱向柯爾效應訊號而言，Co 薄膜成長到 14 ML 後才有磁化訊號出現。若以其柯爾訊號的殘磁強度作線性回推，如圖 1-5 所示，可估計若 Co 膜在 6.2 ML 以內，會與 Ge 化合成非鐵磁性 Co_xGe_y 化合物而形成非磁性層 dead layer。而 Co 膜在 6.2~14 ML 之間，因該厚度相應的居禮溫度低於 300 K，使得其於 300 K 沒有磁訊號產生[6]。

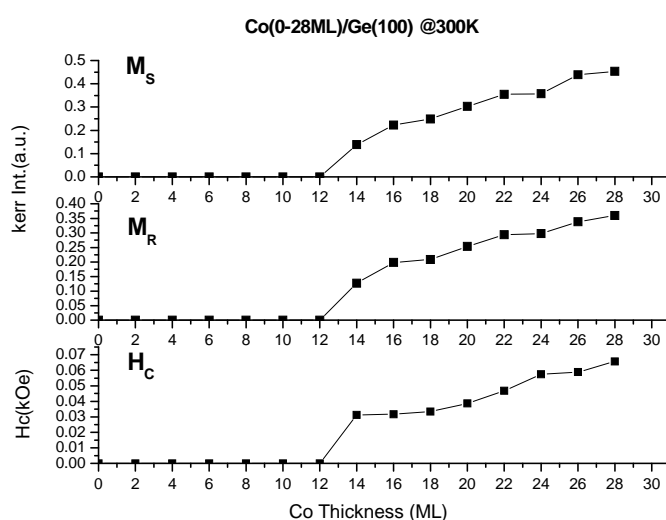
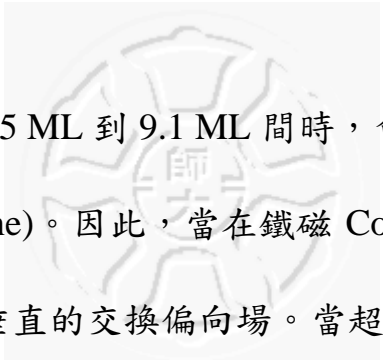


圖 1-5 Co(0-28 ML)/Ge(100)於 300 K 成長之磁性性質[6]

超薄 Co 膜長於 Si(111)單晶表面，在溫度為 300 K 下，Co 薄膜成長到 2.8 ML 後才有磁化訊號出現，如圖 1-6 所示。在 Si(111)上，



當超薄 Co 膜成長在 3.5 ML 到 9.1 ML 間時，會出現垂直於樣品平面的磁化訊號(out-of-plane)。因此，當在鐵磁 Co 膜上鍍上反鐵磁 CoO 膜後，亦有可能出現垂直的交換偏向場。當超薄 Co 膜在 3.5 ML 到 9.1 ML 間，易磁化軸為傾斜出平面的(canted out-of-plane)，而在更厚的膜厚為躺平於平面的(in-plane)。若以其柯爾訊號的殘磁強度作線性回推，可估計若 Co 膜在 2.1 ML 以內，會與 Si 化合成非鐵磁性的鈷矽化合物而形成非磁性層 dead layer。而在低溫下(120 K)，Co 膜的無作用層則為 1.4 ML，且其易磁化軸在 10 ML 裡面一直保持躺平的(in-plane)[7]。

由實驗室之前超薄 Co 膜長於 Si(111)單晶表面的 STM 研究[9]，當反鐵磁 Co 層厚度在 5.58 ML~9.98 ML 時，發現有一些特殊的孔洞結構，推測超薄 Co 膜長於 Si(111)單晶表面上出現垂直於樣品平面的磁化訊號(out-of-plane)之原因為此孔洞結構，因此預測於 Si(111)單晶表面上長 CoO/Co 雙層膜將有可能出現垂直的交換偏向場現象。

這些在 Co/Ge(100)與 Co/Si(111)系統上所做過的各種磁性量測，都足以做為本實驗所需的基本資料。因此本研究就延續以前在 CoO/Co/Ge(111)之實驗研究成果(Co/Ge(111)為平面方向易磁化系統)，以 Co/Ge(100)與 Co/Si(111)作為本實驗的基底，再鍍上超薄 CoO 膜，以研究超薄 CoO/Co/Ge(100)膜與超薄 CoO/Co/Si(111)膜之磁性

質。尤其將可探討不見單一方向磁化易軸薄膜形成交換偏壓界面時之物性。而本實驗之主要研究目標：在超薄膜時，鐵磁層與反鐵磁層膜厚對其磁性性質的影響，以及在外加場冷卻下交換偏向場與頑矯力在不同鐵磁層與反鐵磁層膜厚之下的變化。

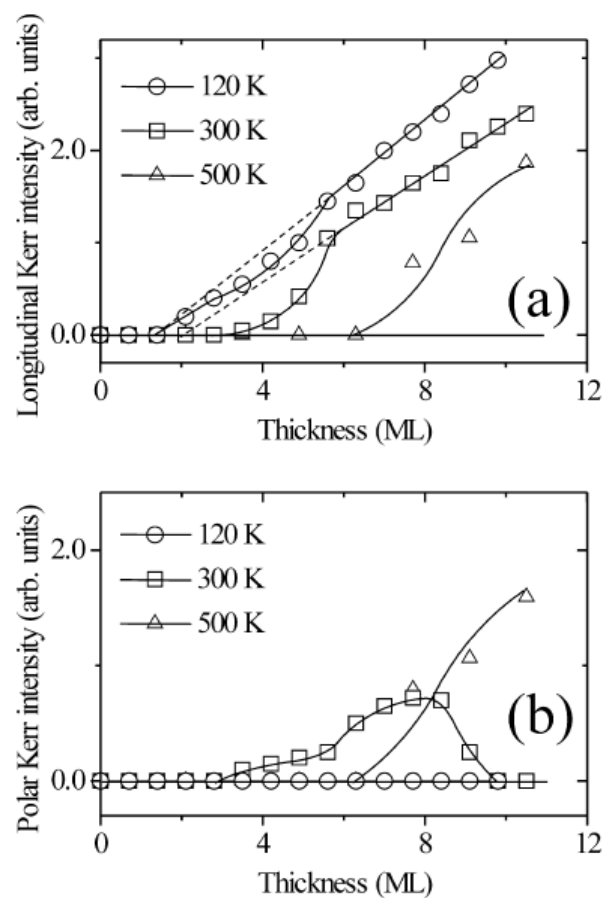


圖 1-6 Co(0-10.5 ML)/Si(111)於 120 K、300 K 與 500 K 成長之磁性性質[10]