

東海大學應用物理學系
博士論文

指導教授：張晃暉

Ti, Zr, Hf 底層效應對鐵鉑薄膜結構、內應力與磁性之影響

Effect of Ti, Zr and Hf underlayer on the structure, internal
stress, and magnetic properties of FePt films

研究生：申繼陽

中華民國一〇三年九月九日

東海大學應用物理學系
博士論文

論文題目

Ti, Zr, Hf 底層效應對鐵鉑薄膜結構、內應力

與磁性之影響

Effect of Ti, Zr and Hf underlayer on the structure, internal
stress, and magnetic properties of FePt films

指導教授：張晃暉

研究生：申繼陽

中華民國一〇三年九月九日

東海大學博士班研究生
論文指導教授推薦書

應用物理學系 博士班 申繼陽 君所提之論文

論文題目：

(中文) Ti, Zr, Hf 底層效應對鐵鉑薄膜結構、內應力與磁性之影響

(英文) Effect of Ti, Zr, and Hf underlayers on the structure, internal stress, and magnetic properties of FePt films

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 張冕鸞 (簽章)

103 年 9 月 9 日

東海大學博士班研究生
論文口試委員審定書

應用物理學系 博士班 中繼陽 君所提之論文

(中文) Ti, Zr, Hf 底層效應對鐵鈷薄膜結構、內應力與磁性之影響

(英文) Effect of Ti, Zr, and Hf underlayers on the structure, internal stress, and magnetic properties of FePt films

論文口試委員會 召集人 任盛鴻 (簽名)

委員 王昌仁

張景遠

林克偉

楊安邦

魏大年

中華民國 103 年 9 月 9 日

博碩士論文電子檔案上網授權書

(本聯請繳回學校圖書館出納櫃檯，供學校圖書館做為授權管理用) ID:103THU00198001

本授權書所授權之論文為授權人在 東海大學(學院) 物理學系 系所 _____ 組 103 學年度第二學期取得 博士學位之論文。

論文題目：Ti, Zr, Hf底層效應對鐵鉑薄膜結構、內應力與磁性之影響

指導教授：張晃暉, H. W. Chang

茲同意將授權人擁有著作權之上列論文全文(含摘要)，提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印，此項授權係非專屬、無償授權國家圖書館及本人畢業學校之圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或數位化方式將上列論文進行重製，並同意公開傳輸數位檔案。

校內外立即開放

校內立即開放，校外於 2019 年 09 月 24 日後開放

校內於 2019 年 09 月 24 日；校外於 2019 年 09 月 24 日後開放

其他 _____

授權人：申繼陽

簽名：申繼陽

日期：103年9月22日

注意事項：

1. 自99學年度起，除非學校另有規定，否則「電子檔案上網授權書」不需再裝訂於紙本論文中。
2. 除了學校另有規定統一代收之外，請務必將「電子檔案上網授權書」寄回國圖，以便辦理授權管理事宜。

誌謝

歲月如梭，逾知天命年初重拾課本，在職進修博士班這些年，一路以教學相長、臨淵履冰之心境與態度自處。

今論文能順利完成要感謝許多師長、親友。首先，感謝指導教授張晃暉博士讓我有機會再踏入學術研究領域，在修課、資格考、研究期間孜孜不倦、不吝、不棄細心指導。另在進修期間同樣特別感謝袁輔德博士在實驗設備之教導，論文研究方向之建議與業界研發心得之分享，在此特別感謝。同時非常感謝口試召集人中研院物理所任盛源博士研究員，委員中興大學材料所林克偉教授、北科大機械系魏大華教授、東海應物系楊安邦教授及王昌仁教授於畢業口試時熱心指導與建言，遂使本論文更臻充實。在此也深深感謝中正大學物理系張文成教授與明新科大梅瑞國教授於進修期間亦師亦友，在研究領域與知識經驗分享上所給予的支持，感謝校長鍾瑞國教授及各相關單位長官、同仁在行政方面予以協助與鼓勵，致能專注於學習研究工作之進行，最後，感念進修期間相繼辭世的父母親在學習期間不斷給予親情鼓舞，以及賢內助麗華及家人深深的支持，憶進修期間時因課業與研究，時常犧牲與家人親情之互動，在此除感激外並衷心將此論文獻給最親愛的家人。

摘要

本研究採用 FePt 為主要研究材料，以濺鍍方式製備 FePt 薄膜試片。首先，探討不同底層 (Ti, Zr, Hf) 之效應對 150 nm 厚之 Fe₄₅Pt₅₅ 膜結構、微結構、磁區結構、殘餘應力與磁性之影響。在初鍍態下，所有的薄膜試片均為非序化結構。在單層薄膜中，大規模的 L1₀ 序化發生在 700 °C 的熱處理下，且形成強烈的 (111) 優選方位，矯頑磁力增加到 8.6 kOe。另一方面、在雙層薄膜中，大規模的序化發生在 500 °C 之熱處理條件，導致了更高的矯頑磁力 (9.8-12.5 kOe)。具底層的試片不同於單層薄膜的試片，而呈現等方性結構，並產生顆粒狀的表面形貌。而雙層 FePt 低溫的序化有效降低了晶粒尺寸和磁區的大小，因而增進了磁性晶粒間之交互作用力。此外，底層的加入也誘發了較高的拉伸殘餘應力，雖降低了序化之熱活化能而增進序化，不過，其對序化的影響卻是次要的。底層的加入造成了明顯磁能積的增進，從單層薄膜的 9.5 MGOe 到 Ti, Zr, Hf 底層的 18.1 到 20.2 MGOe，提高了 110 % 之多。其次，藉由降低 Fe₄₅Pt₅₅ 層厚度至 20 nm 研究 Hf 底層對其界面之影響。研究結果顯示當雙層薄膜在退火的時候，若溫度較低在 400-500 °C，序化提前發生，其界面的擴散並不明顯。然而，當溫度為 600-800 °C 時，界面的擴散變得非常重要；在 700-800 °C 時，界面的擴散已從單純的原子混合演變到一個金屬化合物的形成，這個金屬化合物已經證實為 Pt₅₀Hf₅₀。這個金屬化合物的形成導致了 FePt 層內 Pt 的消耗，所以產生了過量的 Fe，又藉由高溫進而形成了 Fe₃Pt 相，導致了 FePt 層硬磁性的消失。最後，以提高 FePt 層中鐵的含量至 Fe₅₀Pt₅₀，期望得到更高的磁化量值，進而增進磁能積，再將鐵鉑厚度提高到 300 nm，使試片的狀況更為接近實際

應用的尺度。研究結果顯示當厚度與成份改變時，Hf 底層仍具有提高磁能積的效果，儘管磁能積的增進不如之前研究所發現的數據這麼明顯，但是，這種增進仍然是存在的。本文最佳磁性質出現在 300 nm Fe₅₀Pt₅₀/10 nm Hf 經 600 °C 後退火，可得磁能積為 23.6 MGOe 及矯頑磁力為 13.2 kOe。本研究的結果證實以高熔點 Ti, Zr, 及 Hf 底層可增進 FePt 膜之永磁性質，其中以 Hf 底層之效果最佳，以此簡單方法可提升 FePt 膜之永磁性質十分具有實際應用的潛力。



英文摘要

Abstract

FePt with $L1_0$ structure shows strong magnetic anisotropy and corrosion resistance, making it become one of the most studied materials in the past decades. Many efforts have been focused on optimizing hard magnetic properties due to the potential of applications for micro-electro-mechanical systems (MEMS) and bio-magnets on dentistry. At first, effect of Ti, Zr, and Hf underlayers on the structure, microstructure, internal strain/stress, and magnetic properties of sputter-prepared 150-nm-thick $Fe_{45}Pt_{55}$ films were studied. The structural results confirm the extensive ordering of FePt in the bilayer films obtained with annealing at temperature (T_a) 200 °C lower than that at which the single layer film has similar ordering. Microstructure data indicate an obvious grain refinement in the bilayer films. Magnetic force microscopy shows a reduced interaction domain size with M underlayer. We suggest that the intermixing between the FePt and underlayers during the post annealing may lower ordering temperature by stimulating the nucleation of the $L1_0$ phase, causing refined grain and magnetic domain sizes, leading to remarkable enhancement in permanent magnetic properties at lower T_a . The optimized (BH)_{max} of FePt films is greatly enhanced from 9.5 MGOe for single layer to 18.1, 19.8, 20.2 MGOe for Ti-, Zr-, and Hf-underlayered films, respectively. Furthermore, in order to understand effect of Hf underlayer on the FePt/Hf interface, thickness of FePt film is reduced to 20 nm, and their structure and magnetic properties with various post annealing temperature are studied. For both FePt and FePt/Hf samples, the as deposited films are disordered and $L1_0$ -ordering is triggered by a 400°C-annealing. At $T_a \geq 600^\circ\text{C}$, Hf-Pt intermetallic

compound forms with increasing T_a , which consumes Pt in FePt layer and results in the formation of Fe_3Pt phase. The film becomes soft magnetic at $T_a = 800^\circ C$. The optimized condition of FePt/Hf film is in the T_a range of 500 to $600^\circ C$ where the interdiffusion between Hf and FePt layer is not extensive. The value of H_c is 8.9 kOe and M_r is 650-670 emu/cm^3 . Unlike FePt films, the Hf-undelayed samples show significantly reduced out-of-plane remanent and coercivity. The values for both are around 50% smaller than that of the FePt films. Additionally, Hf underlayer markedly reduces the FePt grain size and narrows the distribution, which enhances magnetic intergrain coupling. Good in-plane magnetic properties are preferred for the uses like a hard biasing magnet in a spintronic device. Finally, in order to obtain higher magnetization and thus enhanced $(BH)_{max}$, Fe content is increased to 50 at%, and besides, thickness is increased to 300 nm for applications in MEMS. The experimental results show that Hf underlayer also promote the ordering and thus enhanced $(BH)_{max}$ of FePt, even the promotion of enhanced $(BH)_{max}$ is inferior as compared to $Fe_{45}Pt_{55}$ alloy film system. In this study, the optimal magnetic properties of $(BH)_{max} = 23.6$ MGOe and $iH_c = 13.2$ kOe for 300 nm $Fe_{50}Pt_{50}/10$ nm Hf films post annealed at $600^\circ C$. The results of this study demonstrate that permanent magnetic properties of FePt films can be remarkably improved with Ti, Zr, and Hf underlayers, especially for Hf underlayer and this present simple method to improve magnetic properties of FePt films has potential applications in MEMS.

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
誌謝.....	V
目錄.....	VI
符號說明.....	XI
表目錄.....	XIII
圖目錄.....	XIV
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 永磁材料.....	4
1-3 FePt 二元合金之簡介.....	8
1-4 文獻回顧.....	12
1-5 背景與研究動機.....	45
第二章 理論基礎.....	48
2-1 磁性來源.....	48
2-1-1 電子磁矩.....	48
2-1-2 原子磁矩.....	49
2-2 磁性體分類.....	50

2-2-1	反磁性 (diamagnetism)	50
2-2-2	順磁性 (paramagnetism)	51
2-2-3	鐵磁性 (ferromagnetism)	51
2-2-4	反鐵磁性 (antiferromagnetism)	53
2-2-5	陶鐵磁性 (ferrimagnetism)	53
2-3	磁滯曲線	55
2-4	磁異向性	58
2-5	硬磁性質	62
2-5-1	飽和磁化量 ($4\pi M_s$ 或 J_s)	62
2-5-2	剩磁 (B_r)	63
2-5-3	異向性場 (H_A)	64
2-5-4	矯頑磁力	66
2-5-5	磁能積 (BH) _{max}	69
2-6	薄膜成長理論	73
2-6-1	成長機制	73
2-6-2	薄膜成長模式	76
2-6-3	影響薄膜成長的因素	77
2-6-4	薄膜的結構	81
2-7	薄膜殘留應力	83
第三章	實驗過程與方法	85
3-1	實驗流程	85
3-1-1	基板清洗	86
3-2	薄膜磁控濺鍍	87
3-2-1	薄膜沉積	91
3-3	快速熱退火 (RTA)	93

3-4	膜厚分析.....	94
3-5	成份分析.....	95
3-6	X 光繞射儀 (XRD).....	97
3-7	掃描式電子顯微鏡 (SEM)	99
3-8	穿透式電子顯微鏡 (TEM)	101
3-9	原子力顯微鏡 (AFM) 與磁力顯微鏡 (MFM).....	104
3-10	震動樣品測磁儀 (Vibrating Sample Magnetometer , VSM)	108
第四章	$Fe_{45}Pt_{55}/M$ 膜結構與磁性之研究 ($M = None, Ti, Zr, Hf$)	110
4-1	$Fe_{45}Pt_{55}$ 膜於不同後退火溫度之結構與磁性之研究...111	
4-1-1	$Fe_{45}Pt_{55}$ 膜於不同後退火溫度之 XRD 結構分析	111
4-1-2	$Fe_{45}Pt_{55}$ 膜於不同後退火溫度之 SEM 表面結構分析..112	
4-1-3	$Fe_{45}Pt_{55}$ 膜於不同後退火溫度之磁性分析.....	113
4-2	Ti 底層效應對 $Fe_{45}Pt_{55}$ 膜於不同後退火溫度之結構與磁 性之影.....	115
4-2-1	$Fe_{45}Pt_{55}/Ti$ 於不同後退火溫度之 XRD 結構分析.....	115
4-2-2	$Fe_{45}Pt_{55}/Ti$ 膜於不同後退火溫度之 SEM 表面結構分析	116
4-2-3	$Fe_{45}Pt_{55}/Ti$ 膜於不同後退火溫度之磁性分析.....	117
4-3	Zr 底層效應對 $Fe_{45}Pt_{55}$ 膜於不同後退火溫度之結構與磁 性之影.....	119
4-3-1	$Fe_{45}Pt_{55}/Zr$ 膜於不同後退火溫度之 XRD 結構分析.....	119
4-3-2	$Fe_{45}Pt_{55}/Zr$ 膜於不同後退火溫度之 SEM 表面結構分析	

.....	120
4-3-3 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Zr 膜於不同後退火溫度之磁性分析.....	121
4-4 Hf 底層效應對 Fe ₄₅ Pt ₅₅ 膜於不同後退火溫度之結構與磁性之影.....	123
4-4-1 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Hf 膜於不同後退火溫度之 XRD 結構分析.....	123
4-4-2 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Hf 膜於不同後退火溫度之 SEM 表面結構.....	124
4-4-3 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Hf 膜於不同後退火溫度之磁性分析.....	125
4-5 底層效應對 Fe ₄₅ Pt ₅₅ 膜結構與磁性之影響.....	127
4-5-1 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /M 膜結構及表面結構分析.....	127
4-5-2 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /M 膜磁性分析.....	128
4-5-3 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /M 膜微觀組織分析.....	131
4-5-4 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /M 膜磁區觀測.....	133
4-5-5 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /M 膜內應力分析.....	134
4-6 小結.....	153
第五章 FePt /Hf 膜結構與磁性之研究.....	154
5-1 20 nm FePt/Hf 膜結構與磁性之研究.....	155
5-1-1 20 nm FePt/Hf 膜結構與磁性之研究.....	156
5-1-2 20 nm FePt/Hf 膜之表面形貌分析.....	160
5-1-3 20 nm FePt/Hf 膜之磁性量測.....	162
5-1-4 20 nm Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Hf 膜之磁區觀測.....	166
5-1-5 小結.....	167
5-2 300 nm Fe ₅₀ Pt ₅₀ /Hf 膜之結構及磁性之研究.....	168
5-2-1 300 nm Fe ₅₀ Pt ₅₀ /Hf 膜之結構分析.....	169
5-2-2 300 nm Fe ₅₀ Pt ₅₀ /Hf 膜之表面形貌分析.....	171
5-2-3 300 nm Fe ₅₀ Pt ₅₀ /Hf 膜之磁性量測.....	173

5-2-4	300 nm Fe ₅₀ Pt ₅₀ /Hf 膜之磁區觀測.....	178
5-2-5	小結.....	180
第六章	結論.....	181
	參考文獻.....	183



符號說明

$(BH)_{\max}$: 磁能積

H_c : 矯頑磁力

M_s : 飽和磁化強度

B_r : 殘留磁束密度

$4\pi M_s$: 飽和磁化強度

H_A : 磁異方性場

T_C : 居禮溫度

Fcc: 面心立方結構

Fct: 面心正方結構

γ 相: 非序化相

K_u : 磁晶異向性常數

$L1_0$: CuAu 晶體結構

S: 序化度

σ : 薄膜殘留應力

σ_i : 薄膜初始應力

Ψ : 繞射向量與試片法向量夾角

ε : 內應力

d_Ψ : Ψ 角時的晶面間距

d_0 : 不受應力時的晶面間距

E_k : 磁晶異向能

Θ : X-射線之散射角

H: 外加磁場

M: 磁化量

φ : 入射角

H_N : 形核場

H_P : 固定場

B_m : 磁通密度

H_m : 退磁場強度

σ_{th} : 熱應力

ε_{th} : 熱應變

χ : 物質的磁化率或稱磁化係數

α_f : 薄膜熱膨脹係數

α_s : 基板材料熱膨脹係數

σ_{ph} : 相變化應力

σ_{epi} : 磊晶應力

λ : X-射線波長



表目錄

表1-2-1 常見永久磁石比較表.....	6
表 1-3-1 硬磁合金材料特性.....	12
表 1-4-1 ($\text{Fe}_{0.675}\text{Pt}_{0.325}$) $_{100-x}\text{B}_x$ ($x=12-20$) 合金薄帶經最佳化熱處理後之磁性一覽表.....	18
表 1-4-2 $\text{Fe}_{56.7}\text{Pt}_{25.3}\text{M}_2\text{B}_{16}$ 合金薄帶經最佳化熱處理後之磁性一覽表.....	20
表 1-4-3 [$\text{Fe}_{1-x}(\text{Co}_x)_{0.675}\text{Pt}_{0.325}$] $_{84}\text{B}_{16}$ 合金薄帶經最佳化熱處理後之磁性一覽表.....	22
表 1-4-4 (FePt) $_{100-x}\text{Au}_x$ 合金薄帶經最佳化熱處理後之磁性一覽表.....	24
表 1-4-5 不同膜厚之 $\text{Fe}_{47.7}\text{Pt}_{51}\text{Co}_{1.3}$ 膜經 500 °C 退火的序化參數與磁性一覽表.....	43
表 1-5-1 鈦、鋯、鉛、康寧 1737 玻璃基板之物理性質一覽表.....	47
表 2-2-1 常見反磁性物質的磁化係數.....	51
表 2-2-2 常見順磁性物質的磁化係數.....	52
表 2- 6-1 薄膜基本特性之微細結構與基本性質關係.....	82
表 4-5-1 FePt/M 膜磁性一覽表.....	130
表 5-2-1 300 nm $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 單層/雙層磁性一覽表.....	175

圖目錄

圖 1-2-1 各種永磁材料飽和磁化量對磁異向性能的關係圖.....	6
圖 1-3-1 FePt 二元合金系統之相圖.....	10
圖 1-3-2 FePt 之非序化 γ 相圖.....	10
圖 1-3-3 FePt ₃ 之 L1 ₂ 結構圖.....	11
圖 1-3-4 FePt 之 L1 ₀ 結構圖.....	11
圖 1-4-1 Fe _{60.5} Pt _{39.5} Ti _{0.5} 合金之磁滯曲線圖.....	14
圖 1-4-2 (Fe _{0.65} Pt _{0.35}) ₈₃ B ₁₇ 薄帶於 500 °C 持溫 5 小時退火的磁滯曲線圖.....	14
圖 1-4-3 Fe-Pt-B 合金薄帶經最佳化熱處理後之熱磁分析(TMA) 圖.....	16
圖 1-4-4 (Fe _{0.675} Pt _{0.325}) _{100-x} B _x 合金薄帶經最佳化熱處理後之熱磁分析(TMA) 圖.....	16
圖 1-4-5 (a) (Fe _{0.6} Pt _{0.4}) ₈₂ B ₁₈ 及 (b) (Fe _{0.675} Pt _{0.325}) ₈₂ B ₁₈ 合金薄帶經最佳化熱處理後之穿透式電子顯微鏡 (TEM) 圖.....	17
圖 1-4-6 穿透式電子顯微鏡 (a) (Fe _{0.675} Pt _{0.325}) ₈₈ B ₁₂ (b) (Fe _{0.675} Pt _{0.325}) ₈₄ B ₁₆ 及 (c) (Fe _{0.675} Pt _{0.325}) ₈₂ B ₁₈ 合金薄帶經最佳化熱處理後之 TEM 圖.....	17
圖 1-4-7 (Fe _{0.5+y} Pt _{0.5-y}) ₈₂ B ₁₈ 合金薄帶經最佳化熱處理後之退磁曲線.....	18
圖 1-4-8 Fe _{56.7} Pt _{27.3} B ₁₆ 和 Fe _{56.7} 和 Pt _{25.3} M ₂ B ₁₆ (M=鈮, 鈮, 鈦, 和鈳) 合金薄帶經最佳化熱處理後的 TMA 圖.....	19
圖 1-4-9 最佳化 (a) Fe _{56.7} Pt _{27.3} B ₁₆ 和 Fe _{56.7} Pt _{25.3} M ₂ B ₁₆ 合金薄帶、(b) M = Ta、(c) M= Nb、(d) M = Ti 及 (e) M = Zr 的 TEM	

圖.....	20
圖 1-4-10 [(Fe _{1-x} Co _x) _{0.675} Pt _{0.325}] ₈₄ B ₁₆ 合金薄帶經最佳化熱處理後之 TMA 圖.....	21
圖 1-4-11 [(Fe _{1-x} Co _x) _{0.675} Pt _{0.325}] ₈₄ B ₁₆ 和 [(Fe _{1-y} Co _y) _{0.725} Pt _{0.275}] ₈₅ B ₁₅ 合金薄帶經最佳化熱處理後之去磁曲線圖.....	22
圖 1-4-12 (Fe _{0.5} Pt _{0.5}) _{100-x} Au _x 合金薄帶於最佳熱處理條件下 TMA 圖.....	23
圖 1-4-13 (a) 熔融淬火(FePt) ₇₀ Au ₃₀ 、(b) (FePt) ₇₀ Au ₃₀ 500°C 熱退火、(c) 熔融淬火(FePt) ₆₀ Au ₄₀ 及(d) (FePt) ₆₀ Au ₄₀ 500°C 熱退火合金薄帶 TEM 圖.....	23
圖 1-4-14 (Fe _{0.5} Pt _{0.5}) _{100-x} Au _x 合金薄帶於最佳熱處理條件下之去磁曲線圖.....	24
圖 1-4-15 FePt 薄膜序化度與溫度關係圖.....	26
圖 1-4-16 Fe/Pt 薄膜，在不同基板溫度之磁滯曲線圖.....	27
圖 1-4-17 氬氣壓力為 (a) 1.3、(b) 5.1 及(c) 9.0 mTorr 所得 Fe/Pt 薄膜之磁滯曲線圖.....	28
圖 1-4-18 Fe/Pt 薄膜添加及不添加 Ag 層，垂直膜面之磁滯曲線圖.....	28
圖 1-4-19 不同銀中間層膜厚對 FePt 多層膜磁滯曲線之影響圖.....	30
圖 1-4-20 不同磁場角度之 FePt 多層膜矯頑磁力關係圖.....	30
圖 1-4-21 FePt : Ag 多層膜之表面形貌與磁區結構圖.....	31
圖 1-4-22 FePt 多層膜 (a)無添加 Ag，與 (b)添加 Ag 薄層 TEM	

圖.....	31
圖 1-4-23 於 300°C 的玻璃基板上，成長不同厚度 FePt 膜的 TEM	
圖.....	31
圖 1-4-24 不同厚度 FePt 薄膜於溫度 600°C 基板上的 XRD	
圖.....	32
圖 1-4-25 不同厚度 FePt 薄膜於溫度 600°C 基板上的穿透式電子顯微鏡(TEM)圖	
.....	33
圖 1-4-26 不同厚度 FePt 膜的穿透式電子顯微鏡(TEM)	
圖.....	34
圖 1-4-27 厚度為(a) 56 nm 及(b)175 nm FePt 薄膜的 MFM	
圖.....	35
圖 1-4-28 [Fe (0.47nm)/Pt(0.4 nm)] ₁₂ 薄膜在不同退火溫度 $T_A =$ (a) 室	
溫、(b) 350、(c) 400、(d) 450、(e) 500、(f) 550 及(g) 600 °C 之 X 光繞	
射圖(XRD).....	36
圖 1-4-29 [Fe (0.47nm)/Pt (0.4 nm)] ₁₂ 薄膜退火溫度 550 °C 持溫 (a)	
2，(b) 600 秒之磁滯曲線圖.....	37
圖 1-4-30 具不同初始應力 FePt 薄膜之 X 光繞射圖	
(XRD).....	37
圖 1-4-31 FePt 薄膜不同濺鍍條件所獲得之不同應力狀態圖.....	38
圖 1-4-32 不同內應力(a) -1.01GPa 及(b) 0.18GPa 之 FePt 薄膜經不同	
快速熱退火溫度持溫 5 分鐘之 X 光繞射顯示圖	
(XRD).....	39
圖 1-4-33 內應力分別為-1.01 GPa 及 0.18 GPa 之 FePt 薄膜經不同後	
退火溫度之 (a) 序化度及(b) LOF 圖.....	40
圖 1-4-34 內應力為 0.18 GPa 之 FePt 薄膜經不同退火溫度之平行及垂	
直膜面的磁滯曲線圖.....	41

圖 1-4-35 60 nm 之 $\text{Fe}_{49-x}\text{Pt}_{51}\text{Co}_x$ ($x = 0.0, 0.7, 1.3, 2.2$) 薄膜經不同熱退火溫度的磁能積 (a) 及剩餘磁化量 (b) 關係圖.....	42
圖 1-4-36 $\text{Fe}_{53}\text{Pt}_{47}$ 和 $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ 膜經不同後退火條件序化相之晶粒尺寸圖.....	43
圖 1-4-37 $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ 樣品於 $T_a =$ (a) 800°C 1 小時、(c) 400°C 15 小時及 $\text{Fe}_{53}\text{Pt}_{47}$ 薄膜 $T_a =$ (b) 800°C 1 小時, (d) 400°C 15 小時之磁區影像圖.....	44
圖 1-4-38 $\text{Fe}_{53}\text{Pt}_{47}$ and $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ 膜經不同後退火條件之磁性變化圖.....	44
圖 2-2-1 磁性種類.....	54
圖 2-3-1 鐵磁材料與亞鐵磁材料磁區受外在磁場移動示意圖.....	56
圖 2-3-2 磁滯迴路.....	56
圖 2-4-1 鐵單晶的磁化曲線圖.....	60
圖 2-4-2 鎳單晶的磁化曲線圖.....	60
圖 2-4-3 鈷單晶的磁化曲線圖.....	61
圖 2-5-1 單軸異向性無結構的多晶體在各種磁化狀態下的磁矩角動量分佈的二元向量模式圖.....	64
圖 2-5-2 單晶體的磁異向性場 H_A 圖.....	65
圖 2-5-3 沿難磁化軸的磁化曲線 d^nM / dH^n 與 H 的關係圖.....	66
圖 2-5-4 形核場(左圖)及栓固場(右圖)決定的矯頑磁力圖.....	68
圖 2-5-5 環狀開磁路示意圖.....	71
圖 2-5-6 退磁曲線與理論磁能積圖.....	72
圖 2-6-1 薄膜沈積步驟分解圖.....	78
圖 2-6-2 核團聚結成長情形示意圖.....	78

圖 2-6-3 成核成長中自由能之變化圖.....	79
圖 2-6-4 兩個半徑相仿的晶粒聚結成較大的晶粒分解圖.....	79
圖 2-6-5 基材表面成核位置示意圖.....	80
圖 2-6-6 薄膜成長模式示意圖.....	80
圖 2-6-7 不同溫度與不同氣壓下濺鍍薄膜之結構差異圖.....	81
圖 3-1-1 實驗流程圖.....	85
圖 3-2-1 濺鍍系統圖.....	90
圖 3-2-2 直流濺射系統之電位分佈圖.....	90
圖 3-2-3 高真空濺鍍系統圖.....	92
圖 3-3-1 MILA-3000 型高溫快速退火爐圖.....	93
圖 3-4-1 薄膜厚度量測示意圖.....	94
圖 3-5-1 電子束在試片表面內產生多種散射圖.....	96
圖 3-6-1 XRD 量測原理圖.....	98
圖 3-7-1 掃描式電子顯微鏡內部構造圖.....	100
圖 3-8-1 穿透式電子顯微鏡儀器內部裝置圖.....	101
圖 3-9-1 原子力顯微鏡力作用示意圖.....	106
圖 3-9-2 原子力顯微鏡圖.....	107
圖 3-10-1 震盪樣品測磁儀原理示意圖.....	108
圖 3-10-2 中研院物理所 Lake shore 牌之震動樣品測磁儀圖.....	109
圖 4-1-1 $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$ 膜於不同後退火溫度之 XRD 圖.....	111
圖 4-1-2 $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$ 膜於不同後退火溫度之 SEM 圖.....	112
圖 4-1-3 $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$ 膜於單層薄膜不同後退火溫度之 M-H 曲線圖.....	113
圖 4-1-4 $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$ 膜於單層薄膜不同後退火溫度之磁性變化圖.....	114
圖 4-2-1 $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}/\text{Ti}$ 膜於不同後退火溫度之 XRD 圖.....	115
圖 4-2-2 $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}/\text{Ti}$ 膜於不同後退火溫度之 SEM 圖.....	116

圖 4-2-3 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Ti 膜經不同後退火溫度之 M-H 曲線圖.....	117
圖 4-2-4 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Ti 膜經不同後退火溫度之磁性變化圖.....	118
圖 4-3-1 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Zr 膜於不同後退火溫度之 XRD 圖.....	119
圖 4-3-2 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Zr 膜於不同後退火溫度之 SEM 圖.....	120
圖 4-3-3 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Zr 膜經不同後退火溫度之 M-H 曲線圖.....	121
圖 4-3-4 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Zr 膜經不同後退火溫度之磁性變化圖.....	122
圖 4-4-1 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Hf 膜於不同後退火溫度之 XRD 圖.....	123
圖 4-4-2 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Hf 膜於不同後退火溫度之 SEM 圖.....	124
圖 4-4-3 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Hf 膜經不同後退火溫度之 M-H 曲線圖.....	125
圖 4-4-4 Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Hf 膜經不同後退火溫度之磁性變化圖.....	126
圖 4-5-1 (a)Fe ₄₅ Pt ₅₅ 膜經 700 °C 後退火、(b) Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Ti 膜、(c) Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Zr 膜、(d) Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Hf 膜經 600 °C 後退火之 TEM 圖.....	132
圖 4-5-2 (a) Fe ₄₅ Pt ₅₅ 膜經 700 °C 後退火、(b) Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Ti 膜、(c) Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Zr 膜、(d) Fe ₄₅ Pt ₅₅ /Hf 膜經 600 °C 後退火之 MFM 圖.....	133
圖 4-5-3 (a)應力座標示意圖；(b) x 光 sin ² ψ 法的原理示意圖；(c)繞射 平面、繞射儀座標系與試片座標系關係示意圖.....	137
圖 4-5-4 FePt 膜於 400 °C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖： (a)Ψ=0, (b)Ψ=15 °, (c) Ψ=30°, (d) Ψ=45 °, (e) Ψ=60 °, (f) Ψ=75 °	138
圖 4-5-5 FePt 膜於 500 °C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖： (a)Ψ=0, (b)Ψ=15 °, (c) Ψ=30°, (d) Ψ=45 °, (e) Ψ=60 °, (f) Ψ=75 °	139
圖 4-5-6 FePt 膜於 600 °C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖： (a)Ψ=0, (b)Ψ=15 °, (c) Ψ=30°, (d) Ψ=45 °, (e) Ψ=60 °, (f) Ψ=75 °	140
圖 4-5-7 FePt/Ti 膜於 400 °C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖：	

(a) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$	141
圖 4-5-8 FePt/Ti 膜於 500°C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖: (a) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$	142
圖 4-5-9 FePt/Ti 膜於 600°C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖: (a) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$	143
圖 4-5-10 FePt/Zr 膜於 400°C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖: (a) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$	144
圖 4-5-11 FePt/Zr 膜於 500°C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖: (a) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$	145
圖 4-5-12 FePt/Zr 膜於 600°C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖: (a) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$	146
圖 4-5-13 FePt/Hf 膜於 400°C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖: (a) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$	147
圖 4-5-14 FePt/Hf 膜於 500°C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖: (a) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$	148
圖 4-5-15 FePt/Hf 膜於 600°C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖: (a) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$	149
圖 4-5-16 (a) FePt、(b) FePt/Ti、(c) FePt/Zr 及(d) FePt/Hf 膜於不同退	

火溫度之 d_{111} 與 $\sin^2\psi$ 之擬合圖.....	151
圖 4-5-17 FePt/M 膜於不同後退火溫度之殘留應力图.....	152
圖 5-1-1 (a) FePt 單層及(b) FePt/Hf 雙層膜於不同後退火溫度之 XRD 圖.....	158
圖 5-1-2 FePt/Hf 雙層膜於不同後退火溫度在 χ 角為 55° 之 XRD 圖.....	159
圖 5-1-3 FePt 單層及 FePt/Hf 雙層膜於不同後退火溫度之 SEM 圖.....	161
圖 5-1-4 FePt 單層及 FePt/Hf 雙層膜於不同後退火溫度之水平與垂直膜面之 M-H 圖.....	162
圖 5-1-5 FePt 單層及 FePt/Hf 雙層膜, 在 5 與 40°C/s 兩種升溫速率下, 於不同後退火溫度之水平與垂直膜面之矯頑磁力變化圖.....	165
圖 5-1-6 FePt 單層及 FePt/Hf 雙層膜於不同後退火溫度之水平與垂直膜面之殘餘磁化量變化圖.....	165
圖 5-1-7 FePt 單層及 FePt/Hf 雙層膜於不同後退火溫度之 MFM 圖.....	166
圖 5-2-1 300 nm 薄膜 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ (a)單層(b)底層 10 nm Hf XRD 繞射圖.....	169
圖 5-2-2 300 nm $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 單層薄膜玻璃基板 SEM 圖.....	171
圖 5-2-3 300 nm $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 雙層薄膜 10 nm Hf 底層 SEM 圖.....	172
圖 5-2-4 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 單層薄膜之 M-H 圖.....	173
圖 5-2-5 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 雙層 Hf 底層薄膜之 M-H 圖.....	174
圖 5-2-6 (a) 300nm $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 單層/雙層薄膜 T_a 與 H_c 之折線圖.....	176
圖 5-2-6 (b) 300nm $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 單層/雙層薄膜 T_a 與 M_r 之折線圖.....	177
圖 5-2-6 (c) 300nm $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 單層/雙層薄膜 T_a 與 $(BH)_{\max}$ 之折線圖.....	177
圖 5-2-7 300 nm $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 單層薄膜 $500\text{-}800^\circ\text{C}$ 之 MFM 圖($5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$)	

.....178

圖 5-2-8 300 nm Fe₅₀Pt₅₀/Hf 底層 500-800°C 之 MFM 圖(5 μm×5 μm)

.....179



第一章 緒論

1-1 前言

「這是我的一小步，卻是人類的一大步。」1969年科學家阿姆斯壯先生登陸月球的名言，亦可用來形容許多科技進步對人類生活影響的重要性。磁性是物質的重要物理性質之一，而磁性材料是一門既傳統又近代的重要學科，早在希臘時代即發現天然磁力的相吸或則相斥，到人類利用磁性材料製成指南針、羅盤等有用的日常生活工具，已經隸屬千年的歷史，我們今日的生活面貌，除了文化思想之外，科技絕對是重要的推動力量。

中國是世界上最先發現物質磁性現象和應用磁性材料的國家，早在戰國時期已經有關於天然磁性材料的記載。於11世紀已發明了製造人工永磁材料的方法，人類雖然很早就認識到磁性現象，但一直到了近百年，人們對磁性現象的認識才逐漸系統與理論化。地球本身就是一個具磁性的大球體，故可應用指北針來做辨別方位，也因此發明了不計其數的電磁儀器，例如：電話、電腦、電動機等。磁性材料是用途十分廣泛的功能材料，而物質的磁性早在3000年以前就被人們所認識和應用，它可應用在電聲、電信、電表、電機中，還可作記憶元件、微波元件等；並可用於記錄語言、音樂、圖像信息的磁帶、計算機的磁性存儲設備、乘客乘車的憑證和票價結算的磁性卡等，又如將永磁材料用做馬達，應用於變壓器等等。當今磁性技術與磁性材料已經廣泛深植並且融入到我們的日常生活，舉凡農、工、電子、電機等各行各業；甚至醫療健康產業各方面的技術中，相關磁性科技產品皆朝「輕、薄、短、小」及「提高品質、效能」的趨勢，不僅提高了人們的便利性，更結合「節能、減碳」

的環保概念，為社會大眾創造更細膩、更豐富的未來生活。

磁性材料是指強磁性物質，從應用功能方面而言，功能性磁性材料主要有磁致伸縮材料、磁記錄材料、磁電阻材料、磁光材料、磁泡材料、旋磁材料及磁性薄膜材料等種類，這些磁性材料依磁化後去磁的難易可分為兩種，第一為軟磁性材料，另一為硬磁性材料，磁化後容易去掉磁性的物質稱為軟磁性材料；另一種不容易去磁的物質稱為硬磁性材料，一般來說軟磁性材料其矯頑磁力較小，硬磁性材料其矯頑磁力比較大；其中，軟磁材料、永磁材料、磁記錄媒體材料它們既有金屬材料又有鐵氧體材料的成份。

1831年，英人法拉第（Michael Faraday）發現了磁通變化因而感應產生電能，因此發明了發電機和電動機。法拉第觀察到一般的物質在較強磁場作用下都顯示有一定程度的磁性，一般鐵系金屬材料，皆為鐵磁性，只是除了極少數像鐵那樣的強磁性體物質外，一般物質之磁化率之絕對值都很小，在日常生活應用中，以鐵磁性材料最具重要性與代表性，所以法拉第認為一般的物質可分為兩類：一類物質的磁化係數（magnetic susceptibility）是負的，磁場來了能抵抗磁場而呈微弱磁化，磁場移走後磁化即消失（如玻璃、矽、銅等），稱之為反磁性物質。另一類物質的磁化率是正的，於不均勻磁場中被推向磁場增強的方向，即被磁場吸引，磁場來了成微弱磁化，磁場移走後磁化消失（如鋁、鈉、二氯化錳等），法拉第稱為順磁性物質。像鐵那樣的強磁性材料顯然是特殊的，應屬於另一類磁性物質，磁場來了有強烈磁化現象，磁場移走後仍會有很高殘磁量（如鐵、鈷、鎳及其合金）後來被稱為鐵磁性物質。如此，在法拉第以後的近代理論中，物質的磁性一直被認為只有反磁性（diamagnetism）、順磁性（paramagnetism）、鐵磁性（ferromagnetism）三大類。

1895年，法國物理學家居禮（Pierre Curie）發表了此三類物質磁性值實驗的結果，其反磁性物質的磁化係數與磁場強度無關，且一般也與溫度無關；順磁性物質的磁化率與磁場強度無關，但卻與溫度成反比，此物理現象被稱為居禮定律；但鐵磁性物質在某一溫度（居禮點）以上會失去其強磁性而成為順磁性物質。因此，在1907年，法國物理學家魏斯（Pierre Weiss）建立了分子場理論，以分子場理論來修正居禮定律，而獲得了居禮-魏斯定律。由於魏斯對近代磁學的整體理論與研究貢獻很大，後來被尊稱為近代微磁學之父。

二十世紀30年代初期，法國物理學家尼爾（Neel）從理論上預言了反鐵磁性物質（antiferromagnetism）；並在某些化合物的鉅觀磁性方面獲得了理論與實驗證據。於1944年尼爾又對若干鐵和其它金屬的混合氧化物的磁性與鐵磁性的區別做了詳細的闡釋，並稱這類磁性為陶鐵磁性（ferrimagnetism）（如四氧化三鐵），於是有了五大類磁性物質與其定義。

至今，我們步入二十一世紀已看到了奈米高科技與磁性記憶儲存技術的融合與研發；因具有磁阻及穿隧磁阻現象和垂直磁矩讀寫等技術的快速創新，磁性材料之應用可誘發多元的新技術、新設備、新工藝，與資訊化、自動化、國防建設、國民經濟等多方面關係息息相關，它是可以提高國家競爭力的磁性材料，是二十一世紀戰略性功能材料，其品質及特性之提升仍是目前磁學領域極尖端的課題。

1-2 永磁材料

磁性材料是電子工業中的重要基本功能實用材料，可用於製造磁功能器件與元件稱之為磁性材料。硬磁材料則是經過外加充磁飽合後，當外加磁場去除後，仍然保有其高磁性，故又稱永磁材料（permanent magnetic material），在磁性材料中最被廣泛應用，目前的永磁材料不但種類繁多，而且日常生活與高科技用途也十分廣泛。常用的永磁材料主要具有下列四種磁特性質：

1. 較高的磁能積 $[(BH)_{\max}]$ ：磁能積是永磁材料單位體積內所儲存與可利用之最大磁能量密度。
2. 較高的矯頑磁力 (H_c) ：矯頑磁力是永磁材料抵抗外部磁性與非磁性的干擾，以保有其永磁性的特質。
3. 較高飽和磁化量 (M_s) 與較高的殘餘磁通密度 (B_r) 。
4. 較高的穩定性：即對外加磁場、溫度、溼度與震動等負面環境因素變化具有高的穩定性。

當今常用且常見的永磁材料可分為四大類，如下所示（表1-2-1）：

- (1) 鐵氧體永磁材料：是以三氧化二鐵 (Fe_2O_3) 為主的複合氧化物強磁性材料，特點是電阻率較高，特別有利於應用在高頻和微波方面，可分為鋇鐵氧體 $(SrFe_{12}O_{19})$ 及鋇鐵氧體 $(BaFe_{12}O_{19})$ 等永磁材料，其最大磁能積值超過 4 MGOe。
- (2) 金屬永磁材料：這類的應用與研究較早，以鐵和鐵族為重要金屬元素合金永磁材料，主要化合物有鐵鉻鈷系 $(FeCrCo)$ 與鋁鎳鈷系 $(AlNiCo)$ 兩大類永磁合金。
- (3) 稀土永磁材料：是當前磁能積值 $(BH)_{\max}$ 最高系列的永磁材料，由過渡族金屬與稀土族金屬構成的金屬化合物做為研發基礎

的永磁材料，基本上分為釹鐵硼系（Nd-Fe-B）和釷鈷系（Sm-Co）兩大類系列。

(4) 其它永久磁石：有如可加工Fe-Pt系、Fe-Cr-Co系、Co-Pt與Mn-Al-C永久磁石等系列，在現今多元化研究與應用的有限條件下，選用合宜的合金系統並使用適當的製程可得到不同物理特性的永磁材料。

而性能優異的永久磁石，必須擁有下列幾個基本條件：

- (1) 高飽和磁化量（ $4\pi M_s$ ）。
- (2) 高磁異方性場（ H_A ）。
- (3) 高居禮溫度（ T_C ）。
- (4) 原料儲存豐富且取得容易。

前兩項條件主要影響該材料的殘餘磁通密度（ B_r ），本質矯頑磁力（ iH_c ）和磁能積值（ BH ）_{max}，而居禮溫度三者攸關是否有較高工作溫度，最後一個條件磁能積則關係到磁石的成本價值及業界應用的競爭力。

隨著時代、科技、創新的進步，商品的要求不僅要「輕、薄、短、小」，更被要求「提高準確度」及「降低產品成本」，稀土永久磁石（rare earth permanent magnet），簡稱（REPM），是為極優異的高性能永久磁石，遠超過鐵氧磁體系與鋁、鎳、鈷系永久磁石，不但符合各界所要求而且受到廣泛的應用與研究。1966年起稀土永久磁石被發現各方面相關的研究隨即迅速發展，在工業上應用已逐漸代替傳統性的永久磁石。

於40年前稀土永磁材料已被研究，其研發成果堪稱相當的豐碩，近幾年學者與業界嘗試研究新型的永磁材料，「FePt二元合金」即為其中的一種。圖1-2-1 為各種不同硬磁材料其飽和磁化量值對磁異向性能研究關係圖；當中，由於序化後的 $L1_0$ -FePt鐵白金相擁有非常高的磁異向性特質和高飽和磁化量值。除此之外，其擁有極佳的熱化學穩定特性，是

各類永磁材料特性所不及的，因此本實驗研究選擇以FePt二元鐵白金為研究對象。

表1-2-1 常見永久磁石比較表

分類 項目		鐵氧體磁石 Ferrite	鋁鎳鈷磁石 AlNiCo	鈔鈷磁石 SmCo	鈹鐵硼磁石 Nd ₂ Fe ₁₄ B
磁性	B _r	低	高	普通	高
	iH _c	低	低	高	普通
	(BH) _{max}	低	低	高	最高
使用環境		低溫	高溫	高溫 <600°C>	低溫 <200°C>
溫度係數		高	低	低	高
製程方法		粉末冶金	燒結鑄造	燒結	燒結 快速淬冷
磁性		陶鐵磁性	鐵磁性	鐵磁性	鐵磁性
成本		低	低	高	普通

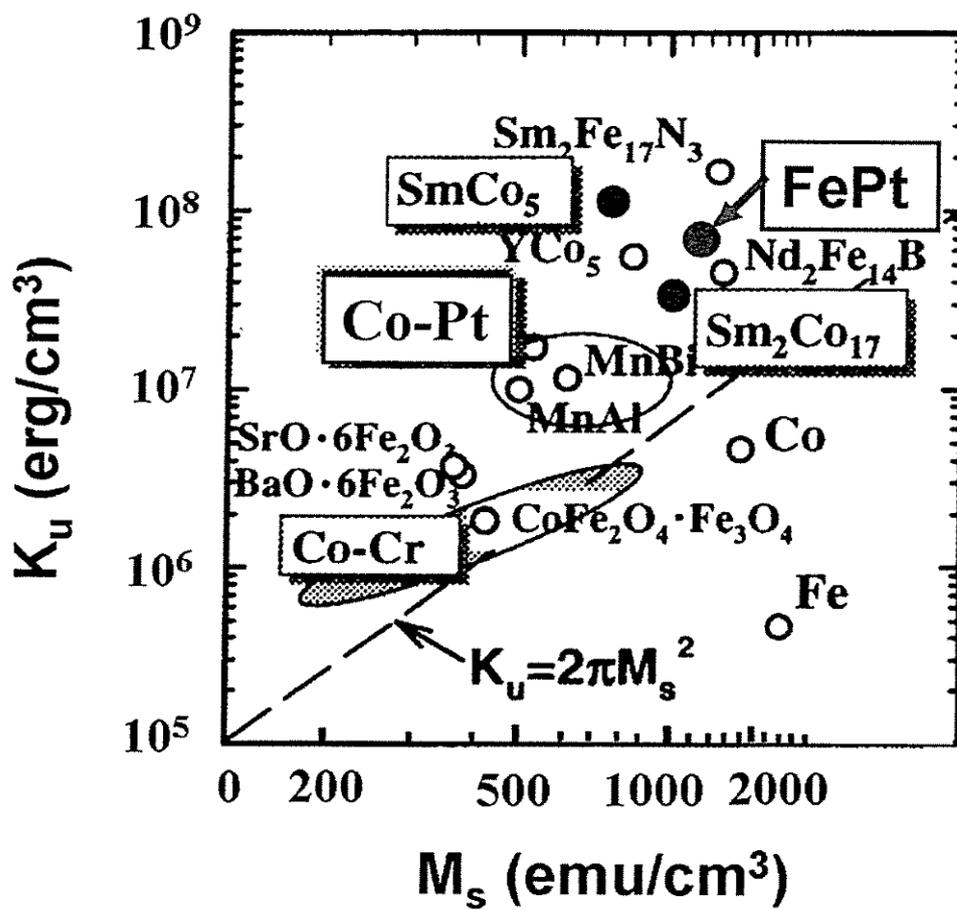


圖1-2-1 各種永磁材料飽和磁化量對磁異向性能的關係圖[1]

1-3 FePt二元合金之簡介

FePt 二元合金系統因其組織結構成份上的不同，由圖 1-3-1[2-3]可以觀察出有三種不同的超晶格結構 (superlattice) ，分別為：

1. 非序化的 γ 相：

結構為面心最密堆積 fcc，Fe 與 Pt 的原子隨機佔據晶格上的位置，是為一等方向性的軟磁性弱磁結構，如圖 1-3-2 所示。

2. Fe_3Pt 與 FePt_3 的 $L1_2$ 結構：

Fe_3Pt 為一等方向性的軟磁性晶體結構，其 Fe 的含量大約為 68-85 at%。 FePt_3 為一反鐵磁晶體結構，因與 Pt 比鄰的兩個 Fe 原子的磁矩反方向排列所致，Fe 的含量大約為 17- 41 at% ，如圖 1-3-3 所示。

3. FePt 的 $L1_0$ 結構：

$L1_0$ -FePt 鐵白金是一等比例成份具有高磁晶異向性能的硬磁性晶體結構，Fe 的含量大約為 45-65 at%，因在序化時為一層 Pt 原子、一層 Fe 原子所組成，這兩種原子因半徑不相同 (Pt = 0.139 nm；Fe = 0.124 nm)，故產生一壓縮的 c 軸 (易軸)，亦因此產生較大的磁晶異向性能，如圖 1-3-4 所示。

由表 1-3-1[4]可知 $L1_0$ -FePt 相具有極高的磁晶異向性能，其 K_u 值比先前所使用的磁記錄媒體材料 (Co-Cr-Pt-Ta-B) 約超過十倍以上，特別是序化的 FePt 鐵白金，其 K_u 值高達約 $7 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ 、矯頑磁力近 100 kOe、居禮溫度約為 500 °C、且具有良好的抗腐蝕性及飽和磁化量，FePt 薄膜在高密度磁記錄媒體、微機電磁場偏向、硬磁電子元件及生醫材料等各方面，確為一極具潛力的優選與優質材料。序化後的 FePt 鐵白金出現較優異的各項磁性質，之後再對 FePt 二元合金之微結構與磁性質、序化與非序化相之間轉變做進一步詳述。二元非序化鐵白金 FePt

的高溫穩定態為面心立方結構 (Face-center cubic, fcc) ，此即 Fe-Pt 鐵白金二元合金平衡相圖的 γ 相區域所顯示，如圖 1-3-1 所示。在此無序化相結構 (disordered structure) 區域，非序化相 FePt 為 fcc 結構，亦可稱為 A_1 結構。當鐵原子含量低於 15 at% ，此結構於室溫下依然具有鐵磁性質 (ferromagnetism) 。當 FePt 鐵白金在近於相等原子百分比的情況下，由高溫冷卻到低於序化相存在溫度 (接近 1300°C) ，進入序化相結構 (ordered structure) 區域，其序化 FePt 鐵白金為 $L1_0$ 晶體結構，通常稱為面心正方結構 (face-centered tetragonal, fct) ，如圖 1-3-4 所示。另外，序化 FePt 合金與無序化結構的 FePt 二元合金都是鐵磁性物質，然而，序化相的鐵白金鐵原子與白金原子卻呈現規律性排列，單位晶胞為正方結構 (tetragonal structure) ，而且 c 軸 (易軸) 在序化相轉變時呈現壓縮狀態，a 軸 (難軸) 則被拉伸，晶格 c 軸被壓縮與 a、b 軸之間產生不對稱性，在超晶格鐵白金二元合金結構中，會由於相異的鐵與鉑原子間鍵結性較強，亦即 A-A 與 B-B 鍵結作用力之總和小於兩倍之 A-B 鍵結作用力，電子的特性受到晶格結構上的影響導致會改變其各項磁性質，其序化晶格結構會具有極高的磁晶異向性能 (magnetocrystalline energy, $K_u \sim 7 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$) ；除此之外，c 軸亦即是 $L1_0$ FePt 二元序化相之易磁化軸。

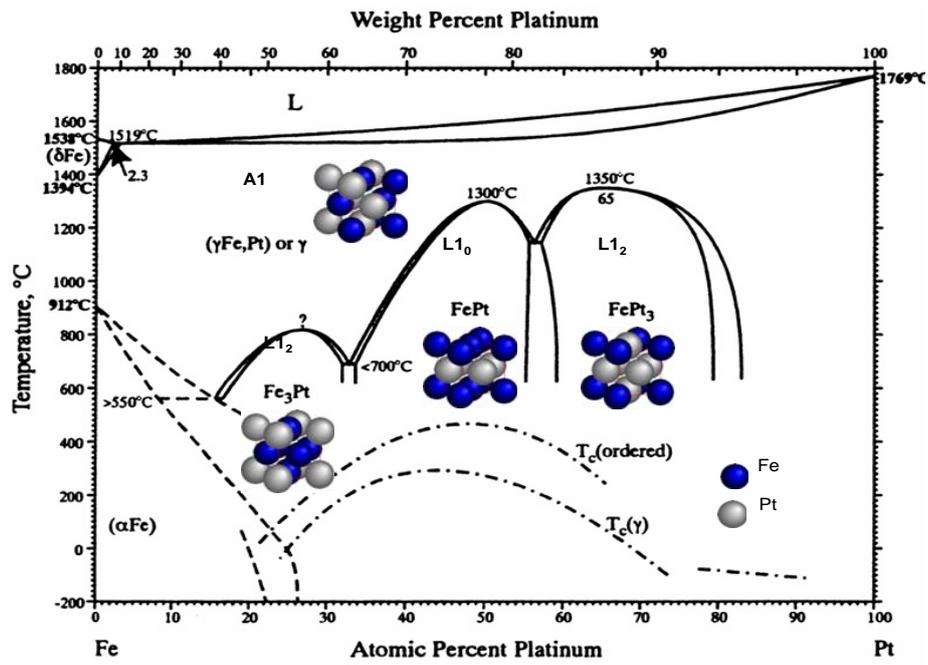


圖 1-3-1 FePt 二元合金系統之相圖

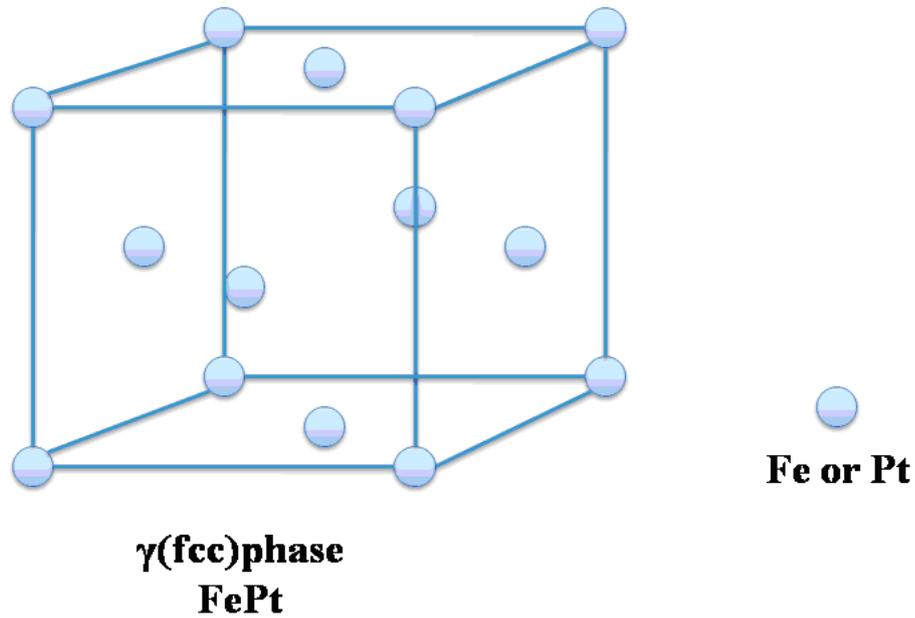


圖 1-3-2 FePt 之面心立方非序化 γ 相圖

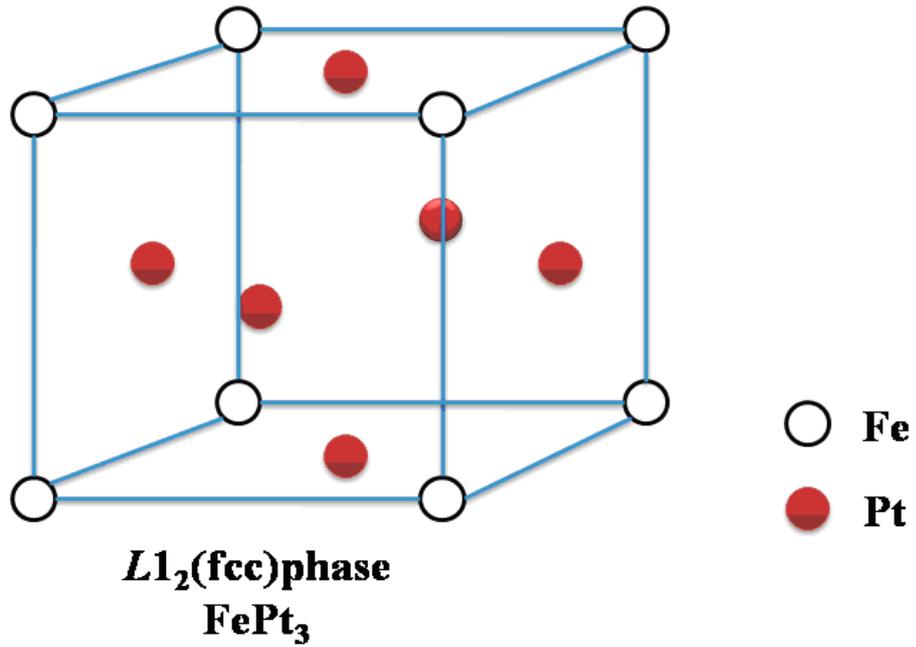


圖 1-3-3 FePt_3 之面心立方 L_{12} 結構圖

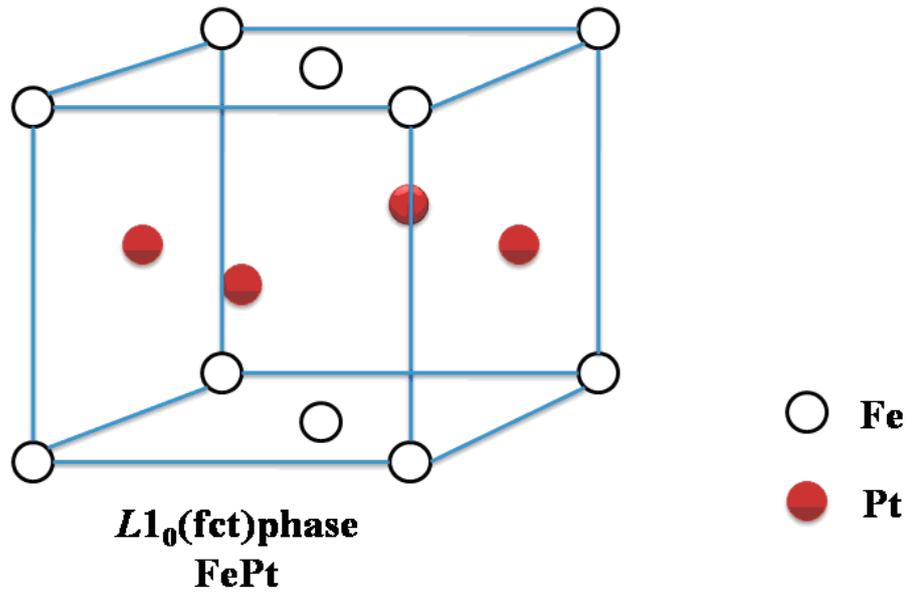


圖 1-3-4 FePt 之面心正方 L_{10} 結構圖

其它 Fe-Pt 有序化結構如： FePt_3 和 Fe_3Pt 均是面心立方 fcc 結構。在序化的 FePt_3 鐵原子的磁矩形成了反鐵磁組態 (antiferromagnetic configuration)，其晶格結構中的 Pt 原子沒有磁矩，且每一個 Pt 原子比

鄰的四個 Fe 原子，它的磁矩雙雙相互反向，故 Fe 與 Pt 兩個原子間的交換場（exchange field）近於零，使其不具鐵磁性而成為反鐵磁性的結果，另 Fe₃Pt 則為軟磁性特質，擁有鎳鋼（Invar）的物理特性[5-6]，也可稱為形狀記憶效應（shape memory effect）。

表 1-3-1 硬磁合金材料特性

- anisotropy field: $H_K = 2K_u/M_S$;
- domain wall width: $\delta_w = \pi (A/K_u)^{1/2}$
- domain wall energy: $\gamma_w \cong 4 (A \cdot K_u)^{1/2}$
- single particle domain size: $D_C = 1.4 \gamma_w / M_S^2$
- exchange coupling constant $A = 10^{-6}$ erg/cm
- minimal stable grain size: $D_p = (60 k_B T / K_u)^{1/3}$ ($\tau = 10$ years)

alloy system	material	K_u (10^7 erg/cm ³)	M_S (emu/cm ³)	H_K (kOe)	T_C (K)	δ_w (Å)	γ (erg/cm ³)	D_C (μ m)	D_p (nm)
	CoPtCr	0.20	298	13.7	--	222	5.7	.89	10.4
Co-alloys	Co	0.45	1400	6.4	1404	148	8.5	.06	8.0
	Co ₃ Pt	2.0	1100	36	--	70	18	.21	4.8
	FePd	1.8	1100	33	760	75	17	.20	5.0
L1 ₀	FePt	6.6-10	1140	116	750	39	32	.34	3.3-2.8
phases	CoPt	4.9	800	123	840	45	28	.61	3.6
	MnAl	1.7	560	69	650	77	16	.71	5.1
rare-earth	Fe ₁₄ Nd ₂ B	4.6	1270	73	585	46	27	.23	3.7
transition metals	SmCo ₅	11-20	910	240-400	1000	22-30	42-57	.71-.96	2.7-2.2

D. Weller et al., *IEEE Trans. Magn.* Vol. 36, 10 (2000)

1-4 文獻回顧

由前節可知， $L1_0$ 超晶格結構之 FePt 二元合金具有較優異的磁性質及良好的熱化學穩定性，因而倍受矚目。自 1980 年代初期，FePt 鐵白金的研究大多集中在塊材方面之冶金學與金屬薄帶相關研究。至 1990 年代中期，隨著工業高科技產品技術上的精進，微機電、次世代磁記錄媒體方面的研究開發及進展快速；除此之外，在微生物醫學科技方面，有相當多的研究單位、企業參與相關單位的研發。以下資料將自 FePt 二元合金鐵白金永磁塊材至 FePt 二元合金鐵白金薄膜於新世代磁記錄媒體探討、研究有關的文獻作回顧，簡述如下：

1. FePt 合金塊材永磁性之研究

自 1983 年起，Watanabe 研究團隊即投入高磁能積鐵鉑合金研究 [7]，Fe 元素的含量被控制大約在 34 ~ 67.5 at%，而合金熔融淬火前為非序化的 fcc (A_1) 相，接著用溫度 600 °C 熱退火 100 小時。實驗結果顯示含 Fe 38.5 at% 之 FePt 二元合金，可得到優異的磁性質，其 $B_r = 10.8$ kG、矯頑磁力 $H_c = 4.3$ kOe，磁能積值 $(BH)_{max}$ 可高達 20 MGOe。藉由 X-ray 繞射分析法及微結構觀察研究結果顯示其磁硬化的主要因素是非序化相 fcc 轉為具有高磁晶異向性的序化相 fct 所導致。該研究團隊繼續研究將第三元素 (Ti, V, Pd, Rh, Au, Ir, Al, Ge, Ga, Nb) 的添加效應對 $Fe_{38.5}Pt_{61.5}$ 二元合金之影響，藉此提高合金的磁能積與矯頑磁力 [8-11]。在其中添加微量的 Ti 元素之 ($Fe_{60.5}Pt_{39.5}Ti_{0.5}$)，矯頑磁場得以提升，如圖 1-4-1 所示 [8]；另外，在特殊實驗超低溫 77 K 環境之下，磁能積值竟然可達到 26 MGOe。

於 1988 年，Inomata 研究團隊，添加 B 元素於 $(Fe_{0.6}P_{0.4})_{100-x}B_x$ 合金

中[12]，其 Pt = 40 at%，B = 17 at%，使用熔融旋淬方法 (melt-spinning) 製作成 FePt 鐵白金二元薄帶，研究發現 B 元素會改變有序 L1₀-FePt 鐵白金相的組成，並且產生 Fe₂B 的軟磁相，而矯頑磁力也會隨著 B 元素的添加有顯著的提升，尤其當在低 Pt 原子含量的成份當中，退火的時間會因為 B 元素的加入而減少；亦可獲得較強的 iH_c ，其磁性值為 $4\pi M_s = 7.8$ kG、 $iH_c = 5.6$ kOe，如圖 1-4-2 所示。

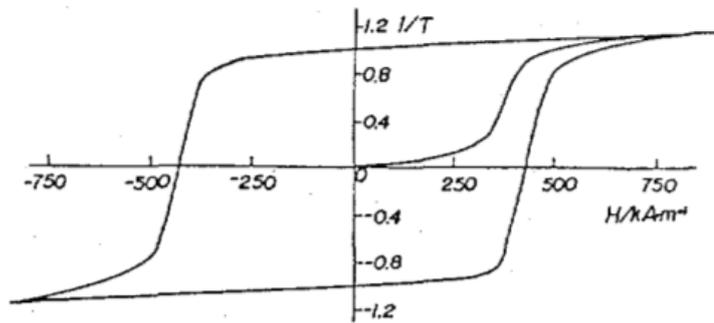


圖 1-4-1 Fe_{60.5}Pt_{39.5}Ti_{0.5} 合金之磁滯曲線圖 [8]

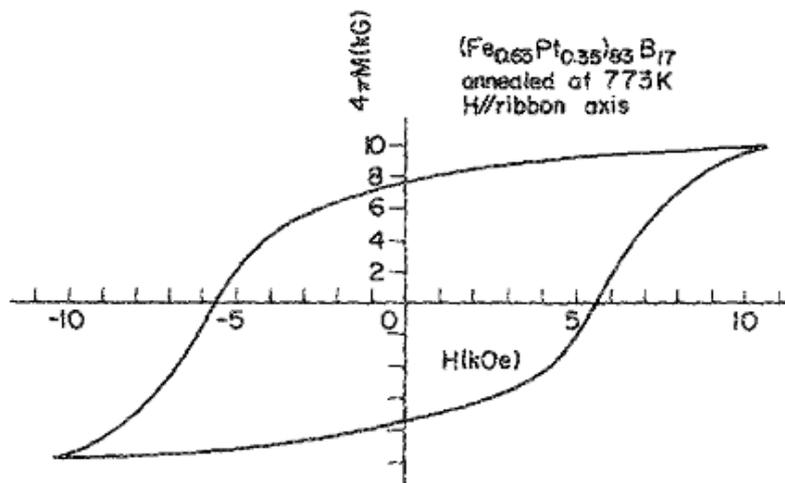


圖 1-4-2 (Fe_{0.65}Pt_{0.35})₈₃B₁₇ 薄帶於 500 °C 持溫 5 小時退火的磁滯曲線圖 [12]

於 1990 年，Zhang 團隊[13]採用熔融旋淬方法研究 Fe-Pt 二元合金。此系列合金磁區結構、矯頑場機制、CuAu(L1₀)-type 之序化與存在

多雙晶(polytwin) 結構有關。熔融旋淬方式所得的合金薄帶，其 iH_c 比塊材為高，此與微觀結構的細化與伴隨產生多雙晶狀態有關。

於 1993 年，Yung 團隊 [14] 採用單輪熔融旋淬方式製作 Fe-Pt-(M) 二元合金薄帶，M 為 B、Be、 Si 三種元素；藉由添加不同元素來研究其對於 Fe-Pt 二元合金薄帶的效應。另 Fe-Pt-B 三元合金薄帶因能產生 FeB 相，提升了磁壁栓固的作用，進而增加了矯頑磁力。另添加鉍 (Be) 元素於 Fe-Pt-Be 合金中將生成大量沿晶界方向成長的 BePt 相，亦會使鐵鉑的成份含量會偏離有序 ($L1_0$) 結構成為無序 (A_1) 相的範圍，因此磁硬化效果會消失。添加矽 (Si) 元素會使得 Fe-Pt-Si 合金中，序化相的 c/a 值快速下降，因此其矯頑磁力較未添加 Si 元素時來的低。

1994 年 Gao 團隊群 [15] 研究 $L1_0$ - Fe-Pt 二元合金內雙晶結構的形成原因。研究團隊發現當 Fe-Pt 由非序化轉變成序化的過程中，因為結構不相同將會伴隨內應力現象的產生；而雙晶結構的形成可使其內應變能獲得較弱些。

Wantanabe 團隊群 [16] 研究在 Fe-Pt，Co-Pt 永磁合金溫度與各磁性質之間的關係；經過熱磁研究的結果發現 Fe-Pt 鐵白金在 650K 有最高的磁化量值。最高的磁化量值顯現是因為 Hopkinson effect 因素，因為接近 T_C 溫度時，磁異方向性能會快速降低所導致。另外，在矯頑磁力方面，Cr-59.2%Pt 的 $iH_c = 8.8$ kOe， Fe-39.5%Pt 的 $iH_c = 6.5$ kOe，CoPt 在 4.2 K 之 $iH_c = 10.3$ kOe， 另 iH_c 將會隨磁體溫度的漸升而降低。

在 2004-2005 年間，中正大學物理所張文成教授實驗室 [91] 張晁暉博士嘗試以熔融旋淬法製作 FePtB 三元合金薄帶 [17-18，91]，與 B 元素含量值為 12-20 at% 之比例成份區域為主要實驗材料。證實 B 元素的添加於整體晶粒的細化現象會有幫助，隨著 B 元素添加量成份的改變而有 FeB、Fe₂B、Fe₃B 等軟磁相化合物的產生，如圖 1-4-3 及 1-4-4 所

示。另外，因晶粒尺寸大小與軟硬磁相比比例成份的控制，如圖 1-4-5 及 1-4-6 所示，使得磁特性大幅度的增加，產出了擁有高矯頑磁力之 Fe-B/L1₀-FePt 複合奈米晶粒薄帶，如圖 1-4-5 所示。當材料成份改為 (Fe_{0.6-0.7}Pt_{0.4-0.3})₈₀₋₈₈B₂₀₋₁₂ 時，其 B_r = 6.6-9.5 kG，_iH_c = 13.0-7.5 kOe，(BH)_{max} = 8.9-14.0 MGOe。

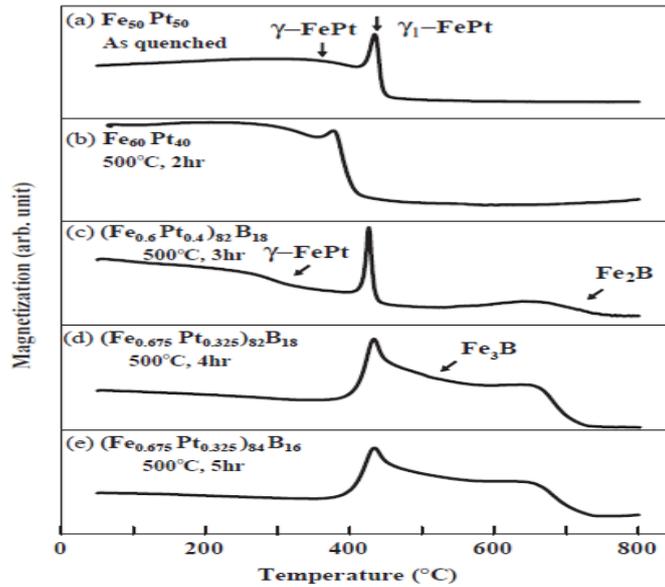


圖1-4-3 Fe-Pt-B合金薄帶經最佳化熱處理後之熱磁分析(TMA)圖[19，91]

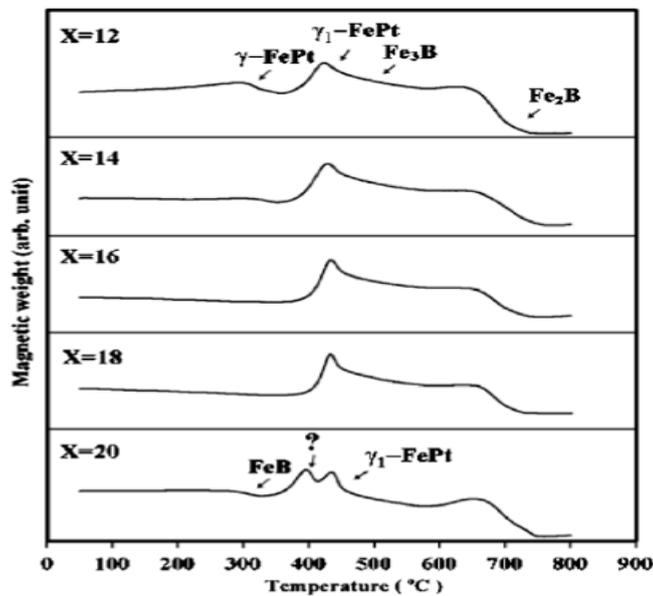


圖 1-4-4 (Fe_{0.675}Pt_{0.325})_{100-x}B_x 合金薄帶經最佳化熱處理後之熱磁分析 (TMA) 圖[20，91]

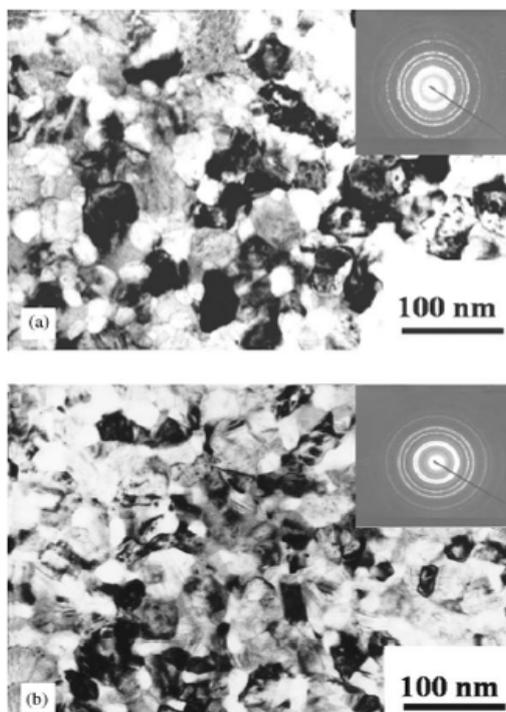


圖 1-4-5 (a) $(\text{Fe}_{0.6}\text{Pt}_{0.4})_{82}\text{B}_{18}$ 及 (b) $(\text{Fe}_{0.675}\text{Pt}_{0.325})_{82}\text{B}_{18}$ 合金薄帶經最佳化熱處理後之穿透式電子顯微鏡 (TEM) 圖 [19 , 91]

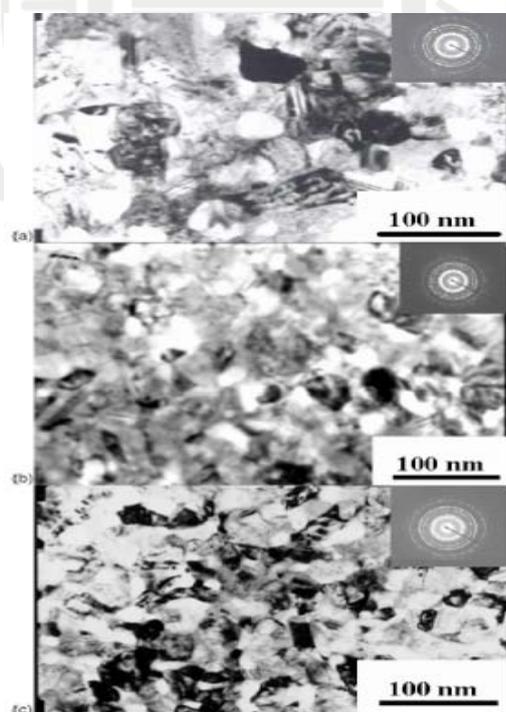


圖 1-4-6 穿透式電子顯微鏡 (a) $(\text{Fe}_{0.675}\text{Pt}_{0.325})_{88}\text{B}_{12}$ (b) $(\text{Fe}_{0.675}\text{Pt}_{0.325})_{84}\text{B}_{16}$ 及 (c) $(\text{Fe}_{0.675}\text{Pt}_{0.325})_{82}\text{B}_{18}$ 合金薄帶經最佳化熱處理後之 TEM 圖

[19 , 91]

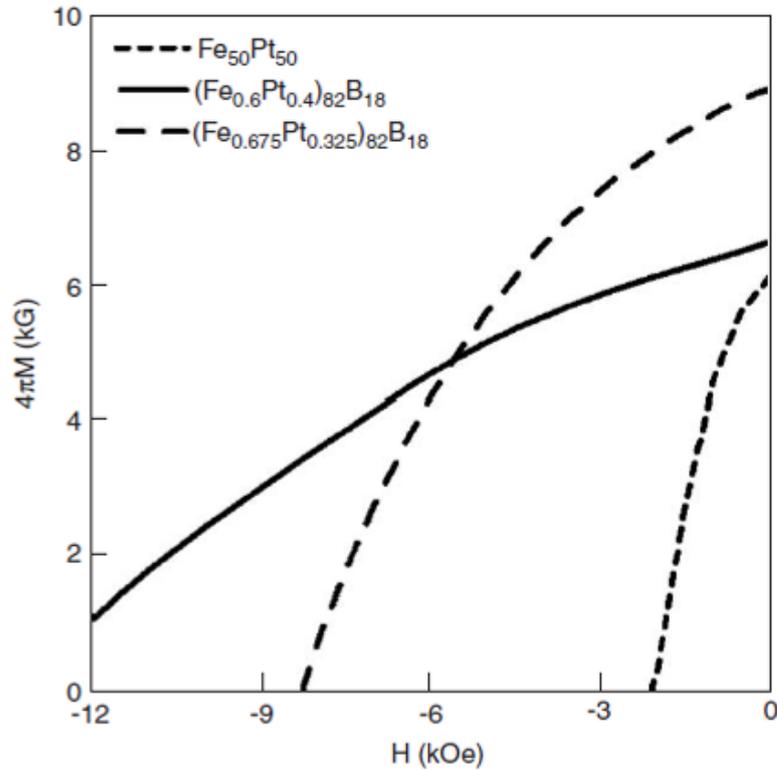


圖 1-4-7 $(\text{Fe}_{0.5+y}\text{Pt}_{0.5-y})_{82}\text{B}_{18}$ 合金薄帶經最佳化熱處理後之退磁曲線[21]

表 1-4-1 $(\text{Fe}_{0.675}\text{Pt}_{0.325})_{100-x}\text{B}_x$ ($x=12-20$) 合金薄帶經最佳化熱處理後之磁性一覽表[20, 91]

	$\sigma_{12 \text{ kOe}}$ (emu/g)	σ_r (emu/g)	$\sigma_r/\sigma_{12 \text{ kOe}}$	iH_c (kOe)
$X=12$	75.1	56.4	0.75	3.8
$X=14$	74.3	56.2	0.76	5.2
$X=16$	72.2	61.2	0.86	7.5
$X=18$	68.6	58.7	0.85	8.2
$X=20$	65.8	53.1	0.81	5.3

同一時期，Zhang 團隊[22]研究也利用熔融旋淬法製作擁有高 B 元素、低 Pt 含量的 $\text{Fe}_{80-x}\text{Pt}_x\text{B}_{20}$ ($x = 20, 22, 24$) 三元合金薄帶。由於製造

過程的冷卻速率的差異，初始旋淬合金薄帶內共同存在均勻的非晶相與非序化 A_1 相，發現經過熱後退火處理，其序化的 $L1_0$ -FePt 鐵白金硬磁晶粒尺寸可控制在約 20 nm；軟磁相 Fe_2B 晶粒尺寸約 10 nm。顯示此成份中因具有較多的 Fe 元素含量，導致雖於磁能積值有優異的呈現，但美中不足其矯頑磁力卻偏低，研究結果顯示 $B_r = 9.3-10.5$ kG， $iH_c = 4.7-6.1$ kOe， $(BH)_{max} = 14.8-15.9$ MGOe。

此外，高熔點金屬元素之添加（ $M = Ta, Nb, Ti, \text{和 } Zr$ ）於 $Fe_{56.7}Pt_{27.3}B_{16}$ 合金薄帶之個磁性質效應亦被研究[23-24]。這些高熔點金屬元素之添加將會阻礙序化的形成，須於較高溫度下才能發生序化，致使 $L1_0$ -FePt 鐵白金磁晶粒尺寸成長過大，如圖 1-4-8 及 1-4-9 所示，因而降低了其硬磁特性，如表 1-4-2 所示。

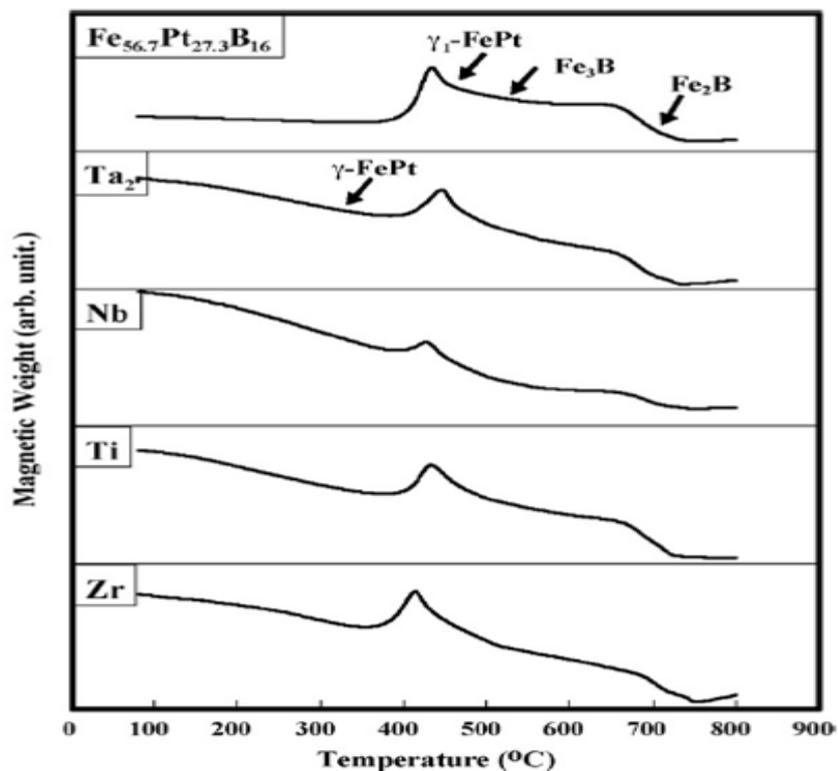


圖 1-4-8 $Fe_{56.7}Pt_{27.3}B_{16}$ 和 $Fe_{56.7}$ 和 $Pt_{25.3}M_2B_{16}$ ($M = Ta, Nb, Ti, \text{和 } Zr$) 合金薄帶經最佳化熱處理後的 TMA 圖[24]

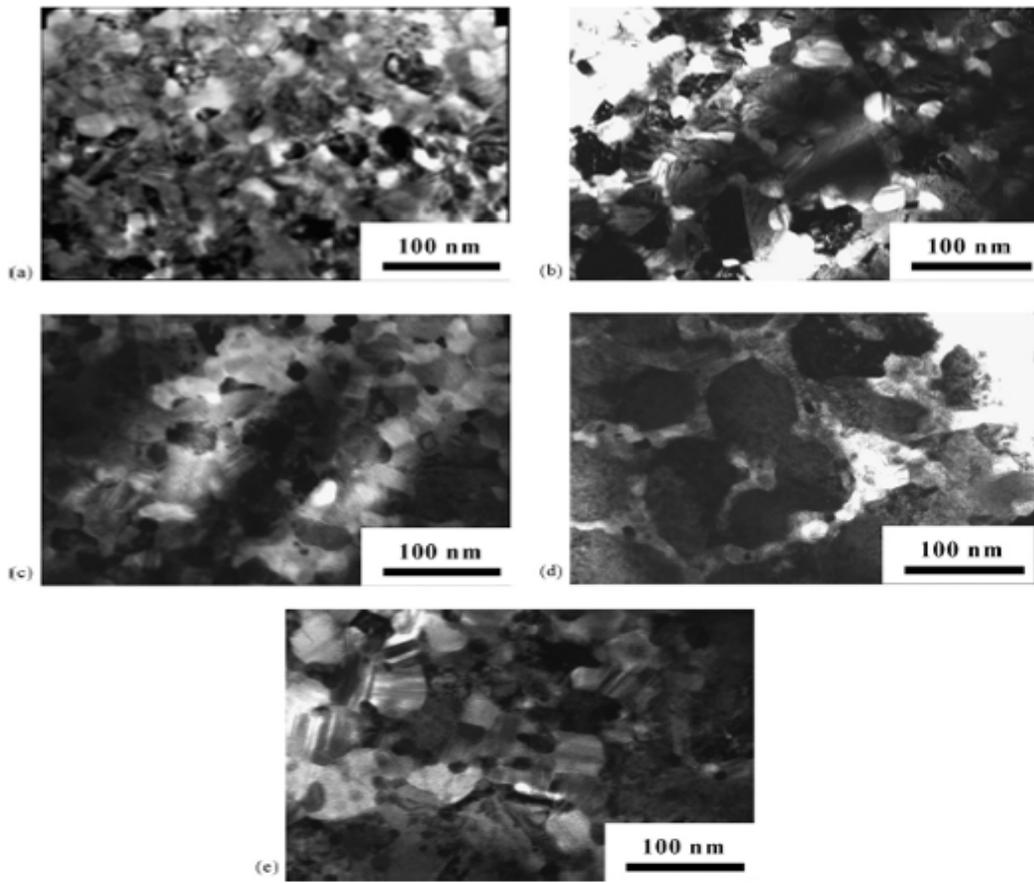


圖 1-4-9 最佳化 (a) $\text{Fe}_{56.7}\text{Pt}_{27.3}\text{B}_{16}$ 和 $\text{Fe}_{56.7}\text{Pt}_{25.3}\text{M}_2\text{B}_{16}$ 合金薄帶、(b) $\text{M} = \text{Ta}$ 、(c) $\text{M} = \text{Nb}$ 、(d) $\text{M} = \text{Ti}$ 及 (e) $\text{M} = \text{Zr}$ 的 TEM 圖 [24]

表 1-4-2 $\text{Fe}_{56.7}\text{Pt}_{25.3}\text{M}_2\text{B}_{16}$ 合金薄帶經最佳化熱處理後之磁性一覽表 [24]

M	Annealing temperature (°C), time (h)	$\sigma_{12\text{kOe}}$ (emu/g)	σ_r (emu/g)	$\sigma_r/\sigma_{12\text{kOe}}$	iH_c (kOe)
None	500, 5	72.2	61.2	0.85	7.5
Ta	700, 5	74.0	53.8	0.73	3.3
Nb	700, 5	73.9	54.7	0.75	6.1
Ti	600, 5	74.1	54.1	0.73	4.3
Zr	700, 5	74.5	56	0.75	3.9

適量 Co 元素之置換 Fe 元素於 $[\text{Fe}_{1-x}(\text{Co}_x)_{0.675}\text{Pt}_{0.325}]_{84}\text{B}_{16}$ 合金薄帶內有助於提升其磁異向性場值，進而提升其矯頑磁力及磁能積值[25]，如圖 1-4-10 及表 1-4-3 所示。進一步調整 Fe、Co 及 Pt 原子比例可微調軟硬磁相之體積百分率，進而提升磁性質達 $B_r = 10.1 \text{ kG}$ ， $iH_c = 5.4 \text{ kOe}$ 和 $(\text{BH})_{\text{max}} = 15.7 \text{ MGOe}$ [25]，如圖 1-4-11 所示。

將金元素 (Au) 添加於 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Pt}_{0.5})_{100-x}\text{Au}_x$ 合金薄帶內，因 FePt 鐵白金與 Au 元素互不相溶，在晶界之處被產出，如圖 1-4-12 及 1-4-13 所示，非磁性相的 Au 元素包圍磁性相因而產生阻隔物理效應，致大幅度提生其矯頑磁力值[1]，如圖 1-4-14 及表 1-4-4 所顯示。

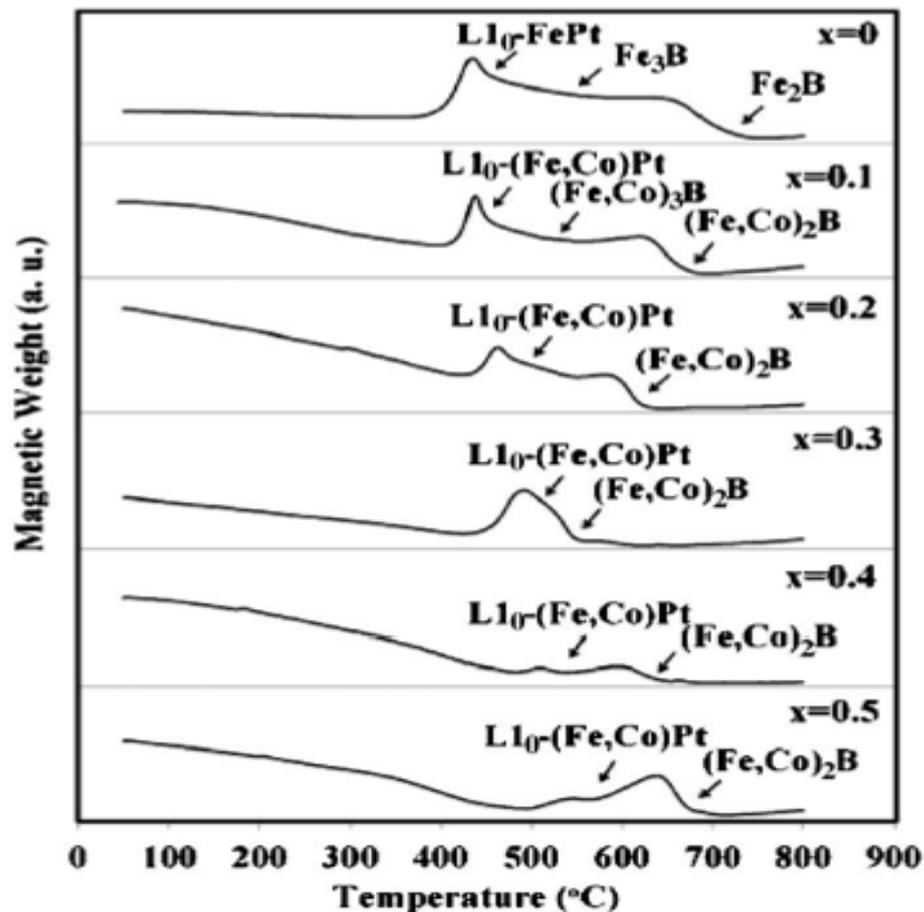


圖 1-4-10 $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.675}\text{Pt}_{0.325}]_{84}\text{B}_{16}$ 合金薄帶經最佳化熱處理後之 TMA 圖[25]

表 1-4-3 [$\text{Fe}_{1-x}(\text{Co}_x)_{0.675}\text{Pt}_{0.325}$]₈₄B₁₆ 合金薄帶經最佳化熱處理後之磁性一覽表[25]

	T_a (h)	σ_{12} kOe (emu/g)	σ_r (emu/g)	σ_r/σ_{12} kOe	H_c (kOe)
$x=0$	5	72.2	61.2	0.85	7.5
$x=0.1$	7	61.7	52.2	0.85	7.9
$x=0.2$	7	59.6	50.7	0.85	8.4
$x=0.3$	8	56.4	48.1	0.85	10.0
$x=0.4$	9	52.2	43.7	0.84	8.1
$x=0.5$	9	51.5	42.3	0.82	6.8

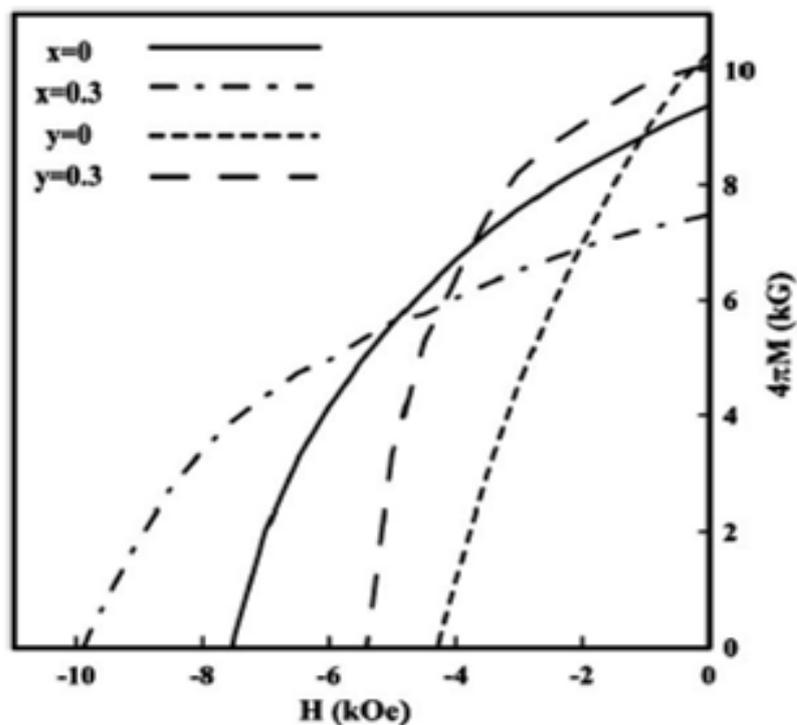


圖 1-4-11 [$(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.675}\text{Pt}_{0.325}$]₈₄B₁₆ 和 [$(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{0.725}\text{Pt}_{0.275}$]₈₅B₁₅ 合金薄帶經最佳化熱處理後之去磁曲線[25]

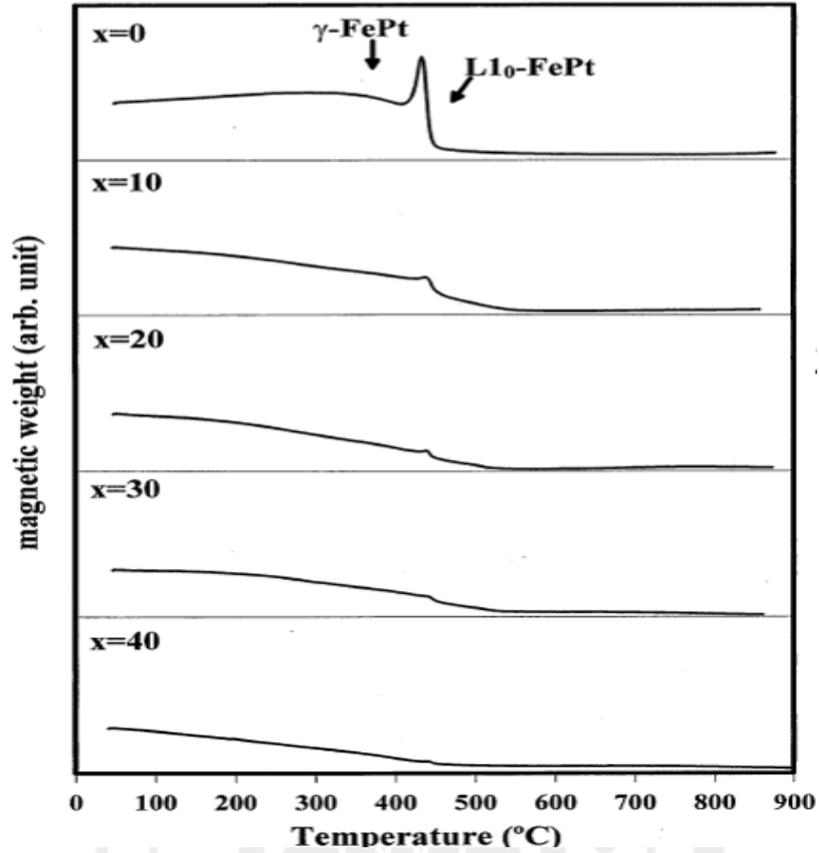


圖 1-4-12 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Pt}_{0.5})_{100-x}\text{Au}_x$ 合金薄帶於最佳熱處理條件下 TMA 圖[1]

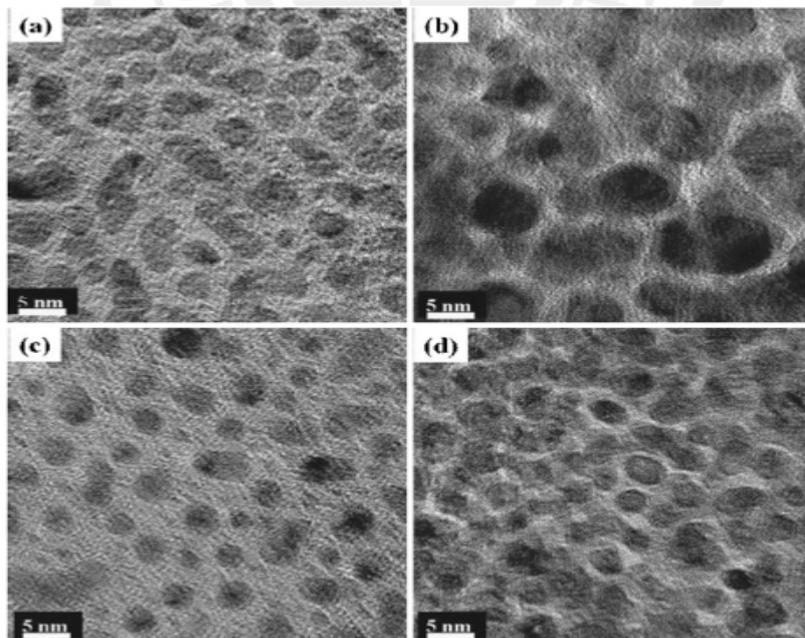


圖 1-4-13 (a) 熔融淬火 $(\text{FePt})_{70}\text{Au}_{30}$ 、(b) $(\text{FePt})_{70}\text{Au}_{30}$ 500°C 熱退火、(c) 熔融淬火 $(\text{FePt})_{60}\text{Au}_{40}$ 及 (d) $(\text{FePt})_{60}\text{Au}_{40}$ 500°C 熱退火合金薄帶 TEM

圖[1]

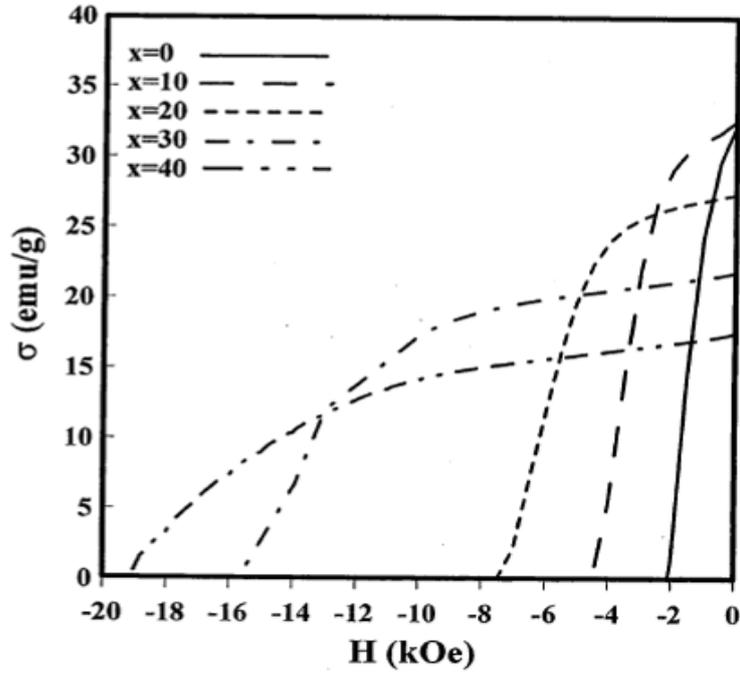


圖 1-4-14 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Pt}_{0.5})_{100-x}\text{Au}_x$ 合金薄帶於最佳熱處理條件下之去磁曲線圖

[1]

表 1-4-4 $(\text{FePt})_{100-x}\text{Au}_x$ 合金薄帶經最佳化熱處理後之磁性一覽表 [20]

	σ_s (emu/g)	σ_r (emu/g)	σ_r / σ_s	iH_c (kOe)
FePt	43.9	32.3	0.73	2.1
$(\text{FePt})_{90}\text{Au}_{10}$	40.2	32.0	0.81	4.8
$(\text{FePt})_{80}\text{Au}_{20}$	36.8	26.7	0.75	7.7
$(\text{FePt})_{70}\text{Au}_{30}$	33.6	21.7	0.64	15.7
$(\text{FePt})_{60}\text{Au}_{40}$	30.1	17.5	0.58	19.5

2. FePt 薄膜方面的研究

FePt 鐵白金薄膜試片擁有極佳的各種磁性質，不僅為下一代的超高磁記錄密度的候選材料，亦是電子業界極具應用於微機電有關機械元件及磁阻偏壓之硬磁性薄膜潛能，所以受到許多研究機構的青睞。由於其較優異磁性質，因此有許多研究方法被用來獲得 $L1_0$ 高序化的 FePt 薄膜 [26]，數個主要研究方法包括：(1) 以濺鍍方式於常溫下沉積非序化之低磁能積初鍍膜，經熱後退火處理形成 $L1_0$ 高磁能積序化相薄膜；(2) 以離子輻射方法處理鐵白金非序化相薄膜，或部份序化鐵白金薄膜經熱退火成為序化鐵白金薄膜；(3) 以磊晶方法沉積的多層鐵白金薄膜，再以熱退火誘導鐵白金薄膜序化；(4) 以分子束磊晶或濺鍍在逐步升溫的氧化鎂單晶基板上，直接形成序化相鐵白金磁膜，以下為鐵白金薄膜相關研究文獻作一檢視參考。

在 1994 年，Farrow 所領導 IBM 團隊與 Cebollada 等專家合作研究，他們以分子束磊晶 (molecular beam epitaxy, MBE) 方法成長，可獲得磁晶異向性能高於 10^8erg/cm^3 的 FePt 鐵白金薄膜 [27]，之後將 MBE 方法薄膜試片成長厚度增加至 100 nm 的 FePt 鐵白金薄膜，研究長程序化與溫度之間的相關性，實驗結果發現隨著鐵白金薄膜厚度成長，其溫度由 100°C 漸增至 500°C ，序化度由 0 變化至 0.93，如圖 1-4-15 所示 [27]。

在 1998 年，該研究團隊與 Smith 研究團隊共同合作以相同 MBE 方法在單晶 MgO (110) 面基板上做熱後退火以 300°C 及 500°C 不同溫度實驗，磊晶 FePt 鐵白金薄膜於 Pt [001] // MgO [001] 及 Pt [110] // MgO [110] 上 [28]，實驗結果證實在 300°C 成長的 FePt 鐵白金薄膜之序化度較低 (序化度 $S = 0.38$)，而 500°C 的 FePt 鐵白金薄膜，擁有較高序化度 ($S = 0.81$)。

在 2002 年，Shima 團隊 [29] 於加熱的單晶 MgO (001) 面基板上磊

晶 Fe/Pt 單原子層的多層薄膜，在低溫熱處理下（120-230 °C）即可獲得 $L1_0$ 之 FePt 鐵白金薄膜，實驗結果顯示所有樣品試片皆有極佳之垂直方向的磁異向性，如圖 1-4-16 所示。另外，Shima 團隊更又在超高真空環境下以直流（DC）磁控濺鍍法成長 Fe/Pt 多層薄膜[30]，在玻璃基板溫度於 300 °C 時，並且同時改變氬氣工作壓力，實驗結果顯示氬氣工作壓力在大於 5 mTorr 時，其薄膜試片擁有高垂直磁異向性磁特性，如圖 1-4-17 所示。

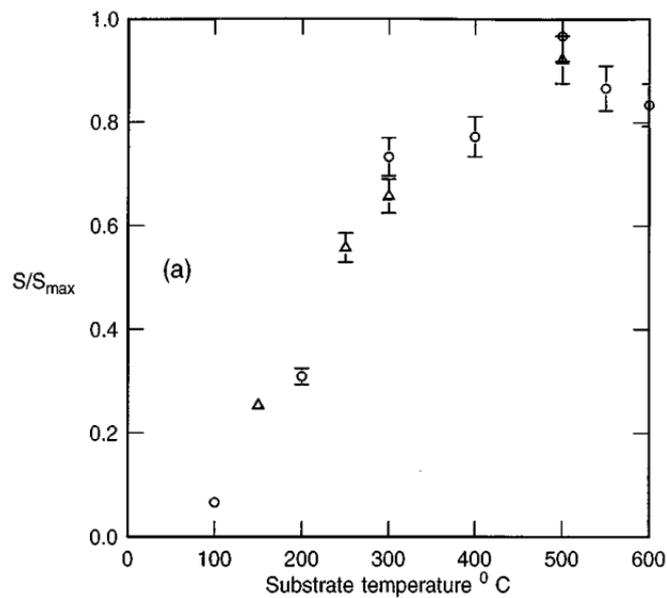


圖 1-4-15 FePt 薄膜序化度與溫度關係圖[27]

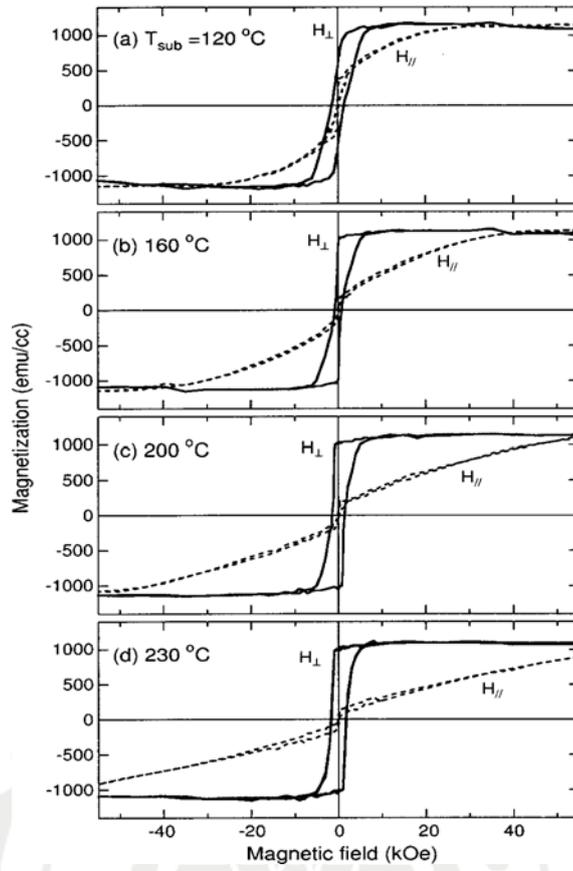


圖 1-4-16 Fe/Pt 薄膜，在不同基板溫度之磁滯曲線圖 [29]

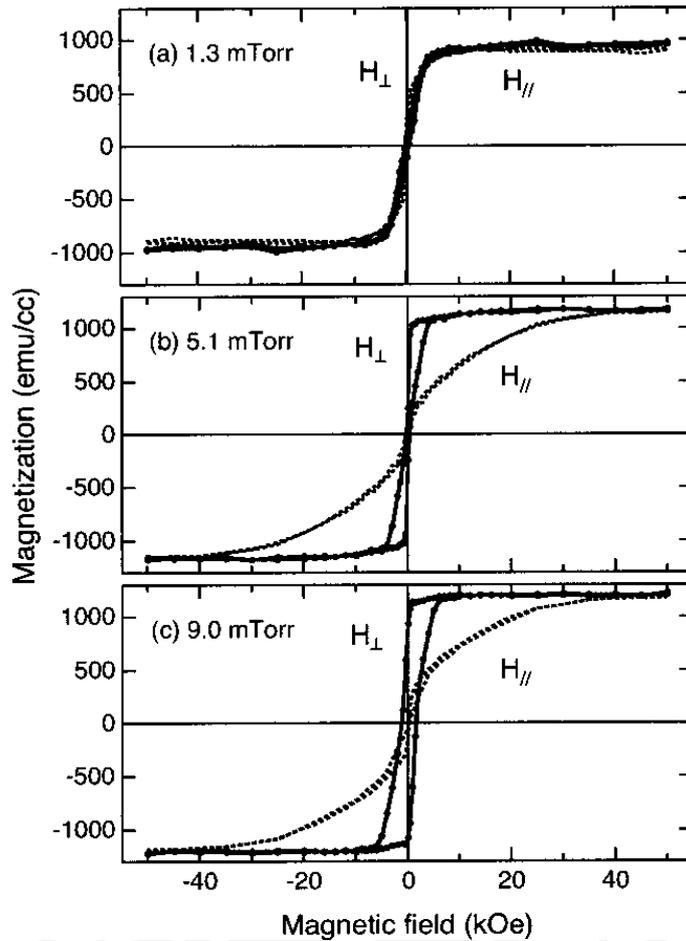


圖 1-4-17 氬氣壓力為 (a) 1.3、(b) 5.1 及(c) 9.0 mTorr 所得 Fe/Pt 薄膜之磁滯曲線圖 [30]

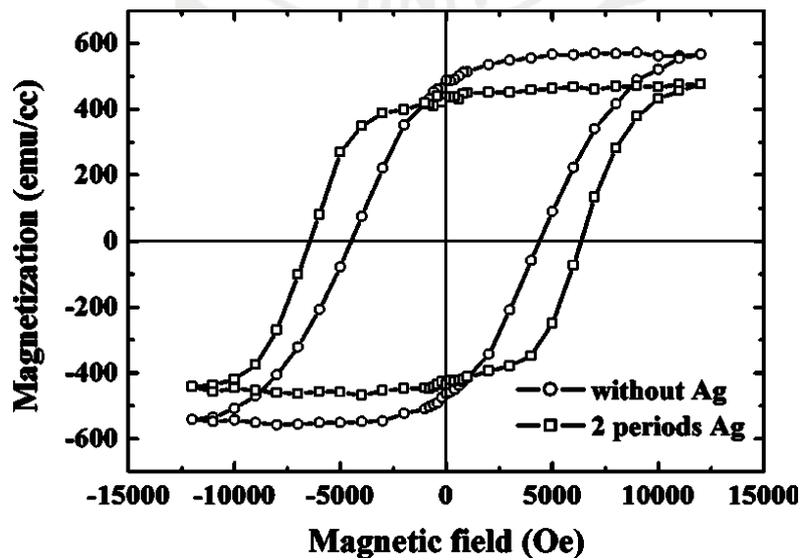


圖 1-4-18 Fe/Pt 薄膜添加及不添加 Ag 層，垂直膜面之磁滯曲線圖 [31]

Wei 團隊採用白金 (Pt) 做為緩衝層，在溫度為 500 °C 的單晶 MgO (001) 面基板上，用 MBE 方法成長序化 Fe/Pt 多層試片薄膜[31]，並於多層 Fe/Pt 膜中對稱引入形成厚度為 0.5 nm 之銀 (Ag) 層，實驗結果發現 Ag 層的置入提升了試片垂直膜面方向之矯頑磁場，如圖 1-4-18 所示。其造成原因可能為 Ag 原子層誘發導致少量差排現象，導致形成札釘點阻礙磁區壁 (domain wall) 之轉移，另外又發現銀札釘層能有效降低磁區尺寸大小；但在 Fe/Pt 多層薄膜中置入厚度有 1 nm、3 nm 及 5 nm 之單晶 MgO 基板底層，發現垂直膜面方向之矯頑磁場會隨著 MgO 層變厚而逐漸下降；同時，將單晶 MgO 基板底層置入 Fe/Pt 多層薄膜中，同時會細化磁晶粒大小及縮小磁區尺寸導致磁區壁增加，因而增強交互耦合作用力[31]。

接著 Wei 繼續以 MBE 研究方法在溫度為 500 °C 之單晶 MgO (001) 面基板上，磊晶生長 [Fe (1 nm)/Pt (1 nm)]₁₀ 多層薄膜；並在多層薄膜之間置入不同層數與多數不同厚度的銀層膜，獲得 FePt/Ag 複合奈米晶薄膜[32]。實驗結果顯示，由於銀中間層的引入，所以改善了 FePt 鐵白金薄膜之矯頑磁力及角型比值 (squareness ratio)，如圖 1-4-19 所示。同時該研究團隊也發現 FePt 鐵白金薄膜的磁性可能由於銀在 FePt 鐵白金薄膜中的分佈所扮演主導角色。另外矯頑磁力與外加磁場角度的關係顯示銀原子的添加會導致 FePt 鐵白金的矯頑磁力機制逐漸偏離磁區壁移動機制而改善其磁性質特性，如圖 1-4-20 所示。以上研究結果證實銀元素之添加不會影響鐵白金 FePt (001) 面優選方位，並且非磁性質之 Ag 元素可阻礙磁區壁之轉移，且有助於提升增進其垂直膜面方向之矯頑磁力值。

此外，磁區結構與微結構研究顯示於銀元素中間層的置入，導致島

狀結構物理現象的形成，如圖1-4-21所示。依現有文獻推測其原因為銀元素的熔點較低所導致。另在相同薄膜成長熱退火溫度下，含有較多銀元素之試片薄膜比含較少銀元素試薄膜片容易擴散，此物理現象有助於內應力的釋放及相變之形成，因而導致島狀微結構的產生。此研究團隊持續以MBE研究方法在較低溫度（350 °C）的單晶MgO（001）面基板上，磊晶成長 $[\text{Fe}(1\text{ nm})/\text{Pt}(1\text{ nm})]_{10}$ 多層薄膜，並於多層薄膜之間置入Ag元素中間層，實驗結果證實了微結構由連續狀轉變成島狀結構現象，此為矯頑磁力場增加所扮演的主要因素，如圖1-4-22所示 [33]。

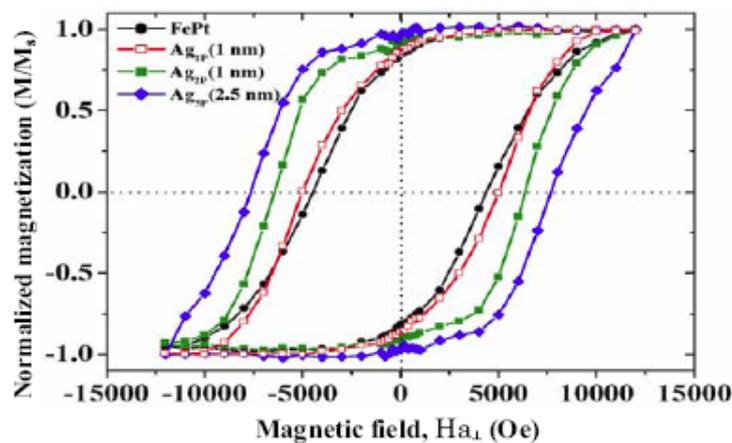


圖1-4-19 不同銀中間層膜厚對FePt多層膜磁滯曲線之影響圖[32]

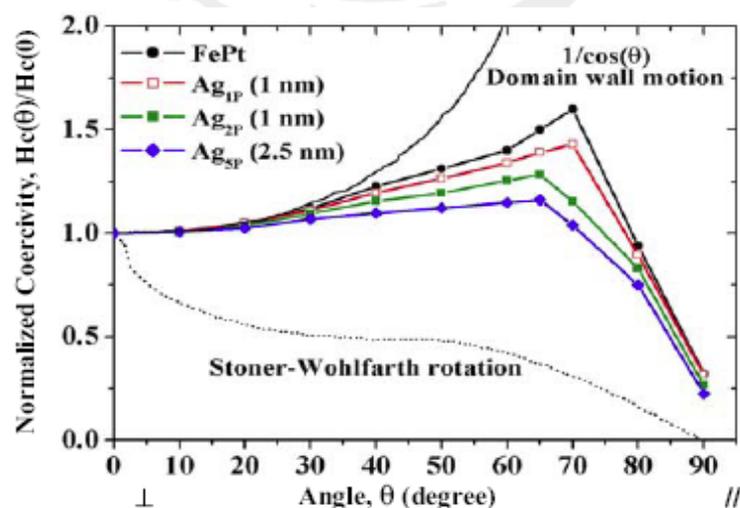


圖 1-4-20 不同磁場角度之 FePt 多層膜矯頑磁力關係圖[32]

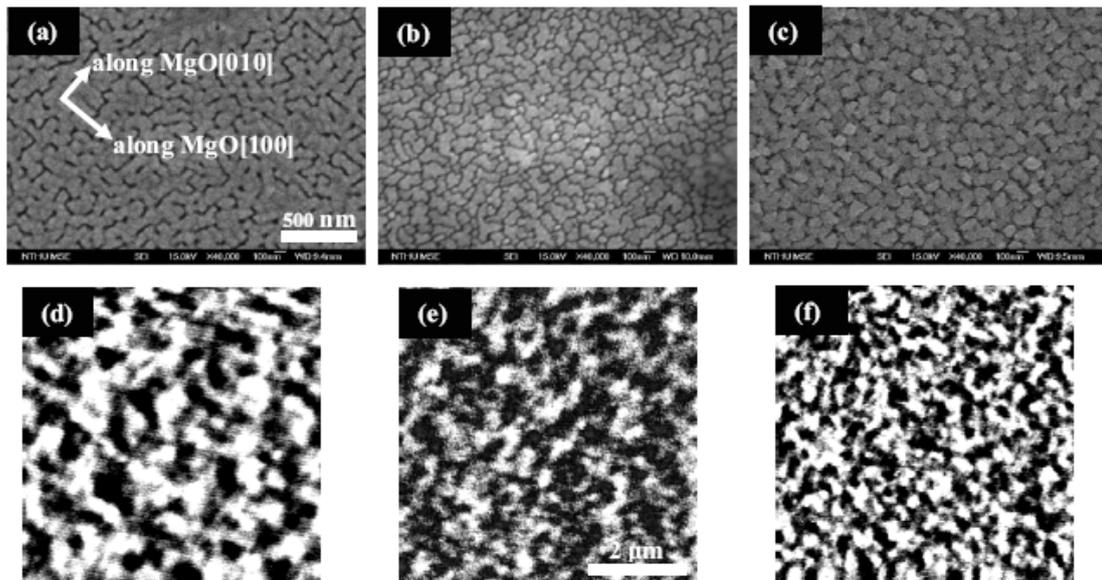


圖1-4-21 FePt : Ag多層膜之表面形貌與磁區結構圖[32]

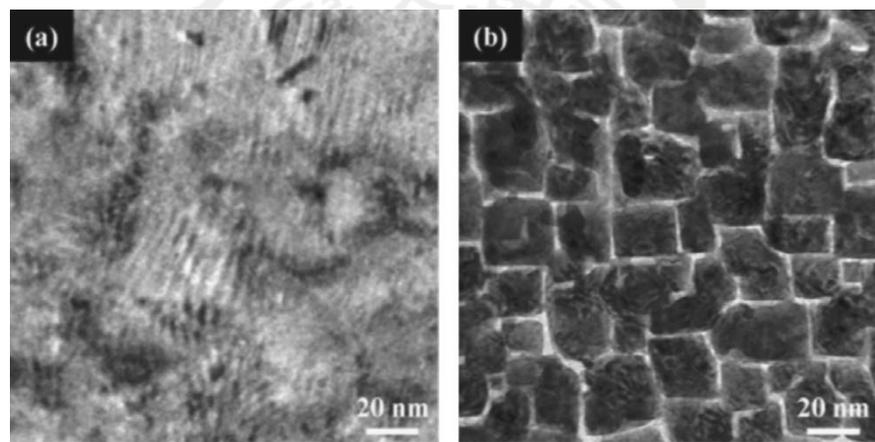


圖 1-4-22 FePt 多層膜 (a)無添加 Ag,與 (b)添加 Ag 薄層的 TEM 圖[33]

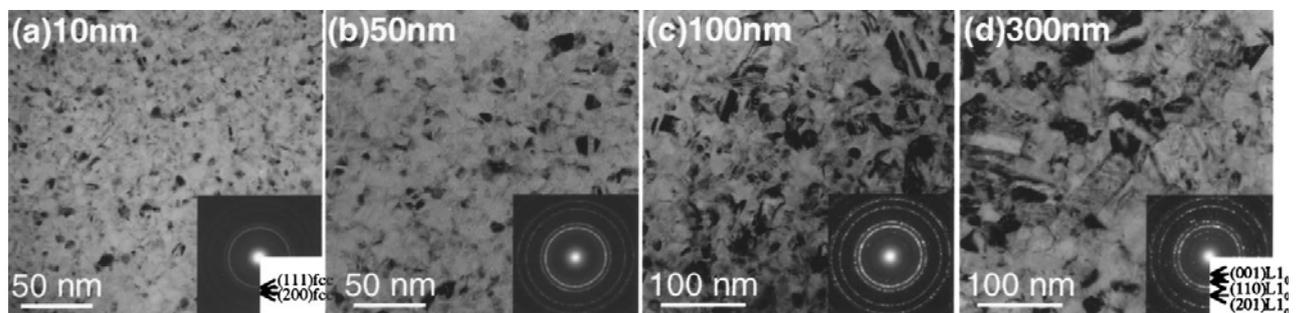


圖 1-4-23 於 300°C 的玻璃基板上, 成長不同厚度 FePt 膜的 TEM 圖[34]

Takahashi 研究團隊以磁控濺鍍研究方法以加熱 300°C 的玻璃基板上製作 300 nm 之 FePt-MgF₂ 及 FePt-Al₂O₃ 粒狀薄膜，經熱退火溫度為 600 °C 持續加溫 1 小時後，假使 FePt 晶粒小於 4 nm，無法產生序化狀態；其尺寸大於 7 nm 時則達到完全序化狀態，此實驗指出 FePt 鐵白金的序化與其晶粒尺寸大小有直接關係[35]。該團隊持續應用磁控濺鍍研究方法在 300°C 的玻璃基板上製作不同厚度 (10-500 nm) 之 FePt 鐵白金薄膜，實驗結果顯示 FePt 鐵白金膜厚低於 50 nm 會出現奈米晶顆粒所組成的非序化相薄膜；當膜厚大於 100 nm 將出現再結晶之磁性微結構現象，並於磁晶粒中顯現出雙晶形貌，因此證明了序化相的存在，再此顯示 FePt 薄膜抵達鐵白金 L1₀ 序化相結構與薄膜晶粒尺寸大小有關，如圖 1-4-23 所示[34]。

此外，該團隊再採用穿透式電子顯微鏡 (TEM) 研究微小晶粒 FePt/SiO₂ 及晶粒狀 FePt-Al₂O₃ 薄膜中，增進 FePt 鐵白金奈米顆粒序化之尺寸效應，實驗研究結果發現平均晶粒直徑小於 4 nm，則序化現象反應不會發生，並且藉由公式計算得知非序化-序化的轉變與界面能有相關，在此依文獻推測序化晶粒尺寸與基地矩陣相 (matrix) 和基板型式結構有相關性，如圖(1-4-24，1-4-25) [36]。

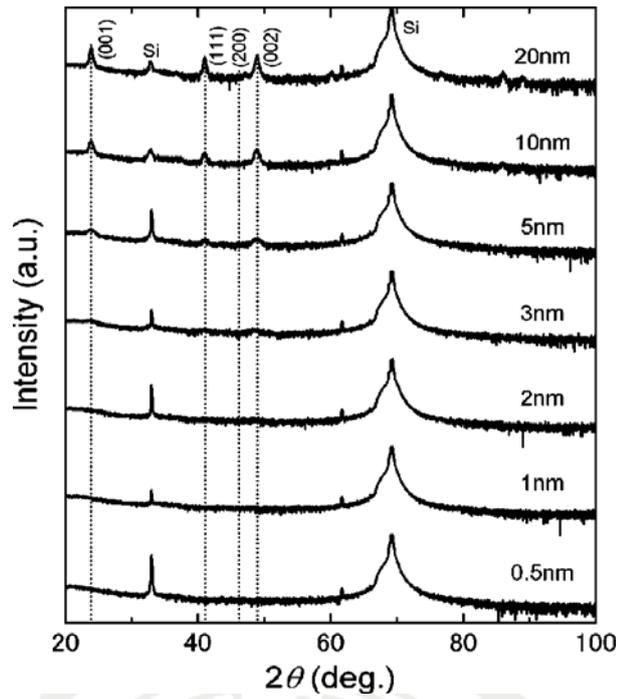


圖 1-4-24 不同厚度 FePt 薄膜於溫度 600°C 基板上的 XRD 圖[36]

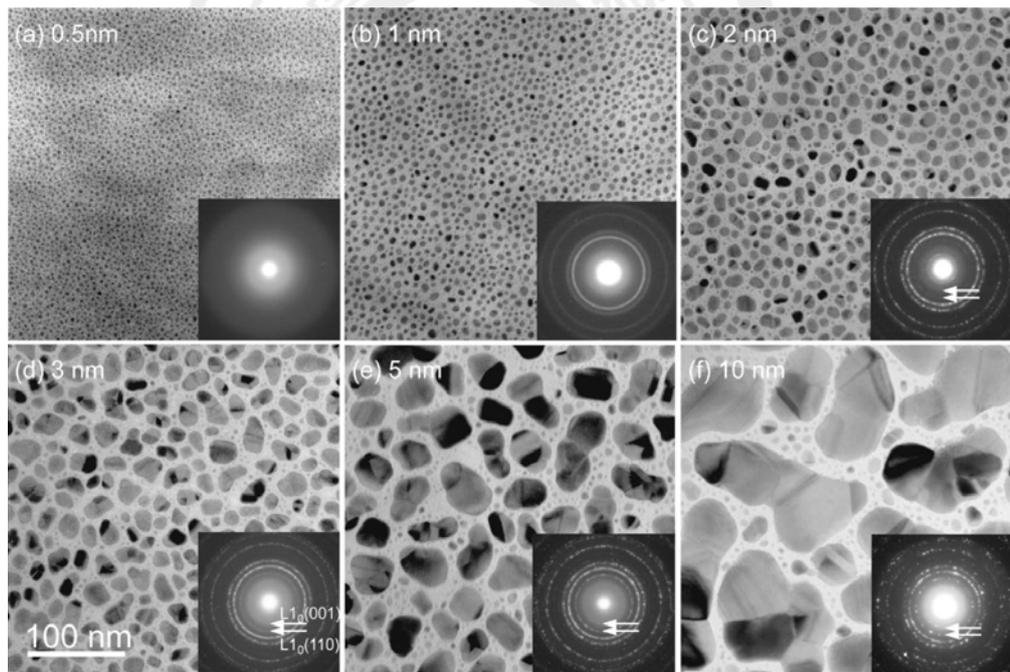


圖 1-4-25 不同厚度 FePt 薄膜於溫度 600°C 基板上的穿透式電子顯微鏡 (TEM)圖[36]

為研究獲得更高的矯頑磁場之 FePt 鐵白金薄膜，Takahashi 團隊以磁控濺鍍研究方法製備多晶 FePt 鐵白金薄膜於熱後退火處理後之單晶

SiO₂ 基板上，實驗結果顯示隨著鐵白金膜厚的增加，薄膜試片表面由微晶粒形狀逐漸轉變為連續結構狀，如圖 1-4-26 所示[37]。於 10 nm 之 FePt 鐵白金薄膜顯示出具有 23 kOe 之高矯頑力磁場，且其 H_c 隨薄膜厚度之增加而下降，其不似於單晶 MgO (001) 面基板上之 FePt 鐵白金單晶薄膜之 H_c 迅速下降，多晶薄膜試片之高矯頑磁力場乃歸因於磁晶界與磁晶粒中雙晶現象的磁區釘札所導致。

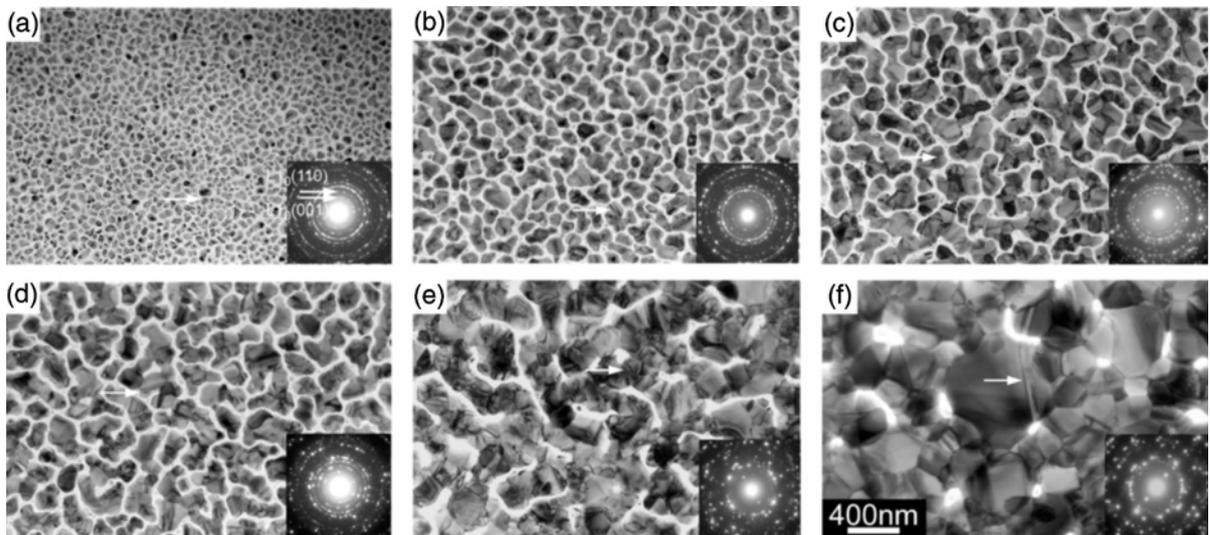


圖 1-4-26 不同厚度 FePt 膜的穿透式電子顯微鏡(TEM)圖[37]: (a) 10 nm，(b) 20 nm，(c) 30 nm，(d) 38 nm (e) 60 nm 及(f) 100 nm

在各領域研究之 FePt 鐵白金議題，在此除了先前彙集研究其序化行為外，並為了符合垂直磁記錄媒體的應用，許多研究團隊相繼加入如何獲得具有高垂直磁異向性之 L1₀-FePt (001) 鐵白金薄膜，研究之方法包含於熱處理溫度在 600-1000 K 的單晶 MgO (100) 面基板上，並以 MgO、Cr 及 Pt 做為底層薄膜，磊晶成長 FePt 鐵白金薄膜[38-39]，接著以非磊晶研究方法製作 FePt 鐵白金多層薄膜及置入第三元素金屬或各類氧化物 (MnO、B₂O₃、SiO₂ 等) [40-42]、在常溫下磊晶成長 FePt 鐵白金薄膜在非晶玻璃基板上，並應用熱後退火方式，皆能獲得具有強烈

(001) 面優選方位之 FePt 鐵白金薄膜，重點釋述如下[43-67]:

Mitani 團隊將 25nm 的 Pt (001) 面作為種子薄膜層，以磊晶方式於熱後退火加熱的單晶 MgO (001) 面基板上，並於單晶 MgO 基板溫度達 500 °C 時，磊晶成長 [Fe(1ML) /Pt (1ML)]₁₀₀ 單原子多層薄膜，將獲得具有高垂直磁異向性之 L1₀-FePt (001) 面薄膜[43]。

Thiele 團隊採用磁控濺鍍研究方法，置於不同厚度的種子薄膜層其包含 3 nm Cr / 12 nm Pt 及 9 nm Cr / 12 nm Pt 薄膜上，於單晶基板溫度達 550 °C 時，磊晶成長厚度到 18-170 nm FePt 鐵白金薄膜於單晶 MgO (001) 面基板上，薄膜試片序化度可高達 0.95，當鐵白金薄膜厚度大於 50 nm 時，具有高垂直磁異向性特質，且薄膜磁區尺寸大小會隨著薄膜厚度增加而隨之變大，如圖 1-4-27 所示[68]。

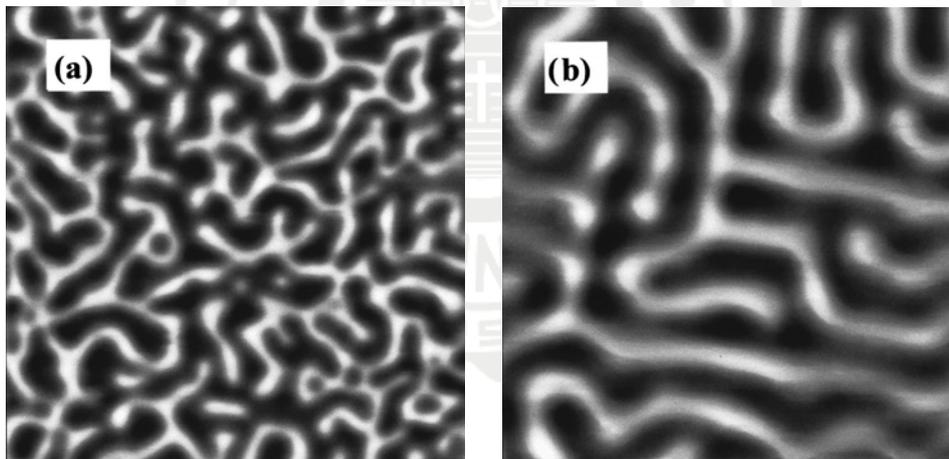


圖 1-4-27 厚度為(a) 56 nm 及(b)175 nm FePt 薄膜的 MFM 圖
(3 μ m \times 3 μ m) [68]

Yan 團隊以非磊晶研究方法成長具高 (001) 面優選方位之 L1₀-FePt 鐵白金薄膜，並將 Fe/Pt 多層薄膜直接濺鍍在玻璃基板上，再以 RTA 快速熱退火處理，薄膜藉由控制常溫初鍍膜之初始狀態結構及 RTA 快速熱退火條件下，因而獲得具有高垂直磁異向性且高信號強度 (001) 面優

選方位之 $L1_0$ -FePt 鐵白金薄膜，如圖 1-4-28 及 1-4-29 所示[63 ， 69]。

雖然使用 RTA 快速熱退火容易獲得較高強度 (001) 面優選方位取向的 $L1_0$ -FePt 鐵白金薄膜之原因當時不明確，直到 Hsiao 團隊控制常溫下沉積的 FePt 鐵白金薄膜初始應力 (σ_i)，探討薄膜對序化-非序化相變的效應[70]。該團隊發現到薄膜當 σ_i 從 -1.01 (壓縮應力) 增到 0.18 (拉伸應力) GPa，如圖 1-4-30 所示，相變的熱活化能從 0.387 減至 0.23 eV / atom，這致使得序化溫度降低大約 100 °C 左右，並發現 FePt 鐵白金薄膜序化前，因薄膜緻密化現象導致拉伸應力提升大約近 1 GPa；假若高的壓縮應力 σ_i 會降低緻密化之張力，將阻止 FePt 鐵白金薄膜序化導致序化溫度的提升。

此外，Hsiao 團隊[70]之研究結果顯示藉由磁控濺鍍研究方法與製程參數之調控，可控制 FePt 鐵白金薄膜初始應力值，從 -1.01 GPa 到 + 0.18 GPa 值，如圖 1-4-31 所示。藉由此初始應力的控制，可有效調控 $L1_0$ -FePt 薄膜的優選方位，如圖 1-4-32 所示。證實拉伸應力可有助於獲得 (001) 面優選方位的 $L1_0$ -FePt 鐵白金薄膜，如圖 1-4-33 所示，進一步出現優異的垂直磁異向性特性，如圖 1-4-34 所示。

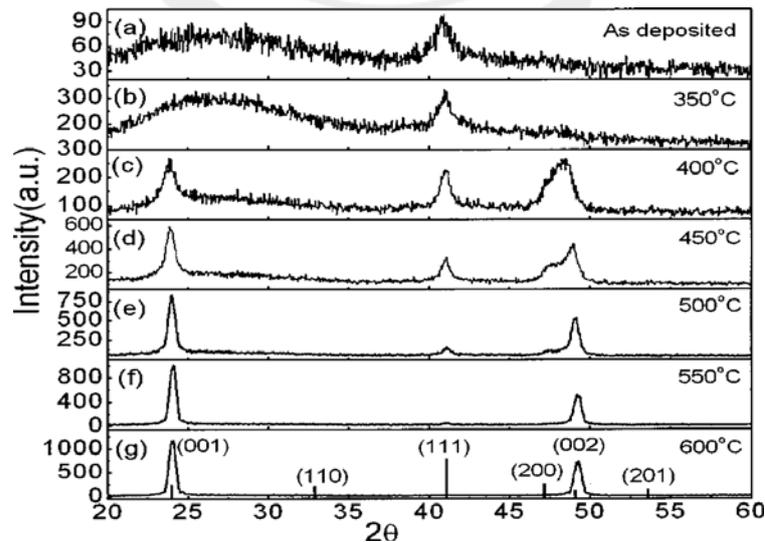


圖 1-4-28 [Fe (0.47nm)/Pt(0.4 nm)]₁₂ 薄膜在不同退火溫度 T_A = (a) 室溫、(b) 350、(c) 400、(d) 450、(e) 500、(f) 550 及 (g) 600 °C 之 X 光繞射

圖 (XRD) [63]

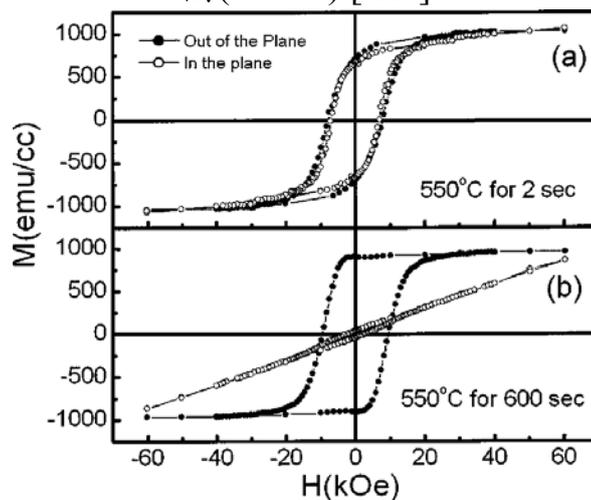


圖 1-4-29 [Fe (0.47nm)/Pt (0.4 nm)]₁₂ 薄膜退火溫度 550 °C 持溫 (a) 2',(b) 600 秒之磁滯曲線圖[69]

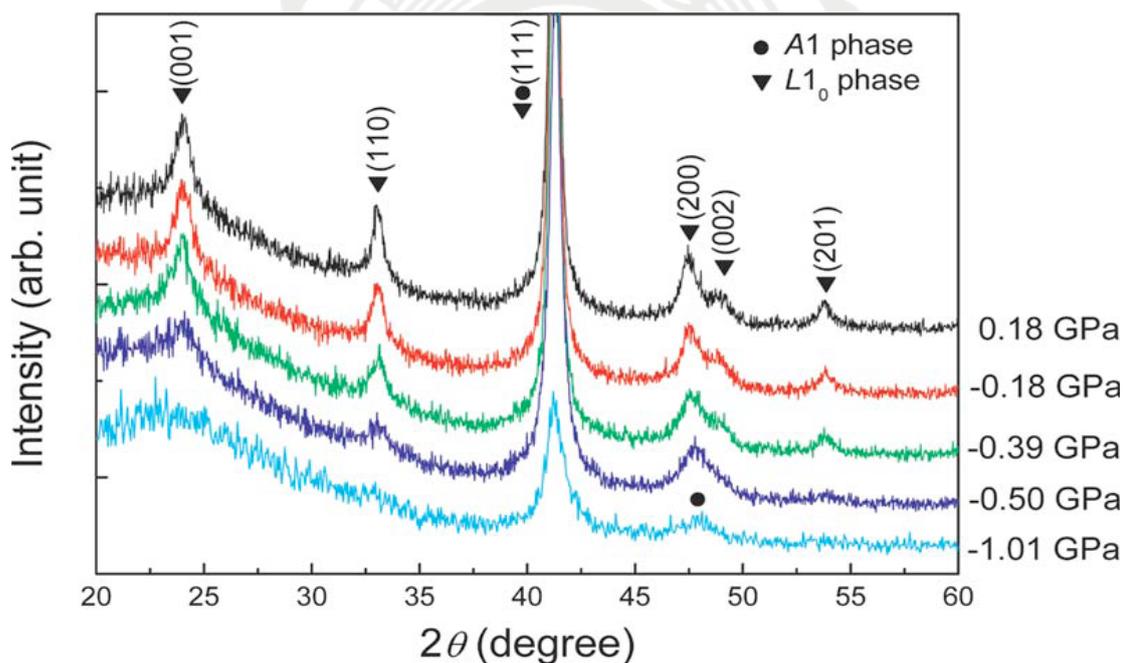


圖 1-4-30 具不同初始應力 FePt 薄膜之 X 光繞射圖(XRD) [70]

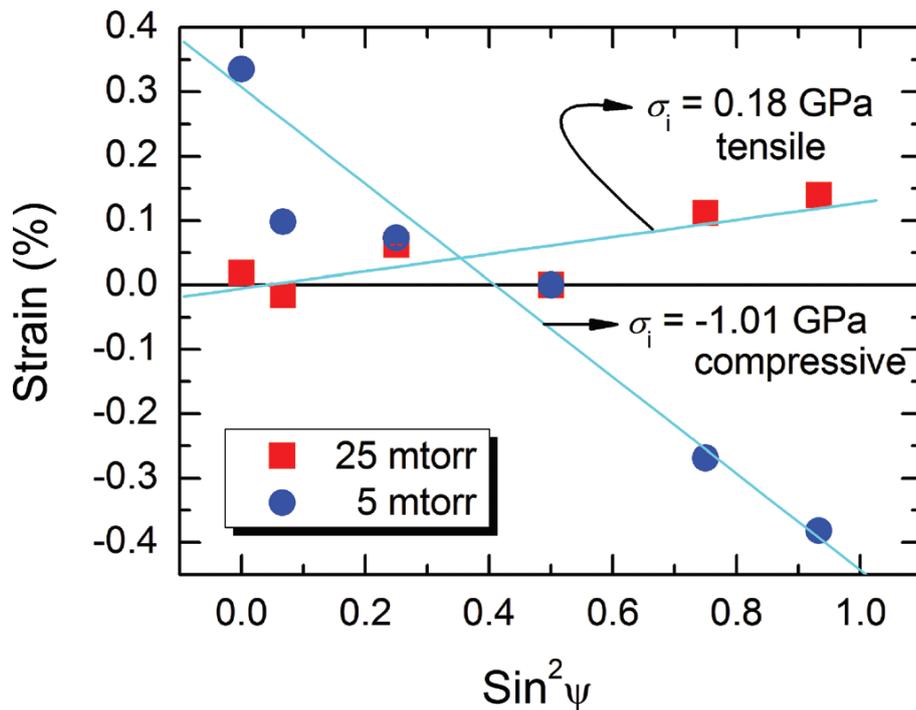


圖 1-4-31 FePt 薄膜不同濺鍍條件下所獲之不同應力狀態圖 [70]

圖 1-4-31 為常溫沉積的 FePt 鐵白金薄膜在氬氣 (Ar) 工作壓力於 5 與 25 m Torr 的 $\text{Sin}^2\psi$ 及內應變函數關係式，內應變 ε 由 $(d_\psi - d_0)/d_0$ 所定義與闡釋， d_ψ 為 ψ 角時的晶格面間距， d_0 為在不受應力影響時的晶格面間距，由於常溫製備的 FePt 鐵白金薄膜不會產生序化相，故依其它文獻研究結果推論應是由內應變所導致，應變由函數線性擬合的斜率所取得，因應變正比於內應力 σ_i 值。氬氣工作壓力於 25 與 5 m Torr 薄膜試片擁有 0.82 及 0.96 良好的線性擬合度值，顯示沿薄膜面的法向量判斷是均勻應變，於 5m Torr 工作壓力環境下，內應力 σ_i 經由數學式計算得到 1.01 G Pa 的壓縮應力 (Compressive)，於 25m Torr 時，結果是 0.18 G Pa 的拉伸應力值 (Tensile)。

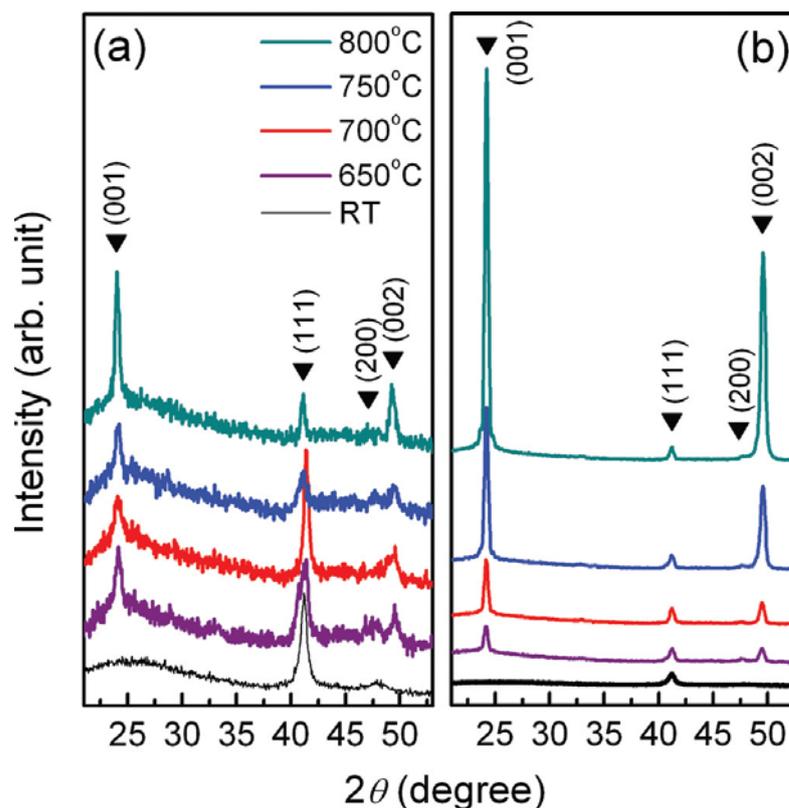


圖 1-4-32 不同內應力(a) -1.01GPa 及(b) 0.18GPa 之 FePt 薄膜經不同快速熱退火溫度持溫 5 分鐘之 X 光繞射顯示圖(XRD) [70]

圖 1-4-32 內應力為 (a) -1.01GPa 與 (b) 0.18GPa 的 FePt 鐵白金薄膜樣品經 RTA 快速熱退火溫度 650 至 800°C，持續溫度 5 分鐘處理後的 X 光繞射顯示圖 (XRD)，有 (111) 面基本峰的 FePt 鐵白金薄膜初鍍膜試片，顯示出薄膜為非序化狀態，經 RTA 快速熱退火處理後，(001) 面超晶格序化峰顯現在兩個不同系列薄膜試片中，唯初始拉伸應力值為 0.18GPa 的薄膜試片的 X 光繞射強度高於初始壓縮應力值為 -1.01GPa 的薄膜試片，由此可見拉伸應力薄膜試片會產生比較明顯的 (001) 面優選方位。

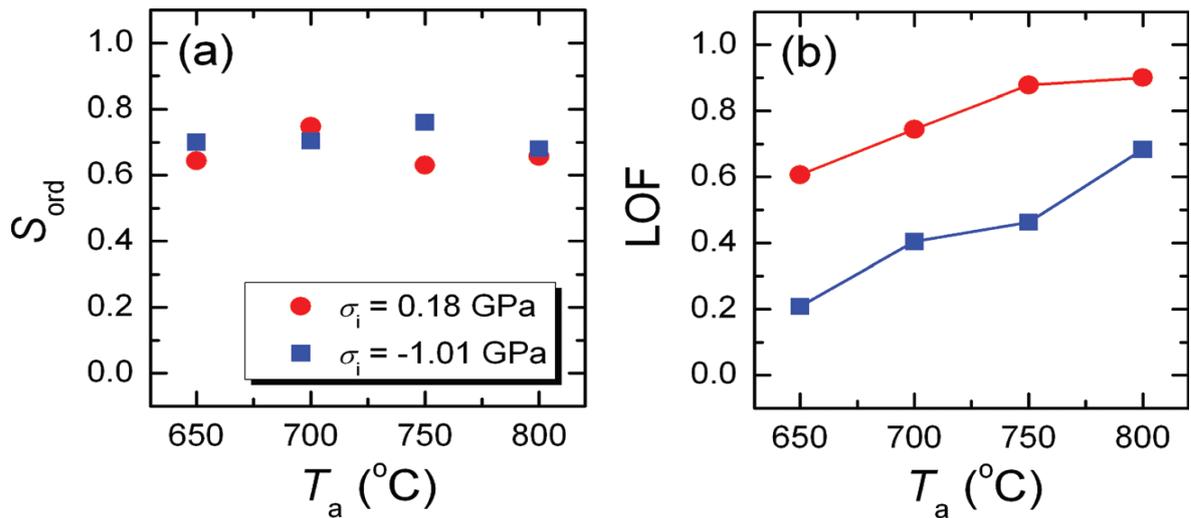


圖 1-4-33 內應力分別為-1.01 GPa 及 0.18 GPa 之 FePt 薄膜經不同後退火溫度之 (a) 序化度及(b) LOF 圖[70]

圖 1-4-33 中 (a) 圖為 FePt 鐵白金薄膜內應力各為 -1.01 GPa 與 0.18 GPa，在 RTA 快速熱退火溫度的序化度從 650 °C 到 800 °C，序化度平均值大約為 0.7，(b) 圖為內應力 -1.01 GPa 與 0.18 GPa 的 LOF 及熱退火溫度關係圖，由圖中瞭解 LOF 隨著熱退火溫度上升而漸增，在擁有壓縮應力值 1.01 GPa 的薄膜試片中，隨著熱退火溫度 650 °C 至 800 °C，LOF 由 0.2 提升至 0.7，在擁有拉伸應力值為 0.18 GPa 的薄膜試片中，LOF 值為 0.6 時其熱退火溫度必須達 650 °C，LOF 已至最大飽和值 0.9 其熱退火溫度必須達 750 °C，此研究結果證實了擁有初始壓縮應力現象會降低序化相 $L1_0$ FePt 鐵白金薄膜 (001) 面優選方位形成，其伸應力狀態現象卻有助於 (001) 面優選方位形成，此因在序化-非序化相變狀態時，致使晶格 c 軸 (易軸) 3% 的壓縮量，a 軸 (難軸) 有 1% 的伸長量[48]，晶格在雙軸拉伸應力狀態下，擁有 (001) 面優選方位磁晶粒之能量狀態其穩定性較高，a 軸的拉長可降低拉伸應變之物理現象，致使薄膜的總應變能會減少。

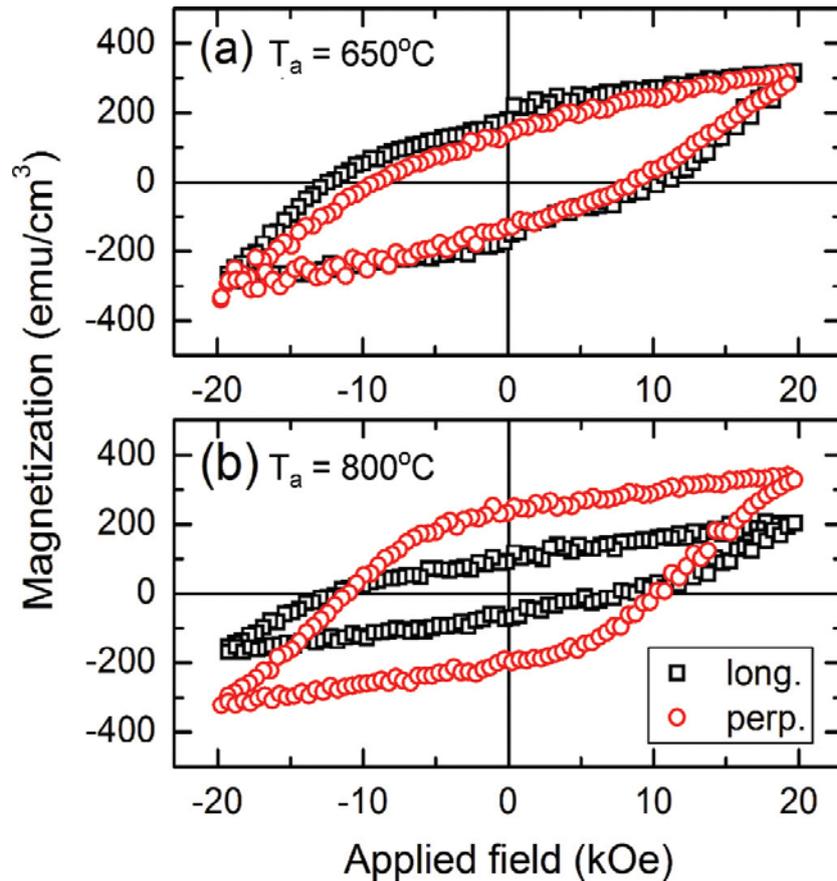


圖 1-4-34 內應力為 0.18 GPa 之 FePt 薄膜經不同退火溫度之平行及垂直膜面的磁滯曲線圖 [70]

圖 1-4-34 為初始應力狀態為 0.18 GPa FePt 鐵白金薄膜試片，在熱退火 (a) 圖 650°C 與 (b) 圖 800°C 平行膜面與垂直膜面方向的磁滯曲線 (M-H 圖)，各別對應至 LOF 值 0.6 與 0.9，於 650°C 熱退火磁膜比較低的磁異向性現象，於 800°C 熱退火磁膜狀態下，則擁有較高的垂直磁異向性特質，於高溫熱退火磁膜的 LOF 值雖然達 0.9 之高，在平行膜面方向的磁化量值高，這顯示還有許多磁晶粒的排列結構並非在 (001) 面的優選方位方向，近 200 emu/cm³ 的殘餘磁化量，比較上與等方向性序化的 Fe₅₀Pt₅₀ 磁膜的磁化量值 550 emu/cm³ 低很多，因為最大外加磁力場為 20 kOe 的關係，不致使薄膜試片達到飽和磁化量現象。

在應用於業界與高科技永磁材料方面之研發，Yuan 團隊[71] 以 0.7-2.2 at%之 Co 高熔點金屬元素置於 FePt 鐵白金薄膜中，於 500-700 °C 之後熱退火溫度下，皆能提高非序化相體積百分率，期能提高薄膜試片其殘餘磁化量 (B_r) 與磁能積值 $[(BH)_{max}]$ ，當 Co 元素參雜量改為 1.3 at%且熱退火溫度為 500 °C 擁有最高磁能積值 $(BH)_{max}$ ，如圖 1-4-35 所示；另外，Co 元素參雜量為 1.3 at%之鐵白金薄膜厚度由 20 nm 增加到 100 nm，皆可提升其磁能積值 $(BH)_{max}$ ，其磁能積值可高達 16.3-18.8 MGOe，如表 1-4-5 所示。

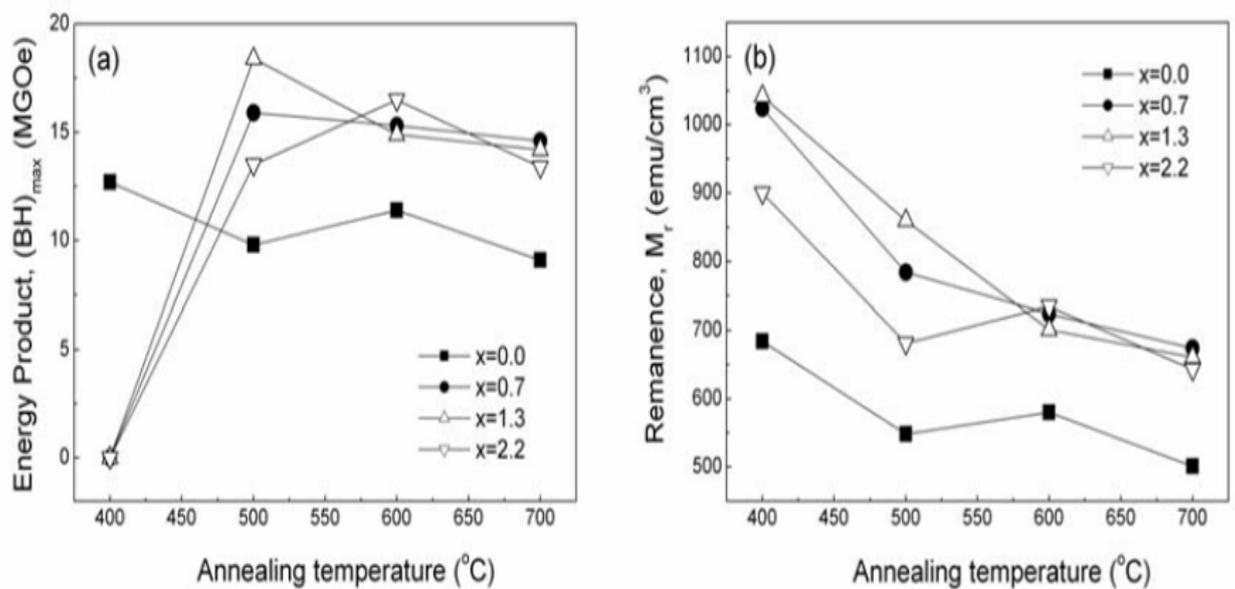


圖 1-4-35 60 nm 之 $Fe_{49-x}Pt_{51}Co_x$ ($x=0.0, 0.7, 1.3, 2.2$) 薄膜經不同熱退火溫度的磁能積(a)及剩餘磁化量(b)關係圖[71]

表 1-4-5 不同膜厚之 $\text{Fe}_{47.7}\text{Pt}_{51}\text{Co}_{1.3}$ 膜經 500°C 退火的序化參數與磁性一覽表 [72]

Film thickness	S		D_{SW} (nm)		$M_{\text{r } 1.2\text{T}}$ (emu/cm ³)		H_c (kOe)		$(BH)_{\text{max}}$ (MGOe)	
	$x = 0.0$	$x = 1.3$	$x = 0.0$	$x = 1.3$	$x = 0.0$	$x = 1.3$	$x = 0.0$	$x = 1.3$	$x = 0.0$	$x = 1.3$
20 nm	0.53	0.46	8.0	7.0	811	890	5.8	5.7	15.4	18.8
40 nm	0.67	0.50	13.4	8.5	655	830	9.8	6.8	12.1	18.4
60 nm	0.73	0.51	14.2	11.3	548	861	8.6	6.3	9.8	18.4
80 nm	0.73	0.56	15.3	13.1	634	824	8.8	6.4	11.3	17.6
100 nm	0.75	0.57	16.0	13.9	609	793	8.9	6.2	11.5	16.3

S ; crystal domain size, D_{SW} ; in-plane coercivity, H_c ; 1.2T remanence, $M_{\text{r } 1.2\text{T}}$, and energy product, $(BH)_{\text{max}}$ of $\text{Fe}_{49-x}\text{Pt}_{51}\text{Co}_x$ ($x = 0.0, 1.3$) thin films annealed at 500°C

在 Fe 元素含量較等原子比高 $\text{Fe}_{53}\text{Pt}_{47}$ and $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ 薄膜試片經不同熱後退火條件之研究中 [73]，Fe 元素含量較高之 $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ 薄膜試片經過低溫 400°C 長時間 1000 分鐘熱退火後，可於一定序化程度下獲得十分均勻且細緻之微觀結構組織，其晶粒尺寸大小約為 25 nm，如圖 1-4-36 所示；磁晶粒之細化則有助於縮小磁區尺寸，因而增加磁區壁面積故提升交互作用力，如圖 1-4-37 所示，進而可獲得較高的磁能積 $(BH)_{\text{max}}$ 為 19.6 MGOe，如圖 1-4-38 所示。

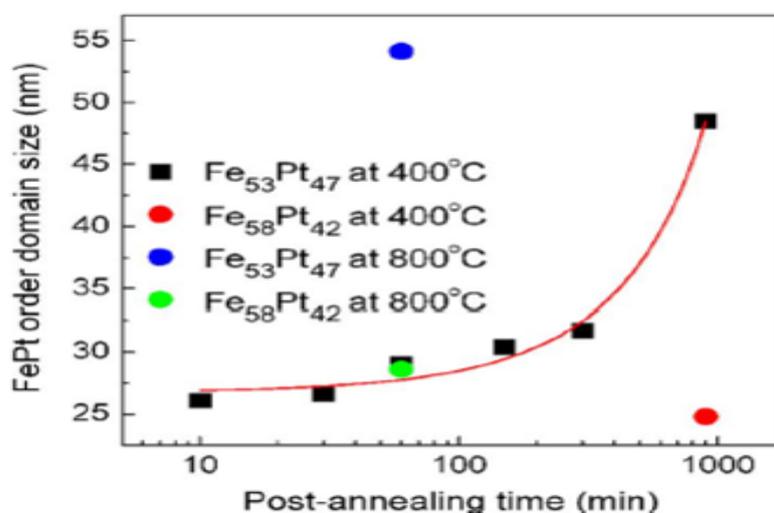


圖 1-4-36 $\text{Fe}_{53}\text{Pt}_{47}$ 和 $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ 膜經不同後退火條件序化相之晶粒尺寸圖

[73]

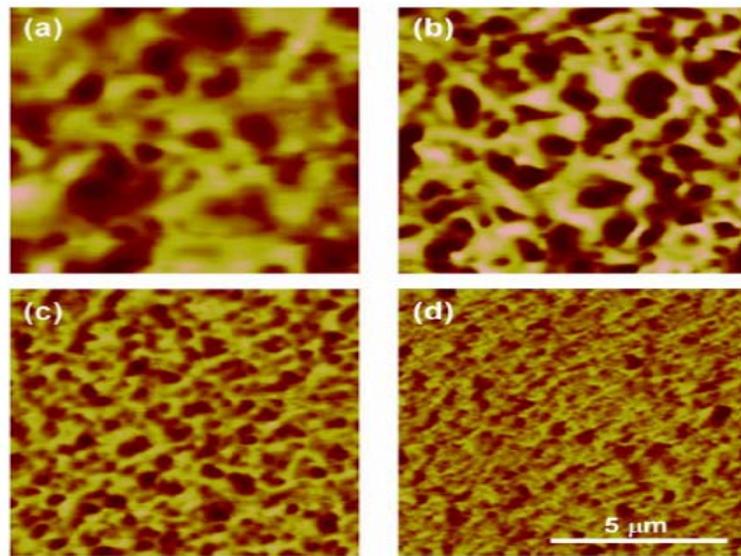


圖1-4-37 $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ 樣品於 $T_a =$ (a) 800°C 1小時、(c) 400°C 15小時及 $\text{Fe}_{53}\text{Pt}_{47}$ 薄膜 $T_a =$ (b) 800°C 1小時，(d) 400°C 15小時之磁區影像圖 [73]

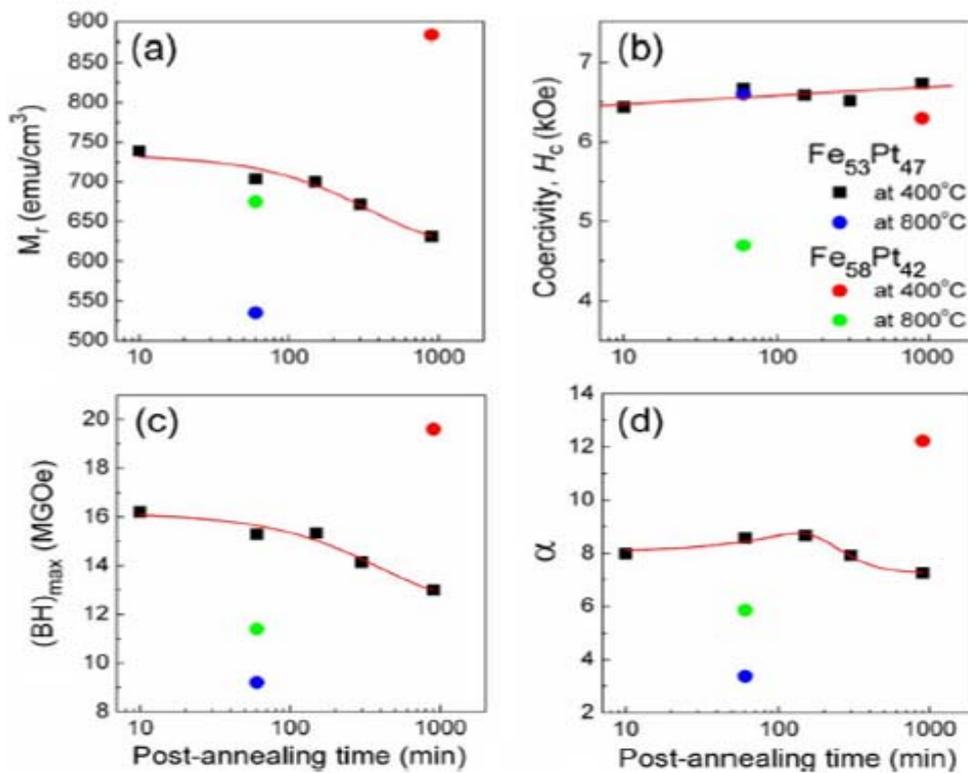


圖1-4-38 $\text{Fe}_{53}\text{Pt}_{47}$ and $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ 膜經不同後退火條件之磁性變化圖 [73]

1-5 研究動機與目的

於二十一世紀電腦、汽車、衛星導波管、奈米材料、發電機、微機電 (MEMS) 等相關高科技電子、電機工業產品技術競相發展，為滿足不斷提昇的技術需求，科學家與相關學者皆致力研發新一代高性能硬磁材料；然而，為避開稀土原料來源取得受壟斷性衝擊及生產所造成之環境污染，且 $L1_0$ 結構之FePt二元合金具有較優異的磁性質，包含較高的單軸磁晶異向性能 $7 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ 、高的飽和磁化量13.8 kG及高的居禮溫度 (T_C)大約 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ，與良好的不易氧化的化學穩定性，故本文選擇不含稀土 FePt二元合金做為研究之優選材料。

FePt 二元合金應用於硬磁領域之研究皆集中於塊材或金屬薄帶型式之磁性與相變化相關研究報導，然而有關金屬薄帶型式研究之缺憾包括 $\text{Fe}_x\text{Pt}_{100-x}$ ($x = 50-70$) 二元金屬薄帶之矯頑磁力偏低，主要是因為其擁有顆粒較粗大之磁晶粒所致，且隨著 Fe 元素含量的提升不利於序化相的生成，使得 Fe 元素含量較高之金屬薄帶於最佳化熱退火處理後仍有部分非序化相存在。不僅如此，適量 B 元素的添加 ($\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$) $_{100-y}\text{B}_y$ ($x=0.6-0.7$; $y=12-20$) 合金中具有調控 $L1_0$ -FePt 相中 Fe 元素與 Pt 元素比例之功能。但過量的 B 元素添加 ($y \geq 20$) 不利於 $L1_0$ -FePt 相的生成，而且在高溫下易導致另一軟磁相 Fe_xB 的出現，使得整體硬磁相比例下降而降低薄帶之矯頑磁力。且添加微量高熔點耐火元素置換 Pt 於 $\text{Fe}_{56.7}\text{Pt}_{25.3}\text{M}_2\text{B}_{16}$ ($M=\text{Ta}$ 、 Nb 、 Ti 及 Zr) 合金薄帶中，將不利序化之進行，進而使得硬磁相比例相對降低，因而減弱矯頑磁力[1, 7-25]。再者，微量耐火元素的加入，需較高之熱退火處理溫度以達到磁性的最佳化，但導致表面磁晶粒明顯粗化，晶粒之間的交換耦合作用效應下降[1, 7-25]。

在薄膜試片方面，FePt 鐵白金薄膜之硬磁性研究探討相對較少，且

皆較集中於軟磁與硬磁多層或複合奈米晶薄膜試片方面，經由軟硬磁相之交換耦合作用效應來提升其磁能積值[71-73]，但此種研究製程不易精確調控其薄膜試片厚度或微觀結構，因而限制其業界使用之實用性。在另一方面，以高熔點金屬元素之置入已細化晶粒加強磁性晶粒間之交換耦合作用效應，因而能提高其磁能積值[74]，不過第三非磁性金屬原子之置入雖然能細化其微結構，但會稀釋薄膜試片整體磁化量值，此缺點因素使得磁能積值提升因而受限。

有鑑於此，本研究用鈦、鋳、鉛高熔點金屬元素作底層，研究底層效應對 FePt 薄膜磁性層之影響。主要是與多層膜的效應一樣，藉由磁性層與底層之間晶格常數的差異，造成在底層與磁性層介面處產生應變能，因而降低相變化所需要的能量，使 L_{10} -FePt 薄膜序化相更容易形成。遂研究其磁性質、微觀結構及應力。此外，再藉由這些底層物性之差異，如表 1-5-1 所示，探討其物理特性對 FePt 薄膜之影響。本論文之目的為期待研究出高磁能積的奈米磁性材料，在未來 MEMS 技術應用上，能更臻成熟。

表 1-5-1 鈦、鋯、鈷、康寧 1737 玻璃基板之物理性質一覽表

元素符號	Ti	Zr	Hf	Corning glass 1737
原子序	22	40	72	—
原子量(g/mole)	47.87	91.22	178.49	—
原子半徑(pm)	147	155	155	—
共價半徑(pm)	160	148	150	—
熔點溫度(K)	1941 K	2128 K	2506 K	1585 K
外層價電子分佈	2d ² 4s ²	4d ² 5s ²	4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	—
晶體結構	六方密排晶	六方密排晶	六方密排晶	非晶
密度 (g/cm ³)	4.51	6.51	13.31	2.54
熱膨脹係數(1/K)	8.6μ	9.5μ	10.5μ	3.76μ
軟化點(K)	—	—	—	1248

第二章 理論基礎

2-1 磁性質來源

大自然中原始物質的磁性質來源可以由組成物質的原子來做分析。原子的磁性質主要是來自於原子中的各層電子。原子中各層電子的磁性來源可由兩個部份來分析：一個是電子本身擁有的自旋物理特性，因而產生自旋磁力線，所以被稱為自旋磁矩；另一個部份則是因為原子中的多層電子繞著原子核做圓周軌道運動時，所形成的軌道磁矩，故稱為軌道磁矩。除此之外，假如一個原子核外電子數越多，電子會分層排列，而且每一層有不同數量的電子數。第一殼層為 1s 軌域，第二殼層有兩個次層 2s 和 2p 軌域，第三殼層有三個次層 3s、3p 和 3d 軌域，由此類推。軌域電子的自旋會使電子本身產生磁性，形成一個小磁鐵，它具有 N 極與 S 極。即電子就有如許多小的磁鐵圍繞原子核旋轉，如同導線上電流產生磁場的安培效應。

2-1-1 電子磁矩

電子圍繞著原子核軌道圓周轉動，可當成在一無電阻迴路 (loop) 中之電流，它所形成的軌道磁矩，可由以下公式來表示

$$\text{軌道磁矩} = \pi R^2 i / 10 = Ai / 10 = \text{erg} / \text{Oe} \quad (2.1)$$

$$\text{軌道磁矩} = (\text{電流})(\text{迴路面積}) \quad (2.2)$$

根據 1913 年波爾 (Bohr) 之原子理論，電子以速率 v 於半徑 r 的圓周軌道上圍繞著原子核運轉，所產生之電流效應可以 $(e/c)(v/2\pi r)$ 來表示， e ：電子帶電量， c ：光速，因此

$$\text{軌道磁矩} = \pi r^2 (ev / 2\pi rc) = evr / 2c \quad (2.3)$$

電子之物理軌道角動量是為 $mvr = nh/2\pi$ ， m ：電子質量， h ：普朗克常數(Plank's Constant)，因此電子繞著原子核圓周運轉所產生的軌道磁矩是為

$$ehv / 4\pi mc \quad (2.4)$$

於 1925 年電子自旋之理論是想要理解里曼效應 (Zeeman effect) 而提出，之後在波動力學的理论中有得到了相關驗證，電子因為自轉所產生之磁矩和第一 ($n=1$) 波爾之軌道磁矩相同，它是一個磁矩基本量，因此取名為波爾磁子 (Bohr magneton) μ_B ， $\mu_B = eh / 4\pi mc = 0.927 \times 10^{-20} \text{ erg / Oe}$ 。

2-1-2 原子磁矩

於原子內因多層殼軌域可能會擁有多個電子，而每個電子均繞著其自旋軸與軌道軸運轉，想要計算多電子、原子之磁矩，首先必須計算其總物理角動量。必須先得到所有電子之總自旋量，然後再計算出所有電子之總軌道物理角動量，最後再用角動量耦合 (angular momentum coupling) 之方法，將總自旋和總軌域角動量相加得到的總和，即為原子的總物理角動量。接著再利用原子磁矩與總角動量相互之關係，即能得到原子的總磁矩，它是電子磁矩之向量和，這個向量和假使為零，則其總淨磁矩等於零，此將導致反磁性 (diamagnetism) 現象，物質內原子的總淨磁矩假使不是等於零，則會出現順磁性 (paramagnetism)、陶鐵磁性 (ferrimagnetism)、鐵磁性 (ferromagnetism) 及反鐵磁性 (antiferromagnetism) 現象。

2-2 磁性體分類

磁性物質內部原子之總淨磁矩可決定物質之磁性質，是以微觀的角度來分析物質的各磁性質，於宏觀的世界中，闡釋一物質的磁化量 (magnetization) M 單位體積內之總磁矩， H 為空間中的磁場強度，由單位測試磁荷量所承受的力來闡釋之，Oe 為其單位，而在許多場合用磁感應強度 B (magnetic induction) 確定磁場效應的量，如在羅倫茲力 (Lorentz force) 中，加力於運動電荷的是 B 場而不是 H 場。 B 和 H 的關係在電磁學理論可以藉由 Helmholtz 定律得到：

$$B = H + 4\pi M \quad (2.5)$$

當磁性物質放置在外加磁場 H 時，其磁化強度 M 將會發生改變。兩者之間的關係式以下式表示：

$$M = \chi H \quad (2.6)$$

物質的磁化率 (magnetic susceptibility) 為 χ ，亦可稱為磁化係數，其代表物質的磁化難易程度現象。磁性體依其磁化率之大小與符號來區隔，可分為反磁性、順磁性、陶鐵磁性、鐵磁性及反鐵磁性五大類，其中鐵磁性與陶鐵磁性屬於強磁性質，反磁性、順磁性、反鐵磁性屬於弱磁性質。

2-2-1 反磁性 (diamagnetism)

於外加磁場 H 下會出現與 H 相反方向的磁化向量，因此有負的磁化率。所有物質都具有反磁性，唯一般反磁性物質的 χ 很小，約為 10^{-5} 的級數 (表 2-2-1)，因此若物質同時兼具有其他磁性質，反磁性質會被遮掩。惰性氣體及若干金屬 (Bi、Zn、Ag、Mg) 等屬反磁物質，水同屬反磁性物質，反磁性的 χ 值通常與溫度無關 (圖 2-2-1)。

表 2-2-1 常見反磁性物質的磁化係數[92]

材料	磁化係數
Copper	-0.9×10^{-5}
Zinc	-1.4×10^{-5}
Bismuth	-16.7×10^{-5}
Gold	-3.2×10^{-5}
Water	-0.9×10^{-5}

2-2-2 順磁性 (paramagnetism)

於外施磁場 \mathbf{H} 作用下會出現與 \mathbf{H} 同方向之磁化向量，因此有正的磁化率。但是磁化率數值很小，常溫下大約有 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ 的級數 (表 2-2-2)，屬順磁性的物質，其原子、分子或離子會有一個固定磁矩，因為受熱運動影響而呈現散亂狀排列，當加以外加磁場作用時，沿磁場方向有淨磁矩，另有稀土族金屬、鹼金屬、鐵族元素的鹽類等亦屬此類物質。另外，順磁物質的磁化率亦與溫度有密切的關係，部份遵守居禮定律 (Curie's law)，其中 C 為 Curie 常數：

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.7)$$

另一些則遵守「居禮-魏斯定律」 (The Curie-Weiss law)：

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.8)$$

於 (2.8) 式中， T_C 代表臨界溫度，稱之為順磁居禮溫度。臨界溫度的存在代表磁原子或離子間有交互作用力，當溫度小於臨界溫度時將形成鐵磁有序。

表 2-2-2 常見順磁物質的磁化係數

材料	磁化係數
Oxygen	79.7×10^{-5}
Lithium	2.2×10^{-5}
Palladium	34×10^{-5}
Neodymium	0.6×10^{-5}
Sodium	4.4×10^{-5}

2-2-3 鐵磁性 (ferromagnetism)

鐵磁性材料原子之間有極強的交互耦合作用也同時具有正的磁化率，外加磁場則可使其各磁區域逐漸方向一致而使得磁場增強甚大甚至達數千至數萬倍（數量級高達 10^3 - 10^6 ），因此只要以極弱的外加磁場即能使磁化性質達到磁飽和狀態。鐵磁性材料的磁矩相互成平行排列，但是其 M 和 H 之間的關係卻是非線性關係、複雜且多值。並具有磁滯 (hysteresis) 和自發 (spontaneous) 磁化現象是鐵磁性材料最重要的特徵條件，但當溫度上升或超越臨界溫度 T_C 時，磁矩排列會因受熱激發影響產生擾動的現象，鐵磁性物質會消失其自然磁性，而轉變成順磁性物質【式 (2.8)】。鐵磁性的元素僅存在於 3d 和 4f 族的元素當中，一般典型的鐵磁性材料有：鐵 (bcc)、鎳 (fcc)、鈷 (hcp) 和釷等。

2-2-4 反鐵磁性 (antiferromagnetism)

反鐵磁性材料呈弱磁性現象，與順磁性一樣擁有較小的磁化係數值，且溫度對磁化率的影響有明顯特徵。此種磁性物質常見為過渡族的鹽類與化合物，如：IrMn、FeMn、CrO 等，當溫度超越臨界溫度-尼爾溫度 T_{Neel} (Neel temperature) 時候，磁矩形成雜亂的排列， χ 與 T 的關係表現像一般的順磁特性 (圖 2-2-1)，當 χ 逐漸降低，溫度小於 T_{Neel} ，最後會趨於穩定值，而且在此溫度反磁性物質在鄰近原子的磁矩會形成逆向的排列，其外部看起來的總淨磁矩等於零。它的理論架構首要是次晶格 (sub-lattice) 的概念，因為兩種次晶格之磁矩形成逆平行的排列，正、逆方向使磁矩大小相互抵消。因此其磁化係數很小，反鐵磁的磁性很弱，與順磁性物質相異的特性：當在於尼爾溫度 T_{Neel} 以下，反鐵磁性材料的磁化係數會隨著溫度降低而減少，恰好與順磁性材料相反；在尼爾溫度 T_{Neel} 以上，反鐵磁性材料的磁化係數會依溫度增高而減少，此與外加磁場無相關，此實驗結果證實順磁性與反鐵磁性材料不同。

2-2-5 陶鐵磁性 (ferrimagnetism)

陶鐵磁性材料亦可稱為亞鐵磁性材料，其磁體擁有正的磁化率，只是磁化率值較低，同時能達到約 $10^3 \text{ emu/cm}^3\text{Oe}$ ，在宏觀上與鐵磁性類似，同樣擁有磁滯現象與飽和磁化強度，但從內部結構而言，則與反鐵磁性類似，僅有兩個次晶格 (sub-lattice) 的磁矩不等量，所以產生淨磁矩，故磁矩呈反平行的排列方向，彼此無法完全相互抵消。當溫度逐漸升高，磁矩排列因受熱激發而產生擾動，遂使得自生磁化減弱，但當溫度達到某一值時，會使磁矩排列呈雜亂現象，自生磁化會消失，結果呈順磁性，這溫度稱居禮溫度 (T_C)。而高於此溫度時，磁化係數隨溫度漸增而減少。

上述眾多材料中，唯有鐵磁性和陶鐵磁性材料才具有真正的強磁性及磁滯現象，故此兩種磁性材料在傳統產業上常具有高度實用價值。

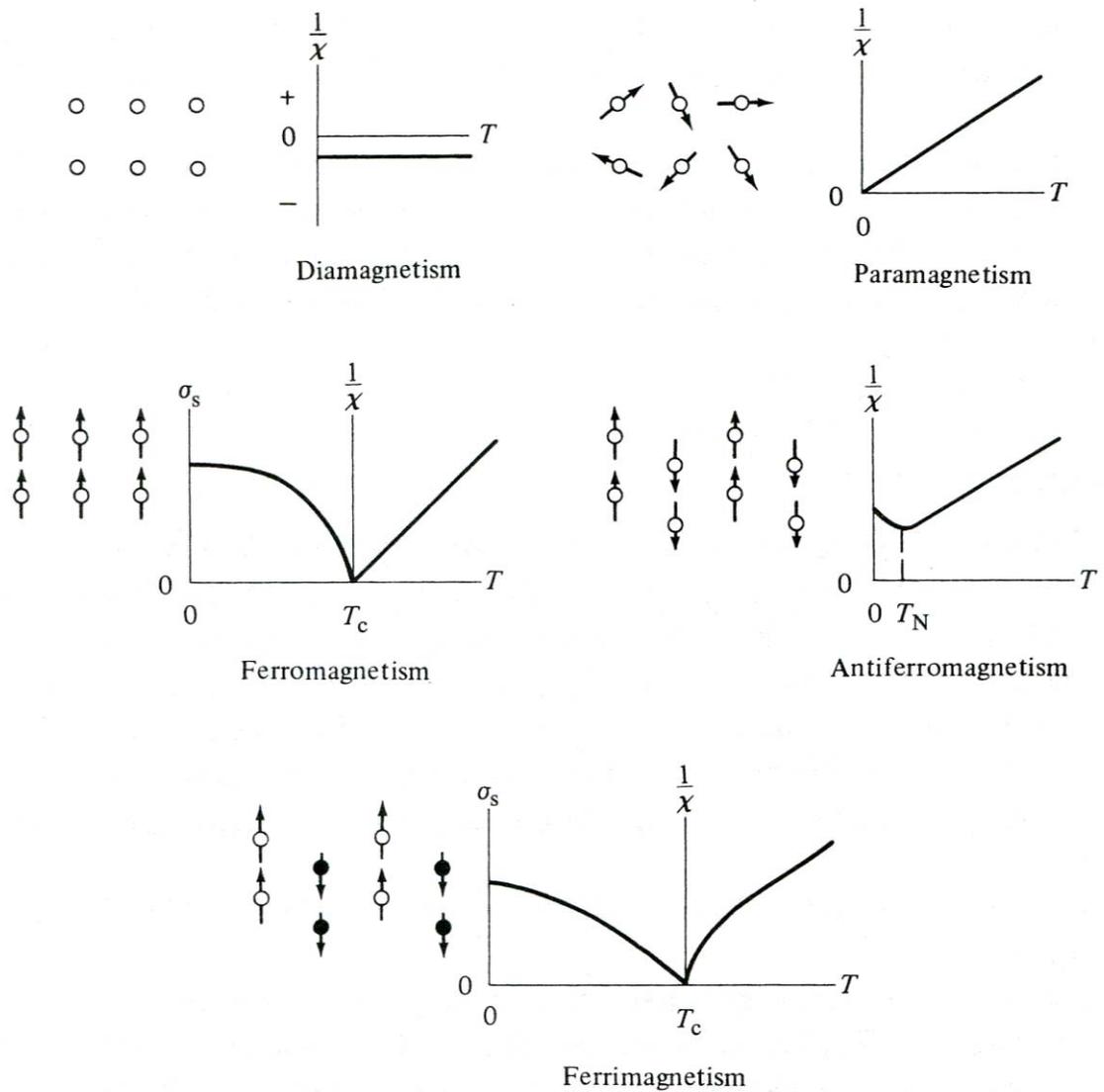


圖 2-2-1 磁性種類 [75 , 78]

2-3 磁滯曲線

在給予磁性材料一個外加磁場磁化的步驟中，與外加磁場方向不相同的磁區會因擁有較高的磁能量，因而逐漸消耗終至磁能消失，又與外加磁場方向相同的磁區會漸漸增加體積尺寸大小，兩個磁區之間的磁區壁會移動，持續到宏觀試片形成單一磁區，此為簡單磁區壁的移動現象。但是當外加磁場的方向和內部磁區的飽和磁化量均不相同時，由於各個磁區間存在著磁性能量上的差異值，磁區壁移動現象仍然會發生，但最後剩下來的磁區其飽和磁化量的方向與外加磁場方不相同。又當外加磁場再增加會致使此材料達磁飽和現象，僅有磁區內部飽和磁化量的移動方有可能，此需要很大的外加磁場作用下才能發生，如此的現象是因為必須完全克服磁晶異向性能所導致。

當一鐵磁性材料或亞鐵磁性材料在一逐漸增強的外加磁場 H 的作用下，導致磁化的現象會呈現不成比例的增加變化，最終停止增加成一水平直線，與外加磁場無關聯，即磁通量的最大值是為飽和磁通量密度（ B_s ），若以磁化量表示則是飽和磁化量（ M_s ）（圖 2-3-1）。當外加磁場由飽和磁化量反轉向後，單一的磁區會隨著反向的磁場發生旋轉現象，然擁有磁力矩的磁區與新的外加磁場排成列時，會消耗之前的磁區能量而產生新的磁區成長。逐漸減少外加磁場後，材料的磁化量也會逐漸地減少，但是當外加磁場減至零的時候，材料的磁化量仍然會保有一定的磁性值，即是所謂的殘餘磁化量（ M_r ）。

磁化減少後，試片的磁化量降至零，需要一個大小相同為矯頑磁力的反向外加磁場作用，當外加磁場在此相反方向持續作用下，同樣可以再次達到飽和磁化現象。磁場再次反向並與之前的磁滯曲線形成一對稱迴路，即所謂的磁滯迴路曲線（Hysteresis loop）（圖 2-3-2）。

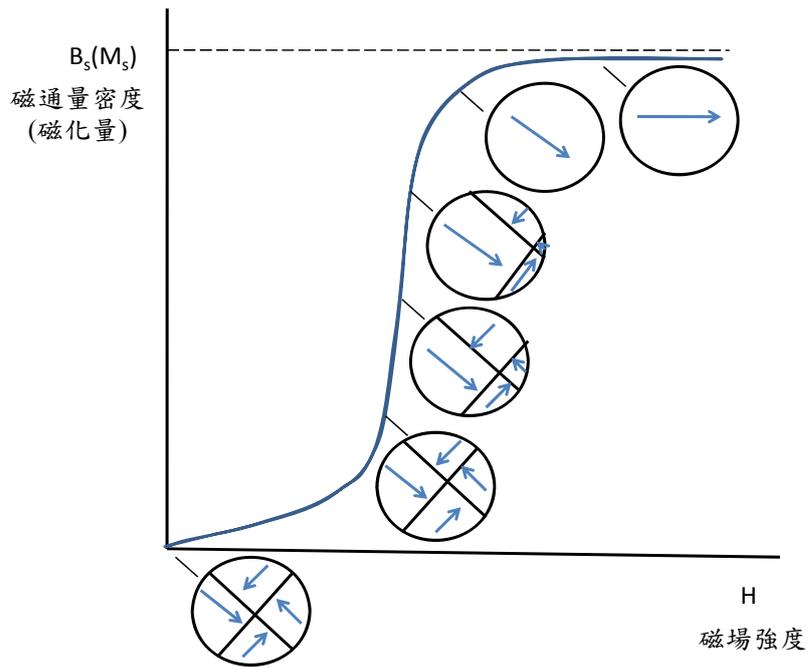


圖 2-3-1 鐵磁材料與亞鐵磁材料磁區受外在磁場移動示意圖[76]

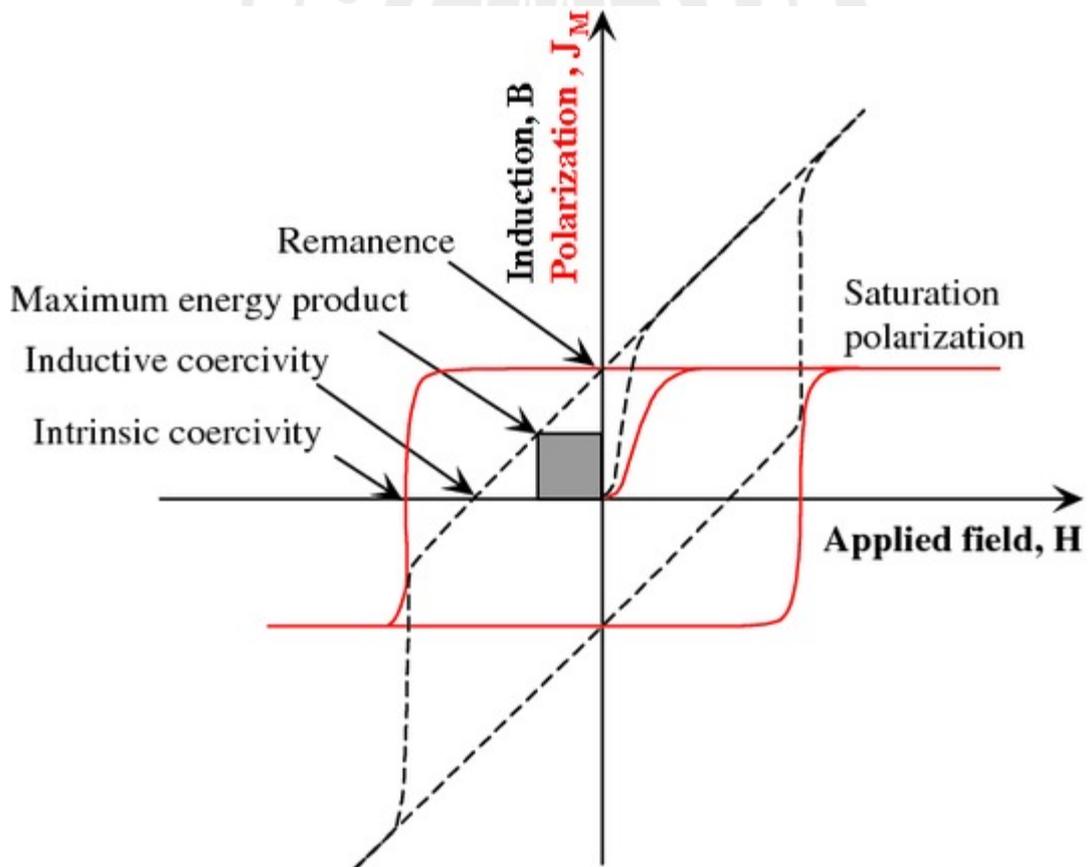


圖 2-3-2 磁滯迴路[76 , 78]

圖 2-3-2 中的磁滯迴路曲線有兩種模式: B-H 迴路曲線 (黑色虛線) 及 $4\pi M$ -H 迴路曲線 (紅色實線) , 並以第一、二象限的磁參量為主, 第二象限中的 Remanence 為殘餘磁束密度 B_r 或殘餘磁化量 $4\pi M_r$, 本質矯頑磁力 (Intrinsic coercivity) : iH_c 為使磁性材料的感應磁化量 ($4\pi M$) 降至零所需要的反向磁場大小。而矯頑磁力 (Inductive coercivity) : H_c 為使磁性材料的磁束密度 (B) 降至零所需要的反向磁場大小值。磁能積 (Maximum energy product) : BH_{max} 為磁性材料單位體積內所儲存的磁能, 是最重要的磁性質之一, 傳統工業界藉磁能積值大小來代表其材料磁性優劣價值的指標。



2-4 磁異向性

磁異向性隨著晶體在不同磁化方向到飽和所需要的磁場強度不同的現象，而在最小磁場條件下能將材料磁化到飽和的晶體方向時稱易磁化軸方向。目前磁記錄媒體發展的方向為高密度容量、高敏感度與低雜訊產品，但是由於磁記錄媒體密度不斷提升，磁晶粒尺寸必須更趨縮小，致終將面臨磁性材料物理上的最極限，亦即是超順磁物理現象效應。而磁晶粒尺寸的縮小會導致增加熱擾動負面因素對磁矩穩定性的影響，有可能會影響晶粒間磁化方向的不穩定性，因而遺失所有記錄資訊。而在高磁晶異向能的磁性材料方面，其晶粒的磁矩不容易受到熱擾動因素的影響，所謂的磁晶異向性能之定義，簡單來說即是由於原子在晶格內各方向的磁矩排列不相同，所擁有的一種異向性能特質。

由於原子內電子的自旋－軌道耦合作用（spin-orbit interaction）與晶格彼此間對稱性，導致磁性材料在磁化的過程中磁矩較容易沿著某些固定的方向排列，這就是所稱的易磁化軸（easy direction）。又磁區內的飽和磁化量都擁有一定的方向性，當飽和磁化量的方向與易磁化軸的方向一致時，形成能量較低狀態。

磁晶異向性是表示磁性材料在磁化的難易程度因磁化方向不同而有所差異，其起因可歸納為下列各類：

- (1)磁晶異向性（Magnetocrystalline anisotropy）
- (2)形狀異向性（Shape anisotropy）
- (3)應力異向性（Stress anisotropy）
- (4)誘發異向性（Induc anisotropy），由磁退火（Magnetic annealing）、塑性變形（Plastic deformation）
- (5)交換異向性（Exchange anisotropy）

比較上列各異向性，以 (1) 到 (3) 項對磁特性之影響最鉅，其中只有第 (1) 項：磁晶異向性是歸屬於材料本質的特性 (Intrinsic property)，其餘則是外在因素所導致。由於磁晶異向性能對於本研究影響甚鉅，因此將在以下的敘述中討論。

磁晶異向性是強磁性體各磁矩磁化方向容易沿著某一固定的結晶方向排列的物理特性，即在晶格已固定位置上的磁性原子，其電子的軌域運動受制於結晶場影響，致使磁矩的方向易朝向某一固定結晶方向，此即所謂磁晶異向性的定義與闡釋。

外加磁場要使磁區的飽和磁化量轉離易磁軸首先須克服磁性材料的磁晶異向性能，在此以立方晶系為例 (Fe、Ni)，其磁晶異向性能可以下公式表示：

$$E_k = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) \quad (2.9)$$

式中 K_0 與方向無關， K_1 、 K_2 是第 1、第 2 磁晶異向性常數。

α_1 、 α_2 、 α_3 是磁化方向與三個立方晶軸相互間夾角的餘弦函數值。

今假若磁矩沿著 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 與 $\langle 111 \rangle$ 三個最重要方向完美排列時，它們的磁晶異向性能分別表示為：

$$\langle 100 \rangle \text{ 時 } E_k = K_0 \quad (2.10)$$

$$\langle 110 \rangle \text{ 時 } E_k = K_0 + K_1/4 \quad (2.11)$$

$$\langle 111 \rangle \text{ 時 } E_k = K_0 + K_1/3 + K_2/27 \quad (2.12)$$

在文獻報告中常見的立方晶系之磁性材料為 Fe ($K_1 > 0$) 與 Ni ($K_1 < 0$)，它們磁性易磁化的方向分別為 $\langle 100 \rangle$ 與 $\langle 111 \rangle$ 。圖 2-4-1 為鐵單晶的磁化曲線，圖 2-4-2 為鎳單晶的磁化曲線。

在文獻中常見的 Co 元素晶體結構為六方晶系 (Hexagonal)，其單晶的磁化曲線如圖 2-4-3 所示， c 軸為六方晶系的易磁軸方向，在一般文獻亦稱為單軸異向性。下列是六方晶系的磁晶異向性能關係式：

$$E_k = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (2.13)$$

其中 θ 為磁矩方向與 c 軸方向之夾角，而 K_1 與 K_2 為單軸異向性常數，當 $K_1 > 0$ 時 c 軸是易磁化軸方向，當 $K_1 < 0$ 時， c 平面是易磁化平面。

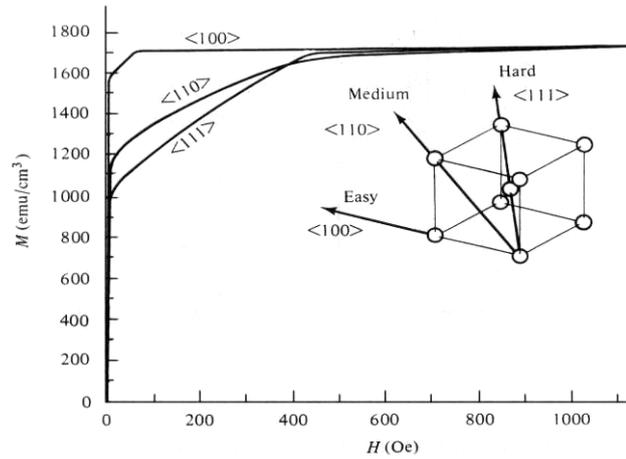


圖 2-4-1 鐵單晶的磁化曲線圖 [76]

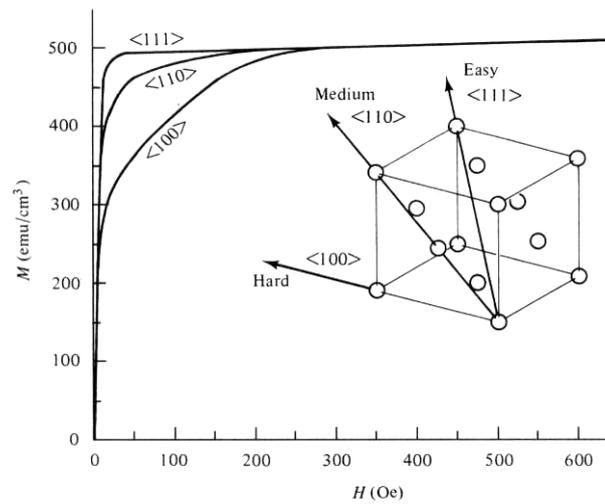


圖 2-4-2 鎳單晶的磁化曲線圖 [76]

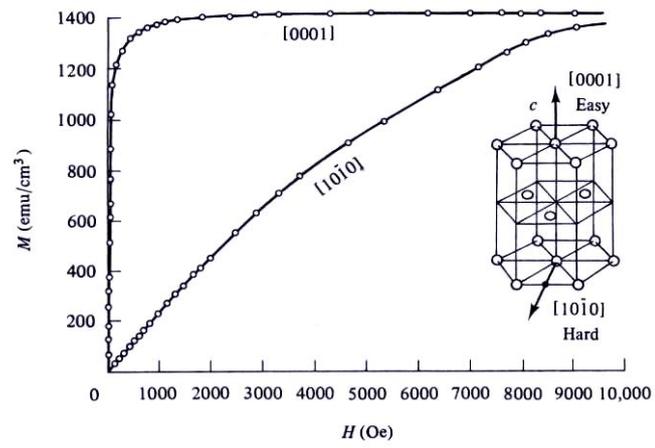


圖 2-4-3 鈷單晶的磁化曲線圖 [76]



2-5 硬磁性質

永磁材料相關的技術磁參數值主要可區分為非結構敏感參數與結構敏感參數。前者主要是依材料的化學成分和晶體結構兩者來決定，也被稱為本質磁性，如居禮溫度 T_C ，飽和磁化量 M_s 等；而後者除了與本質磁性質有相關外，還與晶粒尺寸大小、晶粒取向、晶體缺陷、外加摻雜物等外質因素有關，如剩磁 M_r 或 B_r 、矯頑磁力 iH_c 或 H_c 、磁能積 $(BH)_{\max}$ 等。

2-5-1 飽和磁化量 ($4\pi M_s$ 或 J_s)

飽和磁化量 $4\pi M_s$ 或 J_s 是永磁材料非常為重要的磁參數值。永磁材料的條件是 M_s 值愈大愈好，其飽和磁化量值大小取決於組成硬磁材料的磁性原子數、原子磁矩和溫度。在常溫(300K)時， M_s 可表示為

$$J_s = n_{\text{eff}} N \mu_B = n_{\text{eff}} (N_A d / M) \mu_B \quad (2.5.1)$$

式中 N_A 為亞佛加厥 (Avogadro) 常數， $N_A = 6.023 \times 10^{23}$

d 為材料的密度， kg/m^3

M ：相對分子質量

$N \mu_B$ ：有效玻爾磁子數。對於 3d 殼層金屬及其合金材料， n_{eff} 近似等於 gS ；對於 4f 金屬及其合金， n_{eff} 近似等於 gJ 。

舉例：Fe、Co、Ni 的 $4\pi M_s$ 依次為 21.6、17.9 和 6.1 kG；FePt 之 $4\pi M_s = 13.8$ Kg； $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 其單晶結構的 $4\pi M_s$ 分別為 16.0 kG。在 3d 殼層金屬中 Fe 元素的 $4\pi M_s$ 是最高的。今以 Fe 元素為基體外添加物為 Co 元素時，隨 Co 元素含量的增加其 $4\pi M_s$ 漸增，當 Co 元素的質量含量比達到 35% 時，其 J_s 可達最大值 25 kG。除 Co 元素外，所有添加元素均會使 Fe 的 $4\pi M_s$

降低。近期實驗研究發現， Fe_{16}N_2 化合物其單晶薄膜的 $4\pi M_s$ 達 28.3 kG。

當磁體存在於兩個磁性相時，則磁體的飽和磁化量 M_s 與具有兩個磁性相的飽和磁化量 M_{s1} 與 M_{s2} 有存在疊加之關係式：

$$M_s V = M_{s1} V_1 + M_{s2} V_2 \quad (2.5.2)$$

如果第二相是非鐵磁性相性質， $M_{s2} = 0$ ，則 $M_s = M_{s1} V_1 / V$ 式中 V 、 V_1 和 V_2 分別為磁體與磁體內兩個相的體積。顯然在減少磁體的非鐵磁性比例第二相的體積百分率有利於提高磁體的飽和磁化量。

2-5-2 剩磁 (B_r)

剩磁由飽和磁化量 M_s 到殘餘磁化量 M_r 的反向磁化過程所決定，多晶磁性材料與單晶體不同，需從統計的理論觀念討論剩磁的性質。圖 2-5-1 為單軸各磁晶異向性無結構的多晶體在各種磁化狀態下的磁矩物理角動量分佈的二元向量平面區域模式。在 $H = 0$ 時，每個晶粒磁矩的磁化向量在空間之分佈是均勻的，樣品在任何一方向的 $M = 0$ 。磁化到飽和後，每個晶粒的磁化向量都朝向在外加磁場方向一致排列。而去掉外加磁場後，各晶粒的磁化向量全轉向到最靠近外加磁場方向的易磁化軸方向。當反向磁化場達到 $H = H_c$ 時，每個晶粒的磁化向量在空間中的分佈是不均勻的，在反向磁場方向有一分佈，在反向磁場相反方向也有一對稱分佈。經過積分公式計算後，可獲得單軸無結構多晶體的剩磁為 $M_r = M_s \cos\theta$ 。當沿單晶體的易磁化軸方向磁化時，則 $M_r = M_s$ ， $B_r = \mu_0 M_r = \mu_0 M_s$ ，此證明 B_r 的上限值是 $\mu_0 M_s$ 。因此可說明剩磁是微結構敏感參數值，它對磁性晶體的取向和磁區結構十分敏感，亦即主要取決於 M_s 和 θ_i 角兩參數。為獲得較高剩磁，應該選擇高 M_s 的磁性材料。 θ_i 主要決定於晶粒的取向與磁區結構兩者因素，一般可用獲得晶體結構和磁區結構的方法來提升剩磁數值。

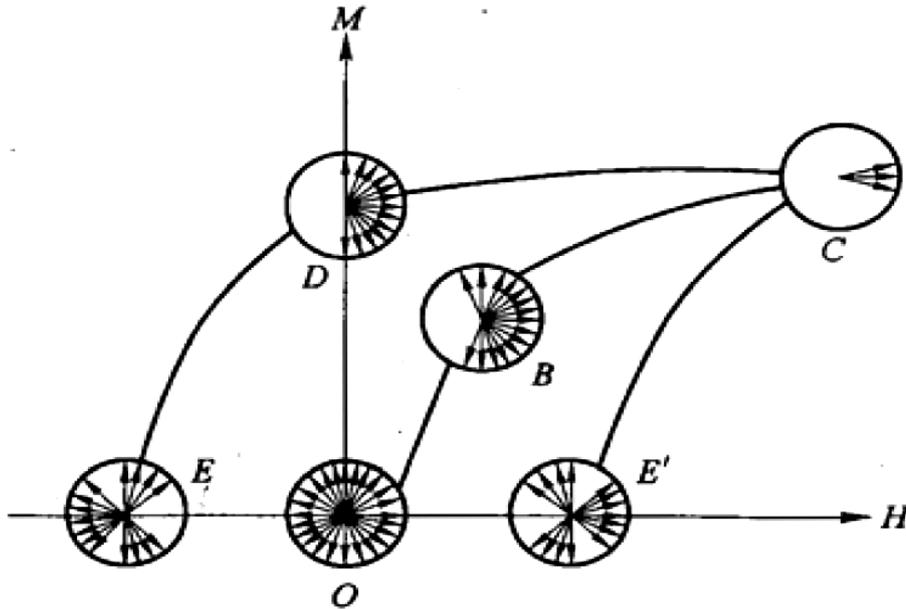


圖 2-5-1 單軸異向性無結構的多晶體在各種磁化狀態下的磁矩角動量分佈的二元向量模式圖[77]

鐵磁性冶金粉末產品的剩磁與正向磁區的體積分數比為 A 、粉末顆粒的取向因子 $\overline{\cos\theta}$ 、粉末產品的相對密度 $\frac{d}{d_0}$ 、非鐵磁性的第二相的體積百分率 β 以及緻密樣品的飽和磁化量 M_s 大小值有關，即

$$M_r = A(1 - \beta) \overline{\cos\theta} \frac{d}{d_0} M_s \quad \dots (2.5.3)$$

證實提高粉末製品的取向度，和提高相對密度，並減少非鐵磁性第二相的體積百分率和提高正向磁區的體積分數比等，皆是提高材料剩磁的主要方法。

2-5-3 異向性場 (H_A)

對於討論單晶體方面，熱退火處理後磁狀態下的原子磁矩均沿易磁化軸方向排列。當沿單晶體難磁化軸方向磁化時，只有外加磁場足夠大時才能使其磁化到飽和現象。沿難磁化軸方向使鐵磁性物質磁化到飽和

所需要的磁場稱為異向性場 H_A 。它是沿難磁化軸方向磁化與沿易磁化軸方向磁化的兩磁化曲線交點相對應的磁場 H_A ，如圖 2-5-2 所示。

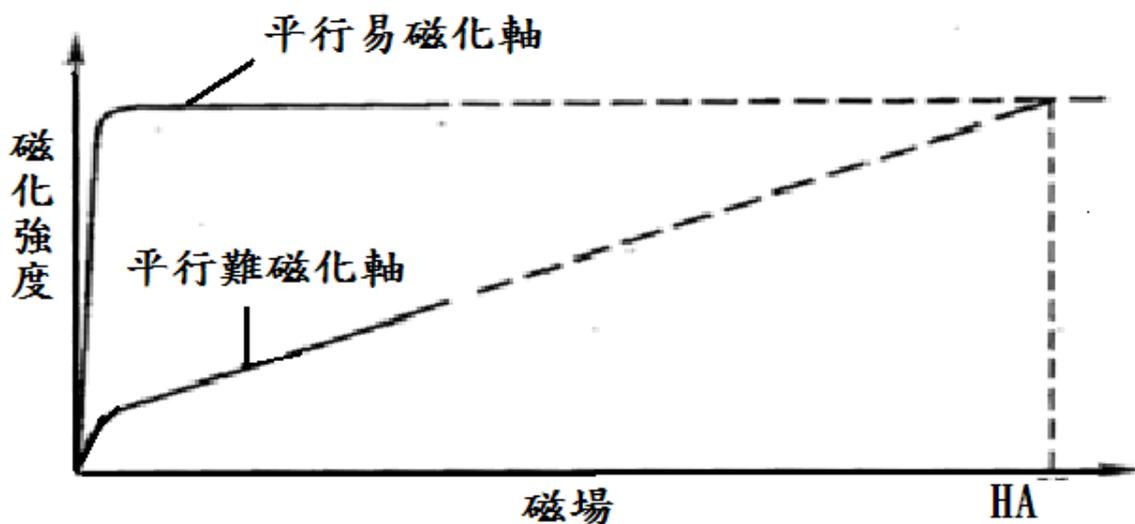


圖 2-5-2 單晶體的磁異向性場 H_A 圖 [77]

此情形可解釋為易磁化軸方向存在一種等效場，它會使原子磁矩轉向到與易磁化軸平行的方向。因此，想要沿難軸磁化方向磁化到飽和狀態，就需要與之相對應的外加磁場。異向性場 H_A 的本質是磁晶異向性。依鐵磁性相關文獻理論，單軸晶體異向性場 H_A 的數學關係式為

$$H_A = 2K_u / \mu_0 M_S = 2K_u / J_s \quad (2.5.4)$$

而立方晶體的異向性場為

$$\begin{aligned} K_1 > 0, H_A &= 2K_1 / J_s \\ K_1 < 0, H_A &= \frac{4|K_1|}{3J_s} \end{aligned} \quad (2.5.5)$$

此數學式 $H_A = 2K_u / \mu_0 M_S = 2K_u / J_s$ 顯示異向性場 H_A 是材料內部本質矯頑磁力最大的極限值，即 $H_c = H_A = 2K_1 / J_s$ ，它是該磁性材料是否能研發成為有商業與工業經濟價值的永磁材料重要研判條件之一。

此外可用多種方法來量測異向性場，較常使用的方法有：磁化曲線

交叉點法與奇點探測法兩種方式。磁化曲線交叉點法是將多晶體材料破碎到相當於單晶體尺寸粉末狀般大小，使之與膠狀的樹脂化合物材料充分混合均勻，接著將樣品放在磁場（大於 2 T）中使單晶磁體易磁化軸（c 軸）沿強外加磁場方向充分取向並固化，使其易磁化 c 軸固定在取向軸的方向上，然後測量平行易磁化 c 軸和垂直易磁化 c 軸的磁化曲線，如圖 2-5-3 所示，兩磁化曲線延長線的交點所對應的磁場，即為該磁性材料的異向性場 H_A 。

而在奇點探測法的基本原理是在單晶的難磁化軸磁化曲線上，取磁化強度 M 對磁化場 H 的 n 階微分方程導數的係數 $d^n M/dH^n$ 時，在接近異向性場 H_A 附近會出現一個奇異點，即 $d^n M/dH^n$ 導數的峰值，如圖 2-5-3 所示。事實上取二階導數微分方程的峰值就十分明確了，峰值相對應的磁化場就稱為該磁性材料的異向性場 H_A ，奇點探測法的特殊優點是磁化曲線上的奇點與晶粒尺寸與晶粒取向是沒有任何關係，在不用製造晶體取向的樣品裡，方法較簡易。

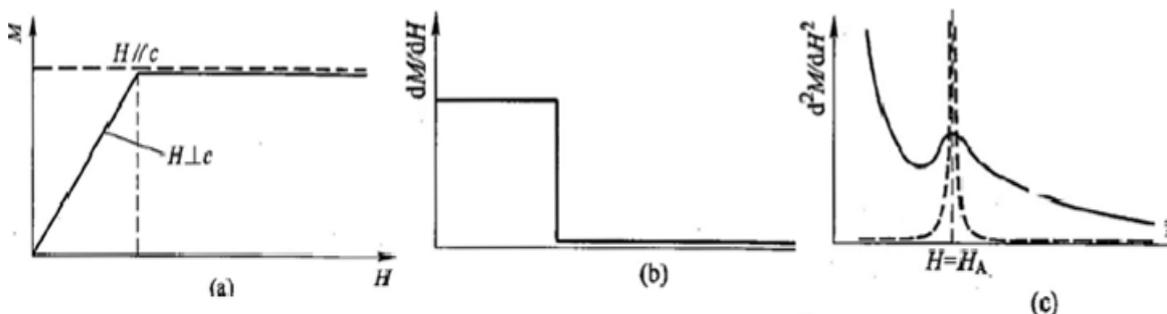


圖 2-5-3 沿難磁化軸的磁化曲線 $d^n M / dH^n$ 與 H 的關係圖 [77]

2-5-4 矯頑磁力 (H_C)

據實驗數據證明，不同磁性材料的矯頑磁力的數值差別很大。針對不同的磁性材料曾經研究發表過各式各樣的矯頑磁力理論模式。這些理論模式可歸類為兩種：一種與磁區壁轉移受到的阻力有關，例如：力理

論、摻雜理論等；另一種與磁區轉移受到的阻力有關，如一致移轉、渦旋轉動等模型。在說明具磁性體材料的矯頑磁力和改進材料性能方面，這些模式都開啟了某些程度的理論方向；這些模式潛藏的負面問題是沒有考慮到晶體不完整性因素的影響。於現實材料的晶體不完整性因素，或稱為晶體的缺陷，可依據它的外部形狀不同（體缺陷、面缺陷、線缺陷和點缺陷）可直接控制其矯頑磁力；亦可藉由缺陷本身的交換積分常數、磁致伸縮常數、磁晶各異向性常數和飽和磁化量大小與不同晶體來影響矯頑磁力。

晶體缺陷對磁性的影響分遠程及近程兩種缺陷。差排、非磁性摻雜或第二相現象是遠程，它們會影響磁彈性能，散磁場能的變化。堆積層錯、晶粒邊界、反相磁區邊界、點缺陷等屬於近程。它們會使磁晶各異向性能和磁交換能發生改變，因此能阻止磁區壁的移動。晶體缺陷的這些特徵，易使缺陷位置形成反向磁區孕核或磁區壁栓固的中心位置。若是將缺陷做為形核點，因導致缺陷的數目愈多，則反向磁區孕核便越容易產生，因此矯頑磁力將會變弱。

在某些複合晶材料具多磁區的永磁材料中，其成份、結構均是極不均勻的，磁區壁能密度也是不均勻。在熱退火處理後磁狀態下，磁區壁平常均是位於磁區壁能的最低點處。在外加磁場作用下使之磁化，為使磁區壁遠離磁區壁能較低的位置是非常不容易的，原因是磁區壁被磁區壁能較低的位置固定住。若將缺陷部分只作為磁區壁的固定點，將會造成缺陷部分的數量愈多，磁區壁固定便越明顯，因此移動便越不容易，因而會導致矯頑磁力值增加。因此，缺陷部分的影響具有雙重特性，一方面可作為形核點因此減弱矯頑磁力值；另一方面又可作為固定點因而提升較高的矯頑磁力值。如此，材料中尺寸較大的缺陷有利於形核的產生，反之較小的缺陷比較有利於固定點的形成。

$$H_S = H_0 + \frac{5\pi}{8\mu_0 M_S} \cdot \frac{r}{d} \quad (2.5.6)$$

若將 2.5.6 式推導成 $H_S = H_P + H_N$ ，此時 $H_P = H_0$ ，即為材料的固定場； $H_N = 5\pi/8\mu_0 M_S r/d$ ，則是磁性材料的反向磁區形核場。亦即磁性材料的矯頑磁力是由磁區壁栓固與反磁化核形核場兩部分所形成。當 $H_P < H_N$ 時，磁性材料的矯頑磁力是由形核場來決定。具體材料的矯頑磁力物理性質是以形核為主導，或是以磁區壁栓固為主導，可依據熱退火磁狀態後的磁化曲線與磁滯迴路的產生來判斷。以形核為主的磁化曲線上升較快，初始導磁率較高，在較低的外加磁場下就能磁化到磁飽和狀態，其矯頑磁力將隨外加磁場的漸增而增加，如圖 2-5-4 左所示。以磁區壁栓固為主的磁化曲線上升較緩慢，外加磁場未達到矯頑磁力之前，導磁率均低，在達矯頑磁力處才急速升高，其矯頑磁力一般與外加磁場沒有任何相關，如圖 2-5-4 右所示。

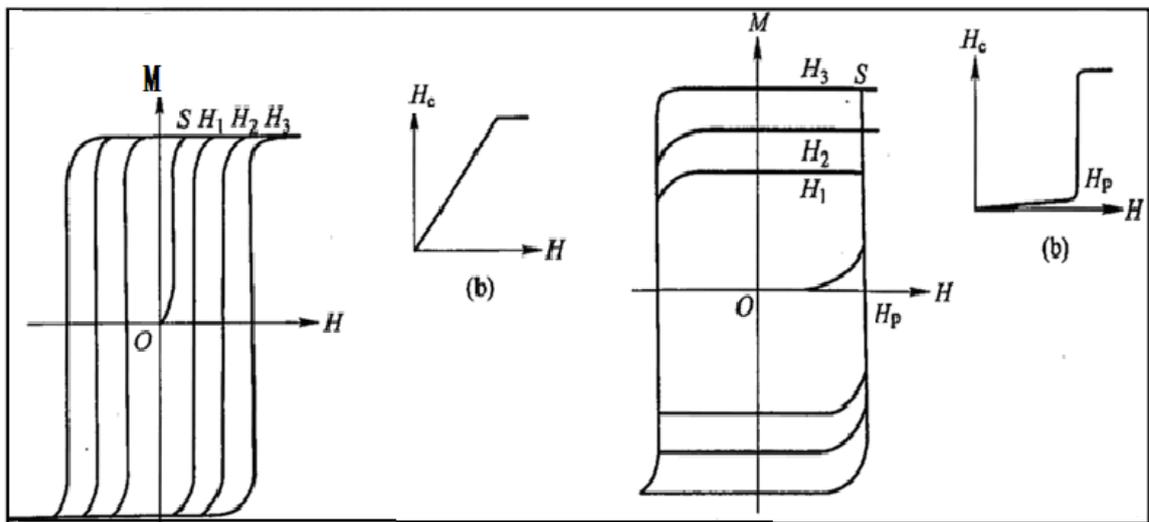


圖 2-5-4 形核場（左圖）及栓固場（右圖）決定的矯頑磁力圖[77]

從金相的研究角度研判，舉凡磁晶異向性常數較高的單相磁性體，其反磁化物理性質以形核為主導，形核的位置大都存在於磁晶異向性較

弱或去磁場較強的磁區域，如單相的稀土材料鈷 1:5 型和 2:17 型磁性體、NdFeB 硬磁體、鋇鋇鐵氧磁體、錳鋁碳合金化合物。舉凡磁晶異向性常數較高的複相磁性體，其反磁化物理性質則以磁區壁栓固為主導，固定的地方大都出現在磁區壁能量較低的位置，如兩相的稀土材料 1:5 型和 2:17 型硬磁性體，鈷合金化合物等。依據以形核為主的磁性體中，反磁化核成長時的磁區壁移動現象，亦會遭遇『磁區壁栓固』的相同問題，此時矯頑磁力將同時由形核場和臨界場兩個因素共同主導。

永磁材料擁有較高的矯頑磁力值，欲研發較高的本質矯頑磁力硬磁材料方法有兩種，其一是提高形核場 H_N 與磁區壁移動固定場的 H_P 值；另一方面是合成高磁晶異向性能的單磁區微磁晶粒子的複合體材料，使其反磁化過程為飽和磁化量 M_S 的移動，這兩種方法都要求有較高的磁晶異向性能。

目前有關矯頑磁力理論與文獻方面的報導研究，在物理性質方面較完整地研究出缺陷的影響與作用，在推演方法上運用了微磁學方程式與電腦軟體模擬理論，致使研究結果與方向有較廣泛的適用性及說服力。從面缺陷方面對磁區壁的『磁區壁栓固』理論進行數學模式推導，如此得到的各式磁性材料矯頑磁力理論數值與實驗數值理論上相接近，這證明了矯頑磁力相關理論對軟磁材料與硬磁材料均有適用性。

2-5-5 磁能積 $(BH)_{\max}$

以永磁材料作為磁場或磁力來源，主要是運用永磁材料它在空氣間隙中產生的磁場，圖 2-5-5 為有空氣間隙的環狀磁體，依據安培環場積分定律，因沒有電流流動，所以 H 周圍的線積分是零：

$$\oint H dl = 0 \quad \text{即} \quad H_g l_g - H_m l_m = 0$$

其中 l_m 是總磁路長度， l_g 是間隙長度。

其次，考慮磁通密度 B 具有連續性

$$\phi = B_g A_g = H_g A_g = B_m A_m$$

其中 A_m 是環狀磁鐵橫切面截面積， A_g 是間隙截面積，但兩面積均視為相等 ($A_g = A_m$)。然而，實際情況 A_g 與 A_m 兩橫截面積是不相等的，因為邊緣磁通的不均勻特性。

$$H_g^2 = \frac{B_m H_m I_m A_m}{I_g A_g}$$

整理後可得

$$H_g^2 V_g = (B_m H_m) V_m$$

或

$$H_g = \left(\frac{B_m H_m}{\mu_0} \right) \left(\frac{V_m}{V_g} \right)^{\frac{1}{2}}$$

式中， V_m 、 V_g 分別代表磁體和空氣間隙的體積。 H_g 除了與 V_m 、 V_g 有相關外，主要決定於磁體內部的 B_m 和 H_m 之相乘積。 B_m 為環狀磁體的磁通密度， H_m 為其退磁場強度。 $(BH)_{\max} = B_p H_p$ 稱為間隙最大磁能積，如圖 2-5-6 所示，常以 $(BH)_m$ 表示，簡稱為磁能積。如果在設計硬磁材料時，使硬磁材料在 P 點工作（依磁體的形狀和尺寸大小來決定），則硬磁材料在空氣間隙中將產生最強的磁場強度。若磁能積越大，在空氣間隙中所產生的磁場就越強，因此特別強調永久磁性材料的磁能積愈大愈好。

$(BH)_m / (B_r H_c) = \gamma$ 稱為 B - H 退磁曲線的隆起度，所以磁能積亦可以表示為 $(BH)_m = \gamma B_r H_c$ 。理想的永磁材料應該是 $B_r = \mu_0 M_S$ ， $H_c \geq H_c$ ，即本質退磁曲線形狀為矩形，磁感退磁曲線形狀為直線，如圖 2-5-6a。因為 B_r 的極限值為 $\mu_0 M_S$ ， H_c 的極限值是 $M_r = M_S$ ，此時 $H_D = 0.5 M_r$ ， $B_D =$

$0.5B_r$ ，由此求得磁能積的最大極限值為

$$(BH)_m^0 = \frac{\mu_0 M_s^2}{4}$$

在這種情況下，飽和磁化量 M_s 是決定磁能積大小的關鍵因素之一。材料的 M_s 值越高，理論上磁能積就相對越大。例如： $L1_0$ -FePt 異方性單晶的 $B = 1.38 \text{ T}$ ，則其

$$(BH)_m^0 = \frac{1}{4} \times \mu_0 \left(\frac{B}{\mu_0} \right)^2 = \frac{1}{4} \times \frac{1.38^2}{4\pi} \times 10^7 = 387.6 \text{ kJ/m}^3 \sim 48.39 \text{ MGOe}$$

當 $iH_c \leq 0.5 M_s$ 時， $(BH)_m^0 = iH_c(B_r - \mu_0 iH_c)$ 。在此種狀況下，雖然 M_s 對 $(BH)_m$ 有貢獻，但磁能積主要是由 iH_c 決定，即提高材料的矯頑磁力是提升 $(BH)_m$ 的關鍵因素。 AlNiCo 、低矯頑磁力 $\text{Sm}_2(\text{CoCuFe})_7$ 等永磁材料均屬於這種類型。究其原因是這類合金的矯頑磁力機制是屬於磁性粒子的形狀異向性，故較不能大幅度提升其本質矯頑磁力。

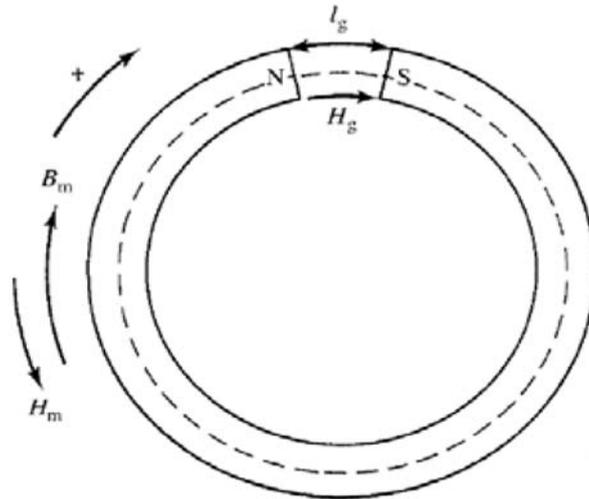
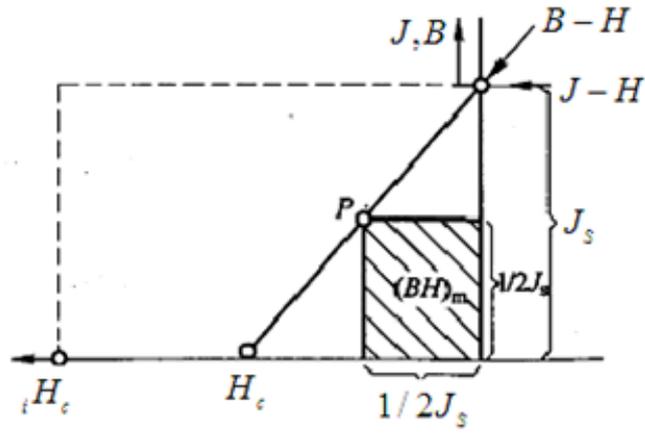
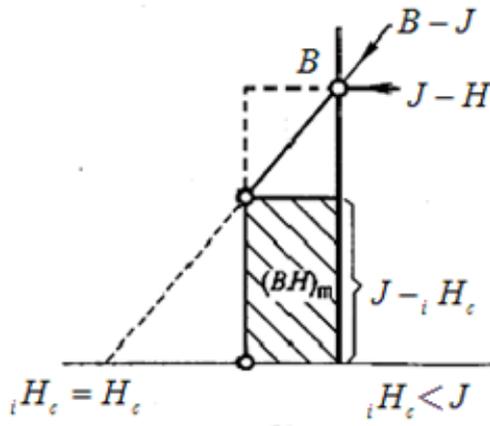


圖 2-5-5 環狀開磁路示意圖 [77 , 78]



(a)



(b)

圖 2-5-6 退磁曲線與理論磁能積圖 [77]

2-6 薄膜成長理論

欲將濺鍍材料沉積在基板上，除了要彼此滿足晶體結構外，並有兩個必要條件：成核與成長磁物理特性。首先，濺鍍材料必須到達玻璃基板進行成核的運作，然後再進行成長過程[79]。

2-6-1 成長機制

磁性薄膜沈積主要的物性機制依發生先後次序可分為：成核 (nucleation)、晶粒成長 (grain growth)、晶粒聚結 (coalescence)、縫道填補 (filling of channels) 及沈積膜成長 (film growth)，如圖 2-6-1 所示[80]。

1. 成核

當高速動能氣體粒子到達基板表面時，部分氣體的動能消失後，於是在玻璃基板表面上先產生物理性吸附，此種暫時性吸附的粒子稱為吸附原子 (adatom)。此時吸附的原子可在玻璃基板表面上移動，或與其它吸附原子彼此有交互作用發生，並且可釋放出多餘的凝結能量，而形成一有穩定的核團 (cluster)，以化學性或物理性形式被吸附在其表面上，物理性吸附有可能經由吸解 (desorb) 過程而進入原氣相中，如圖 2-6-1 (a) 所示[80] (b) 所示 [80]。當核團半徑大小隨著聚集的吸附原子數量增加時，如圖 2-6-2 (c) 與 (d) 所示[80]，因球體的表面曲率會隨著球體體積的增加而減小，則核團所受的表面能 (surface energy) 將隨之減少 [80]。

以文獻熱力學的理論來討論薄膜形成之相變過程。此過程中以 (2.6.1) 數學式表示：

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.6.1)$$

ΔG ：整體自由能的變化值。

ΔG_v ：為單位體積自由能，為一負值。

γ ：單位表面自由能，為一正值。

r ：成核成長中原子團之半徑。

如圖 2-6-3 所示[82]，在核團形成成長初期，由表面自由能 γ 所主導。隨著核團半徑大小增加，整體自由能 ΔG 呈現漸上升趨勢。當核團半徑大於一臨界值後， ΔG 將隨核團半徑的增加反而下降，且半徑愈大， ΔG 值也就愈低。其半徑臨界值，稱為臨界半徑（critical radius）以 r^* 表示，其大小能決定核團是否能在表面上存留。假使核團半徑大小低於臨界半徑，則這個核團將呈現不穩定狀態，最終會從基板表面回到氣相內。當原子團半徑等於臨界半徑 r^* 時，此時稱為臨界核，而其整體自由能在此達到最大值。假如核團半徑大於臨界半徑時，由體積自由能來主導，而整體自由能開始下降，則此時核團不但能在表面上存留，並且將繼續藉著吸收更多受吸附原子而繼續成長，使核團半徑增加因而降低總體自由能並且整體系統變得更加穩定，而原子團也因此能夠繼續穩定成長 [81]。

2. 晶粒成長

當該核團繼續藉由吸收更多的受吸附原子而成長，如圖 2-6-2 的 (c) 與 (d) 所示[80]，開始進入成長之階段。即核以半徑增加來降低自由能 ΔG 的方式來成長。

在晶粒成長過程之後，晶粒成長所需要的原子來源，不單只靠吸附

原子數量來成長，而且可以直接由氣相中傳來的高能粒子，經過與晶粒碰撞後而成為晶粒其中的一部分。但是在晶粒成長的初期，仍然以吸附原子數的加入為優先[81]。

3. 晶粒聚結

當各別獨立晶粒成長所增加的半徑，開始與鄰近的其它磁晶粒相接觸時，晶粒間彼此互相的內擴散（inter-diffusion），如圖 2-6-1 (c) 所示 [82]，這階段為聚結（coalescence）的階段。基本上與粉末材料在進行燒結（sintering）時所經歷的過程一樣，如圖 2-6-4 所示[81]。

以兩個半徑相當的磁晶粒相接觸為例，如圖 2-6-4 (a) [81]為了降低彼此的表面能量，兩晶粒會產生頸部（neck）連接，在晶粒內部之間經擴散形成如圖 2-6-4 (b) [81]；接著晶粒間彼此的擴散運動逐漸將頸部填滿，以減低頸部的曲率（curvature），使頸部的表面能量下降，如圖 2-6-2 (c) [80]；最後兩者在調整降低表面能的驅動力之下合而為一，並形成一個半徑較原來磁晶粒大，如圖 2-6-4 (d) [81]所示的晶粒情形。

在兩個晶粒之間的晶粒結構（crystallinity）並不相同時，譬如一個是以(111)面優選方位做堆積；而另一個是以(110)面優選方位做為基礎，則兩者合一之後，如圖 2-6-4 (c) 的晶粒內部還要經過再結晶（recrystallization）的步驟，將兩者的磁晶粒方向做適當的調配，以降低整體自由能，使新的且較大磁晶粒之能態（energy state）比原本晶粒來得穩定。新的晶粒結晶方向將擁有最低自由能，或最穩定的結晶方向。在這些聚結的過程裡，整體系統的表面能將會隨著較小晶粒的消失而逐漸地降低 [81]。

4. 縫道填補與沈積膜成長

當個別的晶粒將不停地吸收吸附原子，或併吞較小晶粒或被併入較大的晶粒中，使整體系統的表面能下降。再隨晶粒持續地增大且晶粒與晶粒之間有連結狀態時，會形成"縫道(channel)"，如圖 2-6-1 (d) [80]，這些縫道基本上就是晶片薄膜表面尚未被吸附的原子或是磁晶粒所覆蓋的區域。

由於這些位於晶粒間的縫道為了降低表面自由能因而逐漸被填滿，而完整的薄膜便在基材表面上產生，如圖 2-6-1 (e) [80]，薄膜的沈積會向增加薄膜厚度的方向繼續進行。

實際上，薄膜成長並非均以二元的方式來一層一層往上進行堆積，可能會因為基材表面形貌或缺陷 (defects) 因素，如圖 2-6-5 [83] 中的平台 (terraces)，階梯 (steps)，及頸結 (kinks) 等影響 [83]。吸附原子經過表面擴散運動後，容易在此與其進行再結合，吸附原子便可以直接在附著在圖 2-6-5 [83] 中的階梯或頸結等表面鍵結尚未完全成熟的位置上，進行所謂的化學吸附 (chemisorption) 物理現象。當薄膜沈積進行到厚度開始增加的階段後，前面所介紹的薄膜初期沈積機制便不再是唯一使薄膜成長的路徑 [81]。

2-6-2 薄膜成長模式

薄膜晶成長的模式，一般約可分為三種，如圖 2-6-6 所示 [84]。

1. Frank-Van der Merwe mode (F.M.mode)

此種模式為層狀成長 (layer-by-layer growth) 模式，當高能原子沈積到玻璃基材表面時，會先成長完成一層原子層後，再進行次一層原子層的成長，以此模式成長的薄膜擁有較平整的表面特徵。

2. Volmer-Weber mode (V.W.mode)

此種薄膜成長模式為島狀成長 (island growth) 模式，吸附原子在基

板表面上直接以三維島狀方式來進行成長。

3. Stranski-Krastanov mode (S.K.mode)

此種薄膜成長模式為混合型成長模式，其初吸附的原子將會先以形成單層原子層，成長到某一階段後，原子再改以島狀的結構繼續成長。

薄膜成長會因為外在各種因素而產生變化，如當玻璃基板溫度較高時，原子有足夠能量在表面上遷移運動，較有利於層狀成長的模式成長；若當蒸鍍速度加快時，較容易以島狀模式繼續成長 [83]。

2-6-3 影響薄膜成長的因素

薄膜成長的主要驅動力來自不斷調降的整體表面自由能 (total surface free energy) 因素。吸附原子進行成核行為、致聚結以至於成長，其中吸附原子的吸附行徑，主要是由黏滯常數 (sticking coefficient) 所決定。基板表面的溫度愈高，吸附原子被薄膜表面所吸附的能力就愈低，此外吸附原子在試片表面所做的遷移 (migration) 或擴散運動，也將會受表面溫度的影響。表面溫度愈高，其擴散能力愈好，吸附原子能力也愈容易找到適當的位置進行聚結行為。因此，溫度愈高成長的晶粒也相對比較大，沈積薄膜的均勻性 (uniformity) 也相對比較好。所以，整個薄膜的沈積速度與薄膜的結構皆與進行沈積的表面溫度有絕對關係。

除了表面溫度外，影響薄膜性質的因素有：表面結構、基板性質和沈積原子的表面能態、晶格匹配度、晶面對稱性與沉積速率等，它們將會以不同之方式對於薄膜成長的性質有不同的影響 [81,85]。

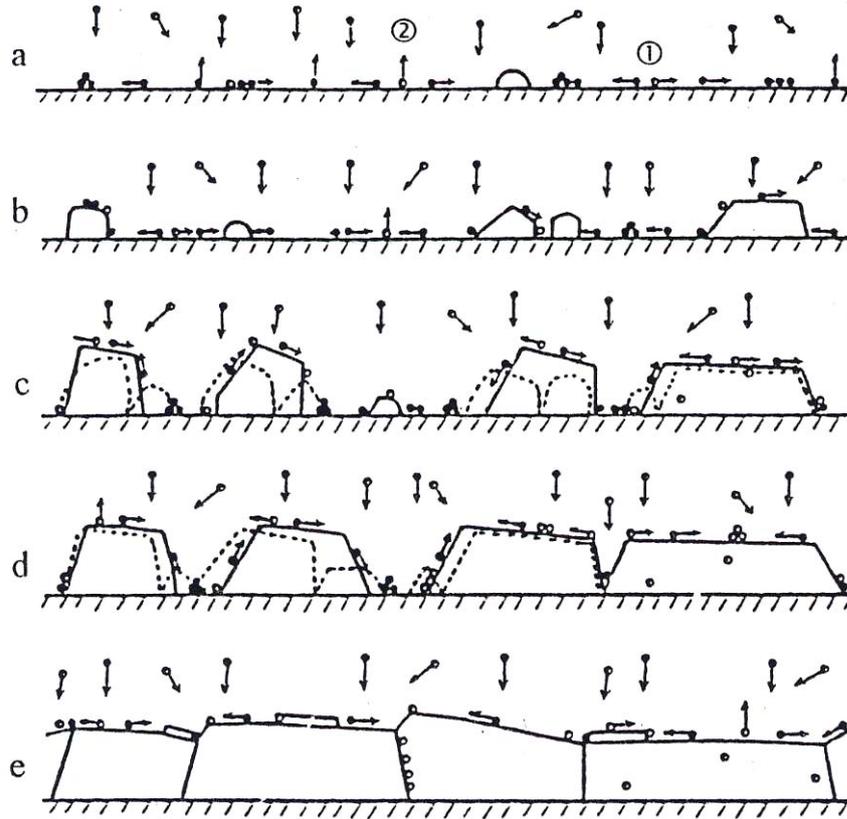


圖 2-6-1 薄膜沈積步驟分解圖[79]。

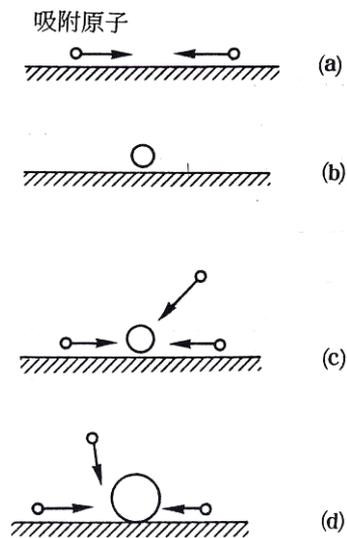


圖 2-6-2 核團聚結成長情形示意圖[80]。

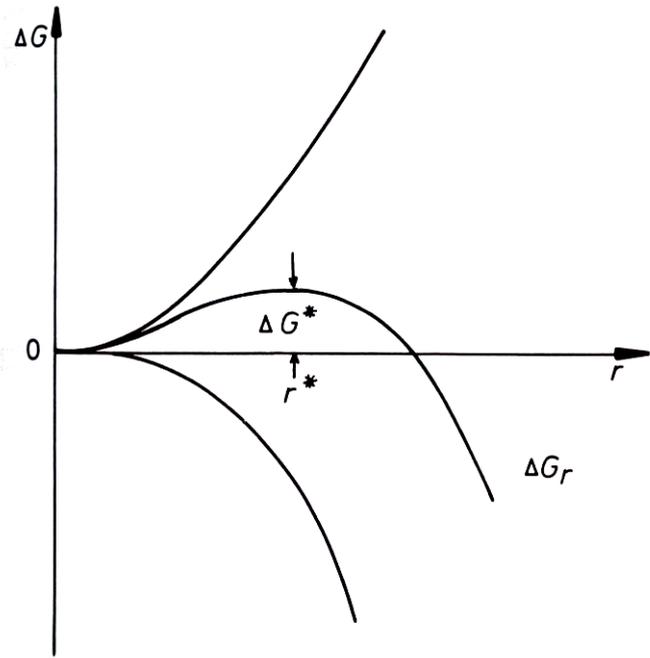


圖 2-6-3 成核成長中自由能之變化圖[81]。

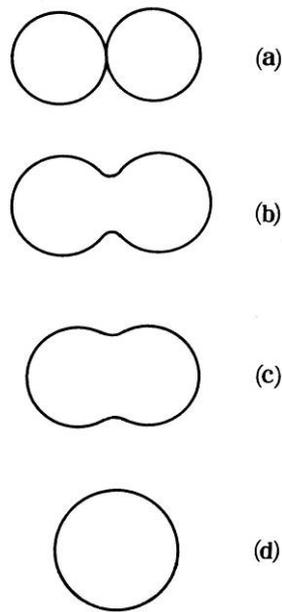


圖 2-6-4 兩個半徑相仿的晶粒聚結成較大的晶粒分解圖[80]。

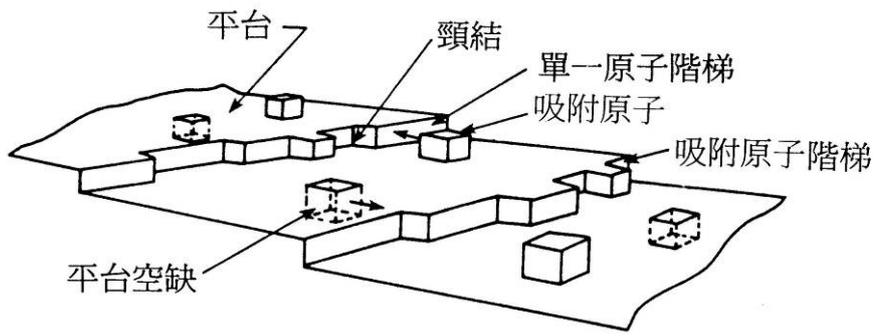


圖 2-6-5 基材表面成核位置示意圖[82]。

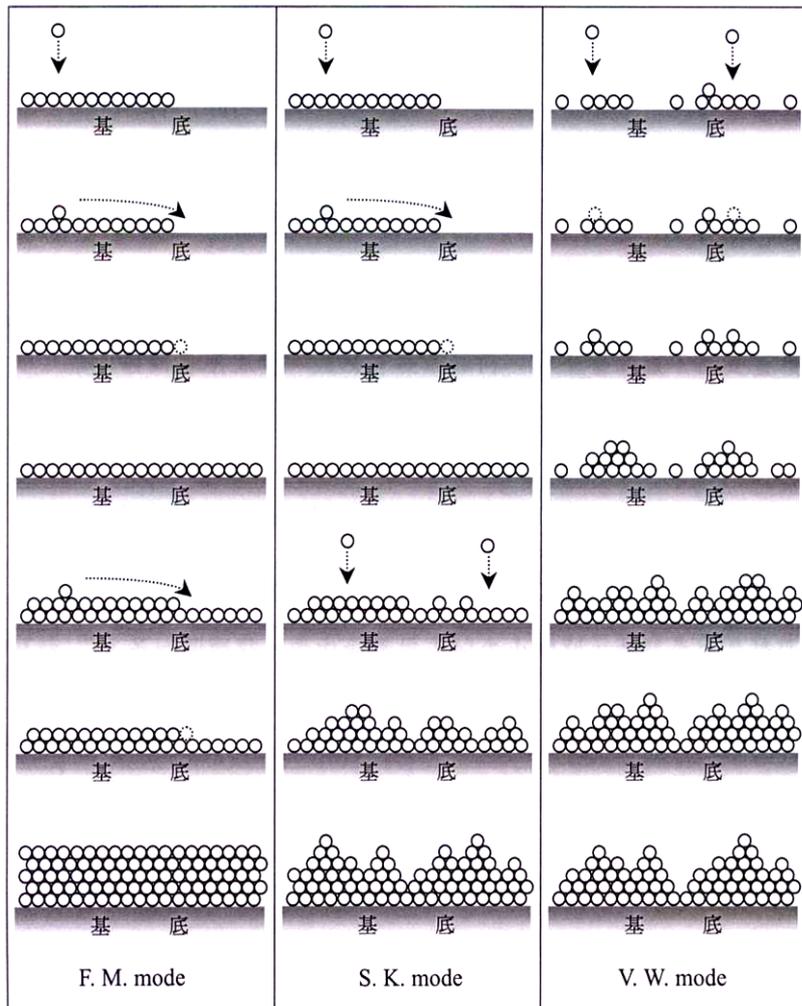


圖 2-6-6 薄膜成長模式示意圖[83]。

2-6-4 薄膜的結構

圖 2-6-7 中濺鍍薄膜之結構因不同溫度、氣壓各區有不同程度的擇優取向，且各區之基本特性列於表 2-6-1。I 區中，基板溫度小於 $0.2T_M$ ， T_M 代表熔點，此區所形成的圓帽錐形體晶粒並排模式構成的薄膜試片，晶粒間有很多孔洞 (voids) 形成，塊材密度比薄膜密度高，薄膜試片晶粒中畸變與差排較多，磁晶粒會傾向於氣流傳導方向繼續成長。

$0.2 < T/T_M < 0.5$ 代表 T 過渡區，薄膜由纖維晶粒所組成，晶粒之間孔洞數量較少，其纖維粗細形貌和表面擴散與溫度有相關。

$0.5 < T/T_M < 0.7$ 的 II 區代表純柱狀晶 (columnar grains) 形貌，此區以磁晶粒之間擴散為主，柱狀晶粒越粗大其溫度愈高，此區的薄膜試片密度與塊材密度值已非常接近。

III 區的玻璃基板溫度在 $0.7 < T/T_M < 1$ 是等軸晶結構，此區的試片薄膜會發生再結晶物理現象，表示晶粒大小與體擴散有關。

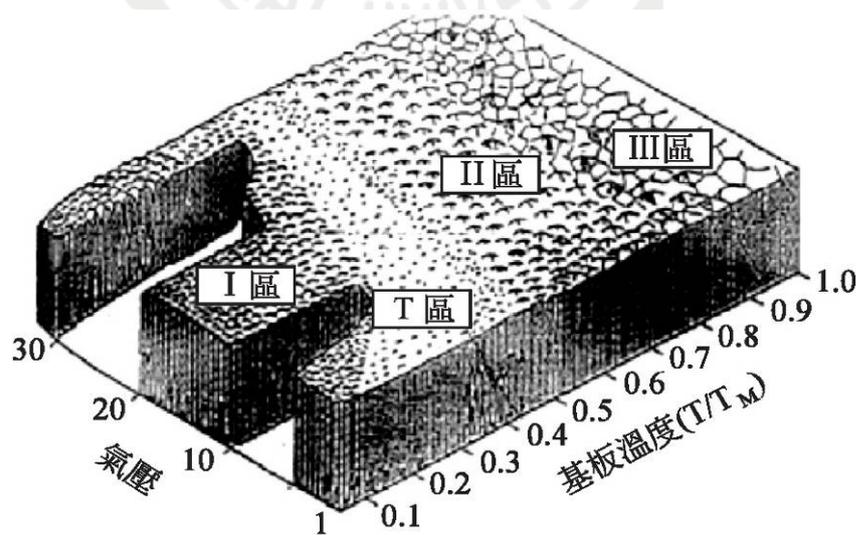


圖 2-6-7 不同溫度與不同氣壓下濺鍍薄膜之結構差異圖 [78, 86]。

表 2-6-1 薄膜基本特性之微細結構與基本性質關係[87]。

特性/ 區域	I	T	II	III
鏡面反射率	小	大	大	大
電阻係數	高	低	低	低
內部應力	拉張應力	壓縮應力	—	—
圓柱大小	小	小	小	等方性



2-7 薄膜殘留應力

磁性材料在經過熱處理後，接踵產生之殘留內應力（residually internal stress），將使磁性材料內的物理特性產生不同變化。將使材料表面產生較大壓應力，它能達到材料表面熱處理硬化的現象。沉積在玻璃基板上的薄膜試片一樣有殘留內應力的存在現象，通常薄膜試片的殘留內應力理論上分為本質應力（intrinsic stress）與外質應力（extrinsic stress）兩部份。

1. 本質應力（Intrinsic stress）

依磁性材料內部的物理缺陷，如空孔、晶界、差排及間隙型原子等，以上皆會在磁性材料中產生彈性應變場，對周遭會出現應力狀態現象。當磁性材料內缺陷較多時，其本質性之相關應力不可省略。薄膜試片本質應力的由來，依文獻報導與薄膜試片的種類、鍍膜參數、及薄膜厚度均有重要關係。

2. 外質應力（Extrinsic stress）

a. 熱應力（Thermal stress σ_{th} ）

當濺鍍薄膜試片在玻璃基板上形成時，因薄膜試片與玻璃基板之間彼此的熱膨脹係數（coefficient of thermal expansion）不相同，所以在升溫與降溫過程期間會產生熱應力（ σ_{th} ）現象，這熱應力可由以下數學模式表示：

$$\sigma_{th} = \frac{E}{1-\nu} \varepsilon_{th} = \frac{E}{1-\nu} \int_{T_0}^T (\alpha_f - \alpha_s) dT \quad (2.7.1)$$

式中 E 薄膜材料的楊氏模數（Young's modulus）， ν 薄膜材料的波松比（Poisson ratio）， ε_{th} 代表熱應變， α_f 與 α_s 各代表薄膜試片與玻璃基板材料的熱膨脹係數值。

b. 相變化應力 (Phase transformation induced the stress, σ_{ph})

磁性材料經熱處理後，會因本身相變化而產生晶格體積的膨脹與收縮物理現象，此體積的改變將使磁性與基板材料內產生一應力，此應力數學模式為

$$\sigma_{ph} = -\frac{1}{3}E\Delta V \quad (2.7.2)$$

ΔV 為材料相變化前後體積差異的大小，當 ΔV 為正時表示物體體積膨脹，此時形成壓縮應力，反之產生拉伸應力現象。

c. 磊晶應力 (Epitaxial stress, σ_{epi})

玻璃基材與薄膜試片的結晶結構一樣但當晶格常數不相同時，其材料介面間往往呈現半整合型介面 (semicoherent interface) 或整合型介面 (coherent interface)，為使薄膜與基材之間有一特定的晶格取向關係，且於材料介面間二側形成具有影響力的彈性應變值。若基材的晶格常數值大於薄膜晶格常數狀態時，將致使薄膜表面形成拉伸應力；反之薄膜表面則形成壓縮應力。故磊晶應力 (σ_{epi}) 可以數學模式表示為

$$\sigma_{epi} = \frac{E}{1-\nu} \left(\frac{a_s - a_f}{a_s} \right) \quad (2.7.3)$$

式中 a_s 及 a_f 分別代表玻璃基板和薄膜試片材料的晶格常數值。

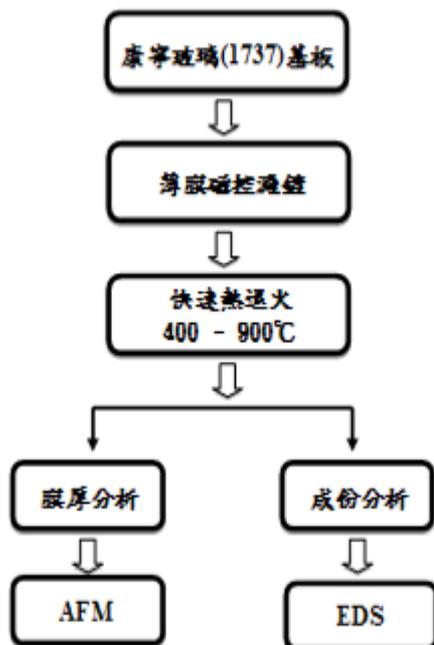
第三章 實驗過程與方法

本研究以濺鍍方式製備薄膜試片樣品，並以各種研究方法分析所製備成之 FePt 鐵白金薄膜，以下將敘述試片如何製備及所採用之各種分析方法，並簡介各項分析儀器而實驗研究靶材乃使用 Fe₅₀Pt₅₀ 合金靶。

3-1 實驗流程

本文實驗流程圖如圖 3-1-1 所示，主要可分為薄膜製備與各項分析兩個步驟，含基板清洗、薄膜磁控濺鍍、快速熱退火處理 (RTA)、膜厚分析、成分分析、晶相結構分析、表面形貌、微結構分析、顯微結構分析、磁性質分析與磁區觀測等。

Step 1：薄膜製備



Step 2：各項分析

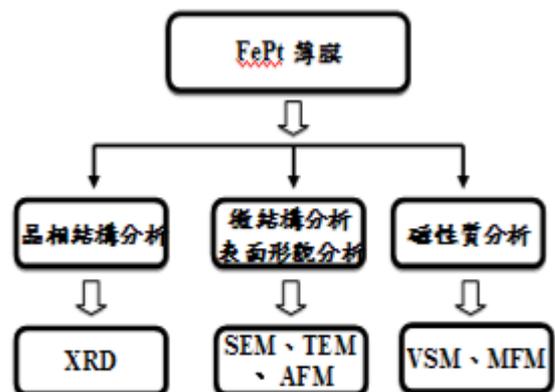


圖 3-1-1 實驗流程圖

3-1-1 基板清洗

玻璃基板經清洗後才可以放入真空腔體中，如此可避免基板表面有油脂或汙染雜質的吸附，因而影響濺鍍薄膜的磁性質，本實驗採用康寧 1737 系列的玻璃基板，基板清洗的步驟如下：

- (1) 先將玻璃基板置入丙酮溶液中，再使用超音波振盪機洗乾淨，15 分鐘後再將丙酮溶液倒掉，重新更換丙酮溶液後，再以超音波振盪機洗淨15分鐘，此步驟連續操作三次。
- (2) 把已用丙酮溶液清洗過的玻璃基板浸泡於無水酒精裡，再使用超音波振盪機清洗15 分鐘後，再把無水酒精倒掉，更換新的無水酒精後，再使用超音波振盪機洗乾淨約15 分鐘，此步驟亦連續操作三次。
- (3) 最後，將清洗完的玻璃基板用高純度的無水酒精保存，要使用時再取出，並用氮氣吹乾後才使用。

3-2 薄膜磁控濺鍍

濺鍍系統的機械結構是由冷卻系統、真空系統、電源供應系統和氣體導入系統等所組成，如圖3-2-1所示[88]。一般真空抽出到低於 10^{-7} torr 之後，需以質流控制器導入已產生電漿促以激發或游離的氬 (Ar) 氣。在真空腔中的高能電子與氣體做非彈性碰撞運動，不帶電的中性氣體會被激發出光子或游離形成帶有電子、正電離子、分子、原子團等組成的電漿 (Plasma) 粒子。

射頻輝光放電系統中之 RF 磁控管 (magnetron) 濺鍍系統的陰極如果接自靶材時則做濺射薄膜沉積，假若直接碰撞上基板表面作濺射乾蝕刻，陽極與真空管腔器壁接地時，系統接地電阻 (R) 必須低於 10Ω 。兩極彼此間需保持一個高電壓電位可用直流，亦可使用射頻 (RF) 系統，一般的 RF 系統頻率為 13.56 MHz 。假使外加 RF 電源系統則必須調整匹配系統的匹配相關電容值 C_m ，使串聯的 LCR 電路形成強烈的諧振震盪電路，以產生共振角頻率 ($\omega_{\text{RF}} : \text{rad/s}$) $\omega = \sqrt{\frac{1}{LC}} = \omega_{\text{RF}} = 2\pi \times 13.56 \times 10^6$ rad/s，此時真空腔是為純電阻 R，其數值與管腔內氣壓大小及溫度高低有相關。假使 RF 電能無法完全輸入真空腔中，部份能量將被反射 ($\omega \neq \omega_{\text{RF}}$)，也需要調整阻隔電容 C_B 與 C_m 至反射功率為零，否則電極接點位置將會產生火花現象，造成輸配電電纜易有高溫狀況產生。

帶負電荷電子往正極移動，帶正電荷陽離子往負極移動，在正負兩極表面都會形成有電場暗區 (sheath) 域，真空管腔與正極接地因其面積 A_2 極大，致使負極暗區的電場比正極暗區的電場還強，又 $\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^4$ 電漿輝光區域的導電性極佳，帶正電荷陽離子與帶負電荷電子數量相差不

多，大部分均是呈電中性，此區域之電漿電位值（ V_p ）幾乎為固定值因而無電場效應。帶負電荷電子比帶正電荷陽離子移動速率，導致在陽極前方產生自我偏壓電位差 $V_p - V_a$ ，陽極接地則陽極暗區的電位值為 V_p 。又陰極連接負電位 $-V_c$ ，陽離子由電漿區域擴散（diffusion）到陰極暗區域時，電子陰極電場加速而獲得 $e(V_p + V_c)$ 動能，故直流（DC）濺射系統內正負兩極之間的電位狀態分佈如圖 3-2-2 所示[77]。陽離子撞向負極，自負極濺射出不帶電的中性原子、帶負電荷的電子與帶正電荷的陽離子，被高速碰撞出的二次電子再次被陰極暗區電場加速，迅速擁有高動能電子如此又有充份能量往電漿區碰撞，撞向中性氣體原子使其產生游離現象或產生輝光放電以維持自持性電漿現象。如果將陰極置於靶材上，陽極置於玻璃基板，則從靶材表面濺射出高速原子將沉積到陽極的玻璃基板上，此稱為濺鍍薄膜沉積。假使玻璃基板置於陰極上接受高能離子撞擊，則進行動能移轉的乾蝕刻過程此稱為濺鍍蝕刻，它的非等向性蝕刻極佳，但是選擇性比較差。

當離子往靶材表面運動時，獲得足夠之動能，才可提高其濺鍍效率，不只要增加陰極板所加的電壓值，另外還得減少離子在陰極暗區域被撞擊的次數，故須減少進行濺鍍的氣壓大小，如果氣壓降低則會導致電漿內的陽離子濃度降低，致使沉積速率變得緩慢，甚至電漿會發生熄火情況。要在非常低的氣壓下增加離子化之效能，因而利用磁控管元件，磁控設備的機械結構為外圍磁鐵與中心磁鐵，其磁極將會出現倒置現象，因磁力線是封閉迴路曲線，這種機電組合接至陰極，中間設備會有冷卻水管路，背面會加絕緣墊材料，其外殼部份為正極，將靶材固定在硬磁鐵上方的負極平板之上，表面的磁通密度 \bar{B} 由 N 極朝向 S 極，差不多與靶材表面呈平行狀。電場大小 $\bar{\varepsilon}$ 垂直靶材表面，所以依佛萊明定律電子

的漂移速率之表示式為

$$\bar{v}_d = \frac{\bar{\varepsilon} \times \bar{B}}{B^2}$$

於磁力線束通道內電子軌跡為圓周運動，漂移速率 \bar{v}_d 為垂直切線速度在封閉迴路軌道上，但是靶材的表面周圍有磁場梯度變化量與電場梯度變化量，讓漂移的電子形成擺線運動，故磁控管明顯增加帶電電子與中性氣體分子互相碰撞次數，如此可在很低的氣壓下維持固定的電漿濃度，陽離子化效率很高，而且陽離子立即朝向陰極暗區域產生濺鍍。軌道中央與 NS 兩極之間有磁場梯度變化量，磁鏡（magnetic mirror）使擺線軌跡漂移的電子均會朝向軌道中央聚集，濺鍍效率最高在於軌道中央位置，所以靶材將在軌道中央位置附近被濺蝕成為環撞凹痕。因為靶材的表面被高速陽離子撞擊後的溫度很高，而且磁控系統之電流密度較高，靶材表面凹痕容易產生細微絕緣物或有帶電之微粒子跳動所形成的弧光，即便製程方式沒有被中斷，薄膜試片的成份與沉積速率它們會因為表面凹痕的加深程度而有所改變，並導致薄膜試片產生同心環的圖案軌跡，故靶材必須時常取下磨平或更新。

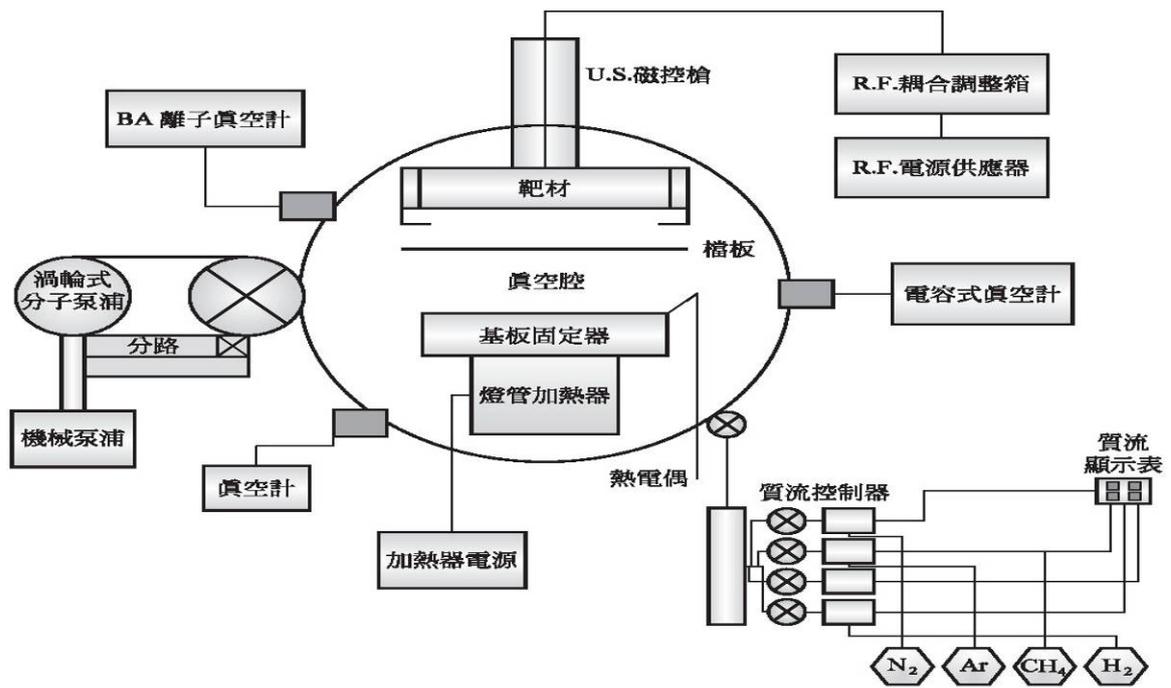


圖 3-2-1 濺鍍系統圖[88]

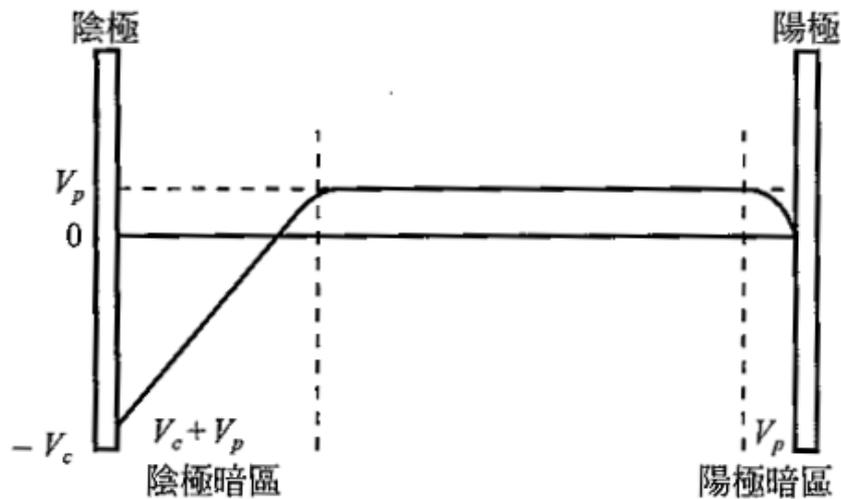


圖 3-2-2 直流濺射系統之電位分佈圖[88]

假若陽離子質量 m_1 、靶材原子質量 m_2 、動能 E_0 ，則陽離子轉移給靶材原子的動能為 $\frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2}E_0$ 。如果陽離子對靶材撞擊的入射角 ψ ， u_m 為靶材的鍵結能，則每個陽離子所撞擊出靶材表面的原子數目稱為濺鍍良

率產額 (sputtering yield) Y :

$$Y = (\text{被撞擊出原子數} / \text{入射陽離子數}) = \frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2} \frac{E_0}{\mu_m} \cos^2 \phi$$

不同靶材其鍵結能 μ_m 不相同，則 $E_0 \cos^2 \phi > \mu_m$ 會濺鍍，Y 值愈大 μ_m 愈小。鈹氣陽離子不會與靶材表面有任何反應，因此使用鈹氣的電漿陽離子濺鍍效能會提升。陽離子質量與陽離子動能 E_0 愈強，則靶材原子所獲得的動能會愈高。若陽離子垂直入射角 $\phi = 0^\circ$ ，陽離子轉移給被撞靶材原子的動能最大，但是入射角 ϕ 較大的陽離子與靶材原子碰撞作用路徑較長故較容易獲得濺鍍能量，若此時陽離子與靶材原子碰撞作用路徑最短，靶材原子獲得的動能最少且其 Y 值最小，所以為了改進階梯變化量掩蓋和填充不好的問題出現，遂使用類似蜂巢的準直儀器限制 ϕ 角大小會降低 Y 值，預期沉積薄膜厚度的時間會需要較久。

3-2-1 薄膜沉積

本研究採用高真空濺鍍系統 (high vacuum sputtering systems)，此系統由一主腔體機構 (main chamber) 和一傳動腔體機構 (loading chamber) 組合而，其腔內真空度可達到 5×10^{-8} torr，兩腔體之間設有一個電動閥門機械元件做為隔絕。於濺鍍之時先將試片放入傳動腔體內，當達到高真空度 (2×10^{-3} torr) 後，再使用機械手臂將薄膜試片夾至主腔體內部。至今主腔體內的配置為三支濺鍍槍設計、一台射頻電源供應器和兩台直流電源供應器，以用來濺鍍各種磁性材料、非磁性、金屬及陶瓷等各種材料。除此之外亦可導入高濃度氫氣、氮氣及氧氣進行反應濺鍍實驗。在濺鍍過程中，薄膜試片載具可依據不同實驗的設定值進行公自轉的變化，圖 3-2-3 為本實驗超高真空濺鍍系統照片。

當濺鍍腔體的真空壓力小於 1×10^{-7} Torr以下後即可開始進行鍍膜工作，步驟如下：

- (1) 氬氣Ar導入腔體內，保持壓力穩定度在10 mTorr。
- (2) 氬氣Ar壓力穩定後，採用射頻RF功率為50 W鍍製高熔點金屬底層與FePt 鐵白金層。
- (3) 濺鍍完成後，以機械手臂取出所有薄膜試片。

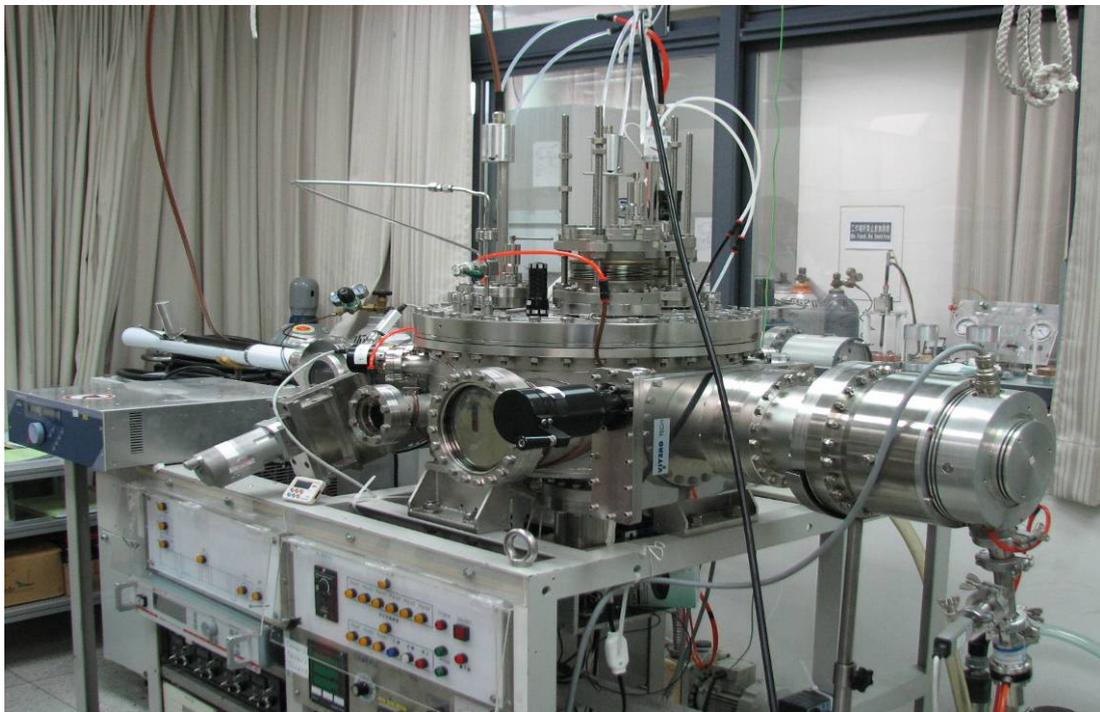


圖 3-2-3 高真空濺鍍系統圖

3-3 快速熱退火 (RTA)

快速熱退火 (Rapid Thermal Annealing, RTA) 其處理程序有：升溫階段、穩定階段與冷卻階段三個階段，在升溫階段中，單位時間內溫度的變化量，即代表升溫速率 ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)，此加溫過程將會影響磁性材料晶粒尺寸，另外，在穩定階段與冷卻階段中，加溫時間的長短對磁性材料之內應力狀態均會造成影響。

本研究採用優貝克公司 (ULVAC) 所製造的 MILA-3000 型高溫快速熱退火爐，如圖 3-3-1 所示，加溫速率及持溫時間均可藉由軟體程式精準的控制是其優點。

將不同初鍍膜試片使用快速熱退火處理，依據熱退火溫度 ($400\sim 700^{\circ}\text{C}$)、升溫速率 ($40^{\circ}\text{C}/\text{s}$) 及持溫時間 (600 秒) 等條件。



圖 3-3-1 MILA-3000 型高溫快速退火爐圖

3-4 膜厚分析

將量測薄膜厚度的試片，在薄膜試片濺鍍前先將試片上面使用奇異筆劃上十字記號後再進行鍍膜製程。當沉積動作完成後，將其置於丙酮溶液中並以超音波震盪機洗去奇異筆痕跡讓基材顯露，所以薄膜試片與基材之間便會有高低落差，之後再以 α -step 機械傳動式的探針去橫掃薄膜試片，接著利用探針經過高低差不同的薄膜試片表面，導致變壓器鐵心因微量位移所感應的電壓值 (V_{out})，用它來量測薄膜厚度並讀取相關數據，繼而獲得薄膜厚度並估算出鍍率，如圖 3-4-1 所示。

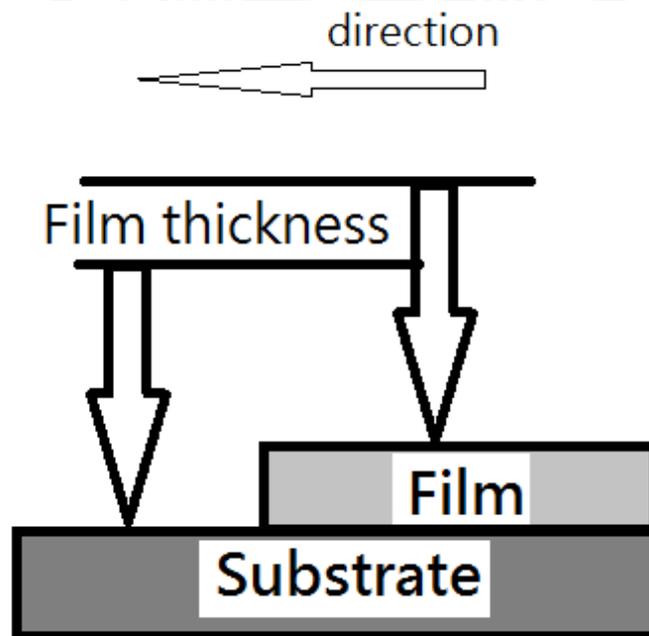


圖 3-4-1 薄膜厚度量測示意圖[89]

3-5 成份分析

掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) 薄膜試片表面需具有導電性良好，能夠排除多餘電荷量，非導體表面如果要顯現出影像必須先鍍金，要做成份分析也需要先鍍碳，如圖 3-5-1 所示。SEM 運用兩組電子電路偵測器，其一為收集自體內反射的高速電子，與 X 射線反應出較高能量的電子，稱為體發射電路偵測器。薄膜中平均原子序較高的區域所釋出的反射電子則越多，反射電子影像將較明亮，其對比性較佳。反射電子在材料內部有順向的三維散射現象，且有較強的陰影效應發生，對化學成分析靈敏度很好。於 SEM 裝上 X 射線 (X-ray) 微區電子分析儀，將電子束撞擊薄膜試片以激發出某特性 X 射線，再使用能量散佈光譜儀 (EDS) 與用波長散佈光譜儀 (WDS) 兩種方法來測試，可以偵測到薄膜試片的小區域化學成份。WDS 偵測時間比較長，儀器每次只能偵測到一種化學元素，但是 EDS 可以同時偵測到材料內所有元素，所以一般研究會先採用 EDS 分析，獲得化學成分資訊，如果有訊號波峰重疊發生或是對元素成份較少的物質材料進行較精準的成份分析時才會選擇 WDS 分析方法。

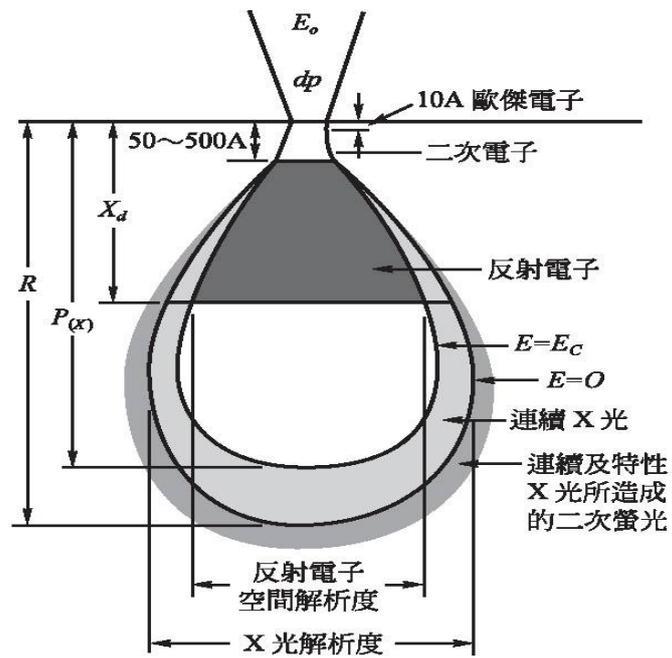


圖 3-5-1 電子束在試片表面內產生多種散射圖 [88]



3-6 X 光繞射儀 (XRD)

1895 年，物理學家倫琴 (Wilhelm Conrad Rontgen) 發現 X 光，於 1912 年，科學家勞厄 (Max Von Laue) 做 X 光對材料單晶的繞射偵測 (diffraction) 及科學家布拉格 (William Lawrence Bragg) 的繞射實驗後，X 光於是被大量的應用在各種材料的分析上。

X-射線繞射 (XRD) 裝置如圖 3-6-1，一般將銅靶的 $K\alpha$ 特徵 X 射線，並裝有晶體單光儀器以隔絕螢光，且選擇波長為極短的波譜後投射到薄膜晶片上，轉動晶片之後計數器 (counter) 上可量測出 X 光繞射強度與投射角的關係。根據 Bragg 所提出的理論 X-射線被晶格散射時，晶體內會像多狹縫繞射光柵般，如果 X 光波路徑在晶體兩平面間的光程差為波長的整數倍時，將會產生建設性干涉，即建設性 Bragg 繞射的條件為 $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ d_{hkl} 是反射 (hkl) 原子平面的間距， θ 是 X-射線之散射角， λ 是 X-射線波長。

本研究所採用的 θ - 2θ X 光繞射儀它的型號：PHILIPS X'PERT Pro MPD X-ray 光源：Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)、輸出功率：45 kV，40 mA、掃描間距： 0.05° 、掃描速度： $1.2^\circ / \text{min}$ 與掃描範圍 (Scanning Angle)： 20° 到 60° 。

本論文亦將 XRD 結果做 FePt 鐵白金序化度 (S_{order}) 分析，所採用方法如下：首先將不同厚度的薄膜試片，以 X-ray 對超晶格序化峰 (001) 面所在的 2θ 位置臨近掃描，其掃描範圍： 22.5° 到 26° ，為使繞射信號強度較佳，掃描速率 (scan speed) 定為： 0.5 度/分鐘，另一個超晶格序化峰 (002) 面，也用同樣的掃描速率，其掃描範圍： 46° 到 51° 。將所獲得的原始資料繪圖擬合 (fitting)，再計算超晶格序化峰

(001) 面及 (002) 面的強度及峰形對稱中心的位置，擬合結果後所獲得的超晶格序化峰 (001) 面及 (002) 面的強度值面積 A 及對稱中心的位置 (X_C)，再利用公式[92]，轉換成電腦軟體計算出薄膜序化度： S_{ord}

$$S_{ord} = k \left[\frac{I(h'k'l') \cdot m_{hkl} \cdot (Lp)_{hkl} \cdot (\chi_{Pt} f_{Pt} + \chi_{Fe} f_{Fe})^2 A(\theta) T(\theta)}{I(hkl) \cdot m_{h'k'l'} \cdot (Lp)_{h'k'l'} \cdot (f_{Pt} - f_{Fe})^2 A(\theta) T(\theta)} \right]^{1/2}$$

在公式中， m_{hkl} 為重複因子， (Lp) 為勞倫茲極化因子， f 為原子散射因子， k 為常數但會隨晶格結構不同而改變， χ 為合金中原子的比例值， $A(\theta)$ 是吸收因子值， $T(\theta)$ 為溫度因子值。

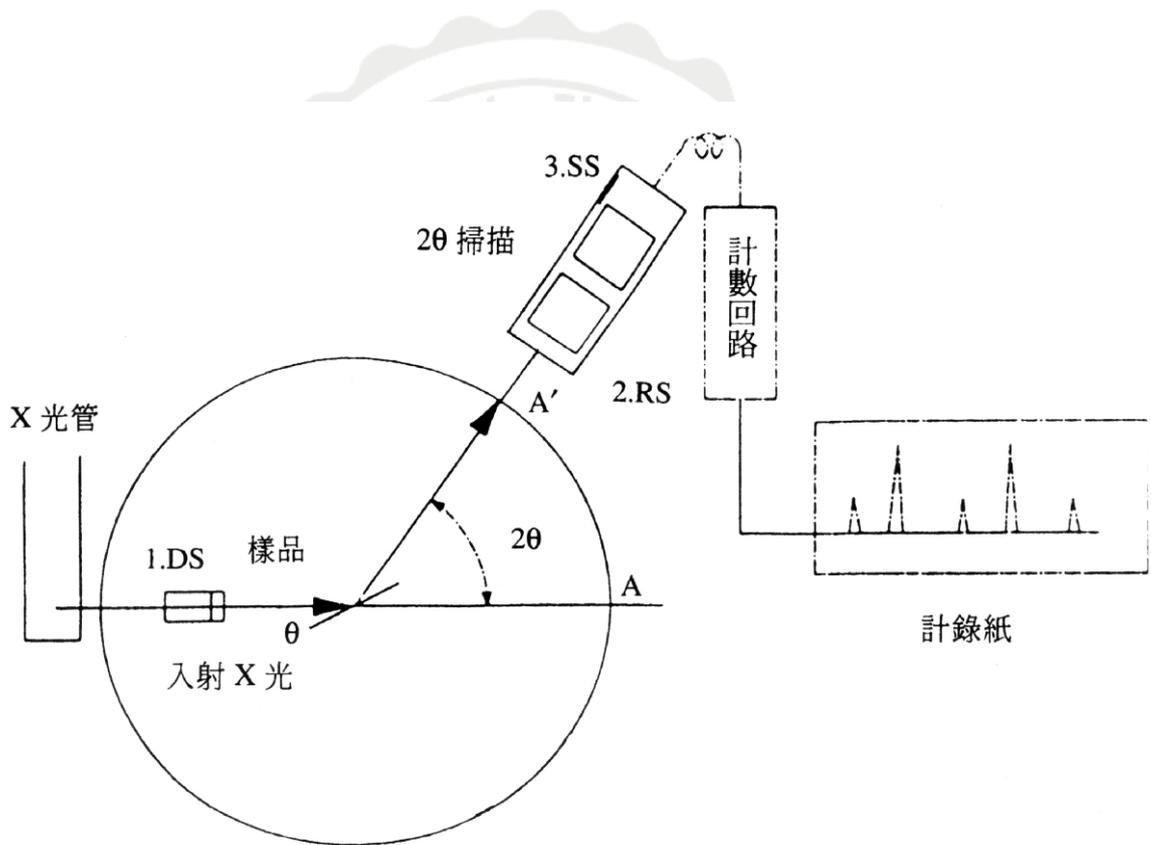


圖 3-6-1 XRD 量測原理圖[76]

3-7 掃描式電子顯微鏡 (SEM)

於 1965 年英國 Cambridge 公司研發賣出首台商業化的掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM)之後，數十年以來 SEM 在影像解析度方面的精進、縮小體積、電腦化及容易操作等方面，皆有豐碩的進步。

SEM 之工作原理是電子槍內部產生高能電子束，經過約 0.2-0.5 kV 的電位差加速後，再經過三組電磁透鏡的調控解析，才可將電子群聚集成一微小的電子束；並調控方位到試片表面。掃描線圈的功能是改變電子束的移動方向，使其具有掃描的功能，且此掃描過程的動作與陰極射線管上的掃描過程動作會同步。電子束與薄膜試片彼此相互作用，即可激發出反射電子與二次電子在被偵測器偵測到之後，經過 D/A 訊號處理放大後顯示到螢幕上，再根據偵測到 D/A 電子訊號強度而調整螢幕上所顯示的亮度與對比現象，以此方法來顯現出薄膜試片的表面形貌，如圖 3-7-1 所示。

用來觀察物體的表面形態是 SEM 的最主要功能，其薄膜試片製備十分容易，且影像解析度極高，大部份的傳統光學顯微鏡最高放大倍率只有 1500 倍，但 SEM 的最大放大倍率卻可高達一萬倍以上，且因具有景深較長的特性，更可以清晰的觀察到表面形貌起伏較大的物體，如果再加裝 X 光偵測儀器，即可進一步做微區化學組成成份分析實驗。

能量散佈光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 之工作設計原理是採用 X 光能量激發半導體材料晶體中大量的電子-電洞對，並將其所得到的訊號轉換成能量譜圖。於 1960 年代由 Lawrence Berkeley Laboratory 所研發出的半導體材料偵測器。至目前大部份電子顯微鏡的 X 光分析步驟都是使用 EDS，其中 X 光偵測器是一個可當成反偏的 p-n

接面二極體，如同加一逆向反偏壓於二極體兩端用以分開電子與電洞，可阻止電子的移動。利用 X 光進入此固態元件偵測時所激發出的電子-電洞對，因而產生微弱反向電流偵測 X 光能量強度的大小，表示電子-電洞對越多，所產生的感應電流也越強，X 光入射的能量值越高，將類比訊號經過多頻道分析器 (multichannel analyzer) 處理，來進行材料元素定性及定量分析。

本實驗採用台灣大學貴重儀器中心 LEO 1530 型場發射掃瞄式電子顯微鏡 (field emission gun scanning electron microscope, FEG-SEM) 與 EDS，來對薄膜成份進行各項分析，操作電壓為 20 kV。

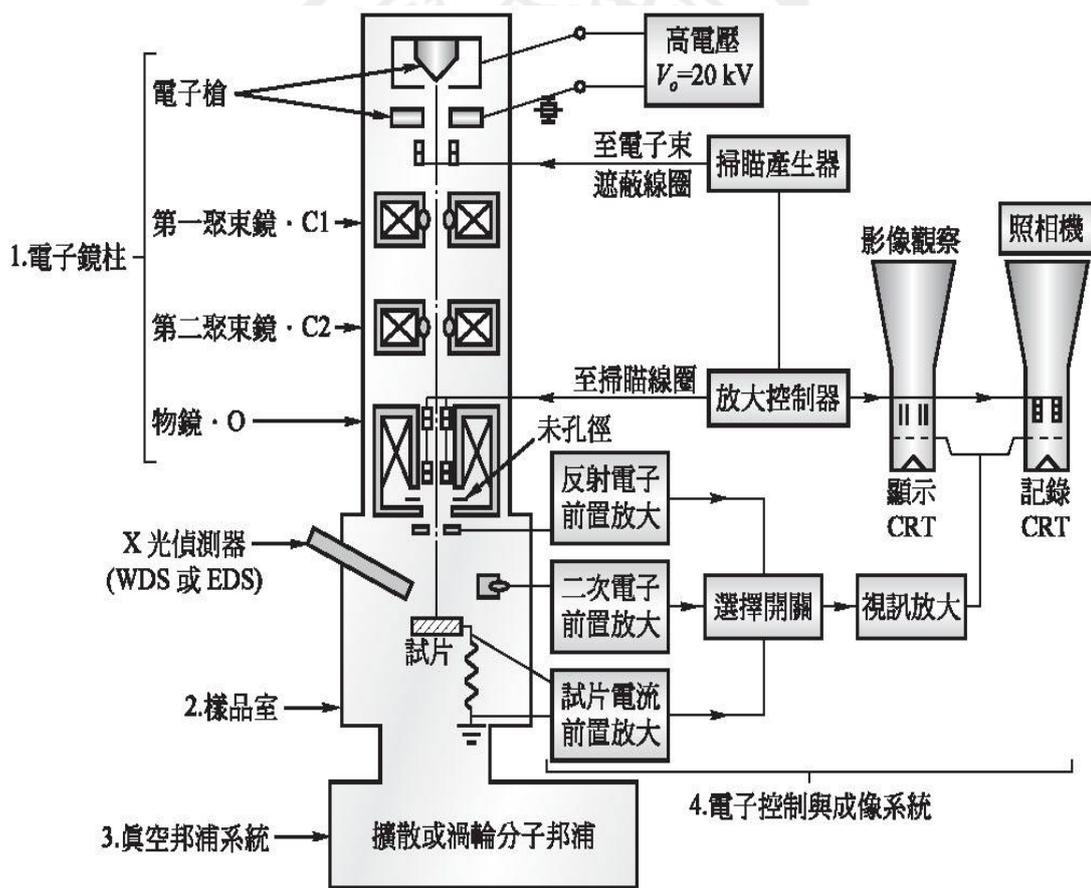


圖 3-7-1 掃描式電子顯微鏡內部構造圖 [88]

3-8 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

物理科學家 Ruska 於 1934 年，製作第一台穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM)。第一部商業化的電子顯微鏡於 1938 年問世。1940 年代規格 50 至 100 keV 的 TEM 鑑別率 (resolving power) 大約在 10 nm 左右，最佳解析度在 2 - 3 nm。剛開始由於研磨試片不易並缺乏應用的動機目的，故較少數研究單位使用。到 1949 年，Heidenreich 製造適用於 TEM 觀察的鋁及鋁合金薄膜試片，觀察到由於厚度及晶體表面相貌不同所引發的相對比效應，有效的利用電子繞射原理來加以闡釋，並且觀察到材料物理特有性質相關的重要結果，因此 TEM 才開始重新被重視。因為一般薄膜試片研製不容易，且發展速度慢，因此近數十年來發展出各種改進的方法，例如解析度技術的提升、電子束聚焦功能的提升等，以使其進而廣泛的被利用。

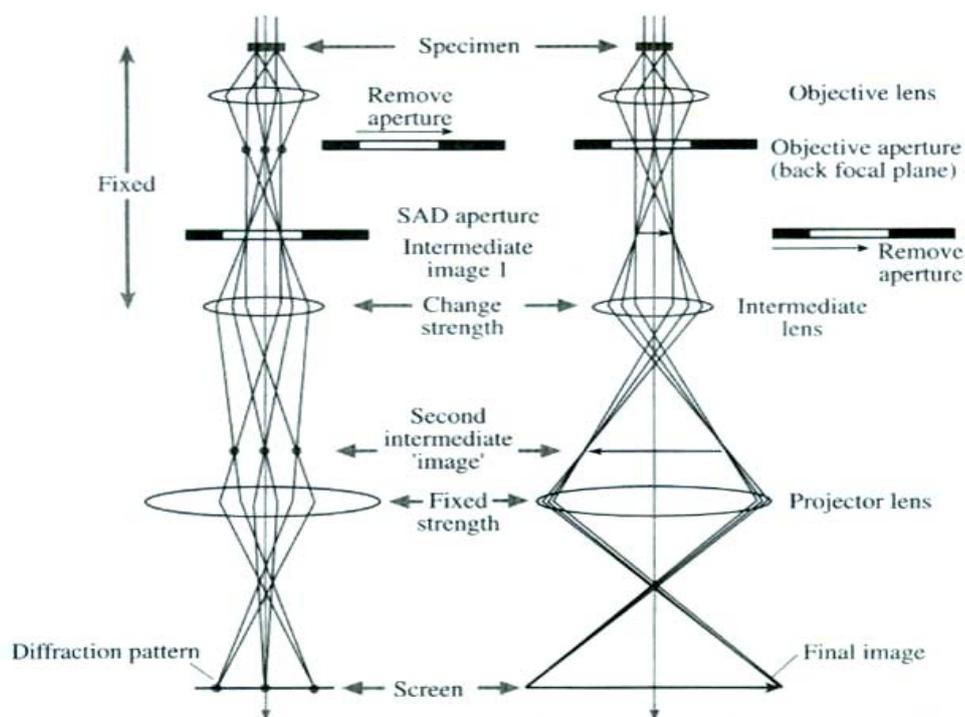


圖 3-8-1 穿透式電子顯微鏡儀器內部裝置圖 [76]

一般電子與薄膜試片作用所產生的類比訊號可分為兩種，首先是電子訊號，可以細分為：未散射電子、散射電子及激發電子（歐傑電子和二次電子）。其次是電磁波功能訊號，可以分為：可見光（陰極發光）、X光射線（特性及制動輻射）及電動勢（由半導體中的電子-電洞對堆積現象所引起）。

穿透式電子顯微鏡主要的功用在分辨各種不同訊號來分析晶體結構、顯微組織、化學鍵結和電子分佈的狀況解析。它的本體可分為四個部份：1. 照明電路系統 2. 成像電磁透鏡電路系統 3. 薄膜試片室 4. 數位影像訊號偵測記錄電路系統（圖 3-8-1）。因電子束照射薄膜試片各部分之繞射基本條件不相同，所以產生兩種成像有：明視野影像（bright field）與暗視野影像（dark field）兩種方式，其成像主要是利用穿透式電子束或繞射式電子束形成，藉以得到不同的影像資訊。另外，也可以採用中間鏡孔徑不同之選。

TEM 俯視圖（plan-view）試片製作過程如下：

- （1）先使用熱熔膠將薄膜試片固定於玻璃片上，薄膜試片面與玻璃片相黏貼。於熱熔膠尚未凝固時，適當的移動試片樣品以利排出殘餘的氣泡。
- （2）使用水砂紙依粗細度、號數之不同由小到大。研磨薄膜樣品達 10 μm 以下，繼續研磨且要更換不同之研磨方向。
- （3）使用鑽石砂紙拋光，依號數 2 μm 、1 μm 、0.5 μm 之順序更換，一直到完全剔除試片上的刮痕為止。
- （4）將 G1 膠與銅環固定在研磨完成的薄膜試片上，再放置加熱爐中加熱 25 分鐘讓 G1 膠產生硬化。
- （5）將超越銅環部分的試片去除之後，將完成的薄膜試片從玻璃片上取下來並浸泡於丙酮溶液中，持續浸泡 24 小時，其目的是要清除薄

膜試片上因上述步驟所產生的汙染，以保持試片的潔淨。

(6) 將浸泡於丙酮溶液中的薄膜試片取出，採用離子薄化機 (ion miller) 進行試片磨薄化。

(7) 最後，將試片取出並置於光學顯微鏡下觀察試片是否有破洞現象，如果在破洞邊緣出現七彩干涉繞射條紋即代表此區域就是試片薄區，就可置入 TEM 儀器下觀察，反之，則必須使用小角度方法繼續轟擊試片直至出現試片薄區為止。



3-9 原子力顯微鏡 (AFM) 與磁力顯微鏡 (MFM)

G. Binning 與 H. Rohrer 兩位科學家於1982年利用PZT進行微移位掃描法，並同時量測真空穿隧電流效應的大小，建造第一台能達到原子解析度的掃描探針式電子顯微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy, STM)，這是科學家初次利用特殊的電子儀器觀察到原子、分子的表面形貌，但對於絕緣體受制於STM功能，不能使用，1985年 G. Binning, C.F. Quate 及 Ch. Gerber 科學家研發原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)，技術上突破了 STM 只能觀察金屬的缺點，AFM 也可用來觀察絕緣體、半導體，同時將應用範圍擴展到所有的材料。

AFM 原子力顯微鏡是利用原子相互之間的凡德瓦爾力來顯現測試樣品的表面特性。其中原理是感應原子彼此之間的凡德瓦爾力來進一步呈現測試樣本的表面特性，當原子與原子非常靠近時，彼此之間電子雲團斥力的作用力大於原子核與電子雲團之間的吸引力，所以整體淨力表現為斥力的現象，反之當兩原子間有一定距離時，彼此之間電子雲團斥力的影響小於彼此原子核與電子雲團之間的吸引力，如圖 3-9-1 所示。

原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) 原理是利用 xy 軸平面壓電移動，使細微針尖鍍磁模膜的探針，在薄膜樣品表面上往返重複掃描偵測，且利用返饋訊號迴路控制探針在垂直表面 z 軸表面方向上的位置，經微處理機計算後，顯現薄膜試片樣品 3D 形貌。

通常 AFM 的鍍磁膜探針黏貼在懸臂 (cantilever) 式的彈簧片上，當鍍磁膜探針靠近薄膜樣品表面時，探針與樣品表面之間有交互作用力產生，造成懸臂簧片微小的彎曲現象，此簧片的變形程度可藉由電容電荷感應法或光學偵測法來探測。在掃描的步驟中，簧片的位移訊號可以

經由電子放大元件轉換成小訊號電流，輸入返饋電子迴路，來掌控鍍磁膜探針在 z 軸上的位置，使凡德瓦爾力的微弱訊號保持一定值，因為產生位移訊號的因素是單純的接觸力或是凡德瓦爾力，因此所得到的 z 軸掃描數據為樣品的表面結構資訊。

市面上的原子力顯微鏡有三種運作方式：接觸式 (contact mode)、非接觸式 (non-contact mode) 與敲觸式 (tapping mode)。接觸式的鍍磁膜探針在掃描時總是接觸著薄膜樣品的表面。非接觸式的鍍磁膜探針總是與試片表面維持一定的距離，並將鍍磁膜探針附著於雙極性振動器上，在距離薄膜材料表面數個奈米的距離，以超高頻方式在 z 軸方向上震動。敲觸式的鍍磁膜探針仍以超高頻震動的方式在 z 軸方向上震動，但其振幅大小較非接觸式的小，且在每次的超高頻震動週期中會和薄膜樣品表面輕微接觸一次。準確度方面以接觸式最好，敲觸式次之，而非接觸式效果最差。

本研究以敲觸式測量薄膜樣品，使用機型為台灣原力公司生產的，如圖 3-9-2 所示，該機型同時擁有磁力顯微鏡 (MFM) 方面之功能。

磁力顯微鏡

磁力顯微鏡的設計原理與原子力顯微鏡 (AFM) 設計原理相似，只是改用鐵磁性探針來偵測雜散場所產生微弱的羅倫茲力 (Lorentzian Force)。在磁力線彼此的交互作用下，鐵磁性探針與薄膜樣品的距離通常設定在 20-500 奈米，而一般實驗大多採用交流模式來操控，因此所獲得的表面形貌為等磁力線梯度面。

當鐵磁性探針很靠近薄膜樣品表面時，鐵磁性探針會受到凡德瓦爾力的作用與羅倫茲力的影響，以獲得薄膜樣品表面形貌和磁區的影像圖，通常薄膜樣品表面形貌的獲得，是將鐵磁性探針降低至與薄膜樣品

表面凡德瓦爾力的範圍大小，掃描薄膜樣品表面獲取其表面形貌的影像圖，而在提高鐵磁性探針與試片表面的相對位置，使得鐵磁性探針進入羅倫茲力能影響的範圍大小，來回往返原來的掃描路徑，可獲得磁區的影像圖。在使用 MFM 定量分析磁力或是磁區結構的相關資料是非常困難的，因為極細小的鐵磁性探針受力方向難以掌握，鐵磁性探針有可能是多磁區結構，而探針與薄膜樣品的磁化強度也會彼此影響。因此選擇採用的鐵磁性探針須符合以下兩個重要條件：

1. $\mu_0 H_k(\text{薄膜樣品}) \geq M_s(\text{鐵磁性探針})$

2. $\mu_0 H_k(\text{鐵磁性探針}) \geq M_s(\text{薄膜樣品})$

H_k 為異向性場大小， M_s 為飽和磁化量值。

假使無法符合以上兩重要條件，鐵磁性探針的雜散場會過大將影響薄膜樣品的各磁性質；或薄膜樣品的雜散場過大亦會導致改變鐵磁性探針的磁性質，此時將無法獲得接近正確的磁區圖。本研究採用的 MFM 機型與 AFM 功能相同。

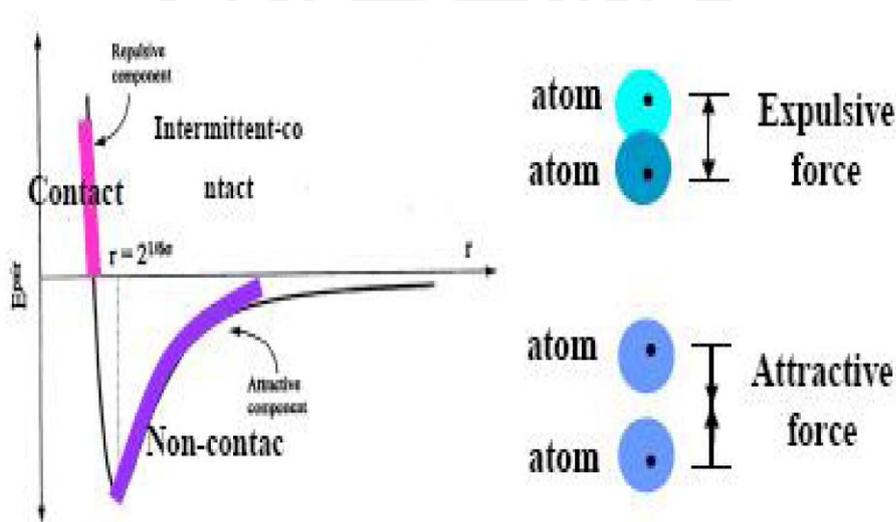


圖 3-9-1 原子力顯微鏡力作用示意圖[90]

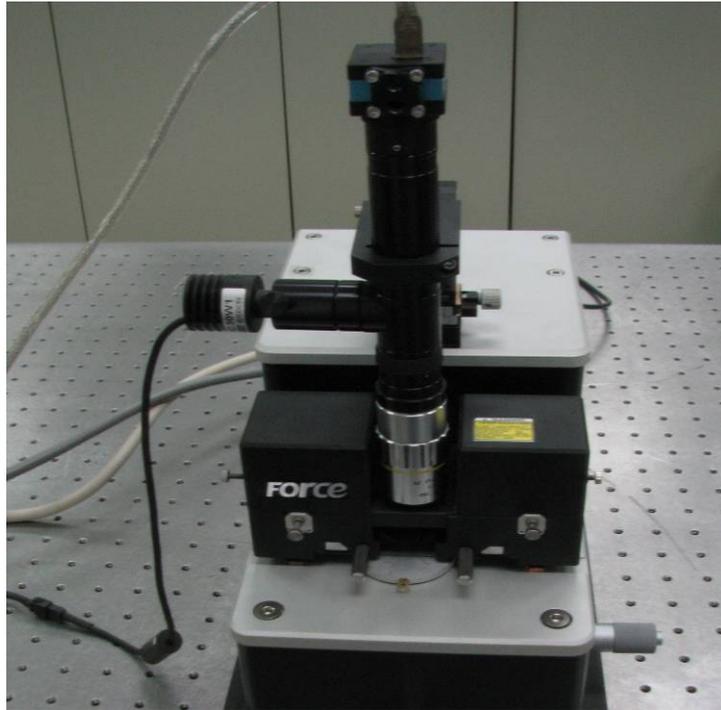


圖 3-9-2 原子力顯微鏡圖(取至東海大學物理系實驗室設備)



3-10 震盪樣品測磁儀 (Vibrating Sample Magnetometer, VSM)

震盪樣品磁性量測儀原理為樣品在垂直一定大小的磁場方向且固定頻率下做振動，頻率為 80 Hz、振幅大約為 0.1 mm，經由電路驅動揚聲器，以石英棒黏貼薄膜試片，薄膜試片的振動會產生感應磁場的變化，使線圈依冷次定律產生感應電動勢 (emf)，因而產生感應渦電流 (eddy current)，且在電磁鐵的兩極有兩組感應線圈可以量測有關磁矩單位時間的變化量。且薄膜試片的感應電動勢 (emf) 正比於薄膜試片的磁通變化量，因此可獲得實驗薄膜試片磁化量與外加磁場間彼此的關係，以此得到磁性材料薄膜試片的磁滯曲線圖形，如圖 3-10-1 所示。本研究採用中研院物理所 Lake Shore 牌之 VSM，如圖 3-10-1 所示，及中正大學物理系張文成老師 DMS 之 VSM 量測本研究樣品之磁性。

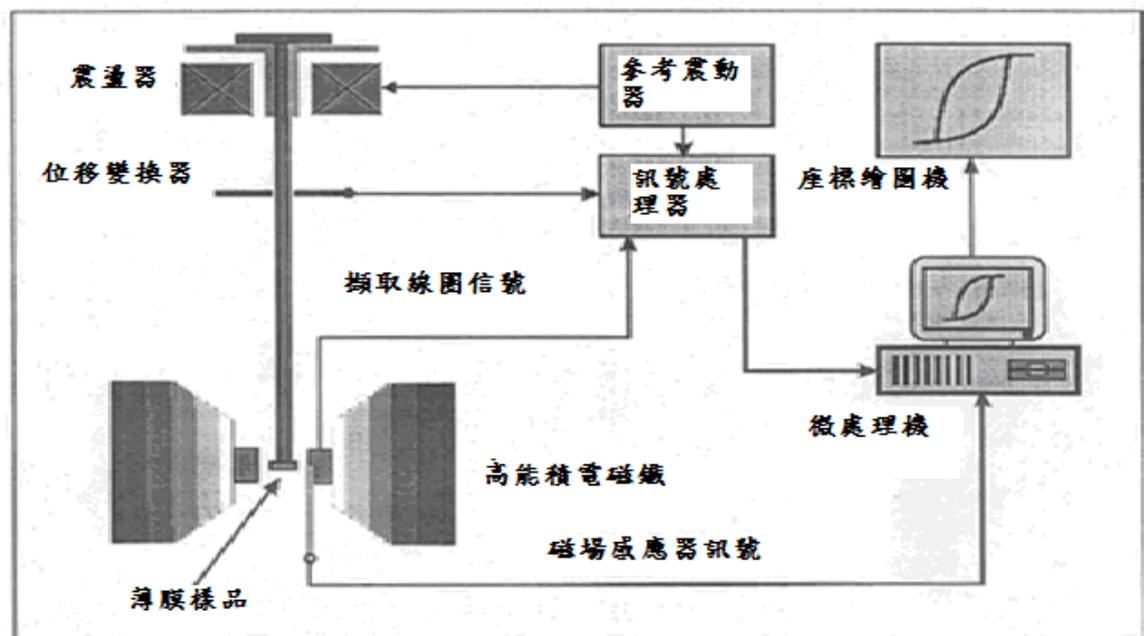


圖 3-10-1 震盪樣品測磁儀原理示意圖

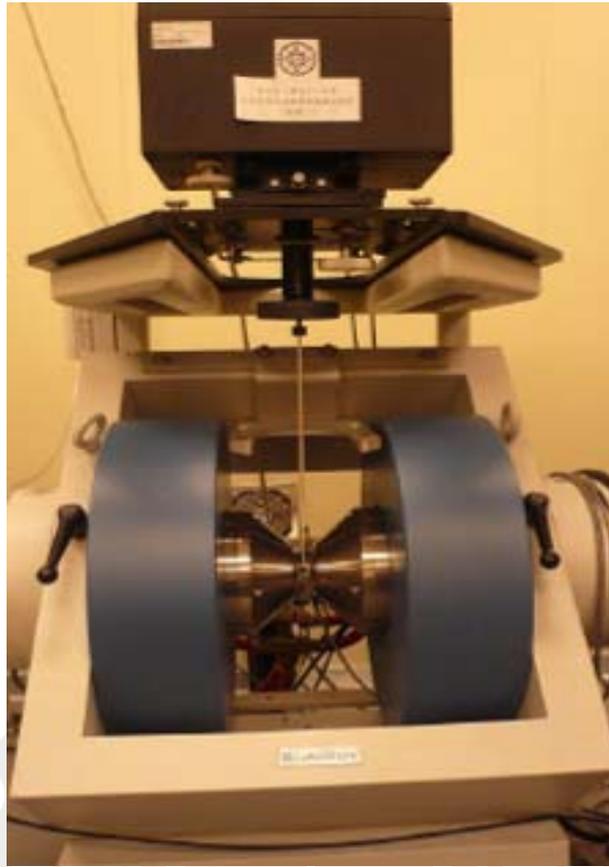


圖 3-10-2 中研院物理所 Lake shore 牌之震動樣品測磁儀圖

第四章 Fe₄₅Pt₅₅/M 膜結構與磁性之研究 (M = None, Ti, Zr, Hf)

L1₀ 結構之 FePt 合金由於具有優良抗腐蝕性及優異的本質磁性，因而在過去幾十年來被廣泛地研究[1-74]。為應用在微機電領域與生醫的領域裡，許多研究皆把重點放在如何最佳化其永磁特性。研究結果皆顯示有多種方法可以提高磁能積，『表示一磁石所儲存之能量密度，為永磁特性優劣的重要指標』[7-25; 71-74]。在提高磁能積的方法中，以增加材料內部磁性晶粒間的交互作用力，以及在硬磁基底中引入一些高飽合磁化量的軟磁相，藉由軟硬磁相之間良好的交互作用等兩種方法為最有效。

在塊材的研究中，可藉由二元組成的調控、元素的置換、微結構的控制等方法來改善其磁能積[7-25]。在薄膜方面，Fe/Pt 多層膜經快速退火，可獲得具纖構且存在強之交換耦合效應於奈米級軟硬磁相間，亦即 Fe/L1₀-FePt，而展現出一非常高的 $(BH)_{\max} = 52.8 \text{ MGOe}$ 及 $H_c = 19 \text{ kOe}$ 的紀錄[74]。然而，如此均勻且精細之微結構必須在多層膜中非常精確地控制其膜厚才能獲得，因而限制了其應用之可能性。在 FePt 單相膜中，以元素之置換或低溫熱處理皆能控制微結構且縮小晶粒尺寸，皆可獲顯著的磁能積增進效果[71-74]。

此外，Mo 底層[91]或 Zr 之置換[74]被報導皆對 FePt 膜序化有正面的幫助效應。在本論文研究裡面，為延續如何提升 FePt 膜的磁能積這一個主軸，我們利用 Ti、Zr、Hf 等金屬底層當成媒介促進 FePt 膜序化（膜厚為 150 nm），研究這些底層之效應對其結構與磁性之影響，並冀能達提高磁能積之目的。

4-1 Fe₄₅Pt₅₅ 膜於不同後退火溫度之結構與磁性之研究

4-1-1 Fe₄₅Pt₅₅ 膜於不同後退火溫度之 XRD 結構分析

圖 4-1-1 為 Fe₄₅Pt₅₅ 膜於不同後退火溫度之 XRD 圖。由圖可知，FePt 單層膜出現了強的 (111) 繞射峰，代表著 (111) 優選方位。隨著退火溫度的提高，(111) 峰之繞射角 (2θ) 逐漸往高角度偏移，此說明了 FePt 逐步序化與晶粒成長。當退火溫度達 700 °C 時，L1₀ 相超晶格 (001)、(110) 與 (200) 峰的出現表示達更進一步序化。

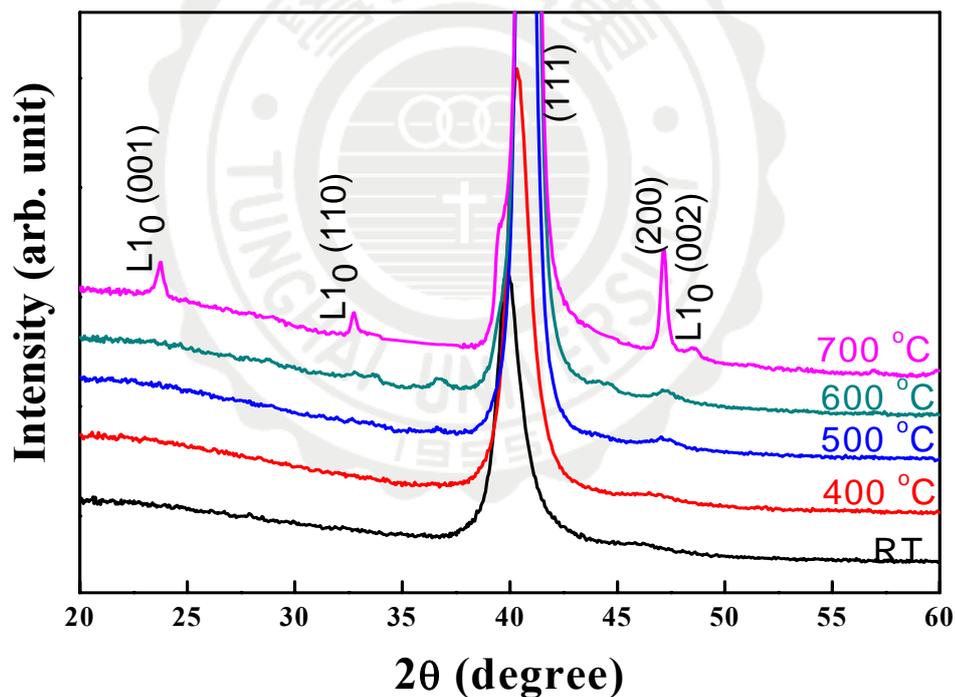


圖 4-1-1 Fe₄₅Pt₅₅ 膜於不同後退火溫度之 XRD 圖[93，94]

4-1-2 Fe₄₅Pt₅₅ 膜於不同後退火溫度之 SEM 表面結構分析

圖 4-1-2 為 Fe₄₅Pt₅₅ 膜於不同後退火溫度之 SEM 圖。由圖可知，FePt 單層膜初鍍態時呈現出相當平坦的表面，當退火溫度提高至 600 °C，表面才開始有些微粗化之現象產生，且粒徑大小約為 10-50 nm。退火溫度提高至 700 °C，表面產生多孔之微觀組織外，其顆粒大小提高至 50-150 nm。而其十分平坦的表面可能源於其 (111) 之織構，如圖 4-1-1 所示。

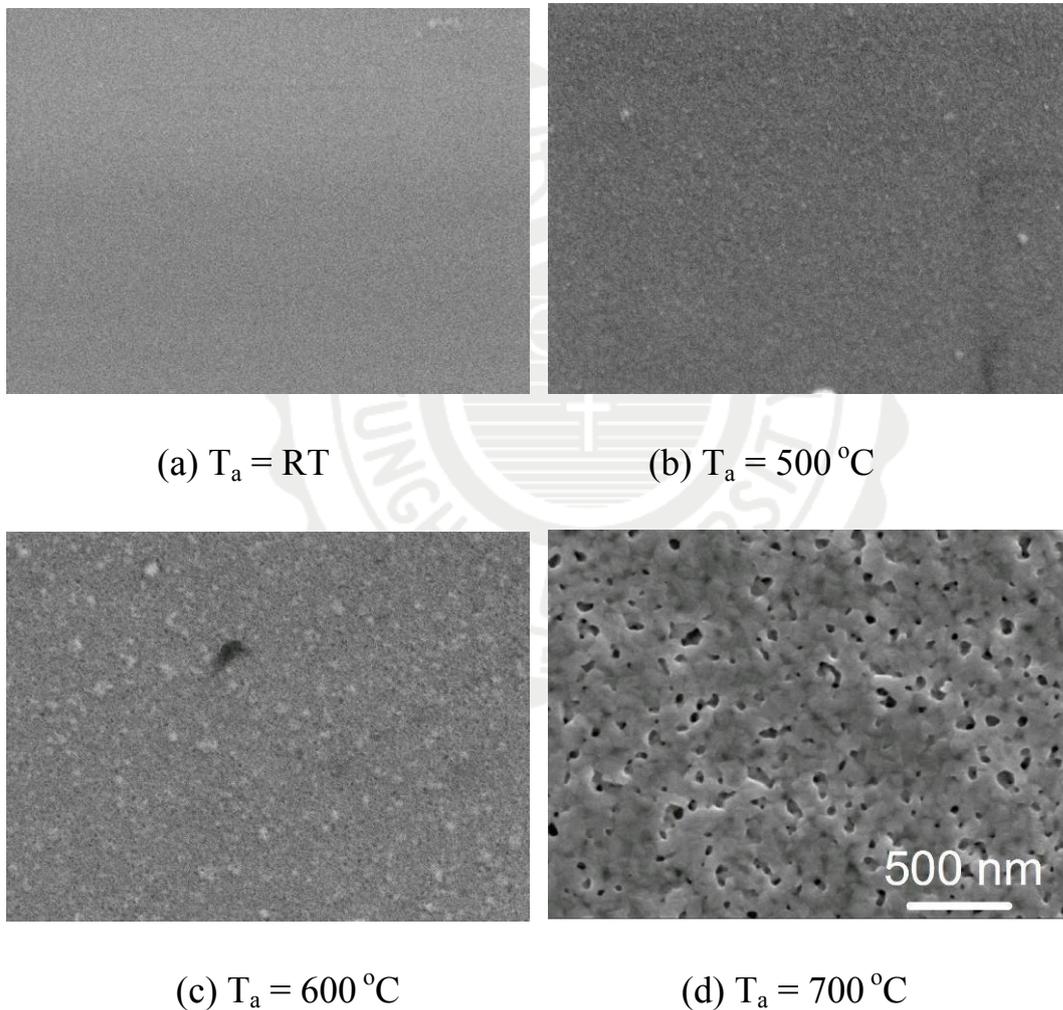


圖 4-1-2 Fe₄₅Pt₅₅ 膜於不同後退火溫度之 SEM 圖 [93 , 94]

4-1-3 Fe₄₅Pt₅₅ 膜於不同後退火溫度之磁性分析

圖 4-1-3 為 Fe₄₅Pt₅₅ 單層薄膜於不同後退火溫度之 M-H 曲線圖。由圖可知，FePt 單層膜在室溫時的 M-H 磁滯曲線顯示有自發性退磁的現象，且其殘餘磁化量與矯頑磁力相當小。當退火溫度增加到 400-500 °C 時，殘餘磁化量逐漸變高了，此象徵著可能是熱處理導致了一些結構的缺陷的消失而維持磁化方向的能力會相對地提高。不過，此時期化尚未產生導致其矯頑磁力仍非常小，大約只有 100-200 Oe 的範圍。當退火溫度增加到 600 °C 時，矯頑磁力上升到 2.5 kOe，這表示磁硬化的現象，意味著序化相已經開始產生。當溫度再加高到 650 °C 時，磁化量些微的下降，且矯頑磁力再升高至 3.6 kOe。將溫度進一步提升到 700 °C 時，矯頑磁力大幅增加到 8.6 kOe，代表已明顯序化；且在 M-H 曲線第二象限有階梯狀陡降之現象，此代表著有序化與非序化相共存。

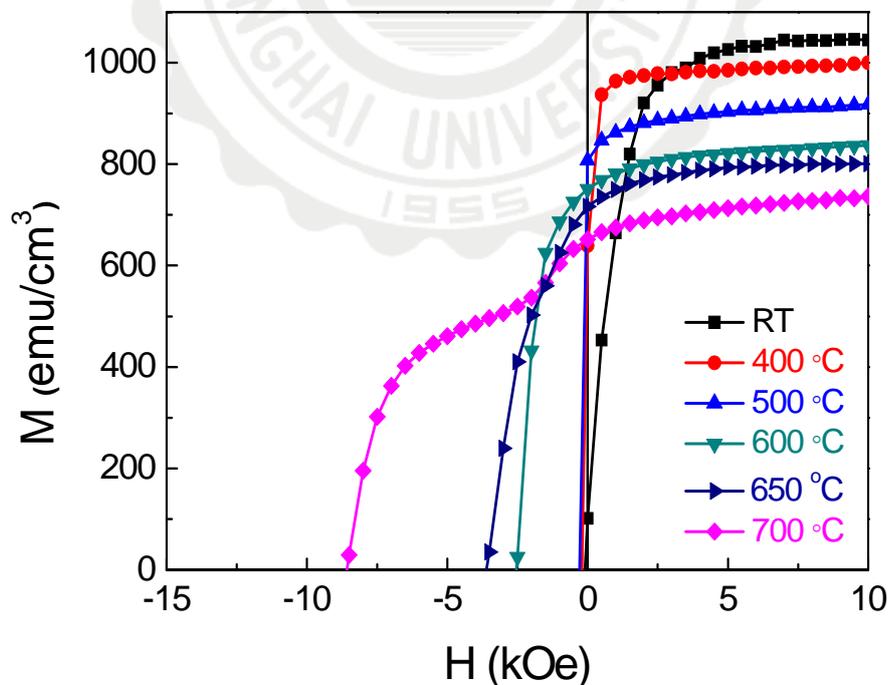


圖 4-1-3 Fe₄₅Pt₅₅ 膜於單層薄膜不同後退火溫度之 M-H 曲線圖 [93, 94]

分析圖 4-1-3 之磁性質彙整於圖 4-1-4。由圖可知，Fe₄₅Pt₅₅ 單層膜之矯頑磁力隨不同退火溫度之提高有上升之現象，由 T_a = 20 °C 之 0.1 kOe 提升至 T_a = 700 °C 之 8.6 kOe；磁餘磁化量則有先升後降之趨勢，由 T_a = 20 °C 之 96 emu/cm³ 提升至 T_a = 500 °C 之 801 emu/cm³，再降 T_a = 700 °C 之 651 emu/cm³；(BH)_{max} 則因矯頑磁力之提高而有隨 T_a 上升之趨勢，由 T_a = 20 °C 之幾乎 0 提升至 T_a = 600-700 °C 之 9.4-9.5 MGOe。

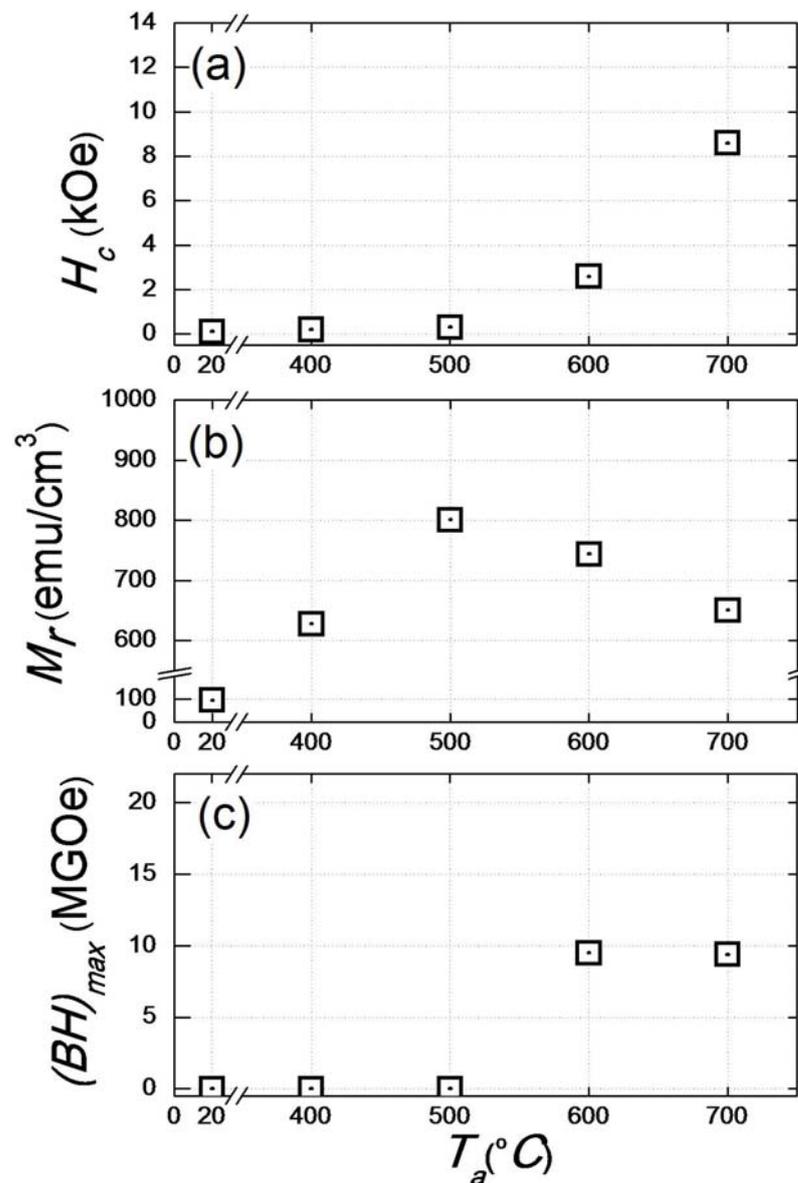


圖 4-1-4 Fe₄₅Pt₅₅ 膜於單層薄膜不同後退火溫度之磁性變化圖 [93, 94]

4-2 Ti 底層效應對 $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$ 膜於不同後退火溫度之結構與磁性之影響

4-2-1 $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}/\text{Ti}$ 於不同後退火溫度之 XRD 結構分析

圖 4-2-1 為 $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}/\text{Ti}$ 底層於不同後退火溫度之 XRD 圖。由圖可知， FePt/Ti 雙層膜於初鍍態時出現了強的 (111) 繞射峰，代表著 (111) 優選方位。當退火溫度為 500°C 時， $L1_0$ 相超晶格 (001)、(110)、(002) 與 (102) 峰出現，表示序化之開端。隨著溫度之提高，這些繞射峰的強度皆漸增且半高寬隨之變窄，此揭示出 $L1_0$ 相隨溫度之提高晶粒等方性成長與持續序化。

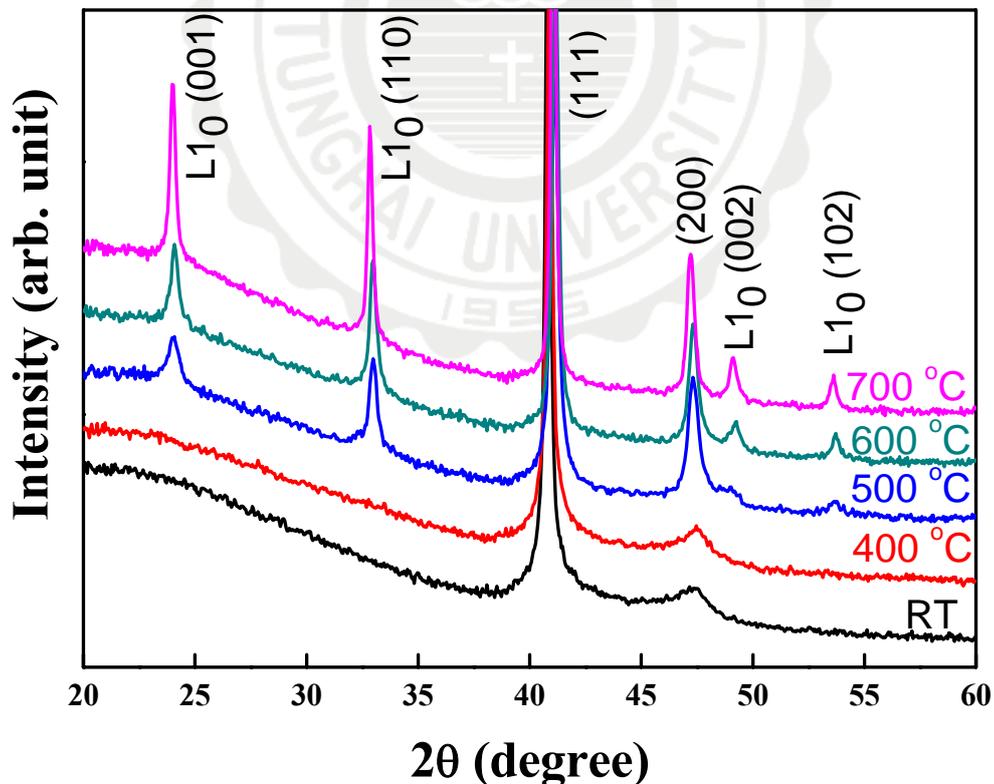


圖 4-2-1 $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}/\text{Ti}$ 膜下於不同後退火溫度之 XRD 圖 [93 , 94]

4-2-2 Fe₄₅Pt₅₅/Ti 膜於不同後退火溫度之 SEM 表面結構分析

圖 4-2-2 為 Fe₄₅Pt₅₅/Ti 膜於不同後退火溫度之 SEM 圖。由圖可知，FePt 膜初鍍態時呈現出相當平坦的表面，當退火溫度提高至 500 °C，表面已開始有些微粗化之現象產生。且隨退火溫度之提高，表面之顆粒隨之變大，且表面隨之變粗糙。退火時，顆在 600 °C 粒大小大約為 50-100 nm 上下，而在 700 °C 退火溫度時顆粒大約是在 50-200 nm 的範圍之間。

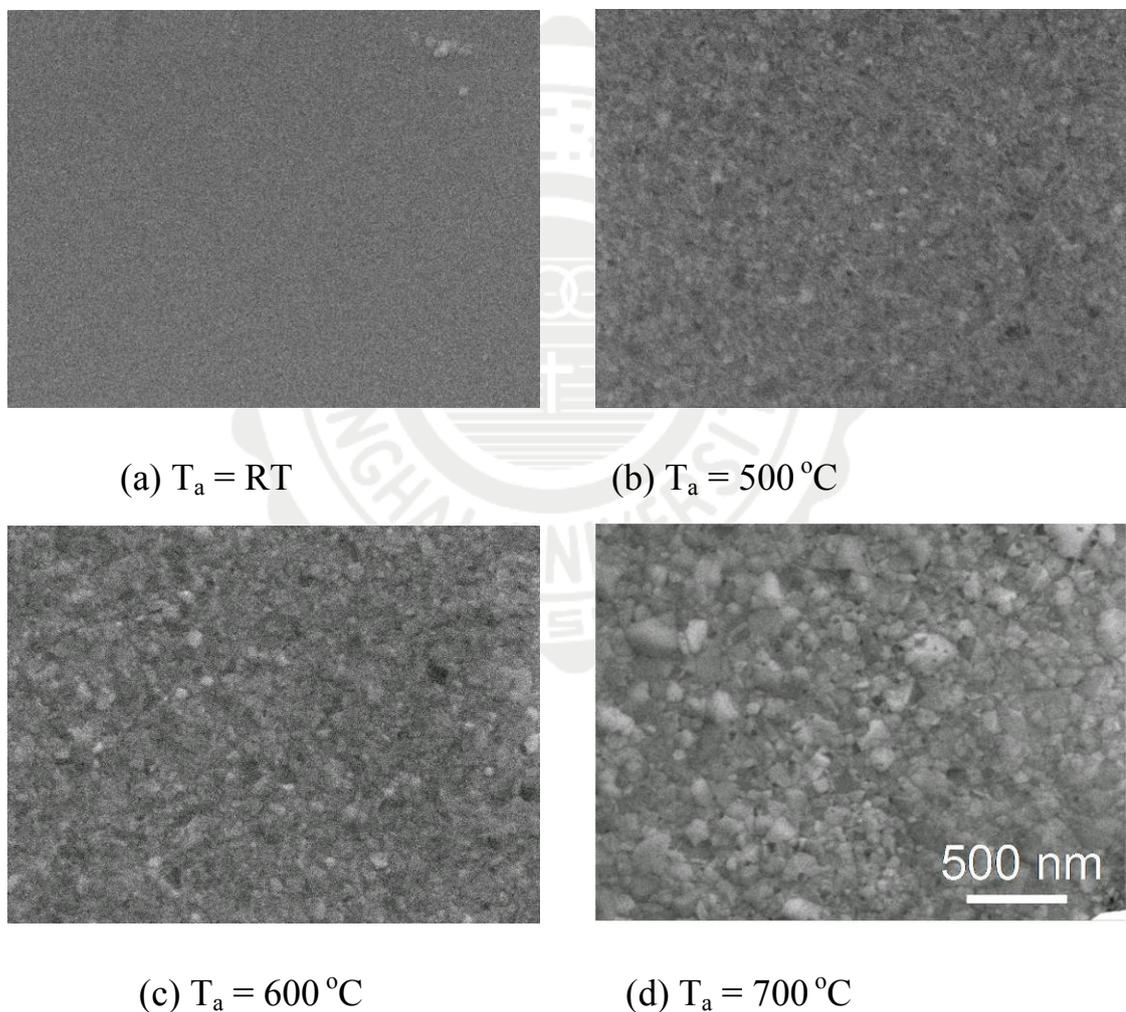


圖 4-2-2 Fe₄₅Pt₅₅/Ti 膜於不同後退火溫度之 SEM 圖[93，94]

4-2-3 Fe₄₅Pt₅₅/Ti 膜於不同後退火溫度之磁性分析

圖 4-2-3 為 Fe₄₅Pt₅₅/Ti 薄膜經不同後退火溫度之 M-H 曲線圖。由圖可知，FePt/Ti 膜於初鍍態與 T_a = 400 °C 時，其 M-H 曲線圖相似皆呈現出相當小之矯頑磁力。但跟單層膜不同之處在於初鍍態時，其殘餘磁化量較高，此意味著其尚未退火時有較少之結構缺陷，這也就是 Ti 底層扮演的重要角色。它可使 FePt 膜鍍於其上去時，結構成長較單層膜佳。當退火溫度增加到 450 °C 時，矯頑磁力上升到 1.6 kOe，這表示磁硬化的現象，意味著序化相已經開始產生。此比單層膜之 600 °C 低了 150 °C 左右，此指出了 Ti 底層的引入很明顯增進序化。當 T_a = 500-700 °C 時，FePt/Ti 膜之磁化量呈現出一階段的翻轉，此代表著其可能是單一磁性相，或是軟硬磁相間的具良好之交換耦合效應致使磁化一致翻轉；此外，其亦顯示出相當高之矯頑磁力（9.7-13.3 kOe）及磁化量些微下降，此代表著其具高度序化。

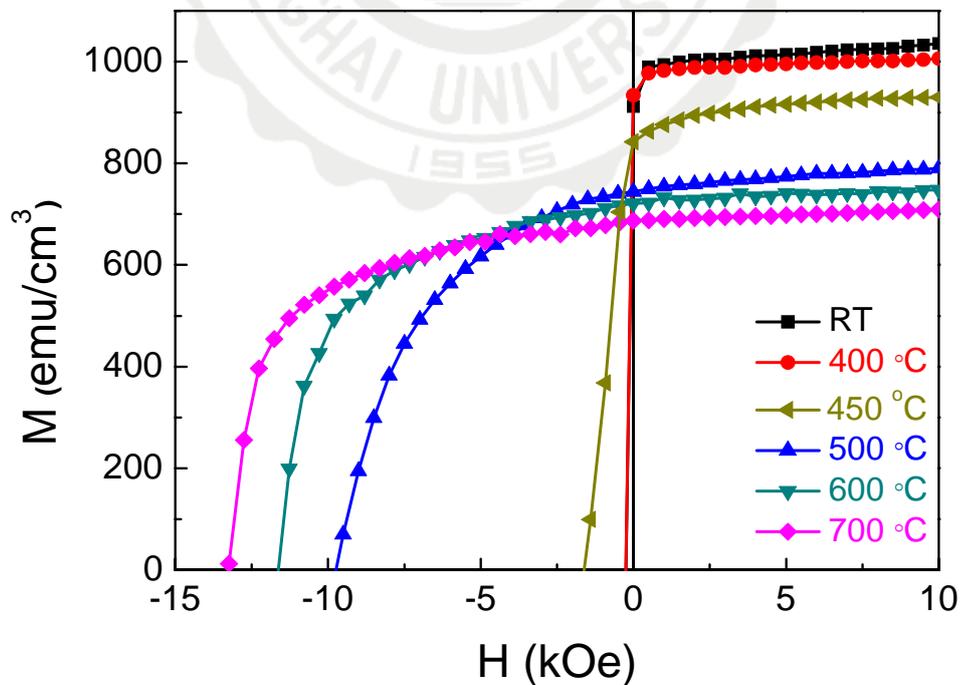


圖 4-2-3 Fe₄₅Pt₅₅/Ti 膜經不同後退火溫度之 M-H 曲線圖 [93 , 94]

分析圖 4-2-3 之磁性質彙整於圖 4-2-4。由圖可知，Fe₄₅Pt₅₅/Ti 膜之矯頑磁力隨不同退火溫度之提高有上升之現象，由 T_a = 20 °C 之 0.2 kOe 提升至 T_a = 700 °C 之 13.3 kOe；磁餘磁化量則有先升後降之趨勢，由 T_a = 20 °C 之 912 emu/cm³ 提升至 T_a = 400 °C 之 933 emu/cm³，再降 T_a = 700 °C 之 686 emu/cm³；(BH)_{max} 隨 T_a 上升則有先升後降之趨勢：由於矯頑磁力之上升，(BH)_{max} 由 T_a = 20 °C 之幾乎 0 提升至 T_a = 600 °C 之 18.1 MGOe；且因殘餘磁化量之微量下降，而些微降至 T_a = 700 °C 之 17.2 MGOe。

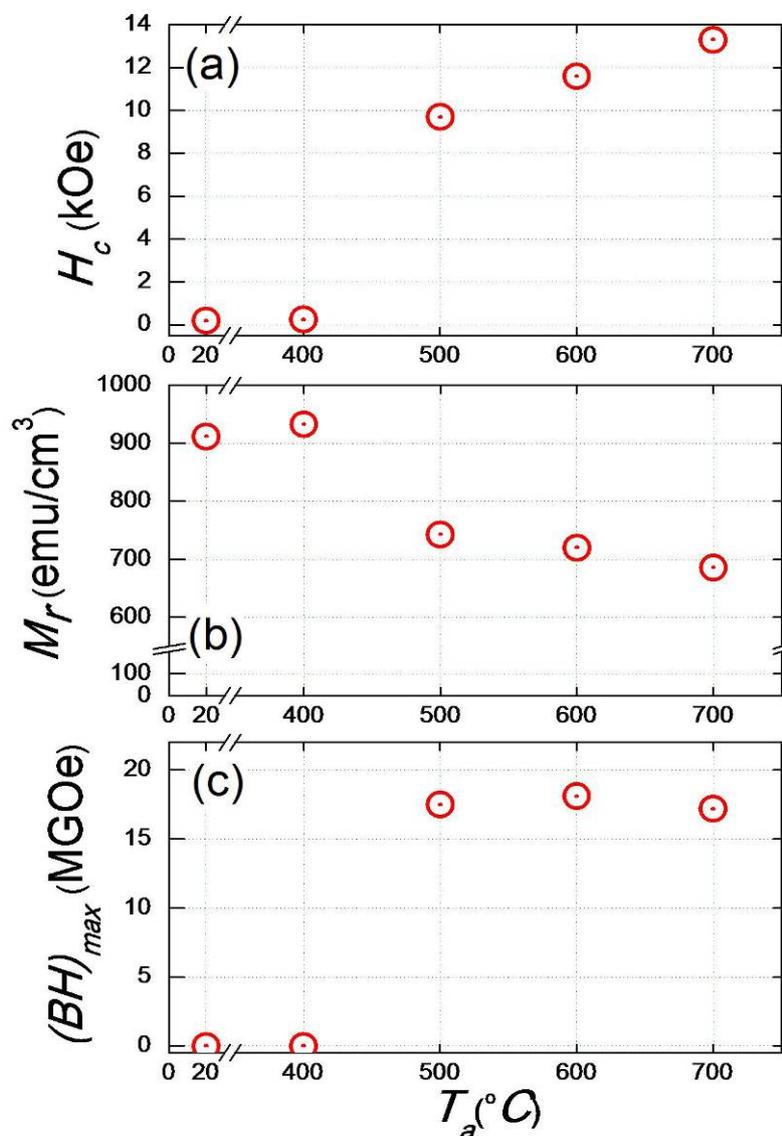


圖 4-2-4 Fe₄₅Pt₅₅/Ti 膜經不同後退火溫度之磁性變化圖 [93, 94]

4-3 Zr 底層效應對 Fe₄₅Pt₅₅ 膜於不同後退火溫度之結構與磁性之影響

4-3-1 Fe₄₅Pt₅₅/Zr 膜於不同後退火溫度之 XRD 結構分析

圖 4-3-1 為 Fe₄₅Pt₅₅/Zr 膜於不同後退火溫度之 XRD 圖。由圖可知，FePt/Zr 雙層膜出現了較強的 (111) 繞射峰，代表著 (111) 優選方位。當退火溫度為 500 °C 時，L1₀ 相超晶格 (001)、(110)、(002) 與 (102) 峰出現，表示序化之開端。隨著溫度之提高，這些繞射峰的強度皆漸增及半高寬隨之變窄，且 (111) 峰之 2θ 逐漸往高角度偏移，此皆揭示出 L1₀ 相持續序化且晶粒呈現等方性成長。

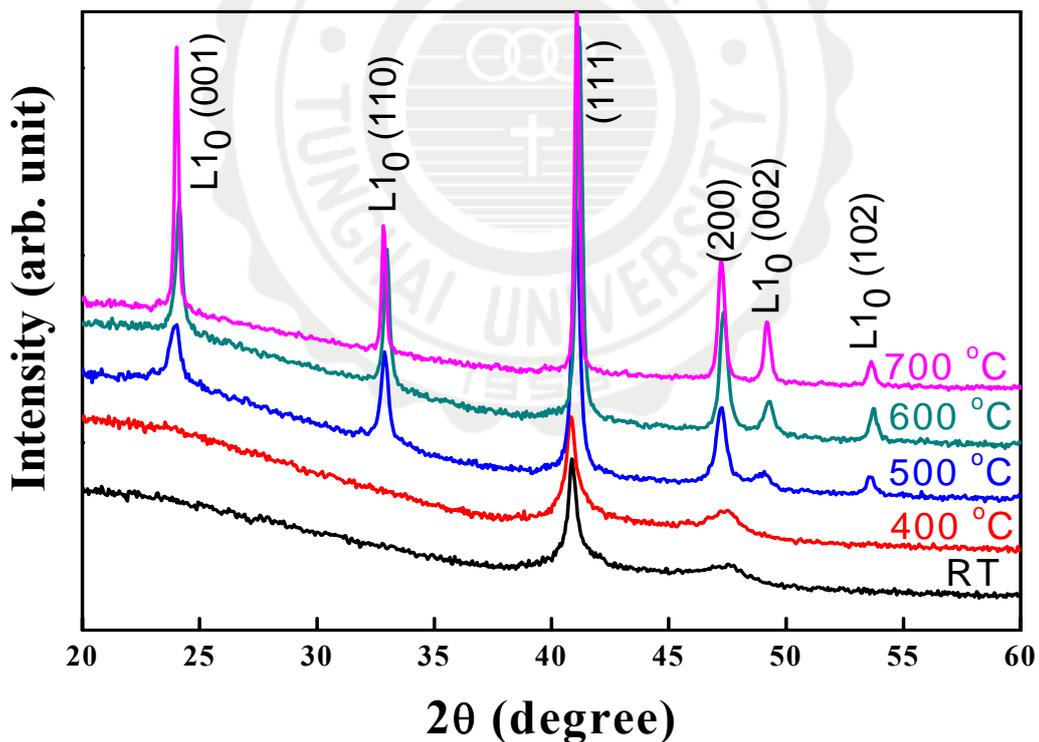


圖 4-3-1 Fe₄₅Pt₅₅/Zr 膜於不同後退火溫度之 XRD 圖 [93 , 94]

4-3-2 Fe₄₅Pt₅₅/Zr 膜於不同後退火溫度之 SEM 表面結構分析

圖 4-3-2 為 Fe₄₅Pt₅₅/Ti 膜於不同後退火溫度之 SEM 圖。由圖可知，FePt 膜初鍍態時呈現出相當平坦的表面，當退火溫度提高至 500 °C，表面已明顯有粗化之現象產生。且隨退火溫度之提高，表面之顆粒隨之變大，且表面隨之變粗糙。在 600 °C 退火時，顆粒大小大約為 50-100 nm 左右，而在 700 °C 退火溫度時顆粒大約是在 50-250 nm 的範圍之間。

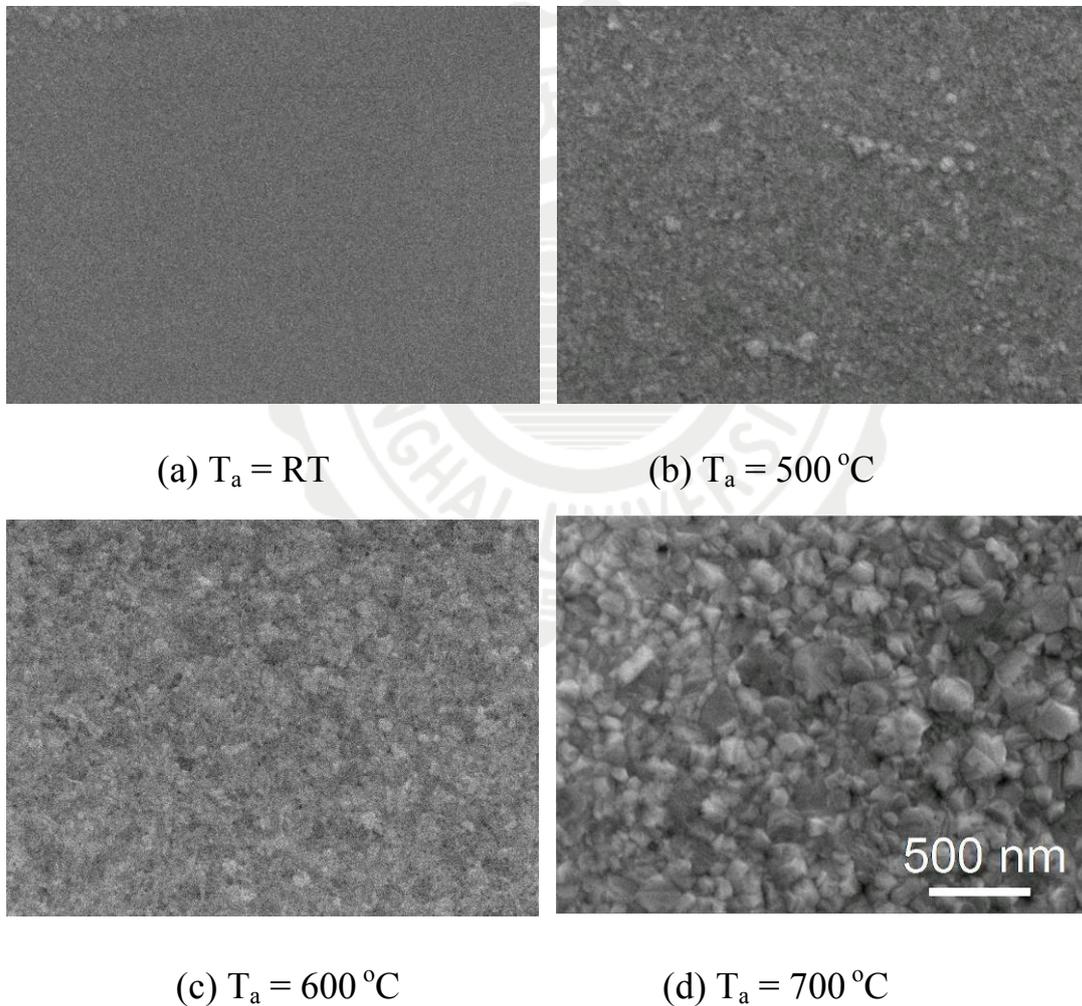


圖 4-3-2 Fe₄₅Pt₅₅/Zr 膜於不同後退火溫度之 SEM 圖[93，94]

4-3-3 Fe₄₅Pt₅₅/Zr 膜於不同後退火溫度之磁性分析

圖 4-3-3 為 Fe₄₅Pt₅₅/Zr 薄膜於不同後退火溫度之 M-H 曲線圖。由圖可知，FePt/Zr 膜於初鍍態與 T_a = 400 °C 時，其 M-H 曲線圖相似皆呈現出相當小之矯頑磁力。但跟單層膜不同之處在於初鍍態時，其殘餘磁化量較高，此意味著其尚未退火時有較少之結構缺陷，這也就是 Zr 底層扮演的重要角色。它可使 FePt 膜鍍於其上去時，結構成長較單層膜佳，與 Ti 底層效應相仿。當退火溫度增加到 450 °C 時，矯頑磁力上升到 4.4 kOe，這表示磁硬化的現象，意味著序化相已經開始產生。此比單層膜之 600 °C 低了 150 °C 左右，此指出了 Zr 底層的引入很明顯增進序化。當 T_a = 500-700 °C 時，FePt/Zr 膜之磁化量呈現出一階段的翻轉，此代表著其可能是單一磁性相，或是軟硬磁相間的具良好之交換耦合效應致使磁化一致翻轉；此外，其亦顯示出相當高之矯頑磁力（11.5-12.5 kOe）及磁化量些微下降，此代表著其具高度序化。

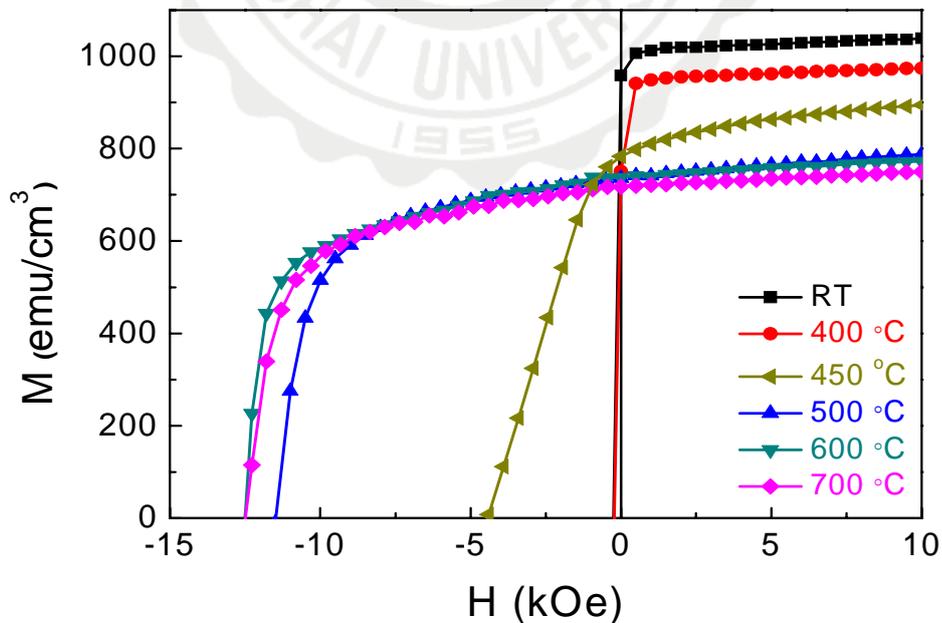


圖 4-3-3 Fe₄₅Pt₅₅/Zr 膜經不同後退火溫度之 M-H 曲線圖[93，94]

分析圖 4-3-3 之磁性質彙整於圖 4-3-4。由圖可知， $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}/\text{Zr}$ 膜之矯頑磁力隨不同退火溫度之提高有上升之現象，由 $T_a = 20^\circ\text{C}$ 之 0.1 kOe 提升至 $T_a = 700^\circ\text{C}$ 之 12.5 kOe；磁餘磁化量則有下降之趨勢，由 $T_a = 20^\circ\text{C}$ 之 960 emu/cm^3 快速下降至 $T_a = 400^\circ\text{C}$ 之 750 emu/cm^3 ，再緩慢降至 $T_a = 700^\circ\text{C}$ 之 717 emu/cm^3 ； $(\text{BH})_{\text{max}}$ 隨 T_a 上升則有先升後降之趨勢：由於矯頑磁力之上升， $(\text{BH})_{\text{max}}$ 由 $T_a = 20^\circ\text{C}$ 及 400°C 之幾乎 0，提升至 $T_a = 600^\circ\text{C}$ 之 19.5 MGOe；且因殘餘磁化量之微量下降，而些微降至 $T_a = 700^\circ\text{C}$ 之 18.5 MGOe。

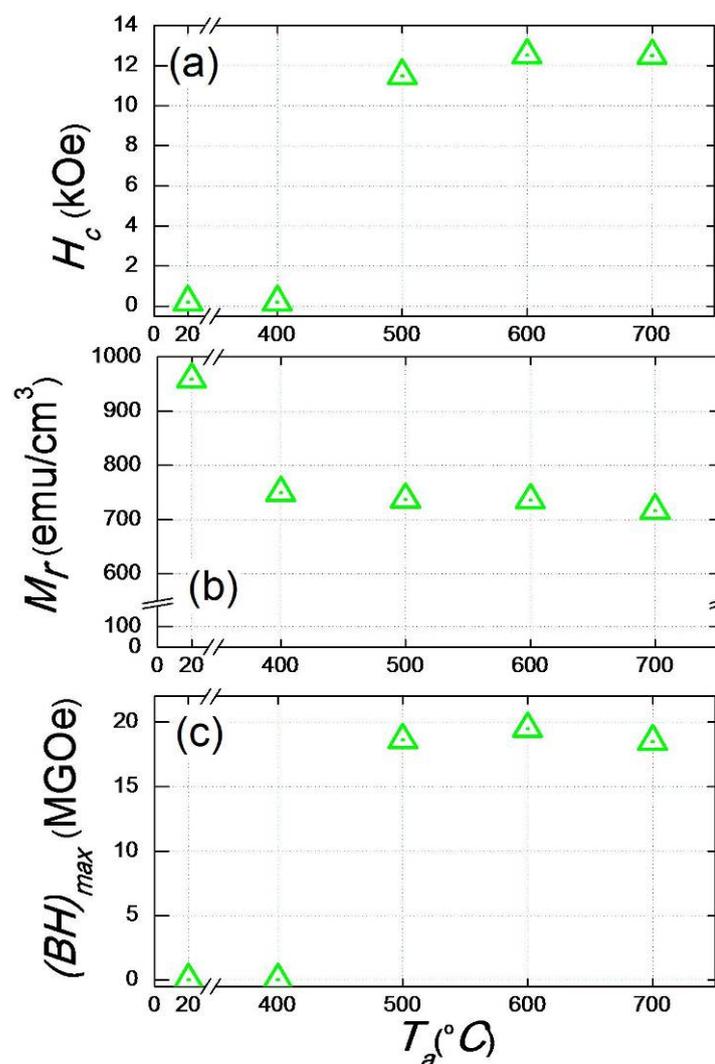


圖 4-3-4 $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}/\text{Zr}$ 膜經不同後退火溫度之磁性變化圖 [93, 94]

4-4 Hf 底層效應對 $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$ 膜於不同後退火溫度之結構與磁性之影響

4-4-1 $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}/\text{Hf}$ 膜於不同後退火溫度之 XRD 結構分析

圖 4-4-1 為 $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}/\text{Hf}$ 膜於不同後退火溫度之 XRD 圖。由圖可知， FePt/Hf 雙層膜出現了較強的 (111) 繞射峰，代表著 (111) 優選方位。當退火溫度為 500°C 時， L_{10} 相超晶格 (001)、(110)、(002) 與 (102) 峰出現，表示序化之開端。隨著退火溫度之提高，這些繞射峰的強度皆漸增及半高寬隨之變窄，且 (111) 峰之 2θ 逐漸往高角度偏移，此皆揭示出 L_{10} 相持續序化且晶粒呈現等方性成長。

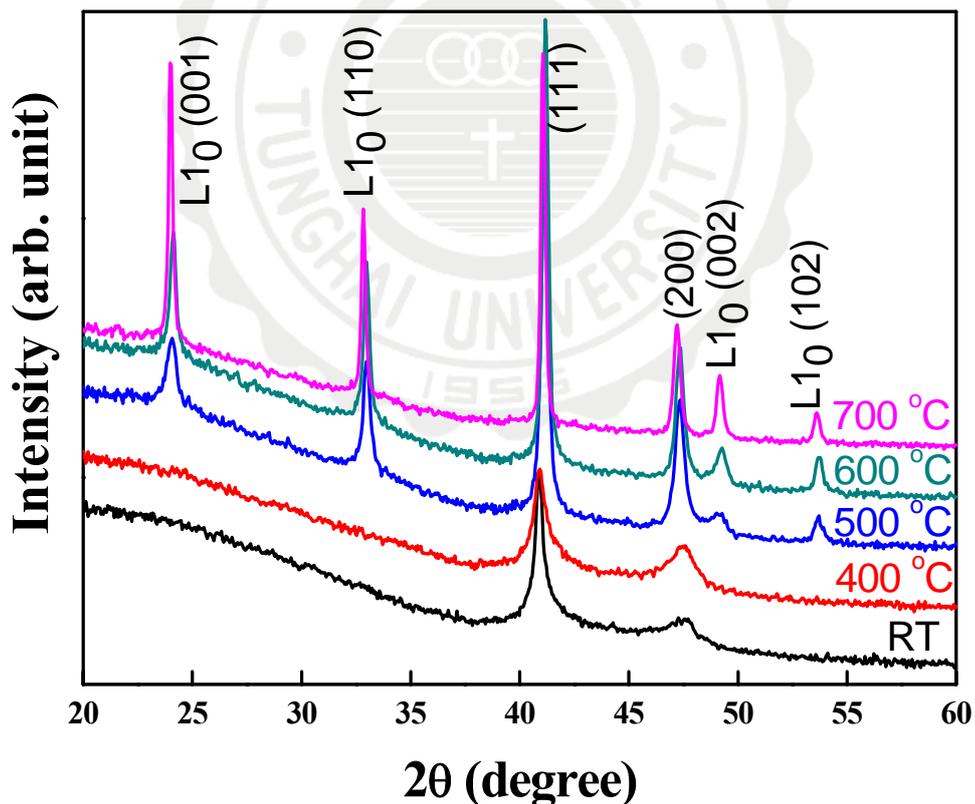
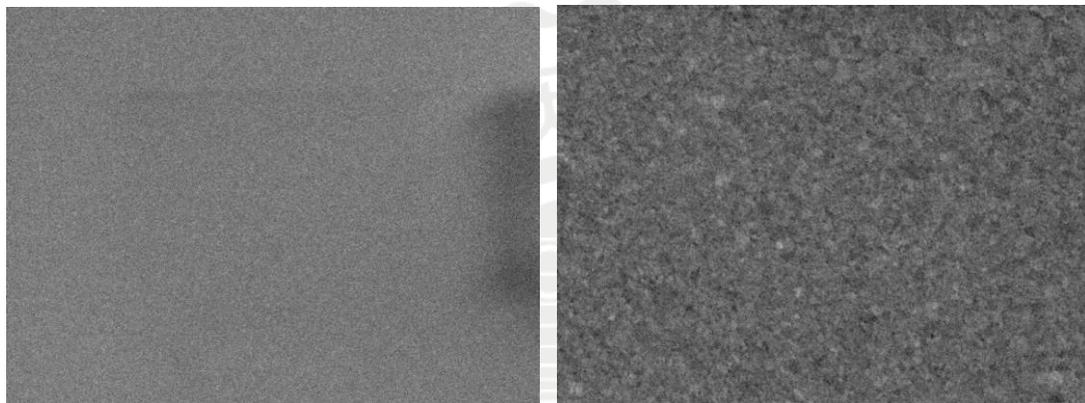


圖 4-4-1 $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}/\text{Hf}$ 膜於不同後退火溫度之 XRD 圖 [93, 94]

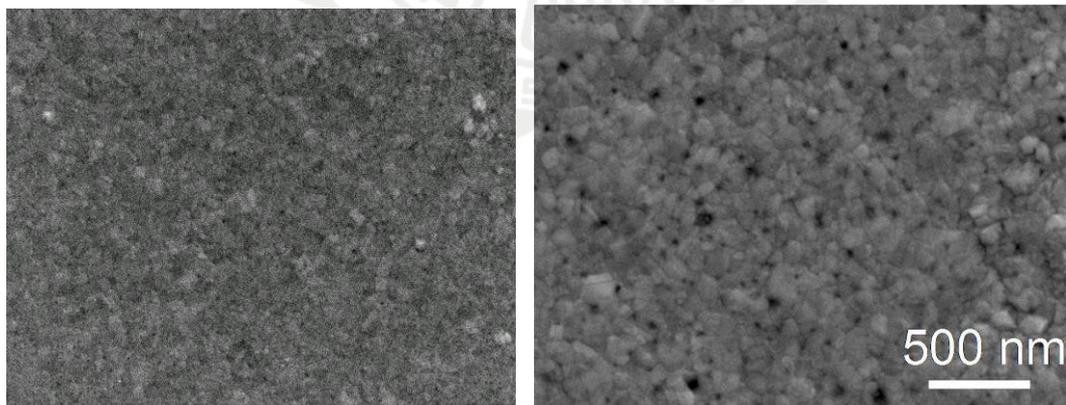
4-4-2 Fe₄₅Pt₅₅/Hf 膜於不同後退火溫度之 SEM 表面結構

圖 4-4-2 為 Fe₄₅Pt₅₅/Hf 膜於不同後退火溫度之 SEM 圖。由圖可知，FePt 膜初鍍態時呈現出相當平坦的表面，當退火溫度提高至 500 °C，表面已開始變得些微粗化之現象產生。且隨退火溫度之提高，表面之顆粒隨之變大，由 T_a = 600 °C 之 30-100 nm 粗化至 T_a = 700 °C 之 50-200 nm，且表面隨之變粗糙。



(a) T_a = RT

(b) T_a = 500 °C



(c) T_a = 600 °C

(d) T_a = 700 °C

圖 4-4-2 Fe₄₅Pt₅₅/Hf 膜於不同後退火溫度之 SEM 圖 [93 , 94]

4-4-3 Fe₄₅Pt₅₅/Hf 膜於不同後退火溫度之磁性分析

圖 4-4-3 為 Fe₄₅Pt₅₅/Hf 薄膜於不同後退火溫度之 M-H 曲線圖。由圖可知，FePt/Hf 膜於初鍍態與 T_a = 400 °C 時，其 M-H 曲線圖相似皆呈現出相當小之矯頑磁力。但跟單層膜不同之處在於初鍍態時，其殘餘磁化量較高，此意味著其尚未退火時有較少之結構缺陷，這也就是 Hf 底層扮演的重要角色。它可使 FePt 膜鍍於其上去時，結構成長較單層膜佳。當退火溫度增加到 450 °C 時，矯頑磁力上升到 2.8 kOe，這表示磁硬化的現象，意味著序化相已經開始產生。此比單層膜之 600 °C 低了 150 °C 左右，此指出了 Hf 底層的引入很明顯增進序化。當 T_a = 500-700 °C 時，FePt/Hf 膜之磁化量呈現出一階段的翻轉，此代表著其可能是單一磁性相，或是軟硬磁相間的具良好之交換耦合效應致使磁化一致翻轉；此外，其亦顯示出相當高之矯頑磁力（11.8-12.6 kOe）及磁化量些微下降，此代表著其具高度序化。

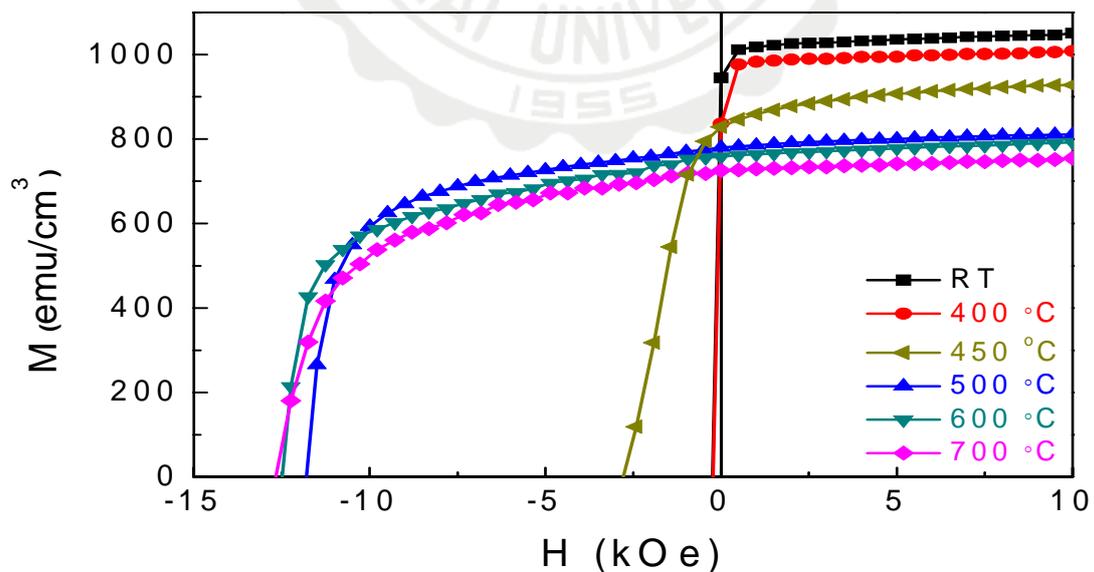


圖 4-4-3 Fe₄₅Pt₅₅/Hf 膜經不同後退火溫度之 M-H 曲線圖 [93 , 94]

分析圖 4-4-3 之磁性質彙整於圖 4-4-4。由圖可知， $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}/\text{Hf}$ 膜之矯頑磁力隨不同退火溫度之提高有上升之現象，由 $T_a = 20^\circ\text{C}$ 之 0.1 kOe 提升至 $T_a = 700^\circ\text{C}$ 之 12.6 kOe；磁餘磁化量則有逐步下降之趨勢，由 $T_a = 20^\circ\text{C}$ 之 947 emu/cm^3 下降至 $T_a = 700^\circ\text{C}$ 之 724 emu/cm^3 ； $(BH)_{\max}$ 隨 T_a 上升則有先升後降之趨勢：由於矯頑磁力之上升， $(BH)_{\max}$ 由 $T_a = 20^\circ\text{C}$ 及 400°C 之幾乎 0 提升至 $T_a = 500^\circ\text{C}$ 之 20.2 MGOe；且因殘餘磁化量之微量下降，而些微降至 $T_a = 700^\circ\text{C}$ 之 18.3 MGOe。

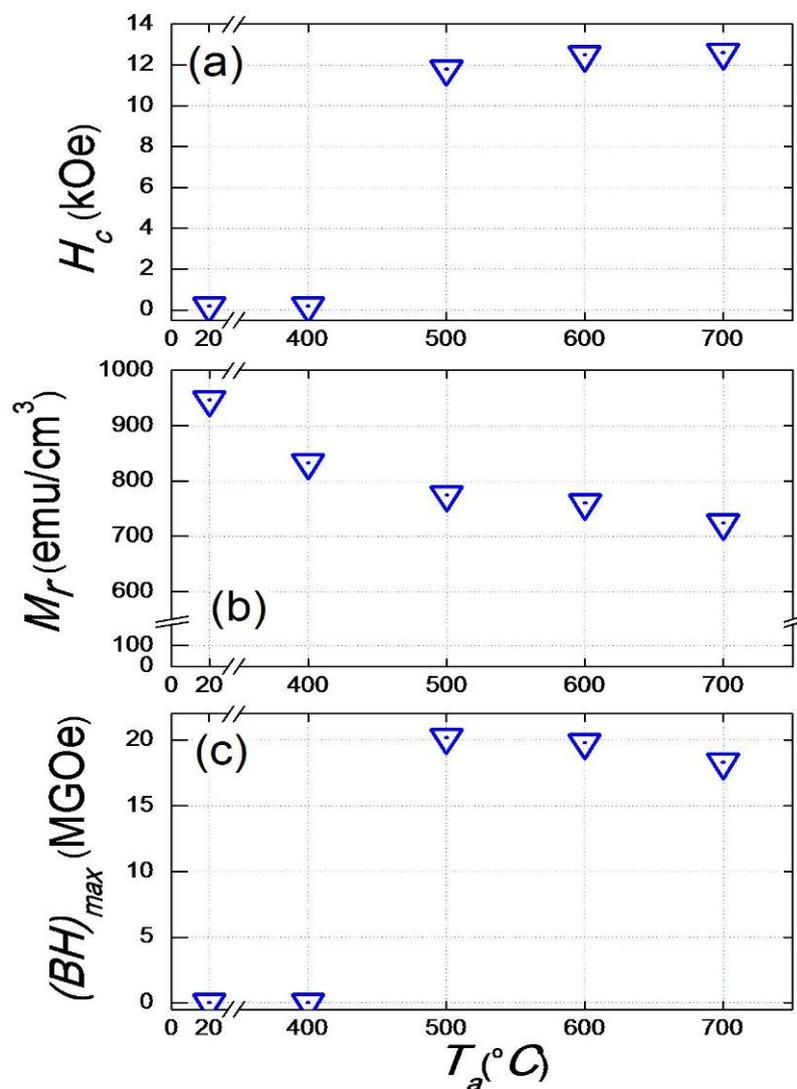


圖 4-4-4 $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}/\text{Hf}$ 膜經不同後退火溫度之磁性變化圖 [93 , 94]

4-5 底層效應對 Fe₄₅Pt₅₅ 膜結構與磁性之影響

4-5-1 Fe₄₅Pt₅₅/M 膜結構及表面結構分析

為了解不同底層對 FePt 膜結構之影響，本節比較了 FePt 單層膜與 FePt/M 雙層膜之 XRD 圖。圖 4-1-1 指出 FePt 單層膜具 (111) 優選方位且退火溫度達 700 °C 時，L₁₀ 相超晶格 (001)、(110) 與 (002) 峰才出現。而圖 4-2-1、4-3-1 及 4-4-1 則揭示出 Ti、Zr 及 Hf 底層使 FePt 膜隨溫度提高而序化且呈現出等方性成長。不僅如此，於較低之溫度 (500 °C) 時，L₁₀ 相即開始序化。此揭示了 Ti、Zr 及 Hf 底層可促進了 FePt 膜之序化。

此外，比較 FePt 單層膜 (圖 4-1-2) 與 FePt/M 雙層膜 (圖 4-2-2、4-3-2 及 4-4-2) 之 SEM 圖可知，初鍍態 FePt 膜皆呈現非常平坦的表面，隨著退火溫度上升，可看到表面粗糙的現象逐漸浮現。當退火溫度達 500 °C 時，表面明顯變得較粗糙，但是在這四種樣品裡面，有底層的樣品比鐵鉑單層薄膜的粗糙度明顯大一點；當溫度提高到 600 °C 時，鐵鉑金單層薄膜的粗糙化已經慢慢的上升，但是仍比不上 Ti、Zr、Hf 三個底層的粗糙程度；當溫度進一步提升至 700 °C 時，鐵鉑表面已形成一些孔洞，這些孔洞可能是高溫下擴散所導致的表面體積收縮現象，此亦代表大規模擴散的發生。相對地，在有底層的試片裡，表面粗糙化仍持續的進行，卻無單層薄膜出現一些孔洞。且有底層試片表面之顆粒尺寸約為 50-250 nm。

4-5-2 Fe₄₅Pt₅₅/M 膜磁性分析

表 4-5-1 為 FePt/M 膜磁性一覽表。由表可知，在 FePt 單層試片中，後退火溫度由 RT 提升至 500 °C， M_r 逐漸增加，但在 500-700 °C 時， M_r 逐漸降低。而 H_c 隨熱處理溫度漸增至 500 °C 時，其值變化不明顯，但在 500-600 °C 時， H_c 則明顯地由 0.3 kOe 增至 2.6 kOe；當溫度持續增加至 700 °C 時， H_c 已增至 8.6 kOe。 $(BH)_{max}$ 在 RT 至 500 °C 時幾近為零，當溫度升至 600 °C 時，其瞬間增至 9.5 MGOe；隨後在溫度升至 700 °C 時，略降至 9.4 MGOe。

在 Ti 底層試片中，退火溫度由 RT 升至 400 °C 時， M_r 由 912 emu/cm³ 增至 933 emu/cm³，當溫度由 400 °C 升至 700 °C 時， M_r 由 933 emu/cm³ 逐漸降至 686 emu/cm³。當溫度由 RT 升至 450 °C 時， H_c 值由 0.2 kOe 變化至 1.6 kOe，但溫度升至 500 °C 時， H_c 突增高達 9.7 kOe，持續升溫 700 °C 時， H_c 提升至 13.3 kOe。 $(BH)_{max}$ 在 RT 至 400 °C 時幾近於零，在 450 °C 時，為 3.6 MGOe；當溫度續升至 500 °C 時，磁能積突增至 17.5 MGOe，並在退火溫度為 600 °C 達最大值為 18.1 MGOe，持升溫至 700 °C 時，些微降至 17.2 MGOe。

在 Zr 底層試片中，退火溫度由 RT 至 700 °C 時， M_r 由 959 emu/cm³ 逐漸減少至 717 emu/cm³。退火溫度由 RT 至 400 °C 時， H_c 很小，均為 0.2 kOe，當升溫至 450 °C 時，突增至 4.4 kOe，然持續升溫至 500 °C 時，再次突顯增至 11.5 kOe，當溫度增至 700 °C 時 H_c 則略增至 12.5 kOe。 $(BH)_{max}$ 在退火溫度 RT 至 400 °C 時幾近於零，在 450 °C 時，突增至 9.6 MGOe，當持升溫至 500 °C 時，再次突增至 18.6 MGOe，當持續升溫至 600 °C 時達最大值 19.5 MGOe，隨溫度再升至 700 °C 時，略降至 18.5 MGOe。

在 Hf 底層試片中，退火溫度由 RT 升至 700 °C 時， M_r 由 947 emu/cm³ 逐漸降至 724 emu/cm³。當溫度由 RT 升至 400 °C 時， H_c 均在 0.2 kOe，溫度升至 450 °C 時， H_c 增至 2.8 kOe，但續升溫至 500 °C 時， H_c 突增至 11.8 kOe，且持續升溫至 700 °C 時， H_c 漸增至 12.6 kOe。一樣地， $(BH)_{max}$ 在退火溫度 RT 至 400 °C 時幾近於零，當溫度升至 450°C 時，突增至 7.7 MGOe，後續增溫至 500 °C 時，再次突增至最高值 20.2 MGOe，隨熱處理溫度續增至 700 °C 時，磁能積略降至 18.3 MGOe。

比較此四系列 FePt/M 膜可知，單層 FePt 膜在達相似之 H_c 須較有底層高之後退火溫度，此與 XRD 分析所得到 Ti、Zr 及 Hf 底層可促進了 FePt 膜序化之結果相符。且最重要的是此三種底層可大幅提高其 $(BH)_{max}$ ，由單層膜之 9.5 MGOe 提高至分別為有 Ti、Zr、Hf 底層之 18.1、19.5、20.2 MGOe，提高了 110% 之多。

表 4-5-1 FePt/M 膜磁性一覽表

M	T _a (°C)	M _r (emu/cm ³)	H _c (kOe)	(BH) _{max} (MGOe)
None	RT	96	0.1	0
	400	628	0.2	0
	500	801	0.3	0
	600	744	2.6	9.5
	650	715	3.6	8.6
	700	651	8.6	9.4
	Ti	RT	912	0.2
400		933	0.25	0
450		842	1.6	3.6
500		743	9.7	17.5
600		720	11.6	18.1
700		686	13.3	17.2
Zr		RT	959	0.2
	400	749	0.2	0
	450	784	4.4	9.6
	500	737	11.5	18.6
	600	736	12.5	19.5
	700	717	12.5	18.5
	Hf	RT	947	0.2
400		833	0.2	0
450		827	2.8	7.7
500		760	11.8	20.2
600		775	12.5	19.8
700		724	12.6	18.3

4-5-3 Fe₄₅Pt₅₅/M 膜微觀組織分析

為了解底層效應對微結構之影響，本節比較了序化度相近 (0.8-0.9) 之不同底層樣品微觀組織。圖 4-5-1 (a)、(b)、(c)及(d)分別為 Fe₄₅Pt₅₅ 膜經 700 °C 後退火、Fe₄₅Pt₅₅/Ti 膜、Fe₄₅Pt₅₅/Zr 膜及 Fe₄₅Pt₅₅/Hf 膜經 600 °C 後退火之 TEM 圖。由圖可知，單層 FePt 膜在相近序化度下晶粒較大，約為 50-150 nm；而有底層的 FePt 膜則呈現較細之晶粒，約為 20-70 nm。此說明底層效應造成 (BH)_{max} 提高之主因為微結構的晶粒細化造成晶粒間交互作用力的增強所導致之結果。此外，此亦暗示了底層之加入增進了 FePt 序化相的成核能力，進而促進序化，此讓成長被抑制。然而，以成核取代成長，會使晶粒成長被抑制，不過序化度反而會變高，此即是一個成核主導的序化機制，為底層所誘發的。故 TEM 顯示了兩件事，一為磁能積提高的來源是晶粒細化導致增強的晶粒間交換耦合效應；另一則為確認了一個成核誘發的序化機制，不是成長主導的，而是成核所主導的。

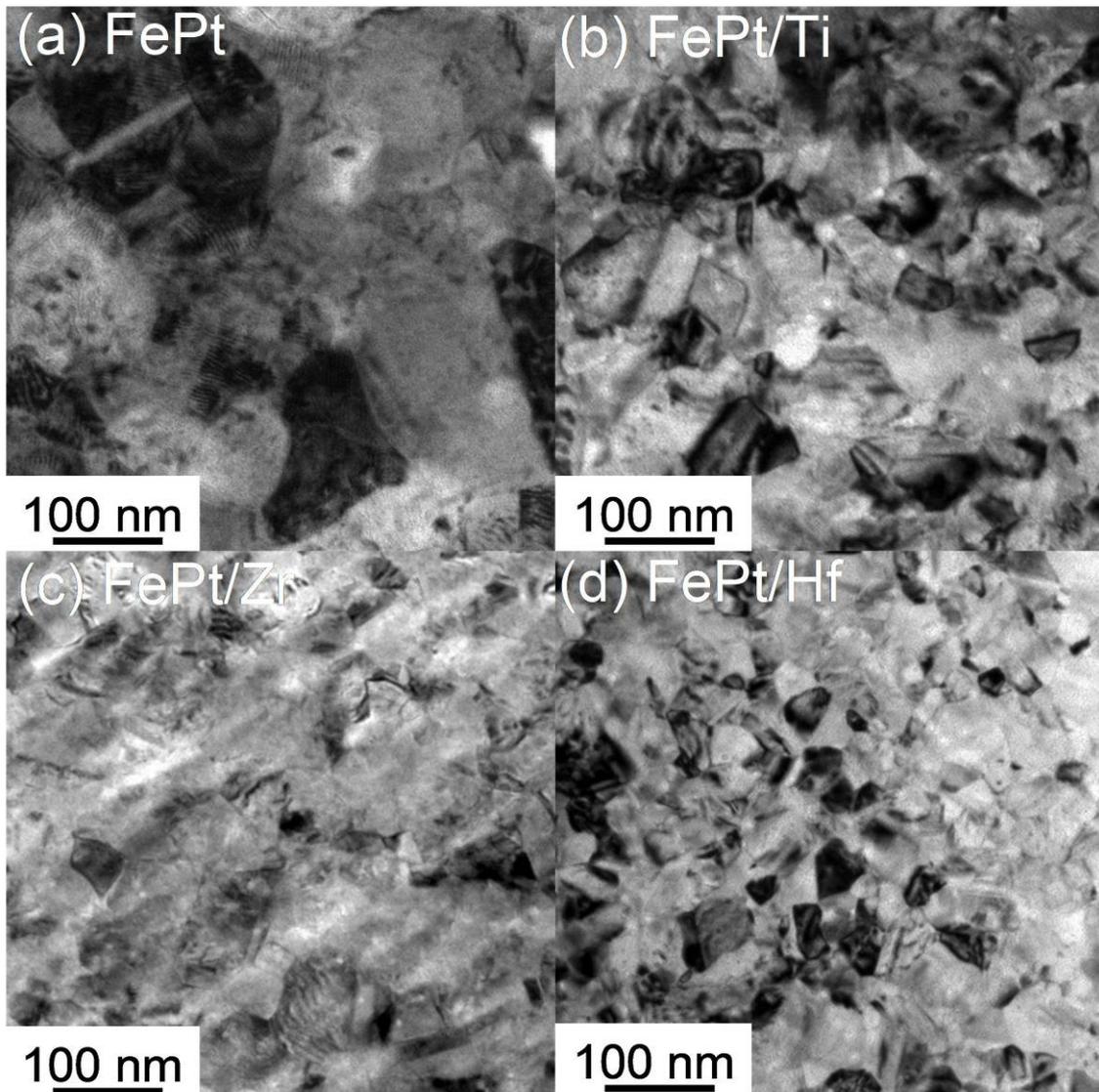


圖 4-5-1 (a) $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$ 膜經 700°C 後退火、(b) $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}/\text{Ti}$ 膜、(c) $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}/\text{Zr}$ 膜、(d) $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}/\text{Hf}$ 膜經 600°C 後退火之 TEM 圖 [93 , 94]

4-5-4 Fe₄₅Pt₅₅/M 膜磁區觀測

為了解底層效應對磁區之影響，本節比較了序化度相近 (0.8-0.9) 之不同底層樣品 MFM 圖。圖 4-5-2 (a)、(b)、(c)及(d)分別為 Fe₄₅Pt₅₅ 膜經 700 °C 後退火、Fe₄₅Pt₅₅/Ti 膜、Fe₄₅Pt₅₅/Zr 膜及 Fe₄₅Pt₅₅/Hf 膜經 600 °C 後退火之 MFM 圖。由圖可知，單層 FePt 膜在相近序化度下磁區較大，約為 250-700 nm；而有底層的 FePt 膜則呈現較小之磁區，約為 100-300 nm。磁區之尺寸明顯大於晶粒的尺寸，此意味著這些磁區為交互作用產生的，稱為交互作用磁區 (interaction domain)，亦即很多的晶粒組成共同一個磁區。而底層效應造成磁區之縮小乃源於晶粒之細化。而磁區之縮小使得磁區壁的面積變大，因而提高 H_c 與 (BH)_{max}。此得到一個證實：「晶粒變小，的確影響磁區結構，也成為磁能積增加的主因」。

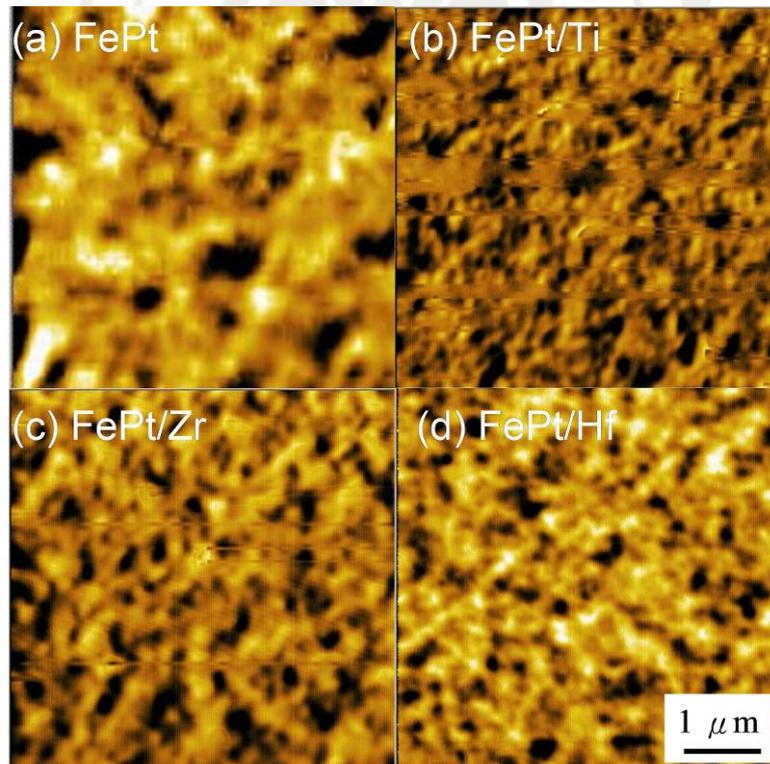


圖 4-5-2 (a) Fe₄₅Pt₅₅ 膜經 700 °C 後退火、(b) Fe₄₅Pt₅₅/Ti 膜、(c) Fe₄₅Pt₅₅/Zr 膜、(d) Fe₄₅Pt₅₅/Hf 膜經 600 °C 後退火之 MFM 圖[93，94]

4-5-5 Fe₄₅Pt₅₅/M 膜內應力分析

薄膜所承受的應力有內應力 σ_i 、外應力 σ_E 和熱應力 σ_{TH} ，故薄膜應力

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_E + \sigma_{TH}$$

若薄膜結構有缺陷如有差排、晶界面、孔洞、裂縫等，或有雜質在薄膜內，則產生內應力 σ_i 。外應力是薄膜與基板的晶格長數不等引起的，當薄膜升溫時，兩者的膨脹係數不同將產生熱應力

$$\sigma_{TH} = Y_f(a_f - a_{sub})\Delta T$$

若薄膜的膨脹係數 a_f 高於基板的 a_{sub} ，則冷卻後薄膜受拉伸應力。若基板也很薄，則 $\sigma > 0$ ，使薄膜成凹陷。若 $a_f < a_{sub}$ ，則 $\sigma < 0$ ，使冷卻後薄膜受壓應力，若基板也很薄則薄膜成凸狀。薄膜受太大拉應力將產生很多孔洞或裂縫，薄膜受壓應力將產生許多小凸起皺紋或小丘。

先前研究[70]證實了 FePt 膜內應力對其序化的影響是相當大的，且其影響程度可決定序化發生的溫度。因此可藉由應力的控制調控序化溫度約為正負 100 °C。為釐清本實驗中 Ti, Zr, Hf 底層對 FePt 內應力在序化上的貢獻程度，便選擇經 400 °C、500 °C、600 °C 退火的試片做內應力分析。

本實驗採用 x 光 $\sin^2\psi$ 法量測 FePt 膜之內應力。x 光 $\sin^2\psi$ 法主要藉晶體內晶面間距的變化導出其殘留應力值，x 光源的準直性與繞射儀角度精密性直接影響量測結果的可靠性，因此本實驗以同步輻射中心 17B 光束之光對樣品進行量測，以確保應力量測的解析度。

圖 4-5-3 (a)及(b)為 X 光 $\sin^2\psi$ 法的原理示意圖。以某一晶體的 (111) 平面為例， d 為 (111) 平面之平面間距， N 為試片平面的法向量， d_n 為繞射向量與試片法向量平行時所量到的平面間距值， d_0 為應力狀態下的平面間距值， ψ 為繞射向量與平面法向量的夾角， d_ψ 是某個 ψ 角度所

量到的 d 值。

若晶體在無彈性應變的狀況下， $d_n = d_0 = d_{\phi\psi}$ 。考慮一極座標系統，其長度為 d 值，角度為 ψ ，其應力隨角度的變化如橘色虛線所示，是一半徑 d_0 的圓弧，若晶體受一平面應力 σ_ϕ 作用時， d_n 受到拉伸應力影響而變小， $d_{\psi=90}$ 則因拉伸應力而變大，使得極座標上的曲線由圓弧轉變為橢圓弧，即 d 值隨 ψ 角變化。

因薄膜材料在垂直膜面方向不具連續性，沿此方向之正應力 (σ_{33}) 及表面上之剪應力都為零，法向量上的應變來源為平面應力所造成的波松比應變，因此應變 ε_ϕ 隨 ψ 角的關係式為

$$\varepsilon_{\psi\phi} = \frac{d_\psi - d_0}{d_0} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_\phi \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (4.5.1)$$

當 $\psi=0$ 時，平面間距可表示為無應變狀態下的晶格常數減掉波松比應變，如下式所示

$$d_{\psi=0} = d_0 - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) d_0 = d_0 \left[1 - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \right] \quad (4.5.2)$$

而(4.5.1)式的斜率

$$\frac{\partial \varepsilon_{\psi\phi}}{\partial \sin^2 \psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_\phi \quad (4.5.3)$$

即平面應變。

在 x 光應力量測中，通常假設 $d_{\psi=0} \approx d_0 \approx d_{\psi=90}$ ，故殘留應力 σ_ϕ 可以下式表示

$$\sigma_\phi = \left(\frac{E}{1+\nu} \right) \frac{1}{d_0} \left(\frac{\partial d_{\phi\psi}}{\partial \sin^2 \psi} \right) \quad (4.5.4)$$

由於光源無法移動，因此要改變 ψ 角的唯一方法就是轉動試片的方位，本實驗藉由八環繞射儀中的 χ 環來控制 ψ 角的變化，繞射儀座標與試片座標示意圖，如圖 4-5-3(c) 所示。將樣品試片以 (111) 為繞射平面，

ψ 角從 0 度開始作 $\theta/2\theta$ 掃瞄，以獲得 (111) 面的平面間距，以後增加每 15 度做一次掃瞄，至 75 度，因此共有六組 d_{111} -spacing 對 $\sin^2\psi$ 的數據；此外 $\theta/2\theta$ 掃瞄的步長為 0.025 度，以訊雜比來決定曝光時間，繞射峰以 pseudo-voigt 為峰型進行擬合，以獲得精確的布拉格角，同時由文獻資料得知材料之 E 及 ν 值，即可求得表面殘留應力值。

以下為三個不同溫度退火系列的鐵鉑單層與 Ti、Zr、Hf 底層薄膜樣品應力值的計算方式：

- (1) 將樣品試片以 ψ 角為 0 度做作 $\theta/2\theta$ 掃瞄所得的繞射圖譜，以 Pseudo-Voigt 複合函數去作擬合，如圖 4-5-4~圖 4-5-15 所示，可獲得精確的布拉格角。
- (2) 由布拉格定律，計算出 ψ 角為 0 度對應的 d_{111} 晶格間距。
- (3) ψ 角每增加 15 度做一次掃瞄，至 75 度，共獲得六組晶格間距。
- (4) 將所得的晶格間距對 $\sin^2\psi$ 作圖，將圖形以線性擬合，獲得線性的斜率及截距，如圖 4-5-16 所示。
- (5) 本研究以薄膜樣品的楊氏模數為 180 Gpa，波松比為 0.33，利用公式 (4.5.4) 即可求得薄膜樣品的表面殘留應力值。

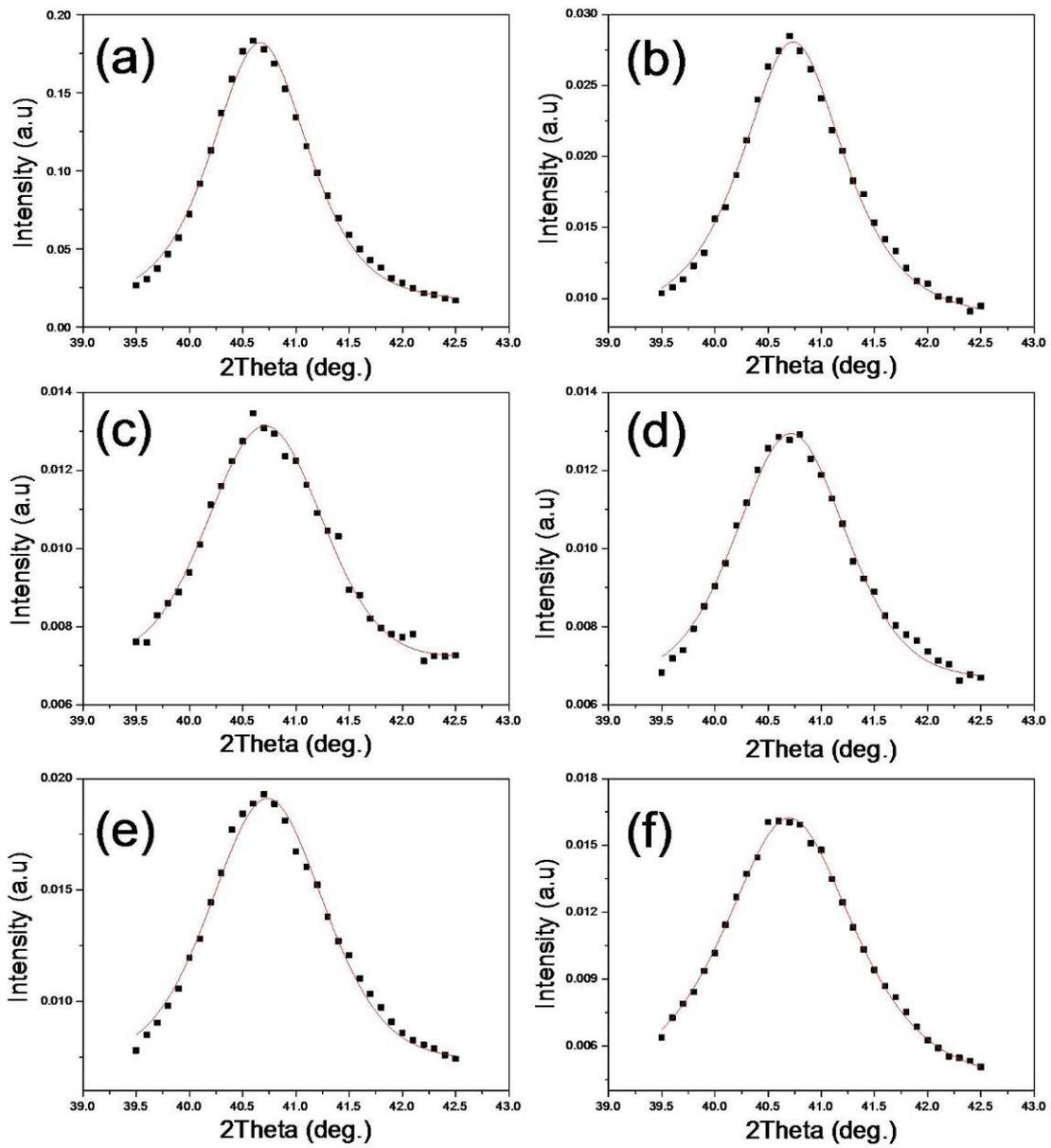


圖 4-5-4 FePt 膜於 400 °C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖：

(b) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$

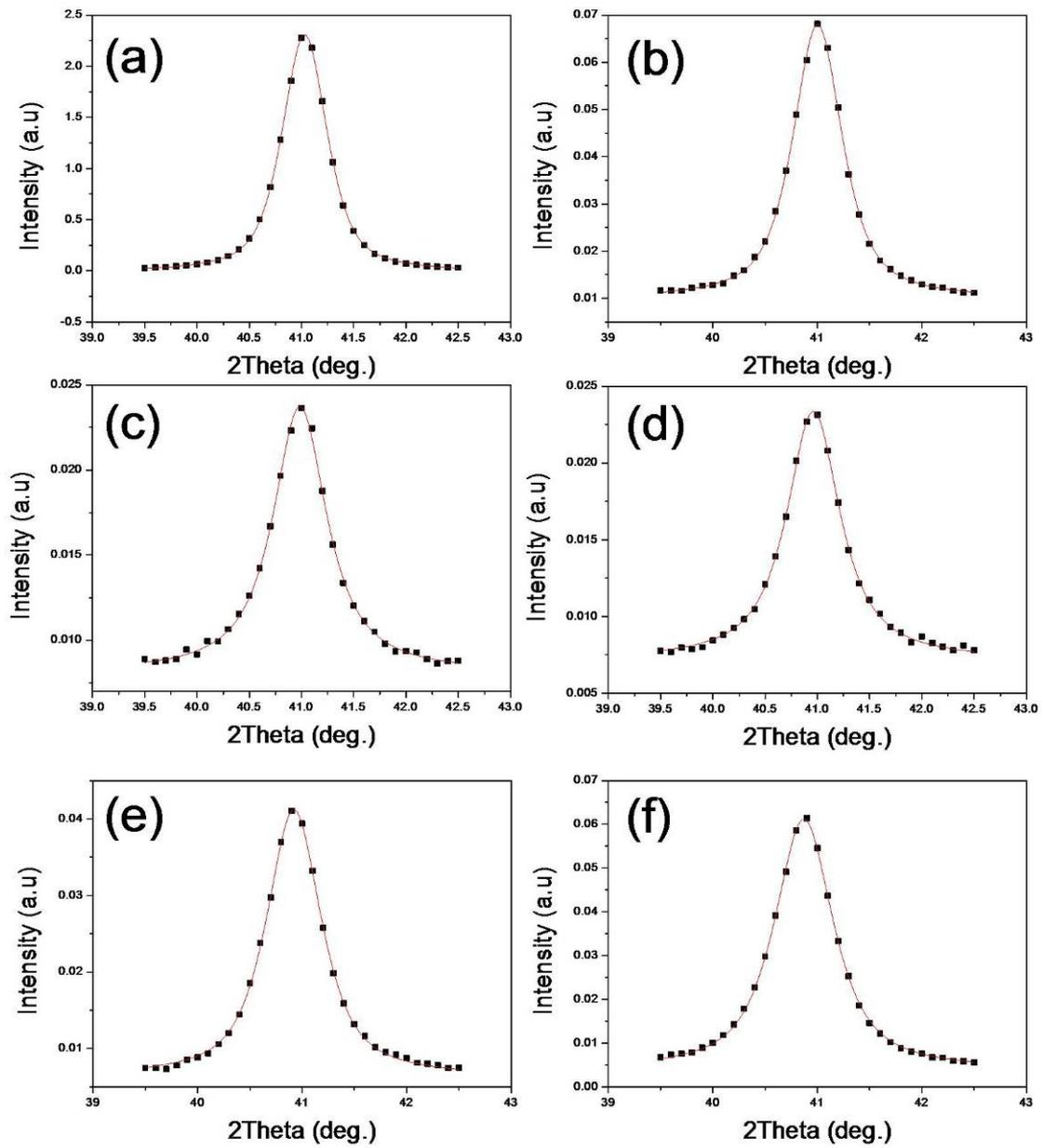


圖 4-5-5 FePt 膜於 500 °C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖：

(a) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$

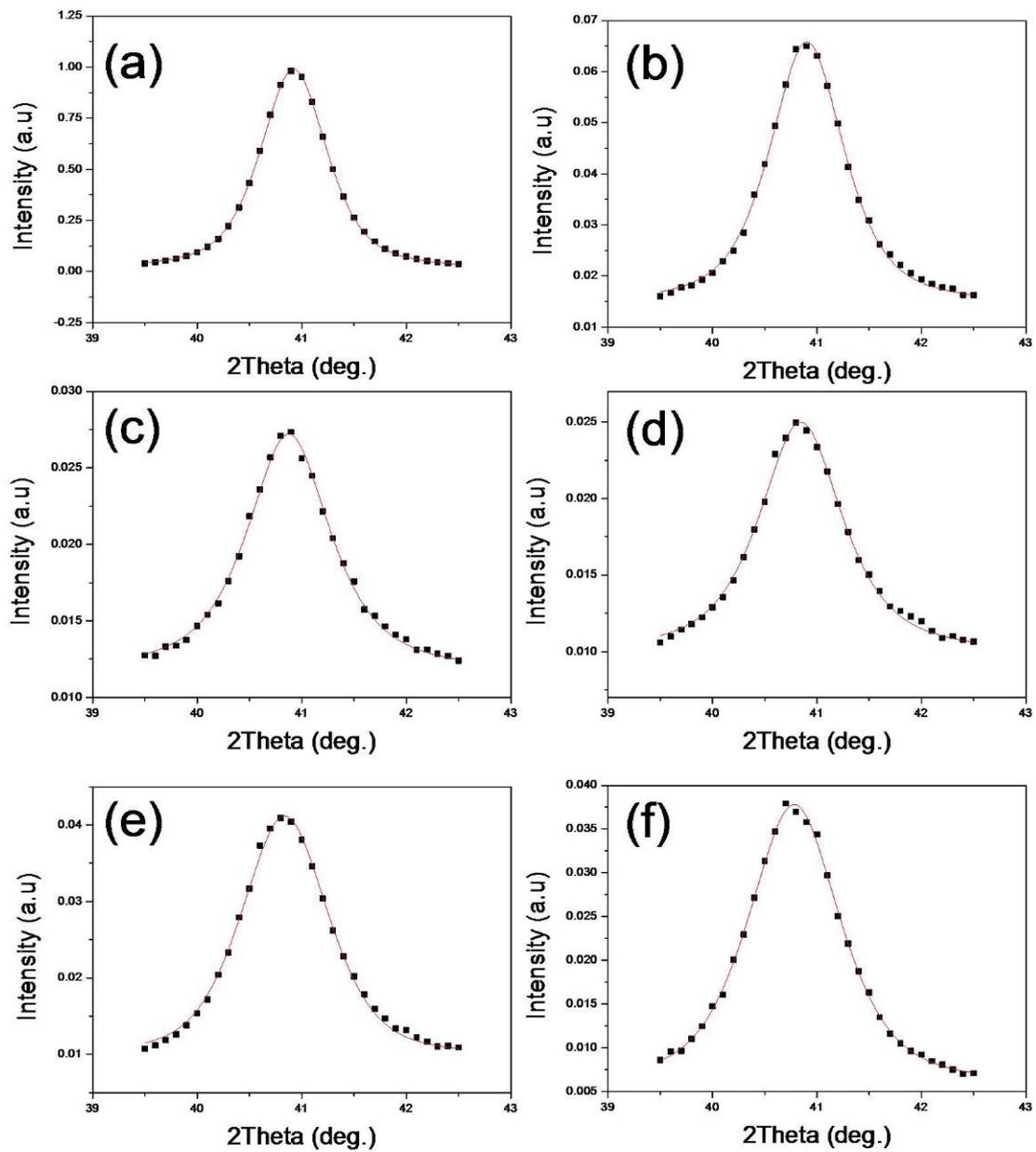


圖 4-5-6 FePt 膜於 600 °C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖：

(a) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$

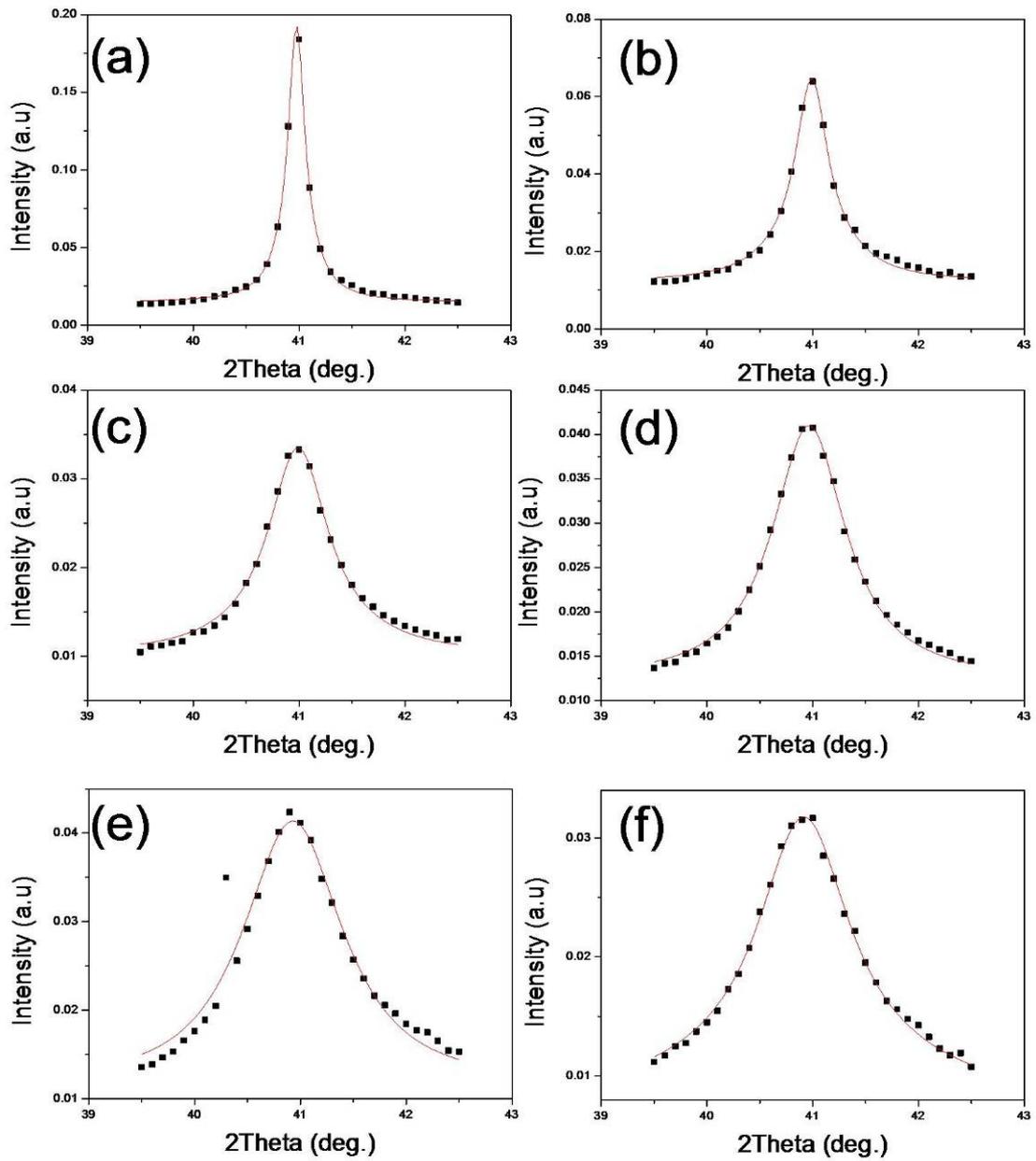


圖 4-5-7 FePt/Ti 膜於 400 °C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖：
 (a) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$

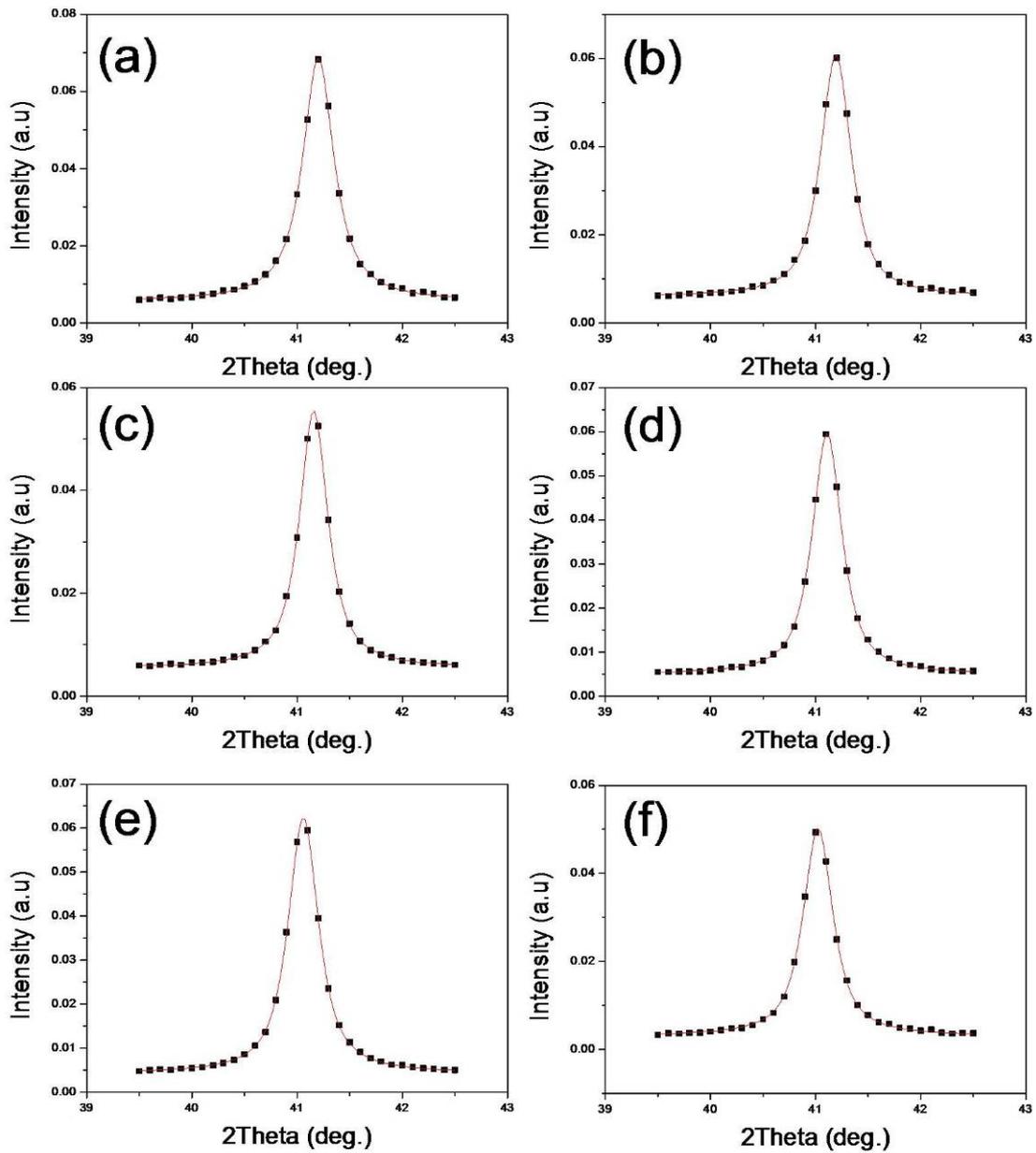


圖 4-5-8 FePt/Ti 膜於 500 °C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖：
 (a) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$

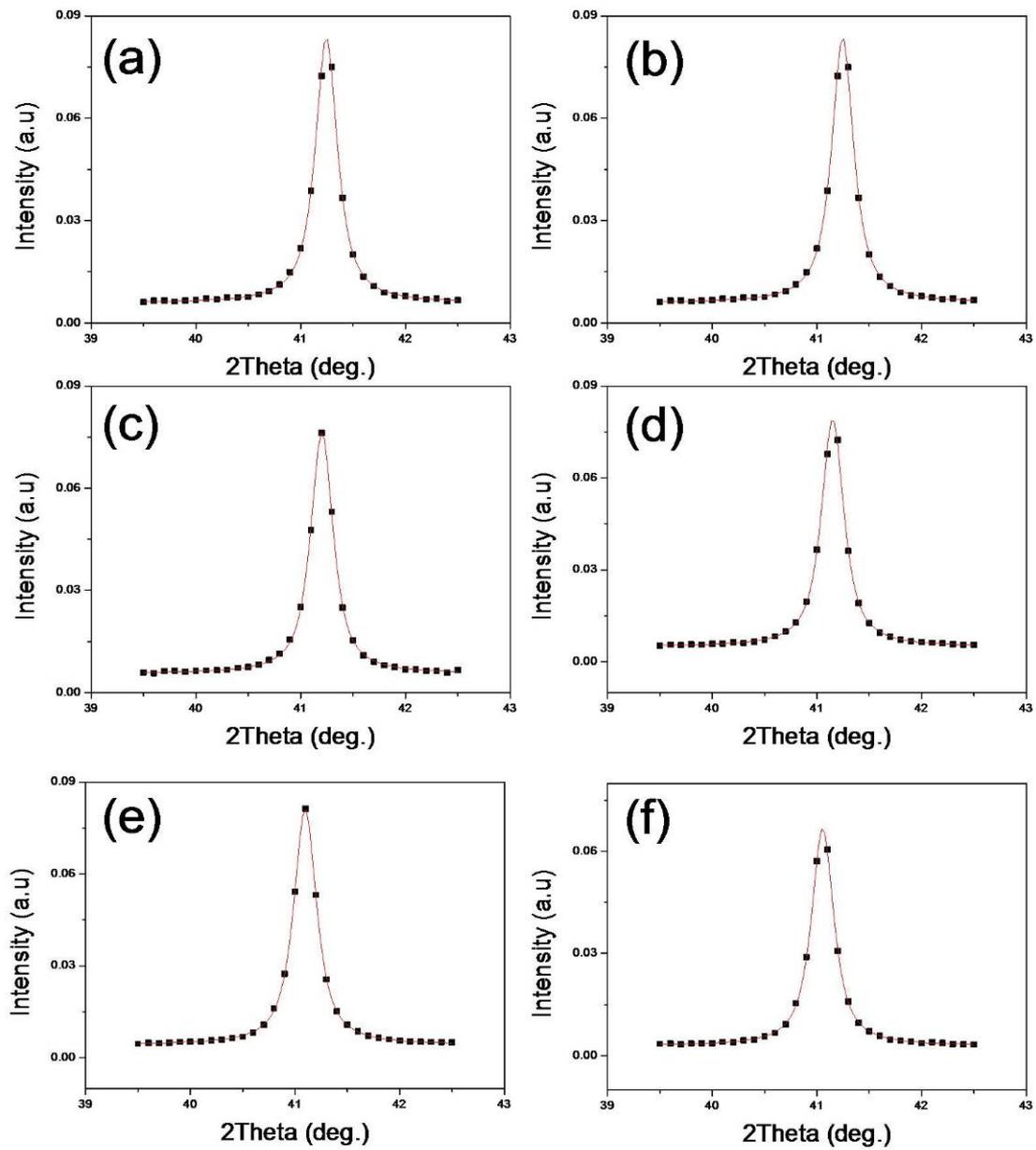


圖 4-5-9 FePt/Ti 膜於 600 °C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖：
 (a) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$

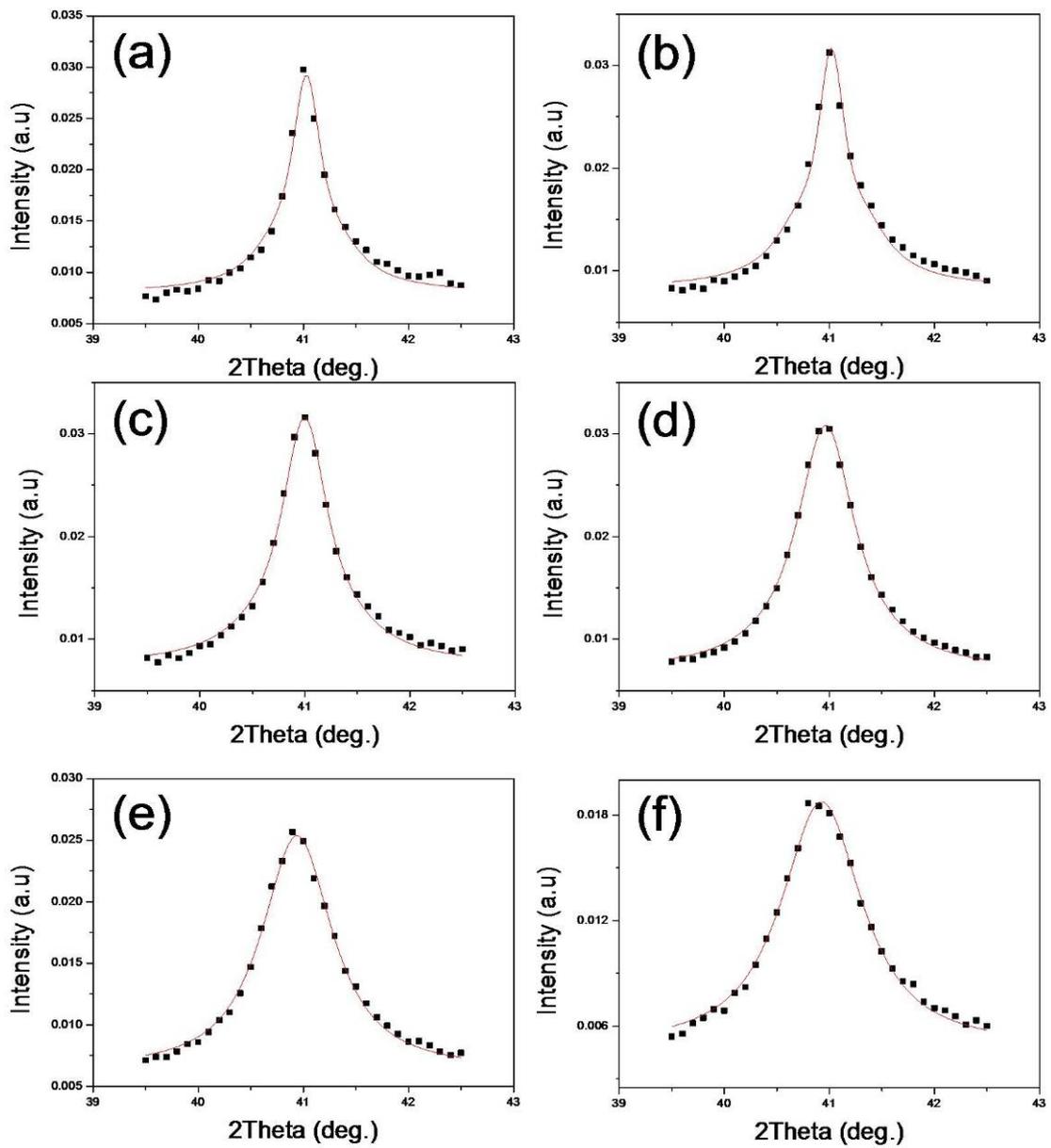


圖 4-5-10 FePt/Zr 膜於 400°C 退火後之不同 ψ 角之擬合圖：
 (a) $\psi=0^\circ$, (b) $\psi=15^\circ$, (c) $\psi=30^\circ$, (d) $\psi=45^\circ$, (e) $\psi=60^\circ$, (f) $\psi=75^\circ$

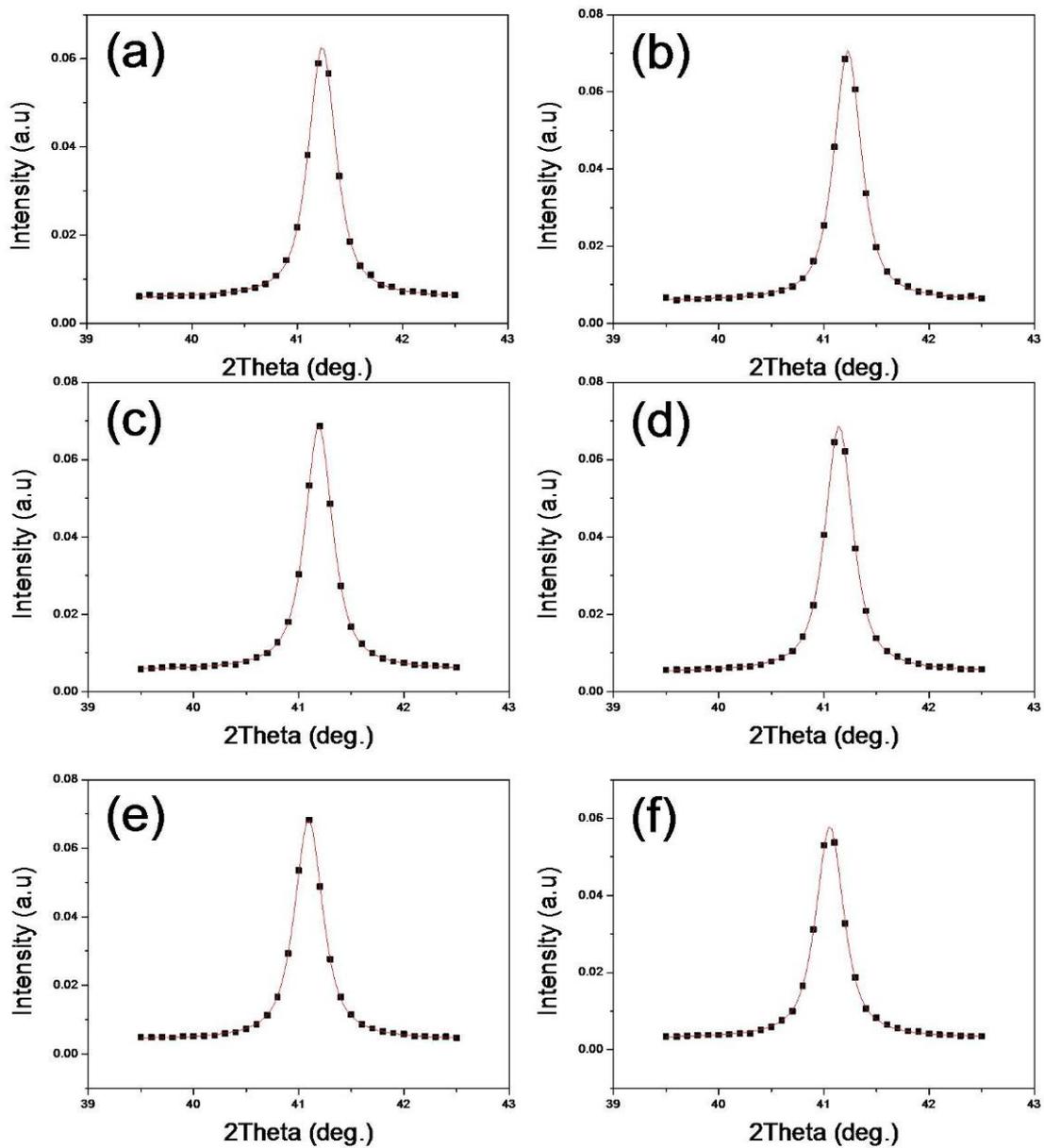


圖 4-5-11 FePt/Zr 膜於 500 °C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖：
 (a) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$

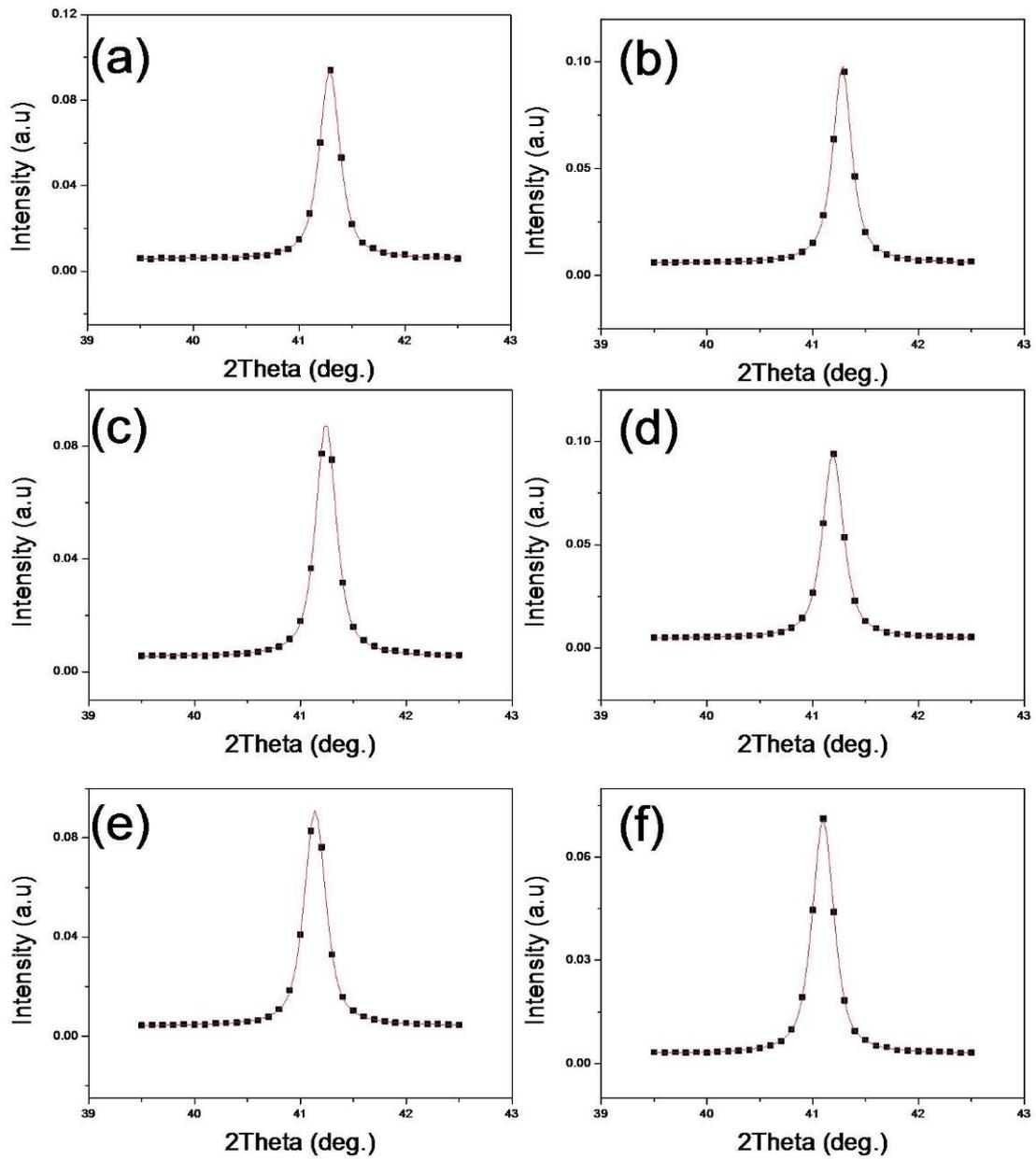


圖 4-5-12 FePt/Zr 膜於 600 °C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖：

(a) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$

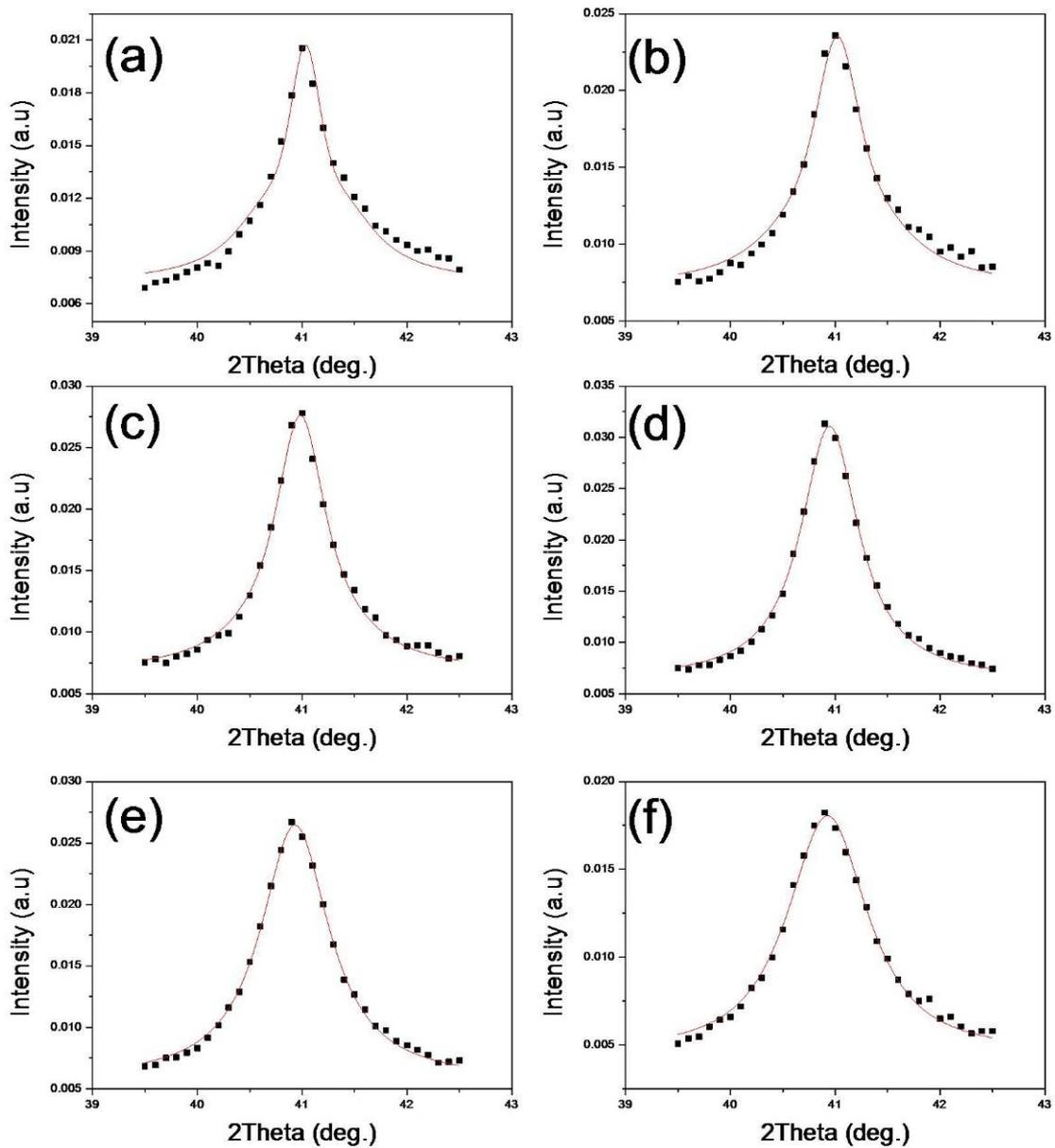


圖 4-5-13 FePt/Hf 膜於 400 °C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖：
 (a) $\Psi=0^\circ$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$

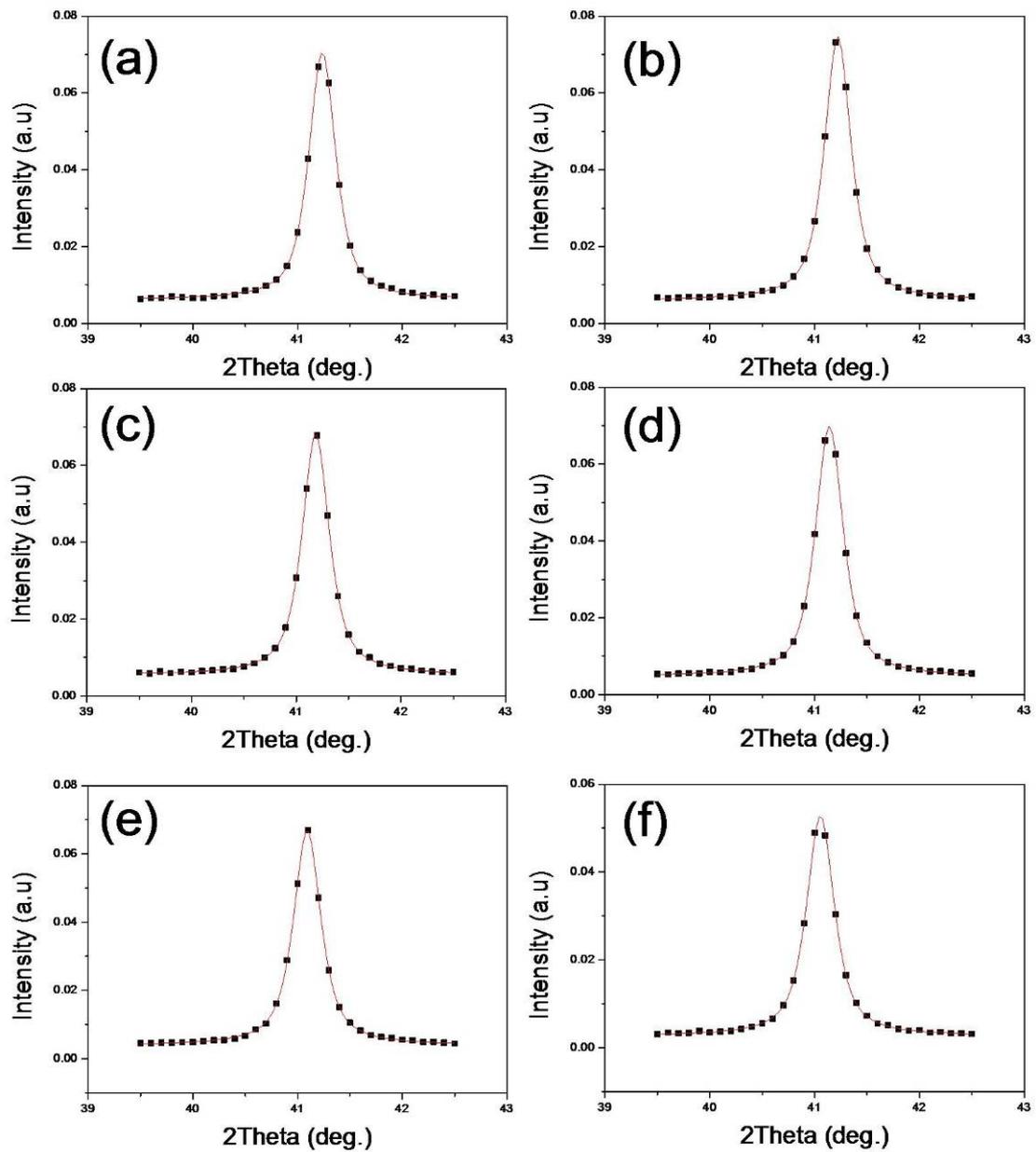


圖 4-5-14 FePt/Hf 膜於 500 °C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖：
 (a) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$

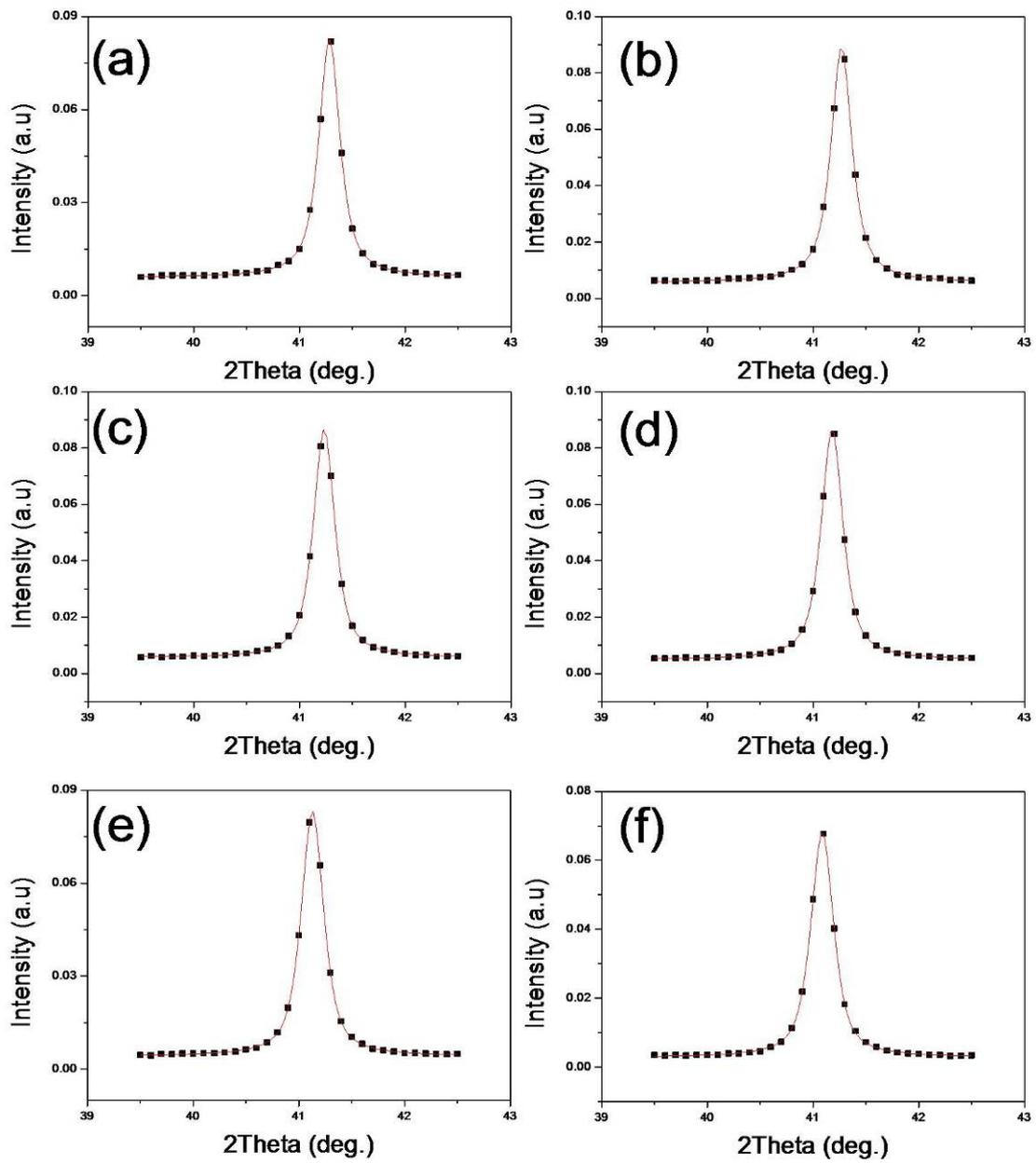
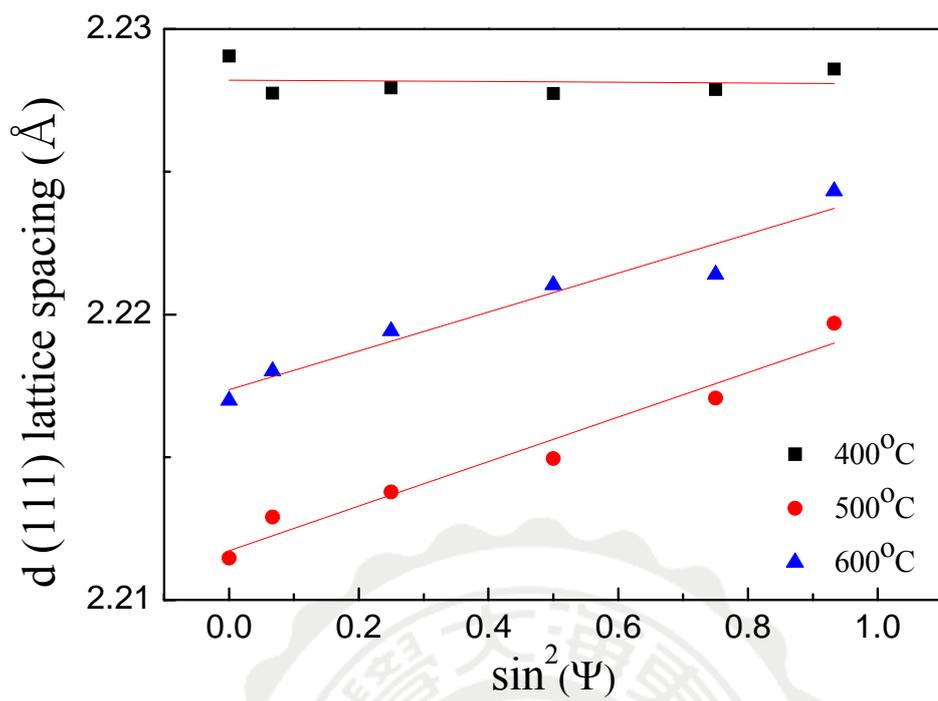
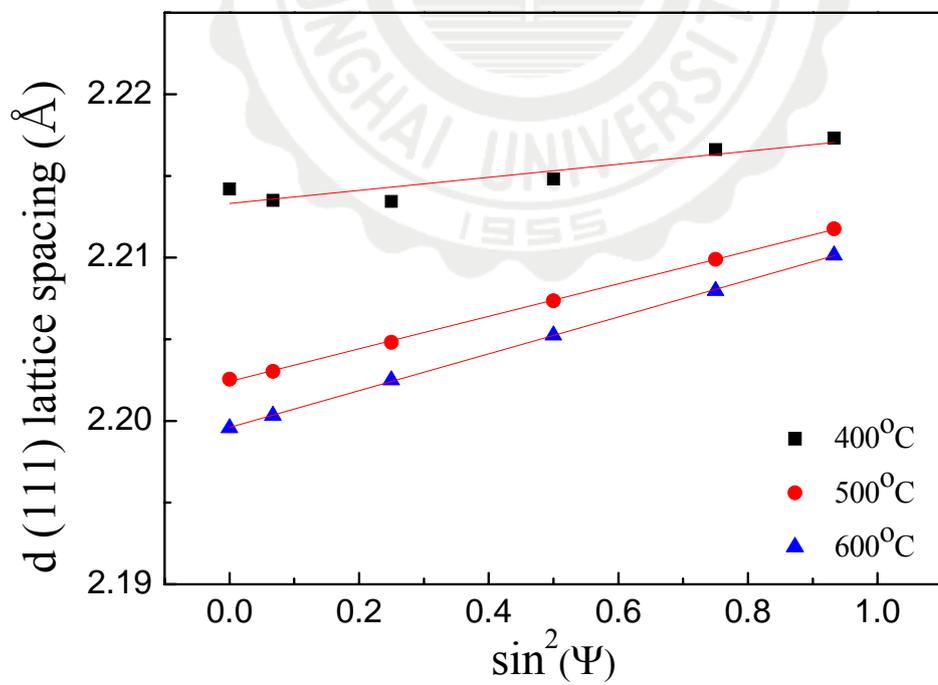


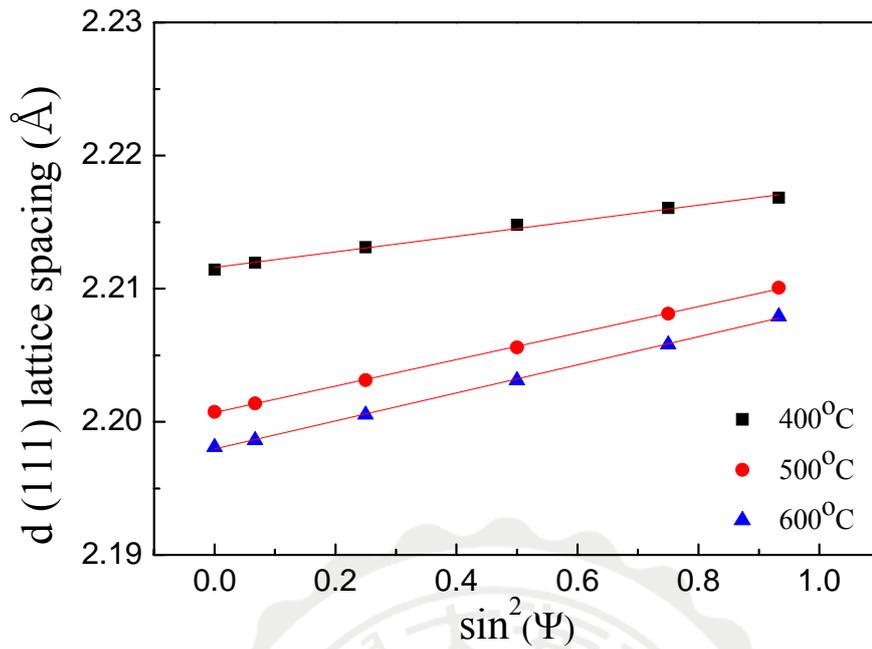
圖 4-5-15 FePt/Hf 膜於 600 °C 退火後之不同 Ψ 角之擬合圖：
 (a) $\Psi=0$, (b) $\Psi=15^\circ$, (c) $\Psi=30^\circ$, (d) $\Psi=45^\circ$, (e) $\Psi=60^\circ$, (f) $\Psi=75^\circ$



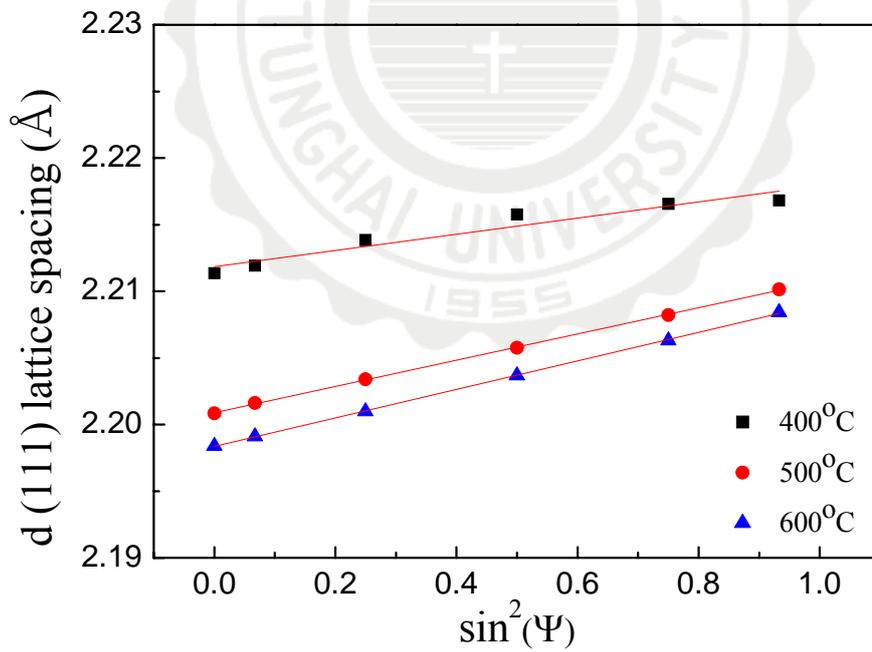
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4-5-16 (a) FePt、(b) FePt/Ti、(c) FePt/Zr 及(d) FePt/Hf 膜於不同退火溫度之 d_{111} 與 $\sin^2\psi$ 之擬合圖[93 , 94]

計算所得之殘留應力值彙整於圖 4-5-17。由圖可知，單層 FePt 膜經 400 °C 後退火呈現一壓應力的狀態，然而壓縮應力向來是對序化有負面的影響，它會阻礙序化且提高序化溫度。但是有底層的三個試片，皆呈現拉伸應力，其有利於序化。當退火溫度增加至 500 °C 時，FePt 單層膜的應力由壓縮轉變為拉伸，不過其拉伸應力仍然是明顯小於有底層的試片。有底層的試片在 500 °C 退火時拉伸應力可大於 0.6 MPa，跟先前的研究比較，要產生對於序化有幫助的拉伸應力，通常大約在 1 個 GPa 左右。本研究 FePt 膜呈現較小之應力之因可能為本研究的 FePt 膜較厚 (150 nm)。較大之膜厚在薄膜的深度方向會產生應力的消散，此消散可能會使應力對序化的影響變小。但仍可觀察到拉伸應力的累積，故應力在 Ti、Zr 及 Hf 底層的試片裡面扮演序化增進的角色，應該是存在的。不過它不是一個主要決定性因素，可能是一個輔助的次要因素。

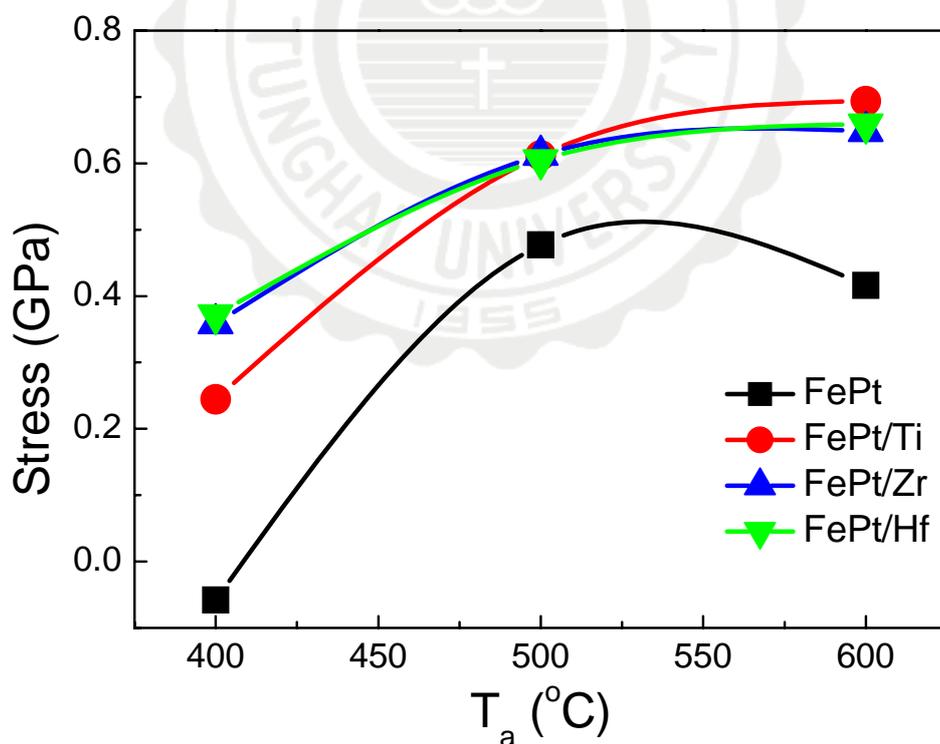


圖 4-5-17 FePt/M 膜於不同後退火溫度之殘留應力圖 [93 , 94]

4-6 小結

本章探討了不同底層 (Ti, Zr, Hf) 之效應對 FePt 膜的晶體結構、微結構、磁區結構、殘餘應力與磁性質之影響。實驗結果顯示在初始未熱處理狀態下，所有的薄膜試片均為非序化結構，它們具有相似的飽和磁化量和低矯頑磁力 (約 0.2 kOe)。在單層薄膜中，大規模的 $L1_0$ 序化發生在 700 °C 的熱處理下，且形成強烈的 (111) 優選方位，矯頑磁力增加到 8.6 kOe。另一方面、在雙層薄膜中，大規模的序化發生在 500 °C 熱處理條件下，導致了更高的矯頑磁力 (9.8-12.5 kOe)。具底層的試片不同於單層薄膜的試片，而呈現等方性結構，並產生顆粒狀的表面形貌。此結果暗示了底層的存在有助於序化相的成核，因而促進了序化相變。而 FePt 低溫的序化有效降低了晶粒尺寸和磁區的大小，因而增進了磁性晶粒間之交互作用力。此外，底層的加入也誘發了較高的拉伸殘餘應力，雖降低了序化之熱活化能而增進序化，不過其對序化的影響卻是次要的。底層的加入造成了明顯磁能積的增進，從單層薄膜的 9.5 MGOe 到 Ti, Zr, Hf 底層的 18.1 到 20.2 MGOe。本章結果証實了 Ti, Zr, Hf 底層的引入除了降低序化起始溫度達 200°C 以外，此方法更能大幅增進 FePt 膜的永磁特性。本文部分結果已刊登於 IEEE Trans. Magn. 50, 2101104 (2014) 以及 Appl. Surf. Sci. 313, 755 (2014)。

第五章 FePt /Hf 膜結構與磁性之研究

根據第四章結果可知，Ti、Zr 及 Hf 底層可促進 Fe₄₅Pt₅₅ 膜序化而有效地提高其磁能積，其中 Hf 的提升效益最佳，可獲最高之磁能積為 20.2 MGOe。而本章將根據第四章結果做延伸，探討如下：

1. 探索 Hf 在其與 FePt 介面之行為：

為了解 Hf 底層促進 FePt 膜序化之因，將 FePt 膜厚降至約 20 nm，研究此時 Hf 底層對 FePt 薄膜之影響。

2. 探索能否進一步提高 FePt 膜之磁性：

為提高 FePt 膜之磁性，調整 FePt 之成分，提高 Fe 含量由 Fe₄₅Pt₅₅ 調至 Fe₅₀Pt₅₀，厚度增為 300 nm，並以 Hf 為底層，研究其效應對其磁性之影響。

5-1 20 nmFePt/Hf 膜結構與磁性之研究

在第四章中，研究結果顯示 Ti, Zr, Hf 底層的加入皆有效地增加 FePt 膜磁能積，其中 Hf 底層對於磁性質及序化之增進是最明顯的。本節主要目的乃進一步深入研究 Hf 底層與 FePt 層的界面所產生的結構改變，及進一步釐清磁性增加的原因。

為了更清楚的研究界面特性，本節將 FePt 的薄膜厚度從原先的 150 nm 降低到 20 nm。這是因為 Hf 底層它的厚度只有 10 nm，若 FePt 層厚度遠大於 Hf 底層的厚度，則界面所發生的結構改變將會被厚的 FePt 層所掩蓋，所以藉由減少 FePt 層厚度至接近於 Hf 底層厚度時，FePt/Hf 界面特性的改變將會被凸顯出來。本節除了將 FePt 層厚度從相較於前章的 150 nm 降低至本節的 20 nm 外，其餘條件都與前章節是相同。本節主要的研究在沒有底層的 20 nm 厚 FePt 層薄膜為對照組，以 20 nmFePt/10 nm Hf 雙層薄膜為實驗組，且皆於升溫速率為 5 及 40 °C/s，及溫度為 400、500、600、700、800°C 下後退火。並研究其結構與磁性之變化。

5-1-1 20 nm FePt /Hf 膜之結構分析

圖 5-1-1 (a) 為 20 nm 厚 FePt 膜於不同後退火溫度之 XRD 圖。由圖可知，在初鍍態時，FePt 薄膜是非序化的，當熱處理溫度為 400 °C 時，可觀察到於 $2\theta = 24^\circ$ 之(001)超晶格繞射峰出現，儘管其強度很弱，但此足以證明序化已經開始發生。隨著後退火溫度逐漸增加，(001) 超晶格峰的強度有明顯的增加，(200) 基本峰也分裂為 (200) 及 (002) 兩繞射峰，此也說明了晶粒成長隨著溫度的增加而明顯的增進。

另一方面，20 nm FePt/10 nm Hf 雙層薄膜之 XRD 圖，如圖 5-1-1 (b) 所示。其 XRD 繞射圖譜只顯示了兩繞射峰，其中一繞射峰在 35° 附近，為體心立方 Hf (110) 面；另一繞射峰則為非序化 FePt (111) 峰，此一繞射峰是 FePt 在非序化態最強的繞射峰。與單層 FePt 薄膜比較，在初鍍態下，有 Hf 底層樣品之 FePt (111) 繞射峰是非常明顯的，此即 Hf 底層的加入有效地提升了的非序化 FePt (111) 優選方位。

當熱處理溫度逐漸增加至 600 °C 時，Hf (110) 繞射峰逐漸減弱並變寬，但非序化相 (111) 峰變得更為尖銳，且 2θ 亦增加約 0.3° ，此可能是 FePt 薄膜長程序化的效果及界面擴散的現象所導致的。當熱處理溫度升至 700 °C 時，Hf (110) 繞射峰消失了，而 FePt (111) 繞射峰卻分裂了。當熱處理溫度進一步升高到 800 °C 時，Fe₃Pt (111) 峰成為主要的繞射峰，其強度遠高於 FePt (111) 繞射峰；此時，有一介金屬 HfPt 化合物產生，此相由 Hf 跟 Pt 原子延著 (001) 方向堆疊而成的體心立方結構，故其 (110) 的繞射峰很清楚地在 XRD 圖譜中顯示出來。HfPt 相消耗了原本 FePt 層中之 Pt，故產生了多餘的 Fe，以致於形成了大量的 Fe₃Pt 的相。此外，FePt 序化繞射峰，如 (001) (110) 或 (002) 並沒有在 FePt/Hf 雙層薄膜經所有的後退火溫度中出現，這是由於 Hf 底層引發了

強烈的 FePt (111) 優選方位，以至於超晶格峰無法被觀測到。

為進一步研究 FePt 薄膜於 Hf 底層上的序化行為，採取了 χ 環的 θ 圖的傳統繞射，即晶粒的 (111) 面將朝向垂直膜面的方向排列，此極完美的 (111) 纖構若利用掠角繞射方式將無法顯現後退火試片結晶結構之變化。因此，為分析 FePt 序化行為，便旋轉 XRD 繞射儀之 χ 角至 55° ，此為 FePt 之 (001) 面與 (111) 面的夾角。藉此將原處於 (111) 之繞射軸轉移到 [001] 方向，得以觀察分析 (001) 超晶格峰之出現，及 {200} 面族群分裂的情況。在固定 χ 角為 55° 下，進行 $\theta/2\theta$ 之掃描，如圖 5-1-2 所示。由圖可知，當退火溫度為 400°C 時，明顯的 (001) 及 (002) 繞射峰被發現，此證明了其序化的發生是在 400°C 。

藉由此 (001) 及 (002) 兩繞射峰之資訊，可計算出其序化度。此序化度代表了 Fe 與 Pt 排列在正確 $L1_0$ 晶格位置之機率。在 400°C 時，其序化度為 0.48；當退火溫度逐漸增加時，超晶格的繞射峰與序化度很明顯的增加；當溫度達 700°C 時，其序化度為 0.81，此比經 600°C 後退火 (0.85) 略低，故後退火溫度為 600°C 時，其序化度是該系列中最高者。當溫度再進一步提高到 800°C 時， Fe_3Pt (200) 繞射峰出現，存在於 $L1_0$ 的 (200) 與 (002) 峰中間，此顯示了在這個試片中有第 2 相的存在，故其序化度大幅地降低至小於 0.1。故過高之熱處理溫度會使 Hf 底層與 FePt 層作用產生 HfPt 化合物相，並消耗 FePt 層中之 Pt，因而形成 Fe_3Pt 軟磁相，導致序化度下降。

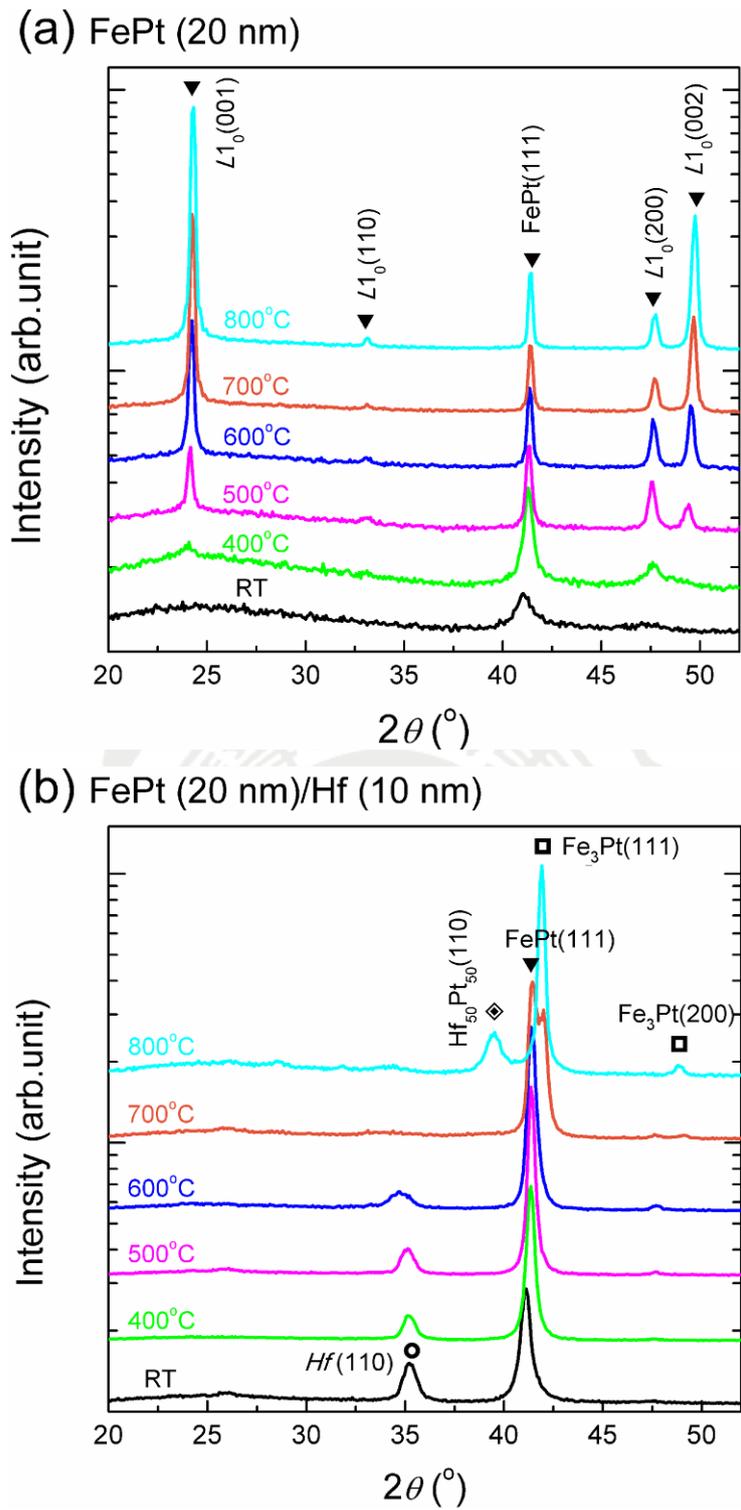


圖 5-1-1 (a) FePt 單層及(b) FePt/Hf 雙層膜於不同後退火溫度之 XRD 圖

[95]

FePt (20 nm)/Hf (10 nm) @ $\chi = 55^\circ$

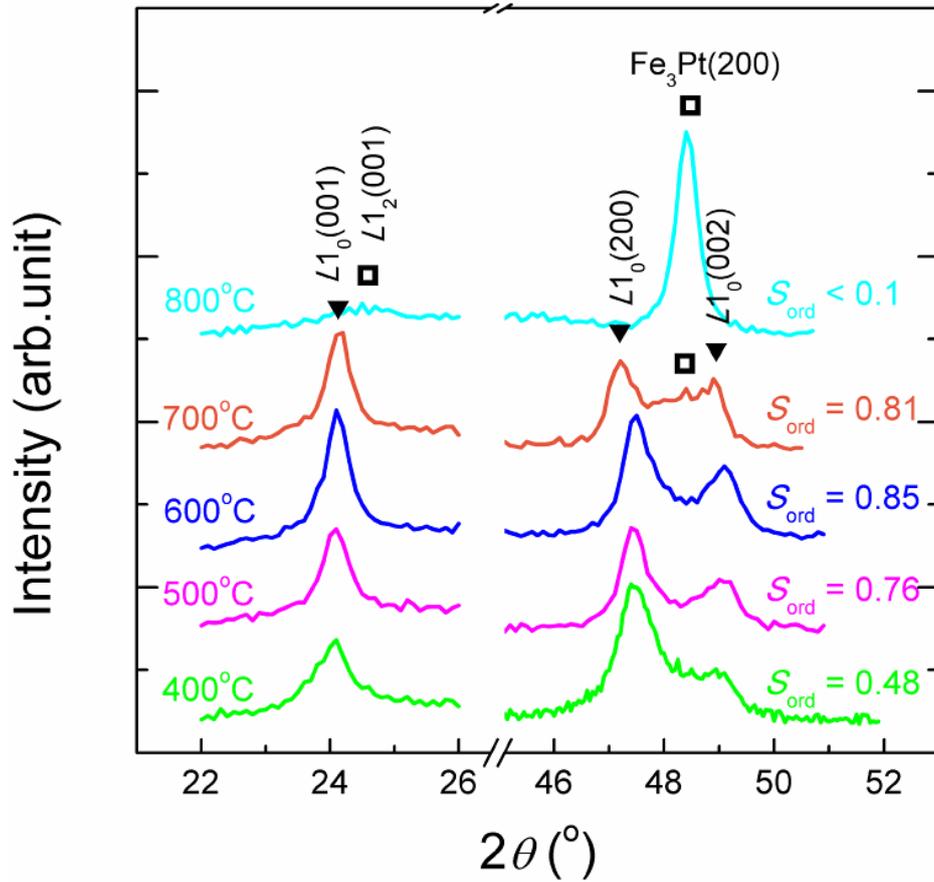


圖 5-1-2 FePt/Hf 雙層膜於不同後退火溫度在 χ 角為 55° 之 XRD 圖 [95]

5-1-2 20 nm FePt/Hf 膜之表面形貌分析

圖 5-1-3 為 FePt 單層及 FePt/Hf 雙層膜於不同後退火溫度之 SEM 圖。由圖可知，在熱處理溫度於 400-500 °C 時，兩組試片有著很類似的表面形貌，其表面粗糙度相當小，薄膜表面非常平坦。當退火溫度逐漸增加到 600 °C 時，可觀察到有明顯的晶粒成長在 FePt 單層薄膜中，其晶粒尺寸分佈很寬。然而，在 FePt/Hf 雙層薄膜中，其晶粒尺寸仍非常小且均勻。

隨著溫度進一步提升到 700-800 °C 時，單層薄膜的晶粒尺寸，仍隨著熱處理溫度上升逐漸增加，且形成了兩種尺寸的分佈，比較大的晶粒平均尺寸大約為 300 nm，比較小的晶粒約為 50 nm。另一方面，在 FePt/Hf 雙層薄膜中，其晶粒尺寸隨著熱處理溫度上升呈緩慢的增加，其平均晶粒尺寸僅約為 50 nm，這與單層薄膜是不同的。細化且均勻的磁性晶粒在磁性薄膜中可增強磁性晶粒間之交互作用力，並可增加薄膜之殘餘磁化量。

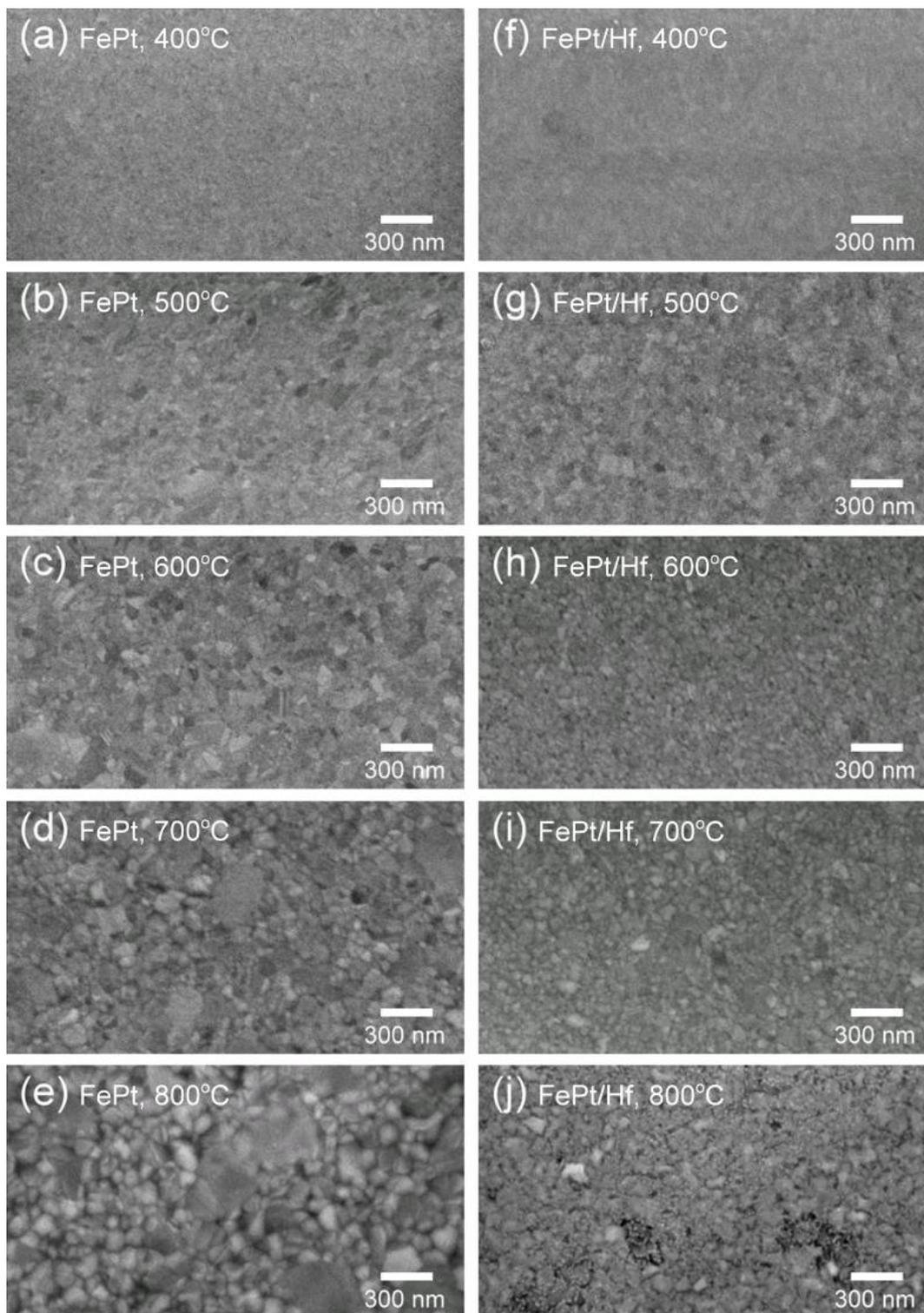


圖 5-1-3 FePt 單層及 FePt/Hf 雙層膜於不同後退火溫度之 SEM 圖[95]

5-1-3 20 nm FePt/Hf 膜之磁性量測

圖 5-1-4 為 FePt 單層及 FePt/Hf 雙層膜於不同後退火溫度之平行與垂直膜面之 M-H 圖。由圖可知，所有薄膜試片都呈現了平行膜面方向的磁異向性，即在平行膜面的磁化量都明顯高於垂直膜面方向。在 400 °C 與 500 °C 退火的試片中都出現磁硬化的現象，這是由於 L1₀ 序化的發生。此外，特別值得一提的是在具有 Hf 底層的試片之磁異向性有傾向於平行膜面之趨勢；也就是說平行膜面的異向性在具 Hf 底層的試片中更為明顯。

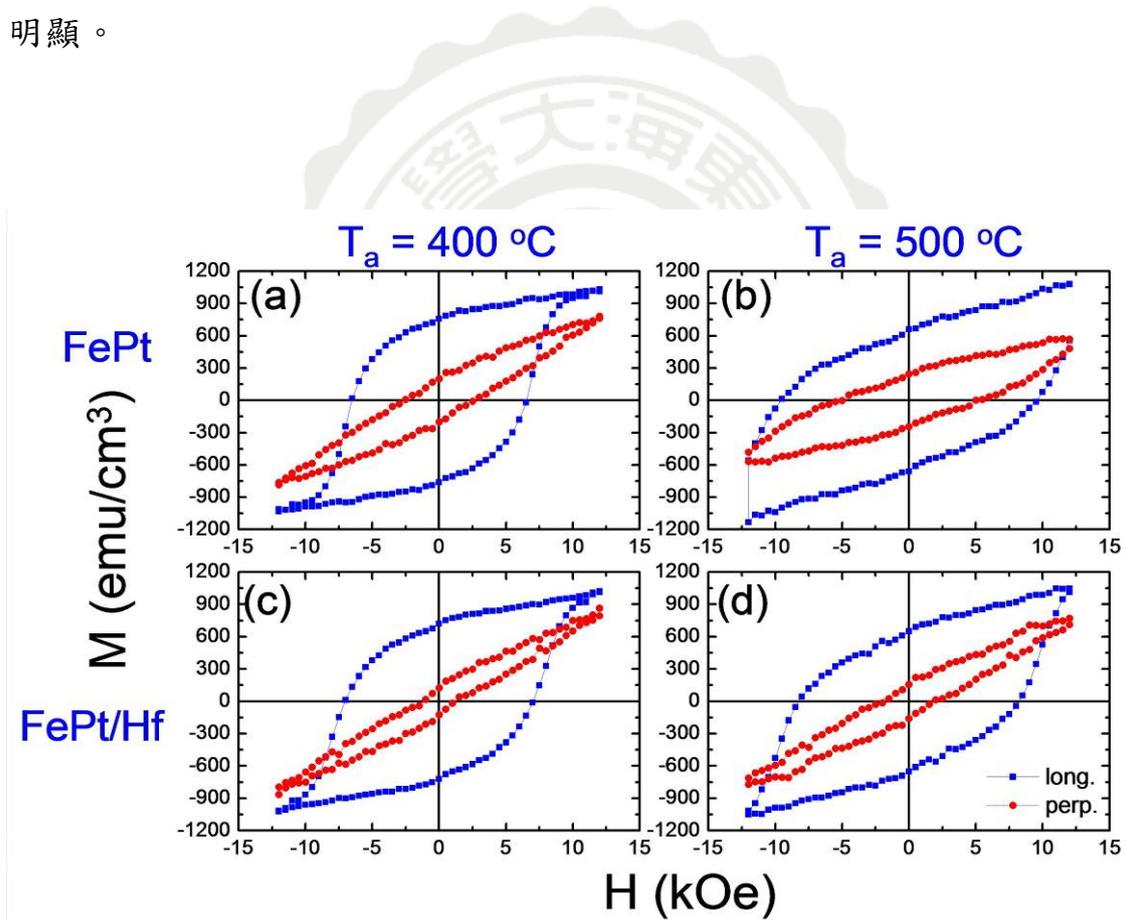


圖 5-1-4 FePt 單層及 FePt/Hf 雙層膜於不同後退火溫度之水平與垂直膜面之 M-H 圖 [95]

圖 5-1-5 與圖 5-1-6 彙整了此兩系列的磁性質，圖 5-1-5 為平行膜面與垂直膜面這兩個方向所量測到的矯頑磁力隨著熱處理溫度的變化圖，且升溫速率亦包含了 5 與 40 °C/s 等兩個條件。在圖 5-1-5 (a) 中，升溫速率為 5 °C/s，單層薄膜的 $H_{C\parallel}$ 隨著熱處理溫度的增加從 400 °C 之 6.3 kOe 增加至 800 °C 之 13.3 kOe。然而，具有 Hf 底層的試片則顯示了在熱處理溫度為 500 °C 有最大值，為 8.9 kOe；隨著熱處理溫度進一步的增加，具有 Hf 底層試片之 $H_{C\parallel}$ 迅速地降低至小於 0.4 kOe。此矯頑磁力的趨勢完全符合於 XRD 中所呈現之結構的變化，此顯示了隨著序化的增加， $H_{C\parallel}$ 增加；不過，過高之退火溫度使 Hf 與 Pt 形成化合物導致序化度的下降，因而降低其 $H_{C\parallel}$ 。

圖 5-1-5(b) 則顯示了不同後退火溫度之垂直膜面 H_C ($H_{C\perp}$) 變化圖。FePt 單層膜的 $H_{C\perp}$ 隨著熱處理溫度的上升從小於 0.2 kOe 逐漸增加到約為 7 kOe 之極大值，且隨溫度提高有一個持平的現象。而具有 Hf 底層試片的 $H_{C\perp}$ 隨退火溫度之提高並沒有太大變化，其值皆低於 2 kOe。此顯示 Hf 底層的加入非常明顯地把試片的磁異向性往平行膜面方向移動。

再者，在較高之升溫速率 (40°C/s) 中，FePt 單層薄膜之 $H_{C\perp}$ 迅速從小於 0.1 kOe 增加至 7.5 kOe，並從 500-800 °C 範圍中即達到飽和，其值約為 7.5 kOe。而 FePt/Hf 雙層薄膜 $H_{C\perp}$ 在 500 °C 熱處理時達最大值，約為 4.5 kOe，且隨著熱處理溫度之增加下降從 500 °C 之 4.5 kOe 下降至 800 °C 之 0.2 kOe。此趨勢與平行膜面相同，可歸因於軟磁 Fe_3Pt 相之出現所導致的。

圖 5-1-6 為 FePt 單層及 FePt/Hf 雙層膜於不同後退火溫度之平行與垂直膜面之殘餘磁化量變化圖。在平行膜面殘餘磁化量 ($M_{r\parallel}$) 中，如圖 5-1-6 (a) 所示，在初鍍態時，FePt 單層薄膜與 FePt/Hf 雙層薄膜的 $M_{r\parallel}$ 是類似的，雖 Hf 底層的試片有些微較高的 $M_{r\parallel}$ ，但隨熱處理溫度的增

加， $M_{r\parallel}$ 逐漸下降。在 600 °C 時，單層及 Hf 底層這兩個系列的試片產生較明顯性質上的分歧，此可能跟 HfPt 化合物的形成有關。然而，單層薄膜的試片沒有此種結構的變化，所以其 $M_{r\parallel}$ 逐漸下降之因為硬磁性的出現，而等軸晶的結構導致易磁化軸的隨機分布，使 $M_{r\parallel}$ 下降。

在垂直膜面殘餘磁化量 ($M_{r\perp}$) 的趨勢中，可看到單層薄膜 $M_{r\perp}$ 從約 50 emu/cm³ 隨著熱處理溫度的增加而增加到一個極大值 300 emu/cm³；而進一步增加熱處理溫度將使其下降到約 150 emu/cm³。而雙層薄膜在 500 °C 熱處理溫度出現一最大值，約為 180 emu/cm³。而具有 Hf 底層試片之 $M_{r\perp}$ 都明顯低於單層膜試片。由此殘餘磁化量在平行與垂直膜面之變化中可很清楚地發現，Hf 底層的加入十分有助於將 FePt 薄膜的磁異向性由較等向性的分佈往平行膜面方向發展。

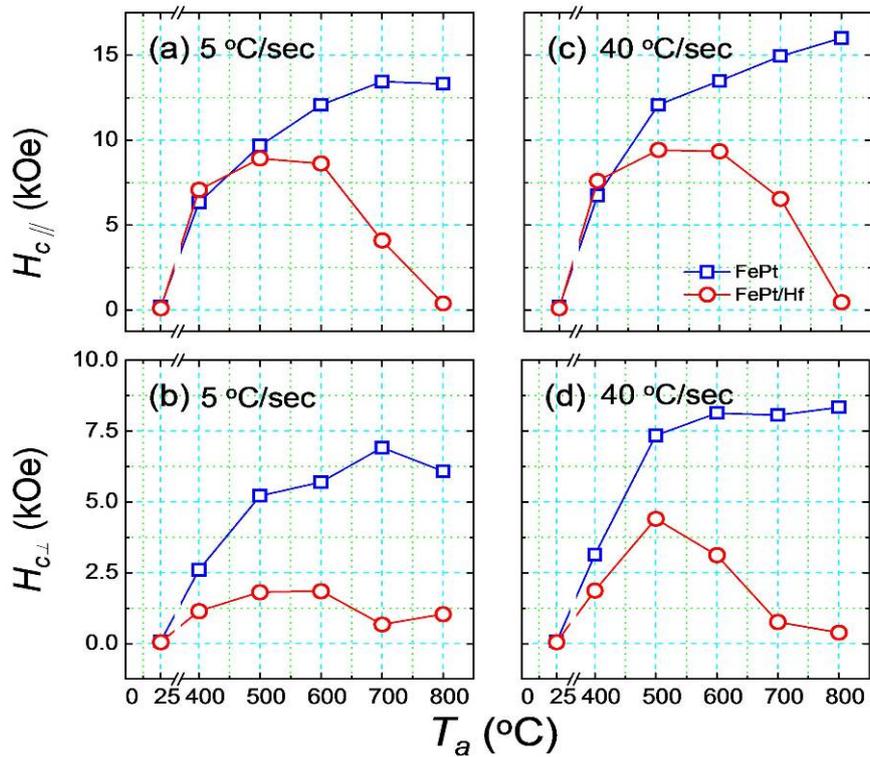


圖 5-1-5 FePt 單層及 FePt/Hf 雙層膜，在 5 與 40 °C/s 兩種升溫速率下，於不同後退火溫度之水平與垂直膜面之矯頑磁力變化圖 [95]

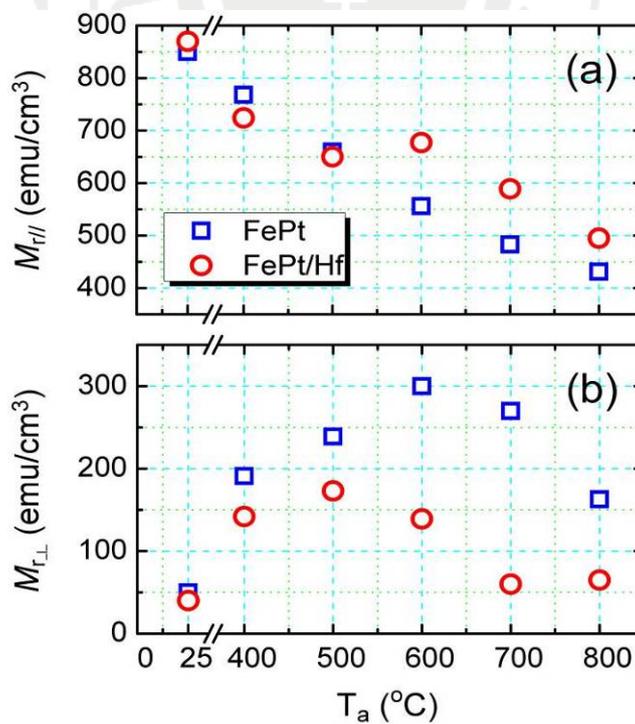


圖 5-1-6 FePt 單層及 FePt/Hf 雙層膜於不同後退火溫度之水平與垂直膜面之殘餘磁化量變化圖 [95]

5-1-4 20 nm Fe₄₅Pt₅₅/Hf 膜之磁區觀測

圖 5-1-7 FePt 單層及 FePt/Hf 雙層膜於不同後退火溫度之 MFM 圖。在熱處理溫度為 600 °C 時，FePt 單層薄膜的磁區尺寸約為 200-400 nm，而具有 Hf 底層試片不僅磁區稍微有尺寸上的增加外，其 MFM 圖之對比也比單層 FePt 薄膜更為明顯。當退火溫度增至 700 °C 時，此兩種試片磁區的尺寸並沒有明顯地差異。當退火溫度升至 800 °C 時，單層 FePt 薄膜磁區尺寸明顯的上升至 500-1000 nm，而對比也變得更為明顯，此現象可被晶粒的成長與序化度的提升等兩個先前所發現的結果所解釋。而 FePt/Hf 雙層薄膜經 800 °C 後退火下，所有磁區尺寸也同樣明顯的增加，但其 MFM 對比變得非常微弱，此現象可被歸因為軟磁 Fe₃Pt 相大量出現所導致的結果。

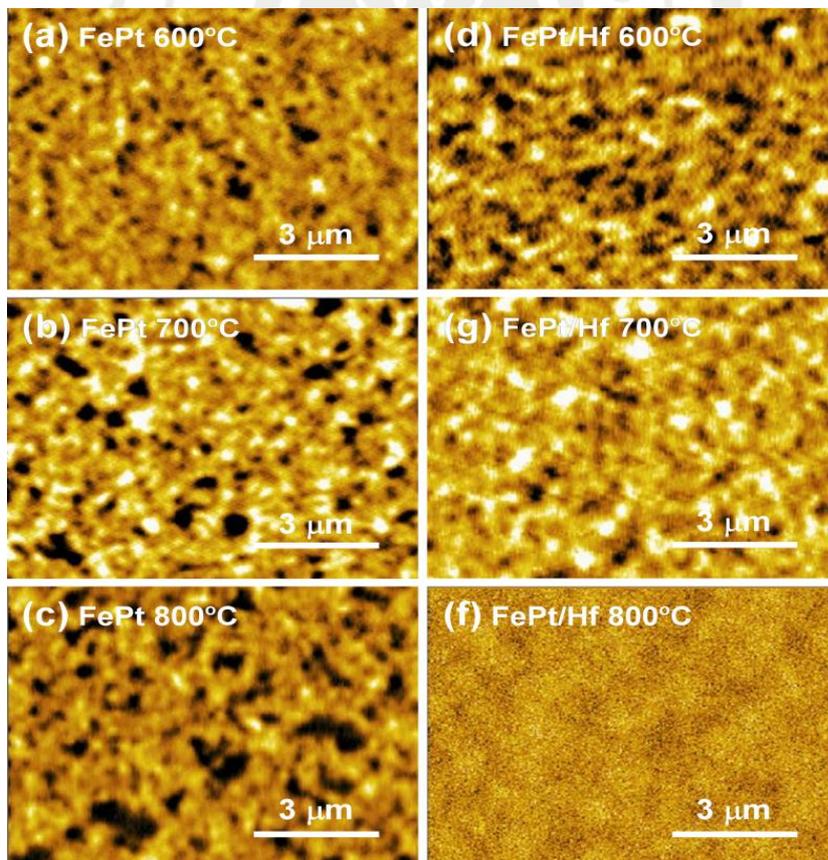


圖 5-1-7 FePt 單層及 FePt/Hf 雙層膜於不同後退火溫度之 MFM 圖 [95]

5-1-5 小結

本節藉由降低 FePt 層厚度研究界面特性發生的改變。研究結果顯示對 FePt/Hf 雙層薄膜進行退火時，若溫度在 400-500 °C 時，其序化提前發生且 FePt/Hf 界面的擴散並不明顯。然而，當溫度提升至 600-800 °C 時，界面的擴散相對變得非常重要，而在 700-800 °C 中，界面的擴散已從單純的原子混合演變到一個金屬化合物的形成，此金屬化合物已經證實為 HfPt 相。此化合物的形成導致了 FePt 層內 Pt 元素的消耗，因而產生了過量的 Fe，又藉由高溫進而形成了 Fe₃Pt 相，導致了 FePt 硬磁性的消失。硬磁性的消失反應在大幅降低的平行膜面方向或垂直膜面方向，且經由 MFM 影像證實。由於在第四章中 FePt 厚度遠大於 Hf 底層的厚度，故此效應之影響較不明顯，但在低膜厚的 FePt，這個效應變得十分明顯而不可忽略。本文研究結果已刊登於 *J. Magn. Magn. Mater.* 358, 153 (2014)。

5-2 300 nm Fe₅₀Pt₅₀ /Hf 膜之結構及磁性之研究

在前一章節我們已經研究了鐵白金與鈦界面的擴散效應對磁性質的影響，在這個章節我們進一步改變鐵白金、二元元素的比例，之前鐵白金的比例是 Fe₄₅Pt₅₅，在本章節我們把比例調成 Fe₅₀Pt₅₀，希望藉由鐵元素的增進進一步增加薄膜的磁化量以期有更高的磁能積出現，同時也 將薄膜鐵白金的厚度增加到 300nm，此更為接近實際應用的厚度，在本章節兩個系列的試片會被研究，第一個系列就是鐵白金 1:1 的薄膜鍍在基板上沒有底層。



5-2-1 300 nm Fe₅₀Pt₅₀/Hf 膜之結構分析

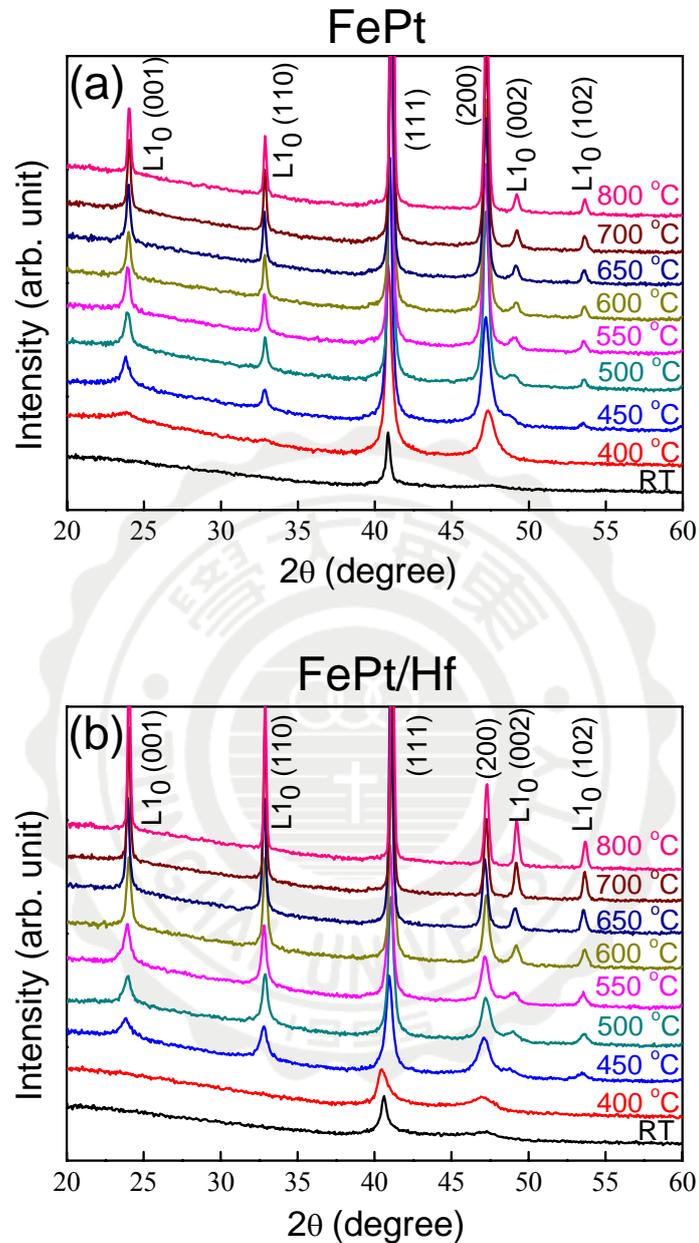


圖 5-2-1 300 nm 薄膜 Fe₅₀Pt₅₀(a)單層(b)底層 10 nm Hf XRD 繞射圖

另外，一個實驗組是 300 nm 的鐵白金薄膜鍍在一個 10 nm 厚的鈰底層上面。首先，在結構分析部份我們可以看到在鐵白金單層薄膜的 XRD 繞射圖，如圖 5-2-1 (a) 圖所示，我們會發現在室溫的時候一樣，

儘管厚度增加到 30 nm，在沒有底層的狀態下，結晶性仍然不好，可以有到一個很弱的 (111) 的基本峰，(200) 的基本峰幾乎是看不見的，當後退火溫度升高到 400°C 的時候，一點點的微弱的 (001) 峰被發現了證明序化度已經開始進行，隨著溫度的增加超晶格峰像 (001)、(110)、(002)、(102) 強度逐漸上升，然後峰的寬度逐漸變窄，象徵著序化度的提高與晶粒的成長。在雙層薄膜部份有鉛底層的部份，如圖 5-2-1 (b) 圖所示，在室溫的時候結晶性依然不好，跟單層薄膜是一樣，但是，跟以前不一樣的是序化被發現，出現在 450°C 的後退火條件下，在 400°C 的時候，沒有超晶格峰被發現，以這個結果看來在鐵白金 1:1 的原子百分比的狀況下，鉛底層對序化的增進效果其實已經與沒有底層的薄膜層是很類似的，就是這兩個溫度很接近的，甚至鉛底層對序化增進的優勢在 1:1 的成份下是不存在的。

5-2-2 300 nm Fe₅₀Pt₅₀/Hf 膜之表面形貌分析

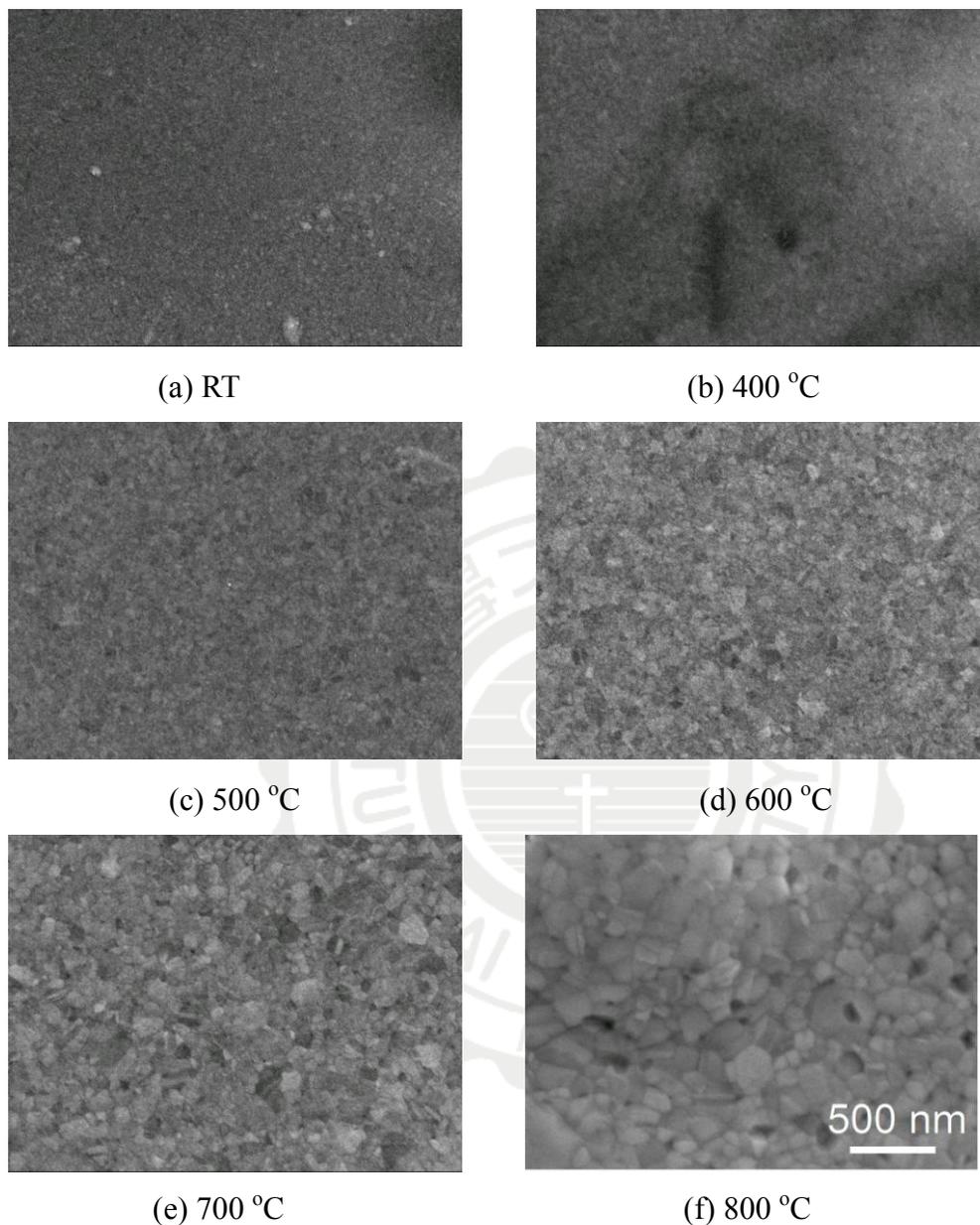


圖 5-2-2 300 nm Fe₅₀Pt₅₀ 單層薄膜玻璃基板 SEM 圖

接下來看到圖 5-2-2 的 SEM 圖，在沒有底層的薄膜 300 nm 的鐵白金在常溫初鍍的狀態，即沒有熱處理狀態下，它的晶粒是非常小的，表面平整度是非常的平坦，隨著熱處理溫度的增加到了 500°C 的時候，晶粒已經逐漸開始成長，到了 800°C 的時候，平均的晶粒尺寸介於 100-200

nm 之間，成長晶粒明顯的粗化。

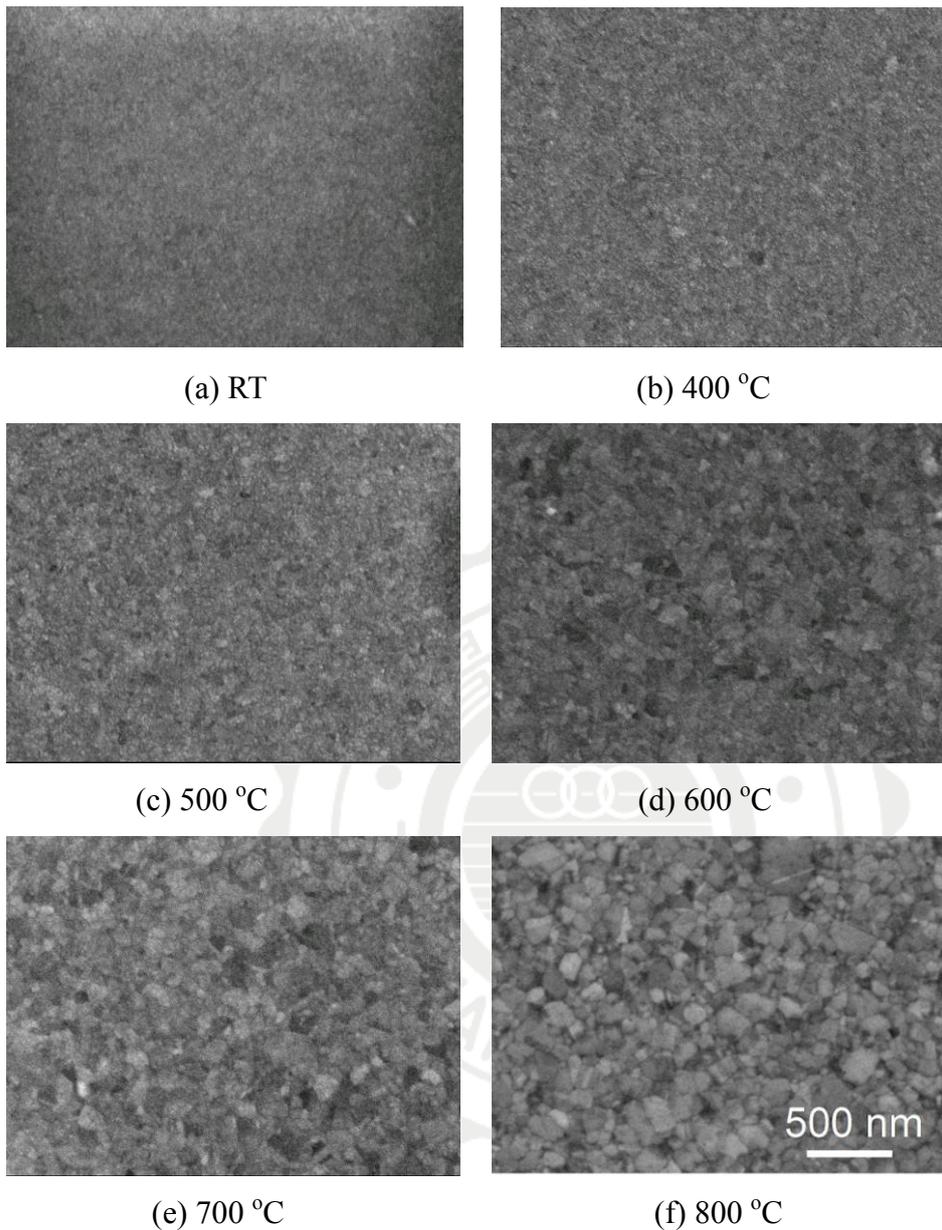


圖 5-2-3 300 nm Fe₅₀Pt₅₀ 雙層薄膜 10 nm Hf 底層 SEM 圖

而在雙層薄膜的部份如圖 5-2-3 所示，即在沒有熱處理的狀況下行為結構與單層薄膜類似主要的差異點在高溫區段，在 700°C 熱處理時，晶粒的平均尺寸明顯的小於單層薄膜，到了 800°C 熱處理時平均的晶粒尺寸大約是 50-100 nm 左右，這個尺寸明顯小於單層的薄膜，故從微結構的表面形貌的結果，我們可以看見鈪底層對晶粒細化的明顯效果。

5-2-3 300 nm Fe₅₀Pt₅₀/Hf 膜之磁性量測

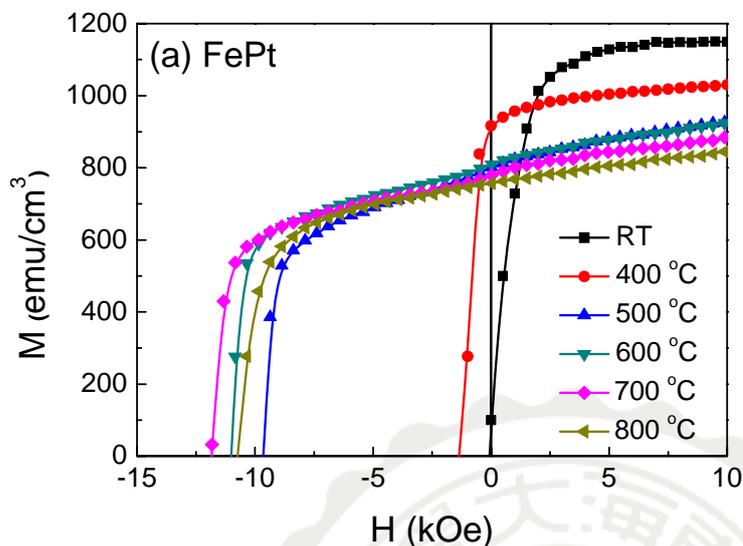


圖 5-2-4 Fe₅₀Pt₅₀ 單層薄膜之 M-H 圖

接下來看到兩個系列試片的遲滯曲線，首先看到單層薄膜的遲滯曲線如圖 5-2-4 所示，在沒有熱處理的狀況下，自發性的退磁如前幾個章節所發現的，仍然的存在於沒有底層的試片，儘管成份有所改變，但是，它自發退磁的現象仍然是存在的，當熱處理溫度增加到 400°C 時，自發性的退磁現象就消失了，產生了一個很高的殘餘磁化量值，隨著熱處理溫度增加到 500°C 到 800°C 的時候，矯頑磁力大幅度的上升到 10 kOe-14 kOe 中間，M_r 值也從 400°C 的熱處理的 900 emu/cm³ 下降到 700-800 emu/cm³ 的範圍，與前面不一樣的地方是當膜厚增加鐵的成份增加的時候，它的磁化翻轉的斜率變得明顯的較大，也就是磁化翻轉傾向於整合型的發生，這樣的行為是有助於磁能積的增加的。

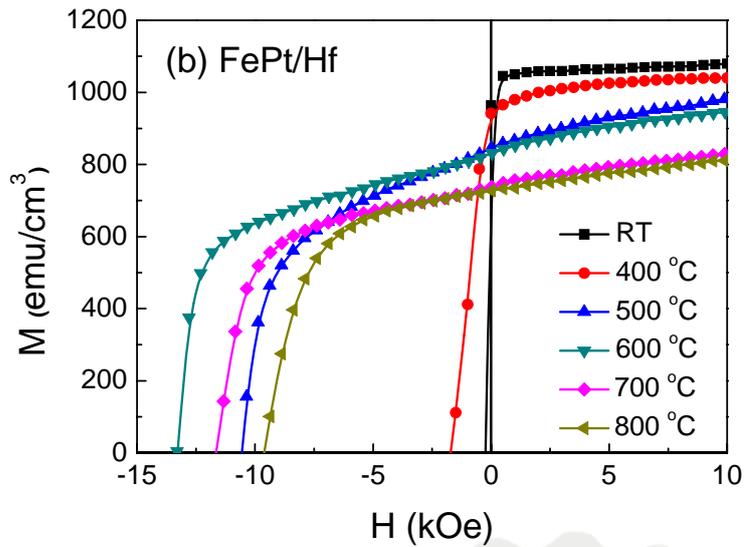


圖 5-2-5 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 雙層 Hf 底層薄膜之 M-H 圖

在雙層薄膜的部份如圖 5-2-5 所示，如前面章節所得到的結果，在沒有熱處理的狀況下，自發性的退磁就不會出現，也就是鈰底層的存在能夠避免室溫鍍膜自發性退磁的狀況，在 400°C 熱處理的磁性質是類似於單層膜的，在更高溫的熱處理下像 500°C 、 600°C 熱處理的試片它的矯頑磁力是明顯的高於單層薄膜，最大值是出現在 600°C 熱處理它的矯頑磁力，大約在 13kOe 左右，隨著熱處理溫度進一步的增加，矯頑磁力逐漸下降，到了 800°C 的時候矯頑磁力大概已經降到 10kOe 以下，這個可能跟鈰底層與鐵鈷之間的界面擴散有著密切的關係。

表 5-2-1 300 nm Fe₅₀Pt₅₀ 單層/雙層磁性一覽表

M	T _a (°C)	M _r (emu/cm ³)	H _c (kOe)	(BH) _{max} (MGOe)
None	RT	100	0.1	0
	400	915	1.4	5.0
	500	801	9.6	19.7
	600	809	11.0	21.0
	700	780	11.9	20.2
	800	757	10.7	19.7
Hf	RT	964	0.3	0
	400	941	1.7	4.7
	500	845	10.6	21.8
	600	831	13.2	23.6
	700	738	11.6	18.4
	800	727	9.6	18.0

接下來我們將磁性質整理成一個表如表 5-2-1 所示，表中分為熱處理溫度、殘餘磁化量值、矯頑磁力及磁能積這四項特別探討，在單層薄膜中殘餘磁化量值從 400°C 熱處理的 915 emu/cm³，一次遞減到 800°C 的 757 emu/cm³，而矯頑磁力則從小於 1 kOe 逐漸增加到最大值 11.9 kOe，到了 800°C 反而降為 10.7 kOe。磁能積的部份從 400°C 熱處理的試片，它的磁能積值是 5.0 MGOe 逐漸增加到一個極大值，600°C 熱處理到 20 MGOe，這個值明顯的高於之前章節所得到的值，效果可能來自於為什麼會有這麼大的增加呢？有可能是因為：第一膜厚的增加，膜厚的增加導致了更強的磁性的交互作用力；再者，是鐵的成份的增加，增加了磁化量值，所以這兩個的效應導致了磁能積的增加，而在具有鉛底層的試片中殘餘磁化量值，從 941 emu/cm³ 在 400°C 熱處理時一路的隨著熱處理溫度的上升而下降到了 727 emu/cm³，在低溫熱處理時系列性的具有鉛底層的試片，它

的殘餘磁化量都略高於單層薄膜。

在矯頑磁力的部份如圖 5-2-6 (a)，最大值一樣出現在 600°C 熱處理條件下，矯頑磁力高達 13.2 kOe。在磁能積的部份最大值也是出現在 600°C 熱處理的狀況下，磁能積高達 23.6 MGOe，明顯的高於單層薄膜。接下來看一下矯頑磁力與殘餘磁化量的折線圖，如圖 a 所示，在矯頑磁力的部份，沒有熱處理的狀態下兩種試片有底層與沒有底層的試片是差不多的，差異存在於 500°C 與 600°C 這兩個熱處理條件下，矯頑磁力值在具有鉛底層的值是明顯的比較高、比較大。

在殘餘磁化量部份如圖 5-2-6 (b) 最明顯的差異是稍微熱處理的階段，自發性的退磁是單層薄膜的殘餘磁化量值非常低而具有鉛底層的磁化量是非常的高到 964 emu/cm³，隨著熱處理溫度的上升，殘餘磁化量逐漸下降，這個下降的趨勢在兩個系列的試片是一致的。

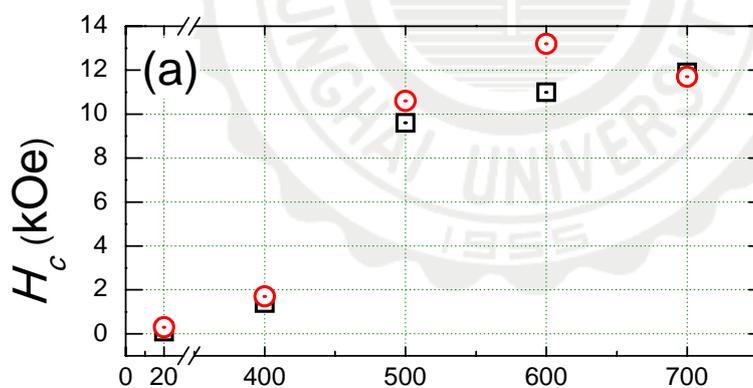


圖 5-2-6 (a) 300nm Fe₅₀Pt₅₀ 單層/雙層薄膜 T_a 與 H_c 之折線圖

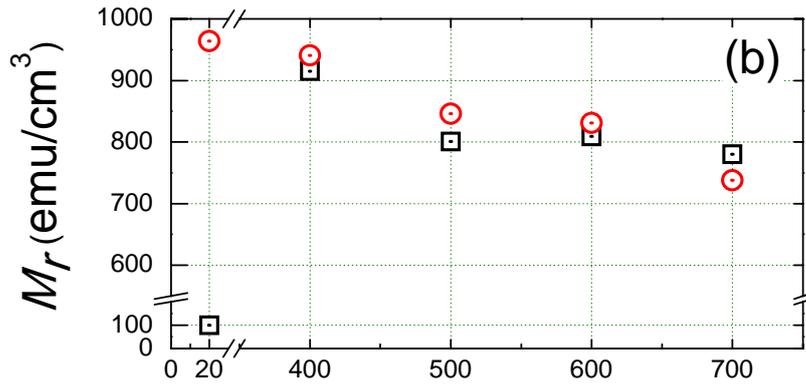


圖 5-2-6 (b) 300nm Fe₅₀Pt₅₀ 單層/雙層薄膜 T_a 與 M_r 之折線圖

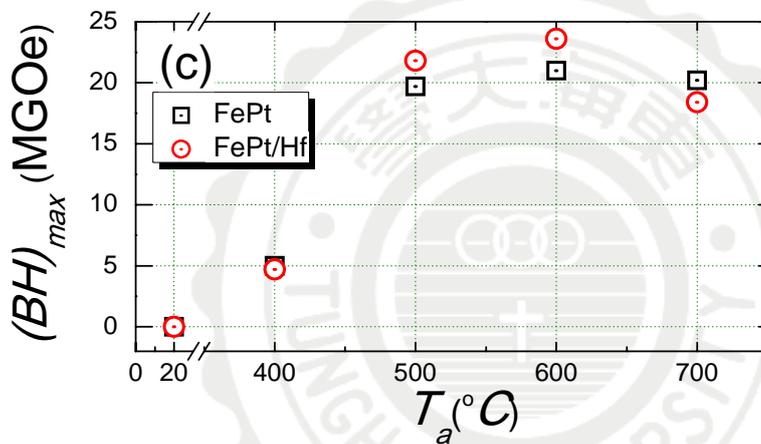


圖 5-2-6 (c) 300nm Fe₅₀Pt₅₀ 單層/雙層薄膜 T_a 與 $(BH)_{max}$ 之折線圖

磁能積的部份如圖 5-2-6 (c) 所示，在低溫熱處理時，兩個系列的試片比較大的差異是在 500-600 $^{\circ}\text{C}$ 的熱處理時發生，具有鈰底層的試片，明顯的高於單層膜試片，只不過這樣的趨勢在 700 $^{\circ}\text{C}$ 時熱處理發生翻轉，具有鈰底層的試片其磁能積小於單層薄膜的試片，其原因為嚴重界面擴散的發生如前一章節所提到界面的擴散會使鈰底層與鐵白金之間的原子產生交換的現象導致鐵鉑層的磁化量下降。

5-2-4 300 nm Fe₅₀Pt₅₀ /Hf 膜之磁區觀測

最後，來看一下磁力顯微鏡的影像，在單層薄膜中如圖 5-2-7 所示，我們會發現在 500°C 熱處理時，磁區的尺寸與鉛底層的試片是類似的，唯一不一樣的地方是在對比的方面，具有鉛底層的試片對比稍微比較弱一點，隨著熱處理溫度的提高，當熱處理溫度提高到 700°C 的時候，鉛底層的試片磁區尺寸明顯大於單層薄膜如圖 5-2-8 所示，在 800°C 的試片中，同樣的狀況現象也被發現，所以由這裡的結果會發現鉛底層的加入在高溫熱處理的試片中有助於將磁區的尺寸擴大。

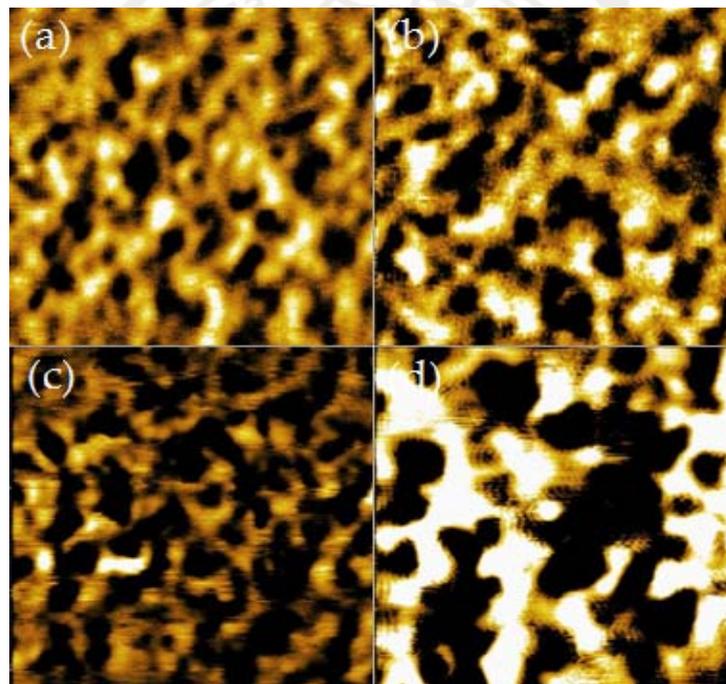


圖 5-2-7 300 nm Fe₅₀Pt₅₀ 單層薄膜 500-800°C 之 MFM 圖(5 μm×5 μm)

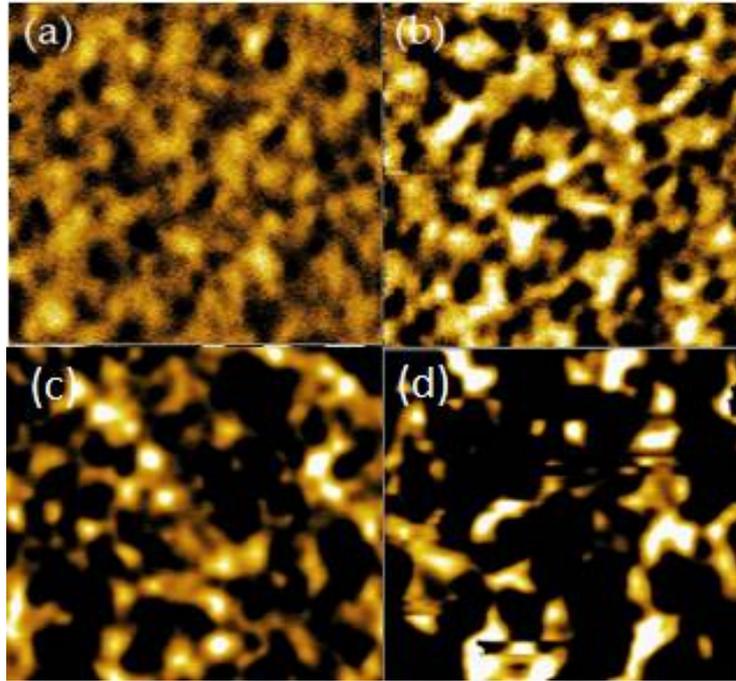


圖 5-2-8 300 nm $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ / Hf 底層 500-800°C 之 MFM 圖(5 μm ×5 μm)



5-2-5 小結

在這個章節的研究主要的目的是進一步的提高鐵白金層中鐵的成份，以期望得到更高的磁化量值，進而增進磁能積的表現，第二將厚度提高到 300 nm，使試片的狀況更為接近實際應用的尺度，在本節的研究結果顯示:當厚度與成份改變的時候，鉛底層仍然具有提高磁能積的一個效果，儘管磁能積的增進不如前幾節所發現的這麼明顯，但是，這種增進仍然是存在的，本章節的結果進一步的證實了以鉛底層增進磁性質在實際應用方面的一個潛力。



第六章 結論

本研究分成以下三個階段來探討 FePt 在不同條件下之磁性:

1. 探討了不同底層 (Ti, Zr, Hf) 之效應對 Fe₄₅Pt₅₅ 膜結構、微結構、磁區結構、殘餘應力與磁性之影響。實驗結果顯示在初鍍態下，所有的薄膜試片均為非序化結構，它們具有相似的飽和磁化量和低矯頑磁力 (約 0.2 kOe)。在單層薄膜中，大規模的 L1₀ 序化發生在 700 °C 的熱處理下，且形成強烈的 (111) 優選方位，矯頑磁力增加到 8.6 kOe。另一方面、在雙層薄膜中，大規模的序化發生在 500 °C 之熱處理條件，導致了更高的矯頑磁力 (9.8-12.5 kOe)。具底層的試片不同於單層薄膜的試片，而呈現等方性結構，並產生顆粒狀的表面形貌。而 FePt 低溫的序化有效降低了晶粒尺寸和磁區的大小，因而增進了磁性晶粒間之交互作用力。此外，底層的加入也誘發了較高的拉伸殘餘應力，雖降低了序化之熱活化能而增進序化，不過其對序化的影響卻是次要的。底層的加入造成了明顯磁能積的增進，從單層薄膜的 9.5 MGOe 到 Ti, Zr, Hf 底層的 18.1 到 20.2 MGOe。本章結果證實了 Ti, Zr, Hf 底層的引入除了降低序化起始溫度達 200°C 以外，此方法更能大幅增進 FePt 膜的永磁特性。
2. 藉由降低 Fe₄₅Pt₅₅ 層厚度研究 Hf 底層對其界面之影響，本研究結果顯示當雙層薄膜在退火的時候，若溫度較低在 400-500 °C，序化提前發生，其界面的擴散並不明顯。然而，當溫度

為 600-800 °C 時，界面的擴散變得非常重要，在 700-800 °C 時，界面的擴散已從單純的原子混合演變到一個金屬化合物的形成，這個金屬化合物已經證實為 $\text{Pt}_{50}\text{Hf}_{50}$ 。這個金屬化合物的形成導致了 FePt 層內 Pt 的消耗，所以產生了過量的 Fe，又藉由高溫進而形成了 Fe_3Pt 相，導致了 FePt 層硬磁性的消失。硬磁性的消失反應在大幅降低的平行膜面方向或垂直膜面方向，且經由磁力顯微鏡影像證實。

3. 以提高 FePt 層中鐵的成份至 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ ，期望得到更高的磁化量值，進而增進磁能積，再將鐵鉑厚度提高到 300 nm，使試片的狀況更為接近實際應用的尺度。本研究結果顯示：當厚度與成份改變時，Hf 底層仍具有提高磁能積的效果，儘管磁能積的增進不如之前研究所發現的數據這麼明顯，但是，這種增進仍然是存在的。本文最佳磁性質出現在 300 nm $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}/10$ nm Hf 經 600 °C 後退火，可得磁能積為 23.6 MGOe 及矯頑磁力為 13.2 kOe。本研究的結果更進一步證實，以 Hf 底層增進磁性質在實際應用方面的一個潛力。

經過以上各階段之研究，得知 FePt 在不同厚度、不同退火溫度與不同底層下，皆可獲得不同之磁性質，冀未來以不同高熔點金屬做底層繼續探討而能獲有更高之磁性，以利現今應用科學上實務之運用。

參考文獻

- [1] 張正武，鐵鉑基奈米晶薄帶磁性、相變化與交換耦合效應之研究，國立中正大學博士論文，中華民國 97 年 6 月。
- [2] M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", McGraw. N.Y., P.698 (1958).
- [3] K. Watanabe, T. Kaneko and S. Ohnuma, Mater. Trans. JIM. 35, 136 (1994).
- [4] D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, M. F. Toney, M. Schwickert, J. U. Thiele and M. F. Doerner, IEEE Trans. Magn. 36, 10 (2000).
- [5] U. Kawald, W. Zemke, H. Bach, J. Pelzl and G. A. Saunders, Physica B 161, 72 (1989).
- [6] G. Asti and S. Rinaldi, Phys. Rev. Lett. 28, 1584 (1972).
- [7] K. Watanabe, and H. Masumoto, Trans. Jpn. Inst. Met. 24, 627 (1983).
- [8] K. Watanabe, IEEE Trans. Magn. MAG-23, 3196 (1987).
- [9] K. Watanabe, and H. Masumoto, Trans. Jpn. Inst. Met. 26, 36 (1985).
- [10] K. Watanabe, Trans. Jpn. Inst. Met. 51, 91 (1987).
- [11] K. Watanabe, Trans. Jpn. Inst. Met. 32, 292 (1991).
- [12] K. Inomata, T. Sawa, and S. Hashimoto, J. Appl. Phys. 64, 2537 (1988).
- [13] B.Zhang and W. A. Soffa, IEEE Trans. Magn. MAG-26, 1388(1990).
- [14] 楊希文，張炎輝，鐵-鉑基合金結構及其磁性探討，國立成功大學博士論文，中華民國 82 年 7 月。
- [15] Y. Q. Gao, and S. H. Whang, Scr. Metallurgica. Et Materialia. 31, 1583 (1994).
- [16] Kiyoshi Watanabe, Takejiro Kaneko, and Shigehiro Ohnuma,

Materials Transactions, JIM. 35, 136 (1994).

[17] C.W. Chang, H.W. Chang, C.H. Chiu, W.C. Chang, S.K. Chen, and A.C. Sun, *J. Magn. Magn. Mater.* 292, 120(2005).

[18] C.W. Chang, H.W. Chang, C.H. Chiu, and W.C. Chang, *J. Appl. Phys.* 97, 10N117 (2005).

[19] C.W. Chang, H.W. Chang, C.H. Chiu, C.H. Chen, W.C. Chang, H. Ouyang, C.C. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.* 310, 2593 (2007).

[20] C. W. Chang, H. W. Chang, C. H. Chiu, and W. C. Chang, *J. Appl. Phys.* 97, 10N117 (2005).

[21] C.W. Chang, H.W. Chang, C.H. Chiu, W.C. Chang *J. Magn. Magn. Mater.* 303, e359 (2006).

[22] Wei Zhang, Dmitri V. Louzguine, and Akihisa Inoue, *Appl. Phys. Lett.* 85, 4998 (2004).

[23] H. W. Chang, C. H. Chiu, C. W. Chung, W.C.Chang, A. C. Sun and Y. D. Yao, *Scr. Mater.* 55, 529 (2006).

[24] Y. Long, W. Zhang, X. Wang and A. Inoue, *J. Appl. Phys.* 91, 5227 (2002).

[25] C. W. Chang, H. W. Chang, C. H. Chiu, C. Hsieh, Y. K. Fang, and W. C. Chang, *J. Appl. Phys.* 103, 07E133 (2008).

[26] J. A. Aboaf, S. R. Herd, and E. Klokholm, *IEEE Trans. Magn.* 19, 1514 (1983).

[27] R. F. C. Farrow, D. Weller, R. F. Marks, M. F. Toney, A. Cebollada, and G. R. Harp, *J. Appl. Phys.* 79, 5967 (1996).

[28] R. F. C. Farrow, D. Weller, R. F. Marks, M. F. Toney, David J. Smith and M. R. McCartney, *J. Appl. Phys.* 84,934 (1998).

[29] T. Shima, T. Moriguchi, S. Mitani, K. Takanashi, *Appl. Phys. Lett.* 80, 288 (2002).

[30] T. Shima, T. Moriguchi, T. Seki, S. Mitani, and K. Takanashi, *J. Appl.*

Phys. 93, 7238 (2003).

[31] D. H. Wei, S. C. Chou, and T. S. China, C. C. Yu, Y. Liou, and Y. D. Yao, J. Appl. Phys. 97, 10N120 (2005).

[32] J. K. Mei, D. H. Wei, and Y. D. Yao, Phys. Stat. Sol. (a) 204, 4153 (2007).

[33] D. H. Wei, F. T. Yuan, H. W. Chang, K. L. You, Y. Liou, Y. D. Yao and J. K. Wu, J. Appl. Phys. 103, 07E116 (2008).

[34] Y. K. Takahashi, T. Ohkubo, M. Ohnuma, and K. Hono, J. Appl. Phys. 93, 7166 (2003).

[35] Y. K. Takahashi, M. Ohnuma, and K. Hono, J. Appl. Phys. 93, 7580 (2003).

[36] Y. K. Takahashi, T. Koyama, M. Ohnuma, T. Ohkubo, and K. Hono, J. Appl. Phys. 95, 2690 (2004).

[37] Y. K. Takahashi, T. O. Seki, K. Hono, T. Shim and K. Takanashi, J. Appl. Phys. 96, 475 (2004).

[38] Y. Peng, J.-G. Zhu, and D. E. Laughlin, J. Appl. Phys. 99, 08F907 (2006).

[39] A. Martins, M. C. A. Fantini, and A. D. Santos, J. Magn. Magn. Mater. 265, 13 (2003).

[40] Y. C. Wu, L. W. Wang, and C. H. Lai, J. Appl. Phys. 103, 07E140 (2008).

[41] H. J. Kim and S. Lee, J. Appl. Phys. 97, 10H304 (2005).

[42] X. Xu, X. Li, and H. Wu, Mater. Sci. Eng., B 121, 183 (2005).

[43] Y. F. Ding, J. S. Chen, B. C. Lim, J. F. Hu, B. Liu, and G. Ju, Appl. Phys. Lett. 93, 032506 (2008).

[44] Y. C. Wu, L. W. Wang, M. T. Rahman, and C. H. Lai, J. Appl. Phys. 103, 07E126 (2008).

[45] Yun-Chung Wu, Liang-Wei Wang, and Chih-Huang Lai, Appl. Phys.

Lett. 93, 242501 (2008).

[46] Jin Ling- Fang and Yan Ming-Lang, Chin. Phys. Lett. 24, 2628 (2007).

[47] Yun-Chung Wu, Liang-Wei Wang, and Chih-Huang Lai, Appl. Phys. Lett. 91, 072502 (2007).

[48] Jae-Song Kim, Yang-Mo Koo, Byeong-Joo Lee, and Seong-Rae Lee, J. Appl. Phys. 99, 053906 (2006).

[49] M. L. Yan, Y. F. Xu, and D. J. Sellmyer, J. Appl. Phys. 99, 08G903 (2006).

[50] Z. L. Zhao, J. S. Chen, J. Ding, J. B. Yi, B. H. Liu, and J. P. Wang, Appl. Phys. Lett. 88, 052503 (2006).

[51] J. S. Chen, B. C. Lim, and T. J. Zhou, J. Vac. Sci. Technol. A 23, 184 (2005).

[52] An-Cheng Sun P. C. Kuo, Jen-Hwa Hsu, H. L. Huang, and Jui-Ming Sun, J. Appl. Phys. 98, 076109 (2005).

[53] P. Rasmussen, X. Rui, and J. E. Shield, Appl. Phys. Lett. 86, 191915 (2005).

[54] M. L. Yan, Y. F. Xu, X. Z. Li, and D. J. Sellmyer, J. Appl. Phys. 97, 10H309 (2005).

[55] T. Aoyama, I. Sato, H. Ito, and S. Ishio, J. Magn. Magn. Mater. 287, 209 (2005).

[56] M. L. Yan, R. F. Sabirianov, Y. F. Xu, X. Z. Li, and D. J. Sellmyer, IEEE Trans. Magn. 40, 2470 (2004).

[57] Y. Itoh, T. Aoyagi, A. Tsukamoto, K. Nakagawa, A. Itoh, and T. Katayama, J. J. Appl. Phys. 43, 8040 (2004).

[58] T. Seki, T. Shima, K. Takanashi, Y. Takahashi, E. Matsubara, Y. K. Takahashi and K. Hono, J. Appl. Phys. 96, 1127 (2004).

- [59] H. Zeng, Shouheng Sun, R.L. Sandstrom, and C.B. Murray, *J. Magn. Magn. Mater.* 266, 227 (2003).
- [60] T. Seki, T. Shima, K. Takanashi, Y. Takahashi, E. Matsubara, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2461 (2003).
- [61] Z. G. Zhang, K. Kang, and T. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* 83, 1785 (2003).
- [62] K. Kang, Z. G. Zhang, C. Papusoi, and T. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* 82, 3284 (2003).
- [63] Y. Shao, M. L. Yan, and D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* 93, 8152 (2003).
- [64] H. Zeng, M. L. Yan, N. Powers, and D. J. Sellmyer, *Appl. Phys. Lett.* 80, 2350 (2002).
- [65] D. J. Sellmyer, C. P. Luo, M. L. Yan, and Y. Liu, *IEEE Trans. Magn.* 37,1286 (2001).
- [66] D. Ravelosona, C. Chappert, V. Mathet, and H. Bernas, *Appl. Phys. Lett.* 76, 236 (2000).
- [67] S. Jeong, Y. Hsu, D. E. Laughlin, and M. E. McHenry, *IEEE Trans. Magn.* 36, 2336 (2000).
- [68] J.-U. Thiele, L. Folks, M. F. Toney, and D. K. Weller, *J. Appl. Phys.* 84, 5686 (1998).
- [69] M. L. Yan, N. Powers, and D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* 93, 8292 (2003).
- [70] S. N. Hsiao, F. T. Yuan, H. W. Chang, H. W. Huang, S. K. Chen, and H. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 94, 232505 (2009).
- [71] F. T. Yuan, H. N. Hsiao, S. K. Chen, H. W. Chang, K. L. You, and Y. D. Yao, *Phys. Stat. Sol. (a)* 204, 4162 (2007).
- [72] F.T. Yuan, S.N. Hsiao, H.W. Chang, W.M. Liao, S.K. Chen, Y.D. Yao,

- J. Magn. Magn. Mater. 310, e777 (2007).
- [73] F.T. Yuan, H.W. Huang, H.W. Chang, D.H. Wei, S.K. Chen, and Y.D. Yao, IEEE Trans. Magn. 44, 4195 (2008).
- [74] J.P. Liu, C.P. Luo, Y. Liu, and D.J. Sellmyer, Appl. Phys. Lett. 72, 483 (1998).
- [75] B. D. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials", Massachusetts: Addison-Wesley, CH6. 194(1972).
- [76] Umit Ozgur, Microwave Magnetic ferrites, part 1: fundamental properties. "J. Mater. Sci. Mater. Electron 20, 789 (2009).
- [77] 石富，稀土永磁材料製備技術，冶金工業出版社 (2007)。
- [78] 張晃暉，國立中正大學物理研究所博士論文 (2004)。
- [79] 卓信誠，半導體與積體電路製造技術，科技圖書股份有限公司 (1990)。
- [80] L. Eckertova, T. Ruzicka, Diagnostics and Applications of Thin Films, Ch. 1 & 2, Institute of Physics Publishing, (1993).
- [81] 莊達仁，VLSI 製造技術，高立圖書有限公司(2000)。
- [82] D. A. Porter and K. E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, Chapman & Hall (1992).
- [83] 陳元宗，國立台灣科技大學機研所碩士論文 (2003)。
- [84] 黃榮俊，物理雙月刊，十七卷六期，663-973 (1982)。
- [85] 陳宿惠，國立台灣師範大學物理所碩士論文 (1999)。
- [86] Jone L,Vossen, Werner Kern, Thin Film processes, Princetion,New Jersey, 1978.
- [87] 魏炯權，電子材料工程，全華圖書股份有限公司(2011)。
- [88] 羅吉宗，薄膜科技與應用，全華圖書出版社 (2009)。
- [89] 田士宏，以脈衝雷射沉積法製備 BiFeO_3 薄膜於玻璃基板上及其結

構與鐵電性之研究，東海大學物理學系碩士論文，中華民國 102 年 7 月。

[90] 陳炳翰，以濺鍍法製備 BiFeO_3 薄膜於玻璃基板上及其結構與鐵電性之研究，東海大學應用物理系碩士論文，中華民國 102 年 12 月。

[91] S.N. Hsiao, S.K. Chen, F.T. Yuan, H.W. Huang, C.W. Hsu, Y.D. Yao, and H.Y. Lee, IEEE Trans. Magn. 43, 870 (2007).

[92] 梅瑞國，鐵鉍薄膜經快速熱退火處理後之結構、相變、優選方位與內應力之研究，大同大學材料工程博士論文，269-274，中華民國 100 年 12 月。

[93] C.Y. Shen , H.W. Chang, F.T. Yuan, M.C. Lin, C.C. Su, H.H. Yeh, M.F. Huang ,C.R. Wang, C.W. Shih, W.C. Chang, Applied Surface Science 313 (2014) 755–761.

[94] C. Y. Shen , H. W. Chang , F. T. Yuan , M.C. Lin , C.C. Su , C.R. Wang , J.K. Mei , C.C. Chen , and W. C. Chang, IEEE Transactions on Magnetics, vol. 50, No. 1, January 2014.

[95] C.Y. Shen , F.T. Yuan , H.W. Chang , M.C. Lin , C.C. Su, S.T. Chang , C.R. Wang , J.K. Mei , S.N. Hsiao, C.C. Chen, C.W. Shih , W.C. Chang , Journal of Magnetism and Magnetic Materials 358-359(2014)153–158.