

第二章 基本原理

2.1 薄膜成長

鐵磁性物質的磁性與薄膜成長的模式息息相關，了解成長的模式相對的也會對磁性的研究有幫助。

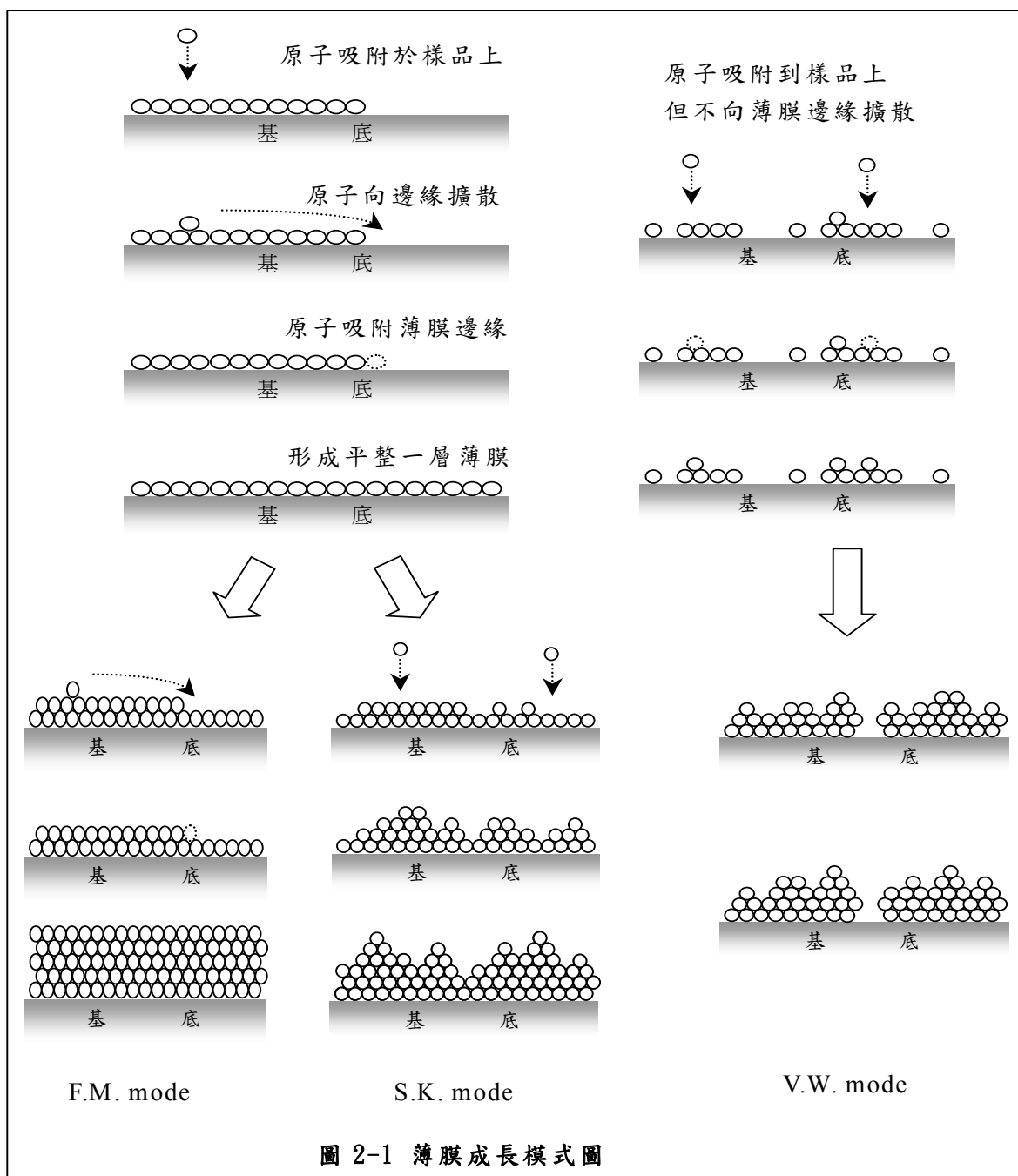


圖 2-1 薄膜成長模式圖

2.1.1 成長模式

一般薄膜的成長模式可分為三種^[5]，如圖 2-1 所示：

1. Frank-vander Merwe mode (F.M. mode)：

薄膜原子鍍到基底上時，喜歡一層一層地往上成長，形成平整的表面，又稱為層層成長 (layer-by-layer growth)。

2. Stranski-Krastanov mode (S.K. mode)：

薄膜原子鍍到基底上時，喜歡先長好一層或數層平整的膜後，再以三維島狀的模式繼續成長。

3. Vollmer-Weber mode (V.W.mode)：

薄膜原子鍍到基底上時，並沒有長成任何一層平整的膜，直接形成三維島狀的成長。

2.1.2 影響薄膜成長的因素

1. 熱力學觀點

影響薄膜成長的因素很多，但最常見的是以熱力學的自由能 γ 來解釋^[6]：

$$\Delta\gamma = (\gamma_{\text{adsorbate}} - \gamma_{\text{substrate}}) + \gamma_{\text{interface}} \quad (2.1.1)$$

$\gamma_{\text{adsorbate}}$ ：吸附層的表面自由能

$\gamma_{\text{substrate}}$ ：基底的表面自由能

$\gamma_{\text{interface}}$ ：吸附層與基底間的表面自由能

(1) $\Delta\gamma > 0$: 吸附原子傾向停在與自己同種類的原子上，故成長模式為 V.W. mode。

(2) $\Delta\gamma < 0$: 吸附原子傾向停在基底或薄膜邊緣，故成長模式為 F.M. 或 S.K. mode 成長。

2. 晶格匹配度 (lattice mismatch)

晶格匹配度⁽⁷⁾的觀點是由基底原子與吸附原子的晶格大小來判別薄膜成長的模式：

$$\eta = \frac{|r_B - r_A|}{r_B} \times 100 \quad (2.1.2)$$

η ：晶格匹配度 (lattice mismatch)

r_A ：吸附層原子的晶格常數

r_B ：基底原子的晶格常數

(1) $\eta < 2\%$ 時：表示兩種原子晶格常數差不多，有利於 F.M. 與 S.K. mode 的成長模式。

(2) $\eta > 2\%$ 時：表示兩種原子晶格常數相差很多，容易以 V.W. mode 的模式成長。

2.2 磁性物質

2.2.1 磁性物質的種類

物質在磁場中，或多或少可被磁化的，稱為磁性物質。磁性物質單位體積

內所含磁矩，稱為磁化強度(magnetization intensity)，以 \bar{M} 表示，而磁化強度與外加磁場 \bar{H} 及磁通密度 \bar{B} (magnetic flux) 之間的關係為：

$$\bar{B} = \bar{M} + \mu_0 \bar{H} = \mu \bar{H} = \mu_0 (1 + \bar{\chi}) \bar{H} \quad (2.2.1)$$

$$\bar{M} = \mu_0 \bar{\chi} \bar{H} \quad (2.2.2)$$

$(\mu_0)\mu$: (真空)導磁係數(permeability)

$\bar{\chi}$: 相對磁化係數(magnetic susceptibility)

不同的磁性物質磁性結構也不相同，其相對磁化係數從極弱磁的 10^{-5} 到極強磁的 10^6 都有可能，且有時為負值。依據 $\bar{\chi}$ 的變化，大略可區分為反磁性(diamagnetism)、順磁性(paramagnetism)、反鐵磁性(antiferromagnetism)及鐵磁性(ferromagnetism)等四種。以下將簡略介紹前三種：

1. 反磁性(diamagnetism)

為一種弱磁性， $\bar{\chi} \approx -10^{-5}$ ，磁化方向與外加磁場方向相反。通常是由於外加磁場所產生的電磁感應，使電子繞原子核旋轉，依據冷次定律可知，感應電流產生磁通量，以阻止外加磁場的變化，因此造成了反磁性效應。

2. 順磁性(paramagnetism)

與反磁性一樣皆為弱磁性， $\bar{\chi} \approx 10^{-3} \sim 10^{-5}$ ，磁化方向與外加磁場方向相同。構成的原因來自原子或分子內擁有奇數個電子時，其不成對電子的出現，使每個原子或分子易受外加磁場影響產生磁矩；但在有限溫度下，原子與原子間的磁矩方向呈雜亂分佈，故整體物質的淨磁矩為零。當外加磁場存

在時，這些磁矩的平均方向會順著外加磁場方向排列，而產生弱感應磁化。而隨著溫度變化，熱擾動仍會使淨磁矩改變，其 $\bar{\chi}$ 與溫度的關係遵守 Curie Law。

$$\text{Curie Law : } \bar{\chi} = \frac{C}{T} \quad (2.2.3)$$

若考慮原子磁矩間的交互作用得

$$\text{Curie-Weiss Law : } \bar{\chi} = \frac{C}{(T-T_C)} \quad (2.2.4)$$

其中 C：居禮常數

T：絕對溫度

T_C ：居禮溫度

3. 反鐵磁性(antimagnetism)

反鐵磁性為弱磁性， $\bar{\chi} \approx 10^{-3} \sim 10^{-5}$ ，磁化方向與外加磁場方向相同，磁化係數與溫度相關，如圖 2-2 所示。當溫度高於 Θ_N 時， $\bar{\chi}$ 變化與順磁相似；當溫度低於時 Θ_N ，磁化強度則隨溫度升高而加大。

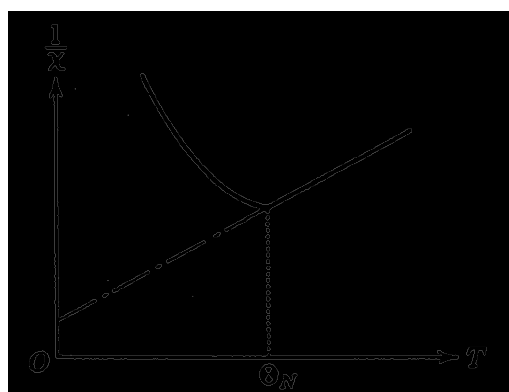


圖 2-2 反鐵磁性物質 χ 與溫度之關係

2.2.2 鐵磁性(ferromagnetism)

鐵磁性物質與順磁性物質一樣，原子本身都具有不成對電子而造成原子的淨磁矩不為零，不過鐵磁性物質與順磁性物質有一個非常不同的地方，就是鐵磁性物質相鄰的兩個原子磁矩彼此之間會有交互作用(dipole-dipole interaction)，此交互作用使得鄰近的磁矩會指向同一方向，這是一種量子力學的效應。

為了降低淨磁能，一鐵磁性物質內會分為許多小磁域(magnetic domain)，這些磁域之間以磁壁(domain wall)相隔，每一個磁域內包含了百萬個小磁矩，同一個磁域內的磁矩皆因交互作用而指向同一方向，因此每一個磁域本身皆有其飽和磁化值 M_{spont} ，我們稱之為自生磁化(spontaneous magnetization)。在無外加磁場時，不同的磁域其自生磁化的方向並不相同，所以整個鐵磁性物質的總磁矩為零，呈現去磁狀態^[8]，如圖 2-3 所示。

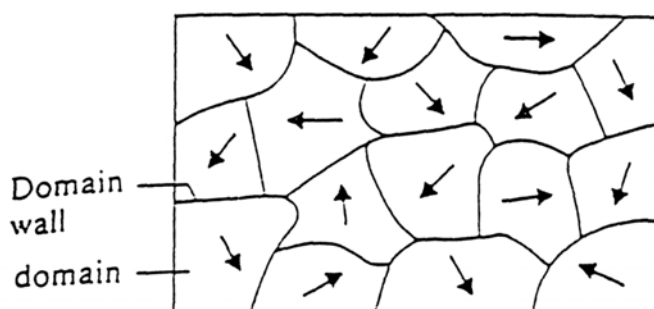


圖 2-3 鐵磁性物質的磁區結構

當有外加磁場時，由於磁區中的磁矩受一磁力矩($\vec{N} = \vec{m} \times \vec{B}$)欲轉至與外加磁場同向，使得磁區中的磁壁也會產生移動，如果外加磁場夠大，則最後整個

鐵磁性物質會形成單一磁區 (single domain)，此時的磁化值稱為飽和磁化 M_S (saturation magnetization)。當外加磁場降為零時，磁化值並未回到零，反而會有一殘留的磁化值，我們稱之為殘磁 M_r (remanence)。當磁場繼續往反向增加時，磁化值會降至零，此時的外加磁場大小稱為矯頑磁場 H_c (coercive field)。若我們將外加磁場大小與鐵磁性物質的磁化值大小作圖，可得一磁滯曲線 (hysteresis loop)，如圖 2-4 所示，此乃鐵磁性物質的重要特性。

磁滯曲線的面積代表整個過程中所損耗的能量面積較大的稱為硬磁；反之為軟磁。

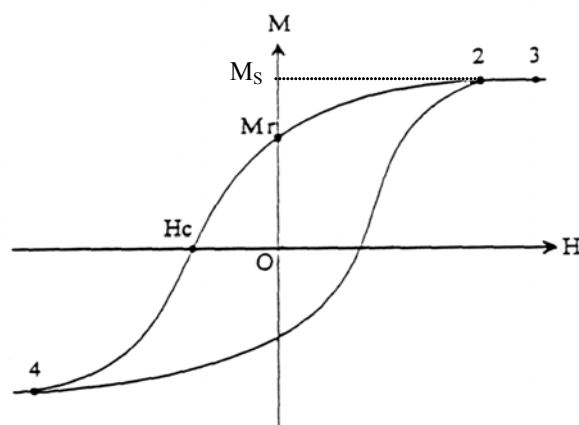


圖 2-4 磁滯曲線示意圖

2.2.3 居里溫度 (Curie temperature)

鐵磁性物質還有一個重要的特性，就是當溫度高於居禮溫度時，其磁性會消失。鐵磁性物質在室溫時，會形成許多磁域，磁域中的磁矩都指向同一方向。當溫度漸漸升高時，磁矩的排列受到熱擾動的影響，排列秩序會開始變得凌亂，使磁域內的磁矩相互抵消許多，此時的自生磁化值也會因為磁矩抵消而減少，

直到溫度到達一臨界點(critical point)時，自生磁化值便完全消失，此時的溫度稱之為居禮溫度 T_C 。當溫度 T 接近於 T_C 時，飽和磁化 $M_s(T)$ 與絕對零度時的飽和磁化 M_0 遵守下列關係^[9]：

$$M_s = M_0 \left[\frac{T_c - T}{T_c} \right]^{\beta_c} \quad (2.2.5)$$

β_c ：磁化指數(critical magnetization exponent)

由 2.2.5 式，我們將等式兩邊取對數得到：

$$\log M_s(T) = \log M_0 + \beta_c \log \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right) \quad (2.2.6)$$

從 2.2.6 式可知，我們只要將 $\log M_s(T)$ 對 $\log \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)$ 作圖求其斜率，就可得到物質的 β_c 值^[10]。表 2-1 所示，為不同理論計算所得到的 β_c 值：

Universality class	β_c
Heisenberg (3D model)	0.365
XY (isotropy)	Kosterlitz-Thouless transition
XY (2D model)	0.23
Ising (2-state Potts)	1/8
3-state Potts	1/9
chiral 3-state Potts	1/9
4-state Potts	1/12
4-state clock	1/8

表 2-1

超過居禮溫度 T_C 後，鐵磁性材料就跟順磁性材料相同了。大部分鐵磁性物質的居禮溫度介於數百至一千度之間。

2.3 磁異向性(magnetic anisotropy)

所謂磁異向性，簡單的說就是磁性材料的內在能量會隨磁化方向而變之特性。因此，當外加磁場方向不同時，所測量的磁滯曲線圖形也會隨著改變，如圖 2-5 所示，其中容易達到飽和的方向稱為易軸 (easy axis)，其曲線圖形成一方形。反之，較難飽和的方向稱為難軸 (hard axis)，曲線圖形則為一直線。

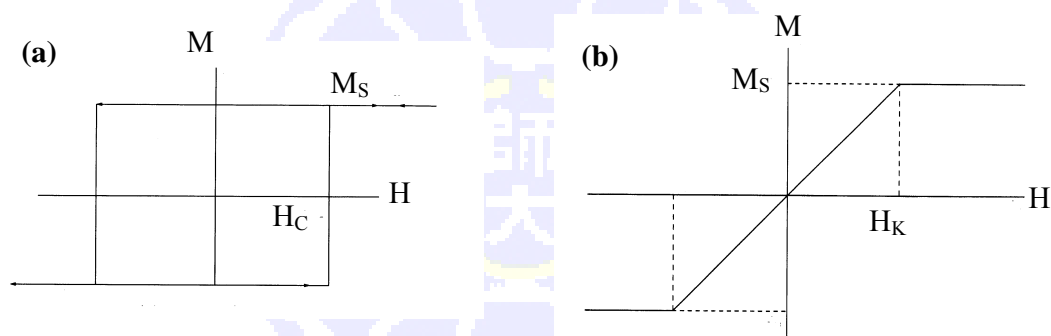


圖 2-5 磁異向性材料之磁滯曲線

(a) 外加磁場在易軸方向

(b) 外加磁場在難軸方向

2.3.1 磁異向能(anisotropic energy)

為了更容易明瞭，通常我們都會用磁異向能來討論易軸及難軸方向。磁異向能 E 就是要將自生磁化方向轉至外加磁場方向所需做的功，易軸方向就是在 E 最小的方向。一般而言磁異向能^[11,12]可以用下式來表示：

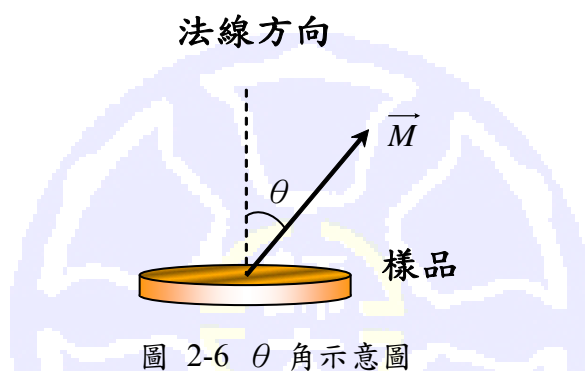
$$E = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (2.3.1)$$

忽略高次項及消去常數 K_0 ：

$$E = K \sin^2 \theta \quad (2.3.2)$$

K_i ：磁異向性常數（單位： ergs/cm^3 ）

θ ：為磁化方向與法線方向的夾角，如圖 2-6 所示。



由式 (2.3.2) 可知，當 $K > 0$ 時， θ 角越小則 E 越小，代表易軸偏向於垂直樣品表面。反之，當 $K < 0$ 時， θ 角越大則 E 越小，代表易軸偏向於平行樣品表面。在分析多層膜及薄膜系統的磁異向性時， K 通常分為塊材部份 K_v 及薄膜部份 K_s ，若薄膜厚度為 t ，則有效磁異向性常數為^[13]：

$$K = K_v + \frac{2K_s}{t} \quad (2.3.3)$$

(2.3.3) 式中的 2 倍是考慮兩個介面對 K_s 的貢獻相同。

如果以 Kt 對 t 作圖，可由斜率得知 K_v ，且圖形與 Kt 軸的交點即為 $2K_s$ ，

而臨界厚度即易軸轉向的薄膜厚度：

$$t_{\perp} = \frac{-2K_s}{K_v} \quad (2.3.4)$$

如圖 2-7 所示，實驗數據顯示在 Co/Pd^[14] 的多層膜系統中， K_v 為負值、 K_s 則為正值，當 Co 薄膜厚度增加時，由 (2.3.3) 式可知 K 隨著 $1/t$ 減少，直到厚度增加至某臨界厚度 t_{\perp} 以上時，樣品的磁化易軸會由垂直樣品表面 (out of plane) 轉至平行於樣品表面 (in plane)，這種現象稱之為 spin reorientation。而類似的情況也在 Co/Pt(111) 的超薄膜樣品中被發現。

以上的討論是假設 K_v 及 K_s 不隨著厚度而改變。若 K_v 及 K_s 會隨著厚度改變，就不能以此方法來討論。

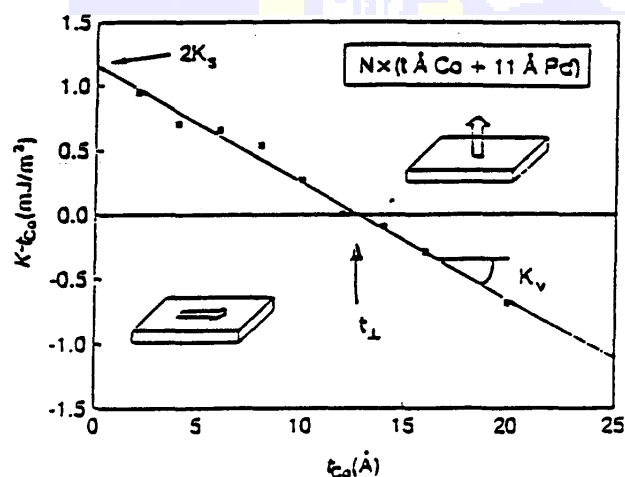


圖 2-7 Co/Pd 系統之 $Kt-t$ 圖

2.3.2 影響磁異向性的因素

一般磁異向性的種類大致可分為磁晶軸異向性、外形異向性及磁彈異向性

三種：

1. 磁晶軸異向性(magnetocrystalline 或 crystalline anisotropy)

磁晶軸異向性主要是因為自旋-軌道耦合(spin-orbit coupling)，由於自旋-軌道的交互作用，使得鐵磁性物質的自生磁化方向會沿著晶軸的方向，因此磁晶軸異向性的易軸方向通常即為晶格晶軸的方向。當晶格中的電子受到一外加磁場時，會旋轉電子的自旋方向，改變電子在晶格中的軌道，但晶格中電子的軌道受到晶格強烈的束縛，因此會阻止電子自旋方向的改變。而隨著晶格方向的不同，對電子軌道的束縛亦不同，所以沿著不同的晶軸方向外加磁場其磁化情形亦不同。一般而言，晶格若具有單一的易軸方向，則稱為單軸磁異向性，如鈷 hcp 結構，其磁晶軸的易軸即為 c 軸。具有單軸易向性(uniaxial anisotropy) 的晶體，磁晶軸異向能可表示成：

$$E_{\text{crystall}} = K_{\text{crystall}} \sin^2\theta \quad (2.3.5)$$

其中 K 為異向性常數， θ 為磁化方向與易軸方向的夾角，以鈷 hcp 結構為例， θ 即為磁化方向與 c 軸的夾角。

當薄膜很薄時(超薄膜)，會破壞表面的對稱性，此時磁晶軸異向性又如何呢？Nèel^[15]根據 van Vleck^[16]的 pair interaction 的模型得到一個結論：當超薄膜的表面對稱性被破壞時(即對稱性由 3 維變成 2 維)，其磁異向性會與塊材(bulk) 有相當大的不同。也就是說表面對稱性的維度將會使磁晶軸表面異向性 (magnetocrystalline surface anisotropy, E_{crystall}^s) 增強很多，在厚度很薄時，此 surface 異向性對樣品的影響將會大於 volume 磁異向性，因此使磁化易軸喜歡垂直於樣品表面。

2. 外型異向性 (shape 或 magnetic dipolar anisotropy)

當 spin 受到磁晶軸的影響而排列時，樣品的表面則會被極化形成磁偶極矩 (dipole)，這些磁偶極矩本身會有交互作用 (dipole-dipole interaction) 而產生磁異向性，一般稱為磁偶極矩異向性，由於他受制於樣品的邊界狀況，即受晶體的外型所影響，故又稱外型異向性。其外型異向性能量為^[17]：

$$E_S = -\frac{\mu_0}{2} M_{\text{spont}}^2 \sin^2\theta \quad (2.3.6)$$

θ 為磁化方向與樣品法線的夾角。由 (2.3.6) 式可知， θ 為 90° 時會有能量最小值，因此外型異向性會造成易軸傾向平行樣品表面的方向。

3. 磁彈異向性 (magnetoelastic 或 stress anisotropy)

當鐵磁性材料受到應力 (stress，單位面積的受力大小) 時會產生應變 (strain， dl/l 、 dw/w 或 dz/z)，因此磁晶軸將會改變其對稱性，才會改變自生磁化的方向。此與磁致伸縮 (magnetostriction)^[17] 不同，因為磁致伸縮是指外加磁場使磁化方向改變會造成磁晶軸的方向跟著改變，因此造成樣品受到應力的現象。對於一個磁致伸縮各向同性 (isotropy) 的樣品而言，其單位體積的磁彈性能可以表示為：

$$E_{\text{me}} = \frac{3}{2} \lambda_m \sigma \sin^2\theta \quad (2.3.7)$$

λ_m ：磁致伸縮常數 (magnetostriction constant)

σ ：應力 (stress)

θ ：自生磁化與應力 σ 間的夾角

從 (2.3.7) 式可以看出，能量隨磁化方向改變產生了磁異向性，即磁彈異

向性，且是一單軸異向性。當樣品所受為張應力(tensile stress)即 $\sigma > 0$ 時，磁化易軸平行於應力方向；反之，當樣品所受為壓應力(compressive stress)即 $\sigma < 0$ ，磁化易軸則垂直於應力方向。目前已知樣品受應力的來源主要來自熱膨脹(thermal strain)、晶格常數不同(lattice mismatch)及原子錯位等(dislocation)。

