

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

磁能譜學對電鍍鎳鐵奈米線之磁性質研究

**Magnetic Properties of Electrodeposited  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$  Nanowires**

**Investigated by X-ray Magnetic Spectroscopy**

研究生：馬浩忠

指導教授：曾院介 博士

中華民國 101 年 七 月

磁能譜學對電鍍鎳鐵奈米線之磁性質研究

**Magnetic Properties of Electrodeposited Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub> Nanowires**

**Investigated by X-ray Magnetic Spectroscopy**

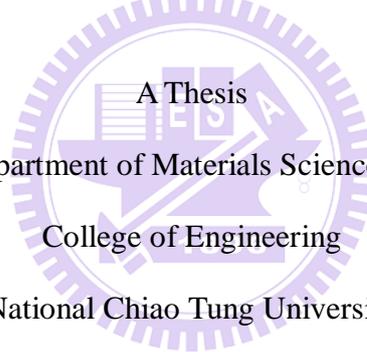
研究生：馬浩忠

Student : Hao-Chung Ma

指導教授：曾院介 博士

Advisor : Dr. Yuan-Chieh Tseng

國立交通大學  
材料科學與工程學系  
碩士論文



Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Materials Science and Engineering

July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一零一年 七月

# 磁能譜學對電鍍鎳鐵奈米線之磁性質研究

研究生：馬浩忠

指導教授：曾院介 博士

國立交通大學

材料科學與工程學系(研究所)

## 摘要

在這份研究工作中，以鎳鐵合金為研究對象，此合金系列已經成功被運用在自旋閥和磁遮蔽材料上；近來，鎳鐵合金的奈米結構已經是一個被密集研究的主题。本論文將製作鎳鐵奈米線陣列，並研究其巨(微)觀磁性、材料結構、電子結構三者之間的關係。

利用陽極氧化鋁(AAO)模板和脈衝式定電流電鍍法製作鎳鐵奈米線陣列，其中改變摻雜鎳的成分： $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$  ( $X=0、0.3、0.5、1$ )，以及施加快速退火(RTA)製程和剛電鍍完的試片進行各種分析比較。透過振動樣品磁量儀(VSM)可測得飽合磁化量，利用繞射分析儀(XRD)可分析材料結構；為了進一步了解鎳鐵奈米線中單一元素的貢獻，透過同步輻射光源技術中的吸收光譜(XAS)及磁圓偏振圖譜(XMCD)可觀測鎳和鐵分別在費米能階附近的電子結構和自旋極化情況；最後，藉由總合法則(Sum rule)的仔細計算，可以從微觀磁性的角度來分析奈米線隨濃度和 RTA 製程後的變化。

從 VSM 結果，我們發現飽和磁化量會隨著鎳增加而減少，加上磁能譜學和總合法則計算結果，都表示由鎳扮演磁軟化的角色；磁軟化同時也伴隨結構變化，從 BCC 到 BCC+FCC 再到 FCC。在 RTA 退火效應中，雖然奈米線( $X=0.3、X=0.5$ )的飽合磁化量在退火前後幾乎保持不變，但從吸收光譜結果卻發現電荷從鐵傳輸至鎳的現象，而也看到  $X=0.3$  的電荷傳輸(Charge Transfer)效應會較  $X=0.5$  明顯。此電荷傳輸現象會導致鐵的氧化情形增加而氧化鎳則會還原成鎳金屬，進而使得鐵的原子磁矩下降而鎳的原子磁矩上升。總而言之，鐵和鎳的原子磁性變化並無法從 RTA 前後飽和磁化量(巨觀磁性)不變的結果中觀察到，所以本實驗所採用磁能譜學的微觀方法仍有其重要性。

# **Magnetic Properties of Electrodeposited Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub> Nanowires**

## **Investigated by X-ray Magnetic Spectroscopy**

Student: Hao-Chung Ma

Advisor: Dr. Yuan-Chieh Tseng

Department of Materials Science and Engineering  
National Chiao Tung University

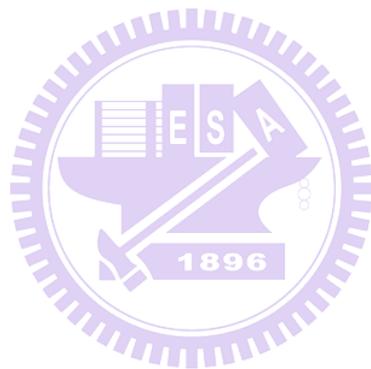
### **Abstract**

Nickel-iron(Ni-Fe) alloys have been extensively used in magnetic-shielding and spin-valve systems, and their nanostructures have become a subject of intense research in recent days. In this thesis, Ni-Fe alloys were fabricated into nano-wire structures and the wires' coupled magnetic, electronic and structural degrees of freedoms which determine their macroscopic magnetic behaviors, were investigated.

Pulse-electrodeposition method combined with an anodic aluminum oxide template were used to fabricate highly aligned Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub> nanowires ( $x=0, 0.3, 0.5, 1$ ). To improve nanowires' magnetic properties, rapid thermal annealing (RTA) was applied, and the annealed samples were subjected to the comparison with the as-plated ones in terms of all analyses. The samples' crystallographic structures and magnetic properties were identified using an x-ray diffraction (XRD) facility and a vibrating sample magnetometer (VSM), respectively. To further understand the wires' magnetism with elemental specificity, x-ray absorption spectrum (XAS) and x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) were employed to probe the electronic state and spin-polarization in the vicinities of Fermi-levels of Ni and Fe, at BL11A, National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC). By operating XAS/XMCD over the Ni and Fe L<sub>2</sub> and L<sub>3</sub> absorption edges and followed by a careful sum-rule estimation, we were able to explore the wires' composition-dependent behaviors, from the viewpoints of micro-magnetism.

From VSM results, we found that the magnetization was reduced upon the increase of Ni. This suggests that the role of Ni was to magnetically soften the wires. Such magnetically softening was accompanied by a structural transition starting from a BCC, then a mixture of BCC and FCC, and finally to a FCC structure, with the increase of Ni. For the annealing effect, despite the total magnetizations of the wires ( $x = 0.3$  and  $0.5$ ) remaining almost unaltered before and after the RTA, a charge transfer from Fe to Ni was observed upon the

heat treatment, as probed by XAS/XMCD, and the transferring effect of  $x = 0.3$  was more pronounced than that of  $x = 0.5$ . For  $x = 0.3$ , this has resulted in a more oxidized state for Fe, but a more reduced state for Ni, leading to a decrease and increase in Fe and Ni local moments, respectively. The compensation between the Ni and Fe local moments that were invisible to a macroscopic approach therefore explained the nearly invariable magnetization upon the RTA, which emphasized the importance of the microscopic approach adopted in this work.



# 致謝

終於打到致謝，也代表碩士班的生活即將劃下句點而我真的要畢業了！大約 900 天前，感謝曾教授收留了我，讓我有一個地方可以休息、做實驗和認識實驗室的大家。當初剛踏入實驗室時對很多磁性的東西都不懂，感謝曾教授幫我們上課，也透過磁卡材料研究讓我了解怎麼去讀 paper 和做一份研究生水準的報告；在進行碩論題目時，也感謝曾教授訓練我的方式和諄諄教誨，讓我明白碩班的價值在於獨立思考，如果只是當一個操作員或是只會生數據的人，那永遠不會進步，唯有透過大量閱讀、思考、討論，才會明白自己到底在做甚麼。除了研究外，我也感謝曾教授就像朋友一樣支持我想做的每件事並幫助我，像是申請台積電實習、申請研發替代役、申請獎學金、批改中英文履歷和信件、撰寫推薦函等。雖然實驗室在起步階段而也不是做業界最熱門的半導體，但是我感謝曾教授這 900 天來的協助，讓我敢對自己驕傲的說：我拿到碩士了！並且在面對外面的競爭絲毫不遜色！

除了曾教授外，就屬和實驗室的夥伴相處時間最長了，而每一個都不能少，少了其中一個也許我就變成碩四生了。首先感謝順興學長，借我很多電鍍的相關書籍並以在業界的經驗和我分享找工作時的看法；同時我也了解到當男人有了家庭和工作後會遇到的狀況。感謝朝堯學長，過去在不會 SEM 前協助我拍攝奈米線影像並且一起量測吸收光譜等數據，同時也感謝學長在我實驗遇到困難或是數據遇到瓶頸時，都可以適時的提供意見給我參考，透過這樣的討論，讓我覺得進步更加快速。感謝俊超學長，讓我明白分析吸光譜和磁圓偏振光譜的過程。感謝琬玲學姊，雖然才進實驗室一年，但是替充滿陽剛的實驗室增添了一絲陰柔。感謝已畢業的志傑學長，身為教授第一屆的畢業生，替後面的學弟妹建立了許多資料和提供在台積電的訊息，讓學弟妹有一個方向可以參考而不會感到迷茫。感謝同屆的魏鴻同學，可以一起朝畢業的目標努力。感謝淳喻學弟，一起在同步輻射熬夜的日子、討論複雜的吸收光譜，也常常被凹幫忙買飯，這些都讓我實驗可以順利進行。感謝柏安學弟，優秀的直屬而且懂得東西很多，所以有關學業上的問題都可以互相討論。感謝皓鈞學弟，兩年的室友又同一間實驗室，常常可以對一件事做出一針見血的評論，著實讓我獲益良多！最後，感謝鄭裕庭教授實驗室的冠名學長教我電鍍鍍鐵奈米線技術以及揚宗、瑋鴻幫我訓練 wet bench；也不忘感謝建毅同學和我一起討論數據，常常有令人意想不到的結果；感謝崇樺學長幫忙拍攝 TEM。

最後，完成一個研究或多或少還有來自生活上的支持，感謝我家人讓我在實驗煩躁時有個避風港；感謝我女朋友佩珊的陪伴和包容；感謝廣廣、奕哲、淑芬、立家、孟育、球友們、室友們等，每當煩躁時，只要吃個飯或聊個天，總是會有動力繼續走下去。自己很幸運有那麼多人可以感謝，希望在踏上人生的另一階段後，可以繼續懷著感恩的心朝目標努力。

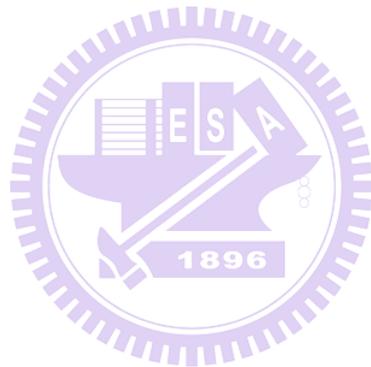
# 總目錄

摘要.....	i
Abstract .....	ii
致謝.....	iv
總目錄.....	v
表目錄.....	vii
圖目錄.....	viii
第一章 緒論.....	1
1-1 研究背景.....	1
1-2 研究動機.....	4
第二章 文獻回顧.....	5
2-1 鎳鐵系列合金( $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ ).....	5
2-2 陽極氧化鋁和奈米線製備.....	7
2-3 電鍍法.....	12
2-3-1 電鍍原理和成核過程.....	12
2-3-2 電鍍方式.....	13
2-3-3 合金電鍍.....	14
2-4 X 光吸收光譜學.....	17
(XAS, X-ray Absorption Spectroscopy).....	17
2-5 磁圓偏振光譜學.....	19
(XMCD, Magnetic Circular Dichroism).....	19
2-5-1 簡介.....	19
2-5-2 理論原理.....	19
2-5-3 總合法則(Sum Rule).....	21
第三章 實驗流程與分析儀器介紹.....	23
3-1 實驗流程圖.....	23
3-2 陽極氧化鋁加工.....	25
3-3 電鍍法.....	27
3-3-1 鍍液和電鍍參數.....	27
3-3-2 電鍍流程.....	28
3-4 快速退火.....	29
3-5 量測及分析儀器介紹.....	29
3-5-1 掃描式電子顯微鏡和能量分佈散儀.....	29
3-5-2 X 光繞射分析儀.....	29
3-5-3 振動樣品磁量儀.....	30
3-5-4 吸收光譜量測.....	31

3-5-4-1 實驗方法 .....	31
3-5-4-2 實驗分析流程.....	34
3-5-5 磁圓偏振光譜量測.....	34
3-5-5-1 實驗方法 .....	34
3-5-5-2 實驗分析流程.....	34
第四章 結果與討論.....	36
4-1 鎳摻雜效應(Ni-doping effect) .....	36
4-1-1 合金成分-EDS 結果 .....	36
4-1-2 奈米線形貌 .....	40
4-1-3 結構分析 .....	44
4-1-4 磁性分析 .....	46
4-1-4-1 巨觀磁性 .....	46
4-1-4-2 吸收光譜(XAS).....	49
4-1-4-3 磁圓偏振圖譜(XMCD).....	53
4-1-4-4 總合法則(Sum Rule).....	56
4-2 快速退火對鎳鐵合金的影響(RTA effect on $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ nanowires ) .....	58
4-2-1 合金成分-EDS 分析 .....	58
4-2-2 奈米線形貌 .....	61
4-2-3 結構分析 .....	63
4-2-3-1 巨觀結構 .....	63
4-2-4 磁性分析 .....	65
4-2-4-1 巨觀磁性 .....	65
4-2-4-2 吸收光譜圖(XAS).....	66
4-2-4-3 磁圓偏振二向性(XMCD).....	69
4-2-4-4 總合法則(Sum Rule).....	72
第五章 結論.....	74
參考文獻.....	76

# 表目錄

表格 1 鎳鐵奈米線 EDS 成分平均結果(含氧).....	37
表格 2 鎳鐵奈米線 EDS 成分平均結果(不含氧).....	37
表格 3 不同成分時的奈米線結構.....	45
表格 4 經 RTA 後的鎳鐵奈米線，EDS 成分平均結果(未含氧).....	58
表格 5 經 RTA 後的鎳鐵奈米線，EDS 成分平均結果(含氧).....	58



# 圖目錄

圖 1	常見合金的 Slater-Pauling 曲線.....	2
圖 2	利用巨磁阻概念衍生出的自旋閥結構示意圖 .....	3
圖 3	利用奈米線概念的垂直式記錄示意圖 .....	3
圖 4	鎳鐵塊材成分改變時的個別原子磁矩示意圖 .....	6
圖 5	退火溫度對 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 矯頑磁場和方正性的影響.....	6
圖 6	AAO 模板側面和俯視的示意圖 .....	8
圖 7	不同酸液時，電壓和孔洞間距的關係.....	8
圖 8	不同酸液以最佳電壓值製作的 AAO 俯視圖(a)硫酸，(b)草酸，(c)磷酸.....	10
圖 9	以 AAO/Ti/SiO <sub>x</sub> /Si 結構製作陽極氧化鋁的結構示意圖 .....	11
圖 10	利用 AAO/Ti/SiO <sub>x</sub> /Si 結構製作高密度的金奈米線陣列 .....	11
圖 11	電鍍時，離子在電極上成核成長的示意圖.....	12
圖 12	直流電源電鍍和交流電源電鍍的時間和電流關係圖 .....	13
圖 13	常見元素的標準還原電位 .....	16
圖 14	電子受到左右旋光躍遷到費米能階上的示意圖.....	18
圖 15	鐵在 L-edge 的吸收光譜 .....	18
圖 16	典型的鐵 XMCD 圖譜 .....	20
圖 17	由正磁場和負磁場相減所得到鈷的 XMCD 圖譜.....	20
圖 18	在鐵元素中，透過 total XAS 和 XMCD 積分所得到的 pqr 值示意圖.....	22
圖 19	在鎳鐵薄膜中，鎳和鐵各自的自旋磁矩和軌道磁矩隨鎳成分變化.....	22
圖 20	實驗流程示意圖.....	24
圖 21	未經加工過的商用 AAO 模板.....	25
圖 22	經加工後 AAO 模板的正面和背面俯視圖.....	26
圖 23	進行脈衝式定電流電鍍時，時間和電流電壓的示意圖 .....	27
圖 24	電鍍設備架設示意圖 .....	28
圖 25	VSM 內部裝置和量測示意圖 .....	30
圖 26	同步輻射中心 BL11A 吸收光譜量測儀器外觀.....	32
圖 27	量測吸收光譜的方法示意圖，(a)穿透式、(b)螢光式、(c)電子逸出式.....	33
圖 28	在鐵元素中，透過 total XAS 和 XMCD 積分所得到的 pqr 值示意圖.....	35
圖 29	電鍍液中鎳鐵離子比例和鎳鐵奈米線成分關係圖.....	37
圖 30	X=0.3 時，EDS 量測後圖譜結果.....	38
圖 31	X=0.5 時，EDS 量測後圖譜結果.....	39
圖 32	未加工的 AAO (a)俯視圖，(b)測視圖 .....	41
圖 33	利用脈衝式電鍍法， $t_{\text{on}}$ 和 $t_{\text{off}}$ 時內部離子移動示意圖.....	42
圖 34	鎳鐵奈米線側視圖 (a)X=0，(b)X=0.3，(c)X=0.5，(d)X=1.....	43
圖 35	X=0.3-X=1 的奈米線 XRD .....	45
圖 36	X=0.3-X=1 的 XRD 放大圖 .....	45

圖 37	X=0.3-X=1, 外加磁場和奈米線長軸平行(out of plane)VSM 量測.....	47
圖 38	不同直徑的 Ni <sub>0.32</sub> Fe <sub>0.68</sub> 奈米線在長軸和短軸方向, 矯頑磁場變化.....	47
圖 39	不同直徑圓柱體的內部磁矩排列情形: 左為花朵狀態, 右為漩渦狀態.....	48
圖 40	不同深寬比時, 圓柱體直徑和剩磁的關係圖.....	48
圖 41	(a) X=0.3-X=1 的鎳全能譜吸收光譜圖, (b)L <sub>3</sub> -edge 和 L <sub>2</sub> -edge 放大後的鎳吸收光譜圖.....	50
圖 42	不同氧化程度的鎳, 在 L <sub>3</sub> -edge 和 L <sub>2</sub> -edge 放大的鎳吸收光譜圖.....	50
圖 43	(a)X=0.3-X=1 的鐵全能譜吸收光譜, (b)L <sub>3</sub> -edge 和 L <sub>2</sub> -edge 放大後的鐵吸收光譜圖.....	52
圖 44	不同氧化程度的鐵, 在 L <sub>3</sub> -edge 和 L <sub>2</sub> -edge 放大的鐵吸收光譜圖.....	52
圖 45	X=0.3-X=1 的鎳 XMCD 圖.....	54
圖 46	X=0.3-X=1 的鐵 XMCD 圖.....	54
圖 47	純鐵和氧化鐵的 XMCD 圖.....	55
圖 48	螢光模式量測 X=0 時的鐵吸收光譜圖.....	55
圖 49	不同成分時總合法則計算 (a)鎳的自旋磁矩和軌道磁矩, (b)鐵的自旋磁矩和軌道磁矩, (c) 鎳考慮鎳鐵比例後的原子磁矩總合.....	57
圖 50	X=0.3R 時, 利用 EDS 量測後圖譜結果.....	59
圖 51	X=0.5R 時, 利用 EDS 量測後圖譜結果.....	60
圖 52	X=0.3R, SEM 側視圖.....	61
圖 53	X=0.5R, SEM 側視圖.....	62
圖 54	X=0.5R, SEM 俯視圖.....	62
圖 55	X=0.3, 經 RTA 後 XRD 比較圖.....	63
圖 56	X=1, 經 RTA 後 XRD 比較圖.....	64
圖 57	X=0.5, 經 RTA 後 XRD 比較圖.....	64
圖 58	X=0.5, 經 RTA 後 XRD 放大比較圖.....	64
圖 59	(a)X=0.3 經 RTA 後磁滯曲線, (b)不同成分的飽合磁化量在 RTA 前後變化... ..	65
圖 60	X=0.3, RTA 前後鎳全能譜吸收光譜圖.....	67
圖 61	X=0.3, RTA 前後鐵全能譜吸收光譜圖.....	67
圖 62	X=0.5, RTA 前後鎳全能譜吸收光譜圖.....	68
圖 63	X=0.5, RTA 前後鐵全能譜吸收光譜圖.....	68
圖 64	X=0.3, RTA 前後鎳 XMCD 圖.....	70
圖 65	X=0.3, RTA 前後鐵 XMCD 圖.....	70
圖 66	X=0.5, RTA 前後鎳 XMCD 圖.....	71
圖 67	X=0.5, RTA 前後鐵 XMCD 圖.....	71
圖 68	總合法則結果(a)RTA 前後鎳的原子磁矩, (b)RTA 前後鐵的原子磁矩, (c)RTA 前後考慮鎳鐵比例的原子磁矩.....	73

# 第一章 緒論

## 1-1 研究背景

近來隨著科技的發展，奈米結構的磁性材料已可成功的被製造出來並可量測到其磁性質，像是磁性奈米粒子[1]、磁性奈米線陣列[2]。當磁性材料的尺寸已可縮小到奈米等級，越來越多人關注在磁性奈米材料的研究中，尤其現在很多的焦點都放在二元或三元合金的系統，因為除了可改變尺寸外，合金還可以變化成分，借由此兩者的修正來得到所需的磁性質。

本研究中所選擇的鎳鐵合金系統為一廣泛在工業界使用的應用材料，常見的有以下兩種：

### (1)、Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>：

又稱為波莫合金(Permalloy, Py)，它是由 80at%的鎳與 20at%的鐵所組成，為一矯頑磁場很小的軟磁材料，可應用在自旋閥中當作自由層材料；另外，波莫合金有著極高的透磁率，可做為磁遮蔽材料保護電子產品免於磁場的干擾，因為當有磁場的時候，磁力線會通過電子產品表面的波莫合金，不會穿透過波莫合金。

### (2)、Ni<sub>35</sub>Fe<sub>65</sub>：

又稱為因瓦合金(Invar alloy)，它是由 35%的鎳與 65%的鐵所組成，相對於磁性質，此成分的熱性質更為著名，因為此材料的熱膨脹係數極小，甚至經過製程處理後熱膨脹係數可趨近於 0，可應用在精密儀器零件，像是手錶、測量工具，甚至也可應用在封裝材料上，因為其熱膨脹係數也與封裝材料接近。

從學術研究方向來看，因為因瓦合金的熱性質很特殊，也引發許多人想研究是否其磁性質也會有特殊之處。首先有文獻[3-4]指出，鎳鐵塊材合金的磁性質大致符合斯萊特-包立曲線(Slater-Pauling curve)，如圖 1 所示，也就是當鎳一直添加進鐵裡面會發現鐵的磁矩會從 2.2 $\mu_B$  會一直連續減少到鎳的磁矩 0.6 $\mu_B$ ，因為代表 3d 能帶空位一直被電子填滿，造成磁矩的下降。但過去有研究發現在因瓦合金成分時，磁矩約為 0.2 $\mu_B$  已遠低於斯萊特-包立曲線的值[5]，這種不連續的異常現象也引發了許多討論[6-7]。後續開始有許多人投入鎳鐵薄膜的原子磁性研究[8-9]，像是利用濺鍍的方式沉積不同成分的鎳鐵薄膜或是利用模板沉積出不同成分的鎳鐵薄膜但結構固定，再來觀察鎳鐵原子的磁性，所以過去有許多研究、理論、模擬計算投入在鎳鐵合金系統，想了解其原子磁性。但是，對於在鎳鐵奈米線卻還停留在製程對巨觀磁性的探討，並無文獻探討鎳鐵奈米線的個別原子磁性。

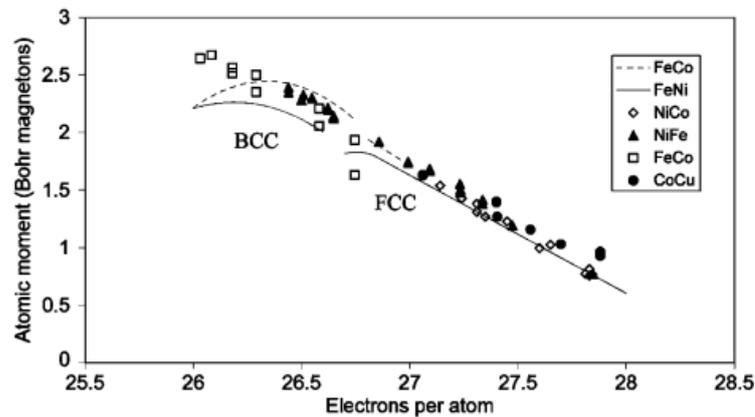


圖 1 常見合金的 Slater-Pauling 曲線[4]

另外，在這個資訊發達的時代，隨著網路的發展與電腦科技的進步，現今人們對於資訊的需求日益增加，相對的對於資訊儲存也有相當的需求。因此電腦配備中，硬碟效能便成為一個相當重要的部分。從磁性應用的角度來看，早在 1988 年已經發現所謂的巨磁阻 (Giant magnetoresistance) 現象[10]，而利用此種巨磁阻現象與原理，進而發展出自旋閥 (Spin-valve) 結構[11]，應用在硬碟機的讀取頭。自旋閥式的巨磁阻磁頭，如圖 2 即是用自旋閥多層膜的結構包括：自由層/間隔層/釘扎層/偏向層。

其中，自由層 (Free layer)：不受反鐵磁層影響，通常是鐵磁材料為主；釘扎層 (Pinned layer)：受反鐵磁層作用而產生磁滯偏移現象，通常也是以鐵磁材料為主；分隔層 (Spacer layer)：區隔兩個鐵磁層；偏壓層 (biasing layer)：固定釘扎層磁化方向，通常使用反鐵磁性材料。通常在自由層方面的鐵磁材料選擇，其中有一種就是鎳鐵合金，已經在自旋閥結構中很常被利用到的材料。而自由層中的鎳和鐵的原子比例通常為 80：20， $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  為一種軟磁材料，如上述所介紹過的；至於分隔層的話，則通常使用 Cu 作為自旋閥的分隔層會有最好巨磁阻效果。

磁性奈米線有很大的潛力可應用在超高密度的磁紀錄媒體中。在傳統硬碟的水平磁紀錄技術，為了增加記錄密度，記錄位元物理尺寸和磁顆粒的晶粒大小必須縮小，但後續導致有“超順磁現象”產生，所以水平磁紀錄會碰到其物理極限。超順磁現象是指磁性材料的晶粒體積縮小到某一程度時，而內部磁矩會開始受到熱擾動的影響(磁晶異向能和熱能彼此之間競爭)，而無法維持其原來的磁矩方向；此時，就是到了水平紀錄的極限。而熱擾動除了破壞磁記錄甚至可能會使資料消失。在目前朝向發展垂直式紀錄的技術，如圖 3 所示，是其中一種再提升硬碟容量的方法，當中許多研究[12-13]發現陣列式磁性金屬奈米線在垂直磁記錄元件中有其應用的潛能，單位沉積金屬線都可以視為一紀錄位元 (bit)，因此可以有效提高記錄密度，這對磁記錄發展具有相當深遠的影響，所以磁性金屬奈米線陣列之研究廣泛引起各界的高度重視與興趣。

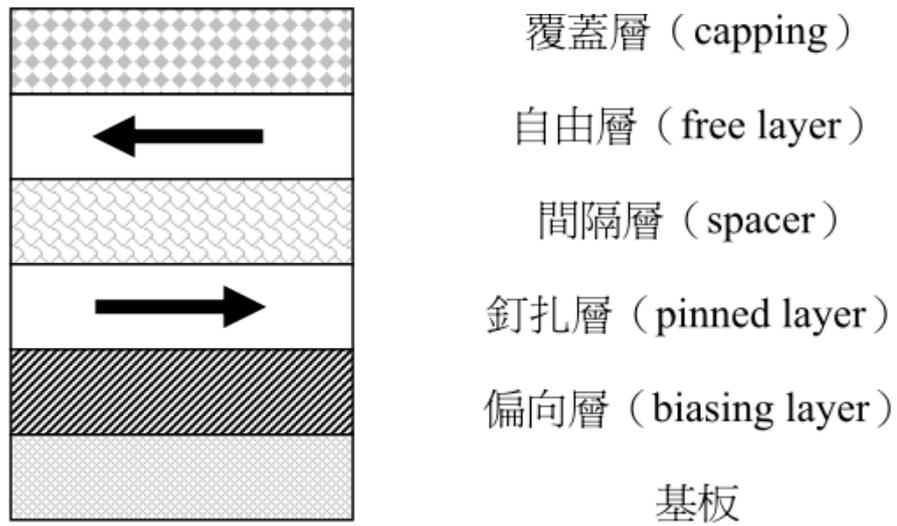


圖 2 利用巨磁阻概念衍生出的自旋閥結構示意圖

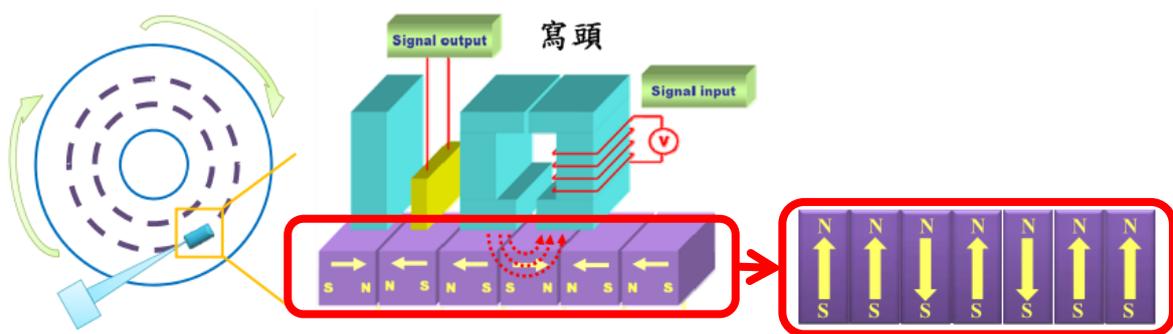


圖 3 利用奈米線概念的垂直式記錄示意圖

## 1-2 研究動機

在這份研究工作中，選擇的材料為鎳鐵系列合金，雖然此系列合金已經被運用在自旋閥或磁遮蔽材料上，但如簡介中提到在鎳鐵材料的基本磁性上，仍有許多問題值得去探討。尤其在奈米線的這個維度，因為鎳鐵塊材和薄膜在巨觀和微觀(原子)磁性已被廣泛討論，但仍有問題沒有被解釋清楚；而在鎳鐵奈米線部分，有許多文獻討論 pH 值、孔徑大小、模板材料、奈米線長度等製程參數對巨觀磁性的影響，但對於鎳鐵奈米線的原子磁性是尚未查到有文獻在探討，所以希望透過本研究利用已經商業化的 AAO 模板，利用此模板配合電鍍製程技術取代昂貴又費工時的半導體微影技術，以低廉的成本簡單快速的製作奈米線深寬比可控制的鎳鐵奈米線陣列，並以達成製作高品質鎳鐵奈米線的目標，再利用同步輻射光源技術做進一步的分析。進行實驗時，主要以兩個參數探討為主，第一個為添加鎳來改變合金成分，討論當成分為 Fe(X=0，參考試片)、Ni<sub>30</sub>Fe<sub>70</sub>(X=0.3)、Ni<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>(X=0.5)、Ni<sub>100</sub>(X=1)，也就是當在鐵中添加更鎳進去後，初步了解鎳鐵奈米線結構變化和巨觀磁性改變，並探討兩者之間的關聯性。最重要的是，本實驗將利用同步輻射光源的偏振性進行吸收光譜學(XAS)和磁圓偏振光譜學(XMCD)來分析電子結構和原子磁性，因為常見量磁性的儀器都只能量到鎳鐵合金的總磁性，然而利用此偏振光源分析，可以得到單一元素(element-specific)對合金的個別原子磁性貢獻，甚至計算可以了解單一元素原子內的自旋磁矩(spin moment)和軌道磁矩(orbital moment)貢獻。第二個實驗變數選擇為對鎳鐵合金奈米線進行快速退火(RTA)處理，RTA 目前常被應用在業界半導體製程中，可用於生成氮化物、矽化物和消除離子轟擊所造成的缺陷等。因為目前鮮少有文獻提出 RTA 對奈米線巨觀磁性的影響，而對個別原子磁性的影響也是尚未看到有人討論。所以在本實驗中將鎳鐵合金試片經過 RTA，同樣初步先了解其結構和巨觀磁性並和 RTA 前的試片比較；接著，同樣會進行吸收光譜和 XMCD 圖的分析，進一步了解單一元素的貢獻以及分析單一元素內自旋磁矩和軌道磁矩的貢獻。

總而言之，目前尚無文獻探討鎳鐵奈米線的原子磁矩和經過 RTA 製程的影響。透過本實驗可了解當鎳鐵奈米線成分改變時，進一步了解結構、巨觀磁性、原子磁性、電子結構等彼此之間的關係。同時，也了解對鎳鐵奈米線進行 RTA 後，進一步從結構、巨觀磁性、原子磁性、電子結構等關聯來了解 RTA 的效應。透過這一系列的研究，除了對鎳鐵合金有更深的認識，也希望可以對鎳鐵合金在自旋閥或是垂直式記錄的應用量產有所貢獻，甚至將來要從事其他類似材料研發或是材料性質改良，都可應用相關的經驗達成目標。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 鎳鐵系列合金( $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ )

鎳鐵合金為一廣泛應用的材料，常見的有兩種：第一種  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  又稱為波莫合金 (Permalloy, Py)，它是由 80% 的鎳與 20% 的鐵所組成，為一矯頑磁場很小的軟磁材料，可應用在自旋閥中當作自由層材料；另外，波莫合金有著極高的透磁率，可做為磁遮蔽材料保護電子產品免於磁場的干擾，因為當有磁場的時候，磁力線會通過電子產品表面的波莫合金，不會穿過波莫合金所保護的產品。第二種  $\text{Ni}_{35}\text{Fe}_{65}$ ：又稱為因瓦合金 (Invar alloy)，它是由 35% 的鎳與 65% 的鐵所組成，相對於磁性質，此成分的熱性質更為著名，因為此材料的熱膨脹係數極小，甚至經過製程處理後熱膨脹係數可趨近於 0，可應用在精密儀器零件，像是手錶、測量工具，甚至也可應用在封裝材料上，因為其熱膨脹係數也與封裝材料接近。

因瓦合金在 1896 年的時候由 Guillaume 發現[15]，鎳鐵合金具有最低的平均熱膨脹係數，約為  $1\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ，使因瓦合金具有低熱膨脹特性的原因，主要是因為未到達居禮溫度之前，發生順磁-鐵磁狀態改變時伴隨體積改變所造成的，稱之為 Invar effect[16]，其為一種熱收縮效應。此種體積改變稱之為體積磁致伸縮 (volume magnetostriction)，主要因為在高溫的順磁狀態下，磁矩混亂排列，當溫度變化時，因為晶格原子熱震動震幅改變而造成膨脹或收縮。當溫度下降，順磁會轉為鐵磁，磁矩轉為規則排列，造成晶格體積膨脹，也就是所謂的體積磁致伸縮；此時，晶格原子因熱震動震幅降低而造成的體積收縮會被磁致伸縮所抵消，而使得熱膨脹量變低。

除了磁性和體積效應間的關係，過去也有許多文獻投入鎳和鐵原子磁矩的研究。其中由文獻[4]發現鎳鐵合金的磁性質大致符合 Slater-Pauling 曲線，也就是隨著鎳添加時，鐵的磁矩  $2.2\mu_B$  會一直連續減少到鎳的磁矩  $0.6\mu_B$ ，代表 3d 能帶一直被填滿，造成磁矩的下降。但過去有研究發現在因瓦合金時，總磁矩約為  $0.2\mu_B$  已遠低於 Slater-Pauling 曲線的預測值，這種異常現象也引發了許多爭論，有可能是因為磁影響體積波動或是局部磁矩受周遭環境影響而改變。最早嘗試解釋這個在因瓦合金異常現象的是由 Weiss 所提出的  $2\gamma$ -state 模型[17]，此理論主要是利用有一小體積低磁矩的能量狀態和一大體積高磁矩的能量狀態，兩者之前有一競爭關係來解釋此異常現象。但是近期的實驗和研究結果卻對此種解釋抱持著存疑。James 等人[18]發現如果將非線性磁矩 (noncollinear) 也列入考慮的話， $2\gamma$ -state 模型的兩種狀態將會消失。

雖然過去已經有許多研究對鎳鐵塊材進行個別元素磁矩的分析，但是針對這些個別元素的磁矩和成分、結構等關係，卻還沒有一套系統性的討論。過去有用過中子散射來決定鎳鐵成分變化時，個別元素磁矩的改變[19]。當鎳成分較多時，鎳的磁矩為  $0.62\mu_B$  而鐵的磁矩為  $2.2\mu_B$ ；隨著鐵的成分增加時，鎳的磁矩會緩慢增加到  $0.95\mu_B$  而鐵的磁矩在  $x=0.75$  會增加到最大值  $3.1\mu_B$  接著下滑到  $2.2\mu_B$ ，這些結果可參考圖 4 所示。

至於鎳鐵奈米線的研究方面，Zhu 等人[20]，利用研究陽極氧化鋁板電鍍製程研究  $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$  奈米線陣列，長度  $50\mu\text{m}$ 、直徑分別是 25 和 43nm 而兩者的深寬比皆超過 1000，而其中直徑 25nm 的在室溫時垂直膜面(out of plane)方向的矯頑磁場可以提升到 963 Oe；Khan 等人[21]同樣利用電鍍軟磁材料  $\text{Ni}_{74}\text{Fe}_{26}$  在氧極氧化鋁模板中得到奈米線陣列的結構和磁性質，直徑為 18nm，控制兩個長度分別為  $0.5\mu\text{m}$  和  $1\mu\text{m}$ ，發現兩者的易軸都是沿平行奈米線方向，但長度  $0.5\mu\text{m}$  的矯頑磁場為 738 Oe 而長度  $1.5\mu\text{m}$  的矯頑磁場則為 967 Oe；最後 Lee 等人[22]，製作 Fe 和  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  奈米線並探討退火溫度效對  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  奈米線陣列的影響，結果發現 Fe 奈米線退火前的磁滯曲線遵守球鍊(Chain of sphere)模型[23]，描述縱長小粒子之磁矩如經由扇折(Fanning)模式反轉，可減少反轉所需的磁場，而作者推論 Fe 奈米線可能是竹節狀(Bamboo-like)結構並沿著(211)為優選方向生長，另外也發現  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  奈米線的矯頑磁場在退火後會增加，並著隨退火溫度增加而增加，可能是退火使應力釋放和缺陷減少所導致的，但當退火溫度超過  $500^\circ\text{C}$  時，矯頑磁場反而會下降，如圖 5 所示。

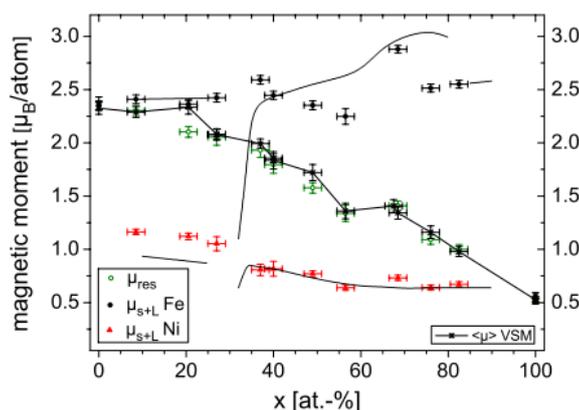


圖 4 鎳鐵塊材成分改變時的個別原子磁矩示意圖[19]

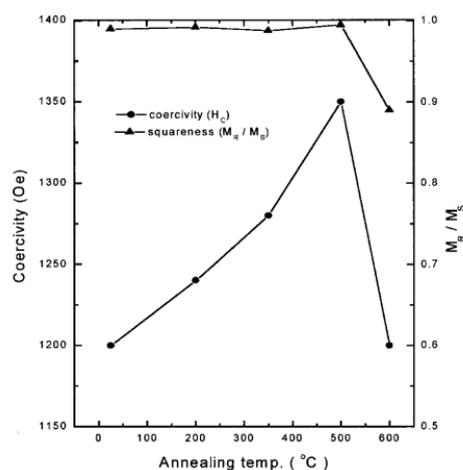


圖 5 退火溫度對  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  矯頑磁場和方正性的影響[23]

## 2-2 陽極氧化鋁和奈米線製備

目前用來製備一維奈米結構的方法有很多種，如化學氣相沈積法 (Chemical vapor deposition, CVD) [24]、物理氣相沈積法 (Physical vapor deposition, PVD) [25]、汽-液-固相變化法 (VLS) [26]、溶膠-凝膠法(Sol-gel)[27]、與模板法 (Template) [28]等是較常見的方式，其中前三種方法須在高真空的環境下進行，且奈米線較不具規則；溶膠-凝膠法大部分被應用在金屬氧化物奈米線的生長；而以模板法的方式製作奈米線，不但成本較低、手續簡便、尺寸均勻，且能夠使其形成高規則性陣列。常用的模板材料有氧化鋁、多孔矽、聚碳酸酯等；其中氧化鋁質模板具備耐高溫、化學安定性和絕緣性佳的特性，在許多實驗常以 AAO 模板來製作奈米線。不過在模板法中成長奈米線還有許多方法，如化學氣相沈積法 (CVD)、高壓擠壓法、無電鍍法[29]及電鍍法[4]等。其中前兩種方法必須在真空環境下進行，化學氣相沈積法其所使用的反應氣體常具有毒性；高壓擠壓法需用到超高溫度與超高壓力狀態，許多方法在考量設備的狀況時，成本就會較為昂貴。

接著介紹本研究所用的模板陽極氧化鋁(Anodic Aluminium Oxide, AAO)，為一種電化學反應的產物。1953 年 Keller 等人[30]首先提出多孔氧化鋁模型，指出理想多孔氧化鋁應由最密六方堆積之單胞 (Cell)所組成，而每一單胞中央均具一星形孔洞，然而後續研究指出，單胞中央孔洞應為圓形，如圖 6 所示；另外，底部則有半圓形的阻障層(Barrier layer)，若將底部之純鋁金屬與阻障層去除，可得到上下開通的圓筒形孔洞(一般商業化的陽極氧化鋁也大多為此種狀態)。接著，氧化鋁單胞有兩個主要層，第一個是純氧化鋁(Relatively pure alumina)，第二是非晶質氧化鋁(Amorphous contaminated alumina)，它的性質介於純鋁跟氧化鋁之間。在實際進行實驗時，選用適當的電解液將鋁箔(Foil)或鋁薄膜(Film)放在陽極，以惰性金屬(Pt)為陰極，電解液提供氧離子使陽極的鋁形成氧化鋁，同時伴隨的氫氣在陰極生成。奈米級的氧化鋁模板可由酸性溶液，如硫酸、草酸、磷酸作為電解液，實驗結果可觀察到形成一個自我組裝(self-assembly)且高密度排列的六角形(hexagonal)孔洞陣列結構，成為一種奈米多孔性模板。不同的操作因子對氧化鋁多孔性模板的品質有很大的影響：

- 1、鋁金屬表面的粗糙程度影響電場的均勻性，所以有些文獻在實驗前會先進行化學拋光等動作來降低粗糙度[55]。
- 2、電解液溫度影響氧化鋁反應的速率，一般來說溫度越高，反應速率越快所得到的 AAO 模板會越不均勻。
- 3、電解液的濃度與種類直接影響氧化鋁的品質，常見的有草酸、磷酸、硫酸等。
- 4、孔洞直徑與外加電壓有線性的關係，如圖 7 所示[31]，並且和不同的電解液有關。

文獻中顯示不同電解液所獲得的孔洞直徑大小不同為磷酸最大，草酸次之，硫酸最小[32-33]，為了讓氧化鋁孔洞成長均勻和規則性排列，必須搭配最佳的外加電壓、陽極氧化時間、鋁表面的品質、電解液溫度和電解液濃度。針對不同電解液反應而言，陽極氧化鋁處理時，有最佳的外加電壓值來製作最均勻的自我組裝結構多孔性模板，以磷

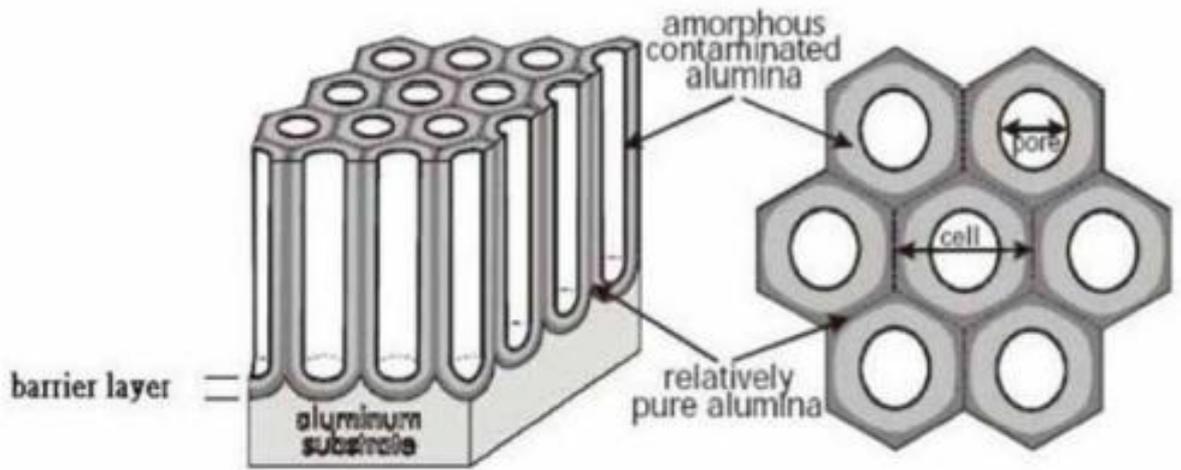


圖 6 AAO 模板側面和俯視的示意圖

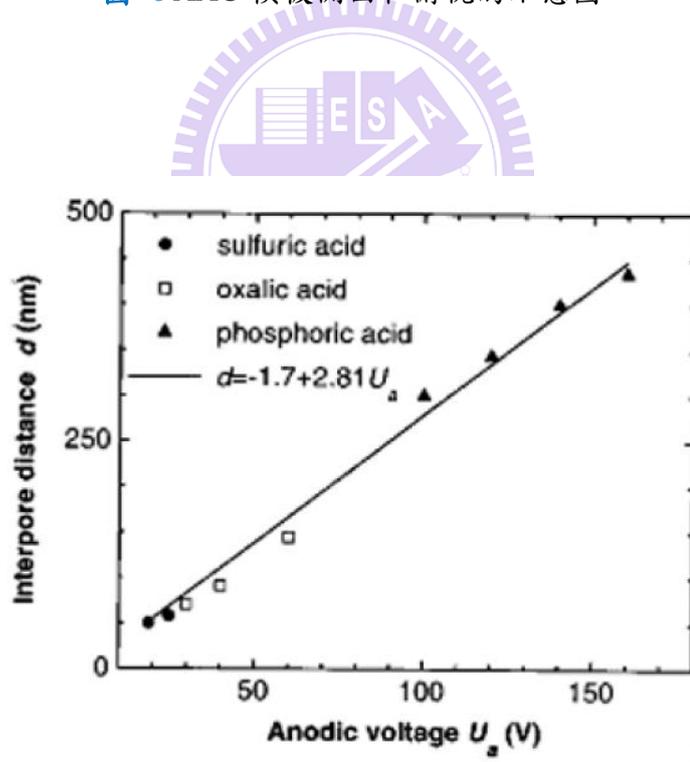


圖 7 不同酸液時，電壓和孔洞間距的關係[31]

酸為電解液時的最佳電壓值為 195V、草酸為 40V、硫酸則為 25V，三種電解液分別得到良好的 AAO 結構，如圖 8 所示[31]。在陽極氧化鋁反應初期，反應會由鋁表面的裂縫或缺陷開始進行，因此鋁表面的品質對 AAO 的孔洞結構影響很大，經過長時間的陽極氧化鋁處理後，氧化鋁孔洞結構受鋁表面粗糙程度的影響會漸漸變小，此外，為了增加 AAO 孔洞的均勻性，可利用鉻酸(三氧化鉻)水溶液移除第一次電化學處理產生的不規則氧化鋁，留下底部規則的凹痕，進行二次或更多次的陽極氧化鋁處理，產生規則性排列的氧化鋁孔洞模板，所以許多人利用兩階段以上的步驟可以使孔洞間呈現更高規則性排列。

總而言之，利用陽極氧化鋁製作的模板具有下列優點

- 1、孔洞大小與間距可依製程條件控制(如電解液種類與濃度、外加電壓)。
- 2、孔洞分布密集且具有高度規則性排列的結構。
- 3、可依多階段陽極氧化處理得到所需高度，藉以控制不同的深寬比(Aspect ratio)。
- 4、價格低廉且可大面積製作。
- 5、製作過程容易、省時，不用在無塵室環境下製作。
- 6、氧化鋁模板具有高耐熱特性。
- 7、可在矽基板或玻璃基板上成長，製作不同用途的奈米柱(Nanorod)。

最後在陽極氧化鋁的應用方面，除了廣為人知的可應用於製造奈米點、奈米環、奈米線或當作光罩[32]使用，最後還是希望可以應用在半導體製程上和矽是可相容的(Si-compatible)，才有機會用奈米線結合元件，將奈米線特性應用在產品並量產化。近幾年，有許多的研究皆是在矽模板上直接成長出規則排列的 AAO 模板[33-34]，由於鋁不易附著在矽模板之上，需先在沈積鋁之前先鍍一層鈦才可以解決此問題，鈦的作用便是在退火處理(thermal annealing)時可以防止鋁層與矽模板分離。另外，氧化處理時所使用的草酸、磷酸、硫酸會與矽模板起反應，位於孔洞底部的阻障層與模板接觸的地方有一個空洞(Void)產生，之所以會產生空洞有可能是位於矽模板表面的氧化鋁被溶解，溶解現象則是由於局部的溫度上升或是位於界面處電場比較大造成的。所以需要另外加一層絕緣層在鋁與矽模板之間例如二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)，如圖 9 所示。目前可成功利用此法在矽模板上製做金奈米線[34]，如圖 10 所示。另一個 AAO 模板的應用為製作奈米磁性陣列，將磁性材料如鐵、鈷、鎳或是二元合金成分通入 AAO 模板後，再將氧化鋁移除，並搭配不同的深寬比，使磁滯曲線產生不同的變化；而 AAO 模板可生長單一方向的性質，更可藉由外加磁場量測奈米柱長軸(Out of plane)與短軸(In plane)的磁異向特性，而每一根垂直站立的磁性奈米柱即代表一塊小磁鐵，利用陽極氧化鋁大規模的製作面積，可大幅提升單位面積上磁性奈米柱的儲存容量與磁紀錄密度，為應用於垂直磁紀錄媒體的重要方向[35]

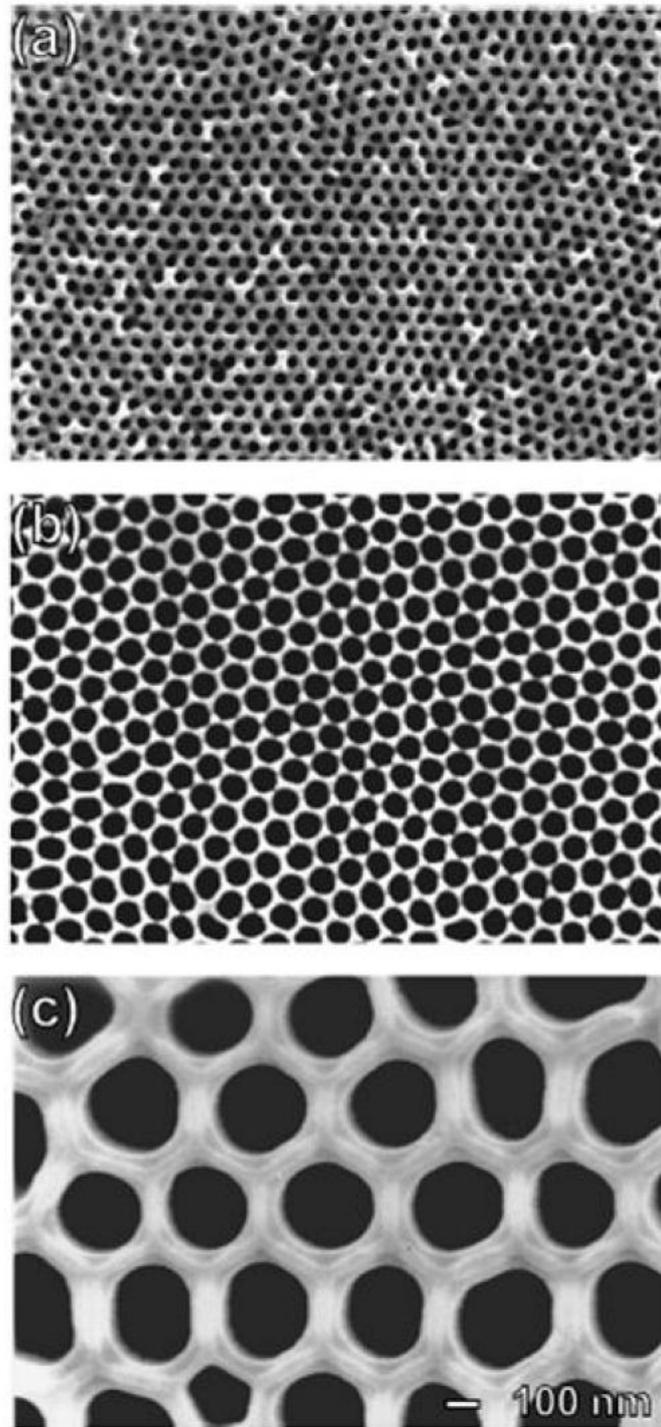


圖 8 不同酸液以最佳電壓值所製作的陽極氧化鋁俯視圖(a)硫酸，(b)草酸，(c)磷酸[31]

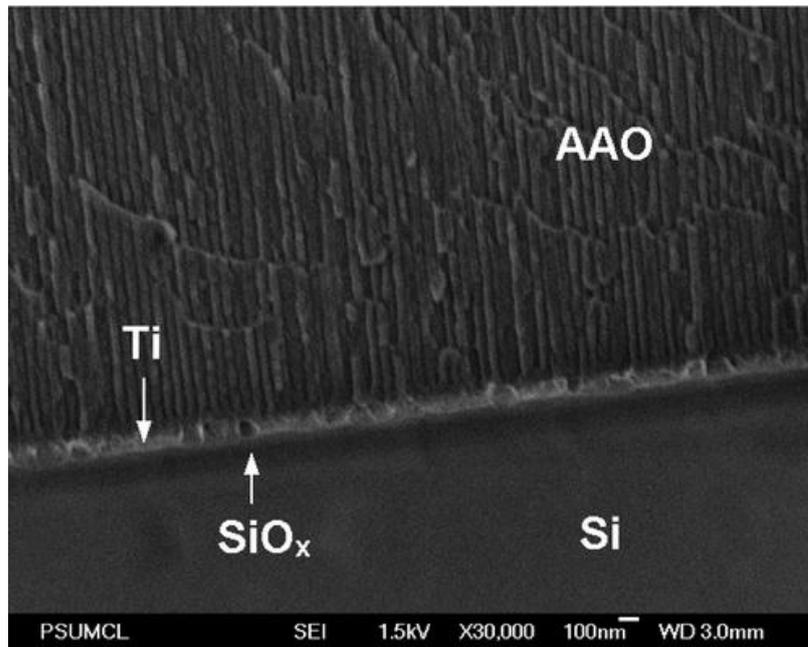


圖 9 以 AAO/Ti/SiO<sub>x</sub>/Si 結構製作陽極氧化鋁的結構示意圖[34]

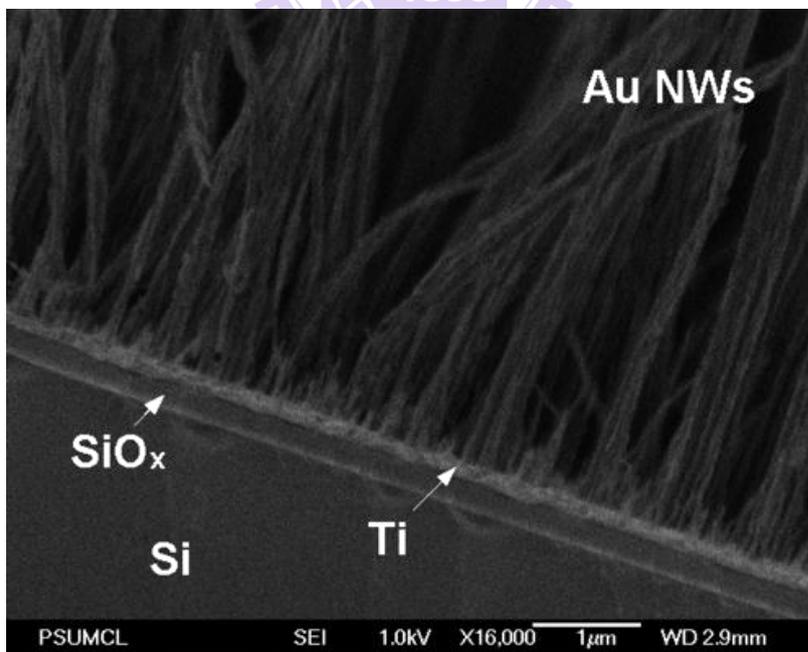


圖 10 利用 AAO/Ti/SiO<sub>x</sub>/Si 結構製作高密度的金奈米線陣列[34]

## 2-3 電鍍法

### 2-3-1 電鍍原理和成核過程

電鍍為一種電化學反應，為伴隨電荷轉移的化學反應，而在此所講的電荷轉移行為必須發生在兩個不同相的界面上，其中一相靠離子的移動達到導電的目的，此相稱為電解質，另一相則靠電子的移動來導電，此相稱為電極。傳統上，電極可分成陽極與陰極，陽極進行氧化反應，陽極的金屬溶解而解離放出電子，而陰極進行還原反應，鍍液中的金屬離子會因為獲得電子在陰極沉積。電鍍的方式是將陽極和陰極皆置於電鍍液中，然後外加電壓使陽極的金屬溶解進行氧化反應，然後鍍液中的金屬離子進行還原反應，沉積在陰極的基材表面。此外，陽極可分為可溶性及不可溶性陽極，可溶性陽極用於補充溶液中電鍍所消耗的金屬離子，可將一種金屬或合金製成不同形狀裝入陽極的金屬籃子內，不可溶性陽極(例如 Pt 或石墨)只是用於導電，鍍液的金屬離子則需靠金屬鹽類來補充。電鍍過程中，金屬離子會在陰極處成核成長，而過程主要可分成五個階段如下，如圖 11 所示[36]：

- 1、溶液中的媒合離子經由高濃度向低濃度的擴散方式從溶液到達電極表面
- 2、離子與電極表面間發生電子轉移
- 3、媒合離子或錯離子配位基部分或全部與中心原子分離，並升成吸附原子 (Adatoms)
- 4、吸附原子在電極表面擴散聚集形成臨界核
- 5、以臨界核為中心依晶格位置堆積成長。

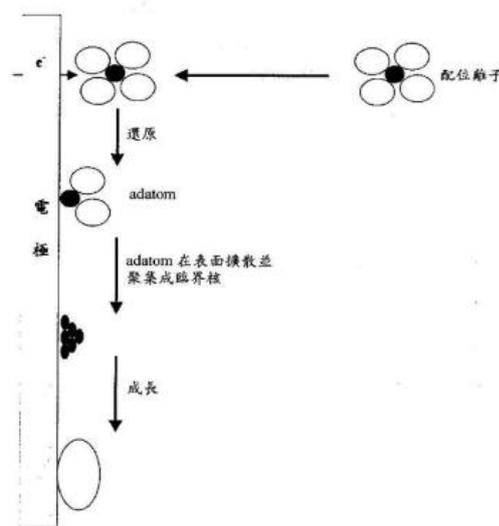


圖 11 電鍍時，離子在電極上成核成長的示意圖[36]

## 2-3-2 電鍍方式

一般常見的電鍍方法有提供直流電源（定電流或定電壓），或者是交流電源（脈衝式電流或脈衝式電壓）。直流供應，是以供應電源輸出方式為連續不間斷，將電流或電壓保持為固定值，如圖 12(a)所示，而交流供應則是藉由輸入週期性的電流或電壓進行電鍍反應的方法，其中電流或電壓會輪流在兩個不同的值之間迅速的交替，將可調變振幅、施加偏壓的時間以及極性的脈衝電流，如圖 12(b)所示。常見的波形可以是方波、正弦波、三角波及其他波形。兩者主要的差別在於直流只能單純控制電流或電壓，而交流電源可以控制通電時間、斷電時間、振幅大小、電流或電壓的值。其中每一次脈衝週期分別由兩段時間組成，分別為電流或電壓實施的時間稱為  $T_{on}$ ；以及兩個脈衝之間的時間間隔時間  $T_{off}$ ，此為電流或電壓為零的期間。藉由控制這些變數，在文獻上是可以得到較佳的鍍層結構與性質[37]，若以在相同電流密度條件下，並假設離子表面擴散速率一定，脈衝式電鍍法在通電時間內的電流密度會比直流電鍍高很多，當時間暫停時，因為濃度梯度造成的擴散效應而使得在  $T_{off}$  時間內使得離子有足夠的時間補充，所以可有較多吸附原子，當吸附原子濃度越高，會造成成核速率提高，所以以成長成核兩者為競爭關係考慮時，因為成核速率提高會壓抑成長的速率，所以脈衝式電鍍所得到的晶粒通常會比直流電鍍為細和小而表面粗糙度也相對較佳。所以往常大多採用直流電源的方式進行電鍍因為方法單純和設備簡單，但脈衝式電鍍更有其優點，因此也逐漸被採用。

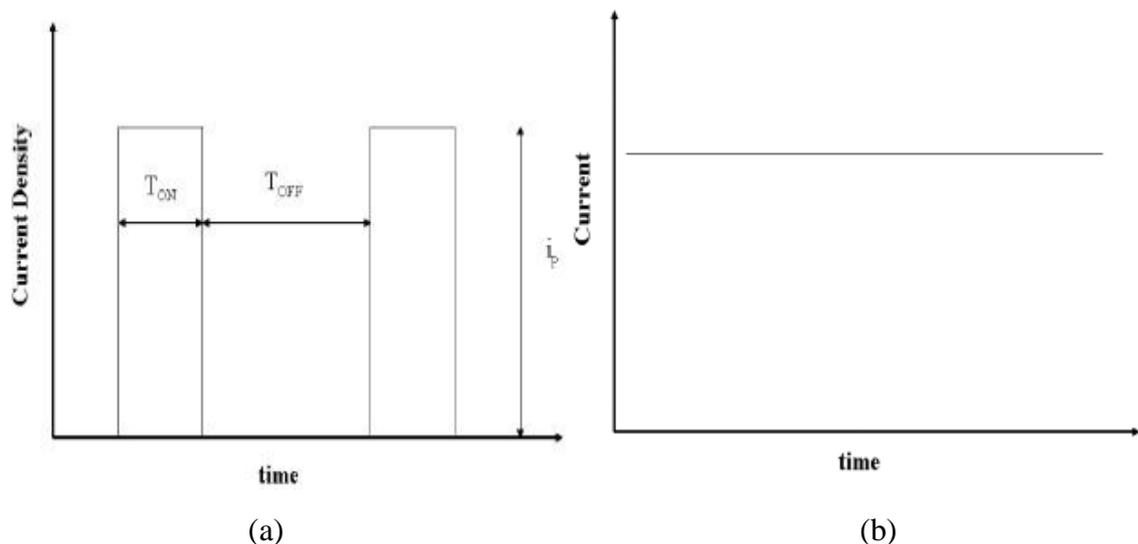


圖 12 直流電源電鍍和交流電源電鍍的時間和電流關係圖

### 2-3-3 合金電鍍

一般來說可以將合金電鍍依其特性簡單分為兩種：規則共鍍與異常共鍍[38]。在解釋前，必須先了解電極的標準還原電位，如圖 13 所示。當金屬電極浸入含有金屬離子的電鍍液時，電鍍液和電極之間將建立一個平衡系統，即金屬的溶解趨勢  $M \rightarrow M^{+n} + ne^-$ ，與離子的析出趨勢  $M^{+n} + ne^- \rightarrow M$ ，將建立一個平衡。若沒有外加電壓時，此正逆趨勢是動態平衡的，但在達到平衡之前，如果金屬解離溶解的速率大於離子析出的速率，則金屬較電鍍液帶更多的負電荷；反之則帶較多的正電荷。如此所形成的金屬電鍍液之間的電位差稱為電極電位(Electrode Potential)。電極和電鍍液之間的電位大小  $E$ ，可由 Nernst 公式表示，如式 1 所示，假設  $a_M=1$

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log a_M^{+n} \quad (1)$$

式 1 中為  $a_M$  為電極的活性， $n$  為得失的電子莫耳數， $E^0$  為標準電極電位及  $F=96500$  庫倫。 $E_0$  值可做為金屬失去或得到電子傾向的參考， $E_0$  值愈小，則失去電子生成離子的傾向愈大，反之則愈小，由此可知  $E_0$  值愈小者，可由溶液中將  $E_0$  值大者離子由溶液中置換出來。

在了解電位的基本概念後，接下來將介紹規則共鍍與異常共鍍如下：

#### (1)、規則共鍍(Regular codeposition)：

規則共鍍為還原電位較高(More noble)的金屬優先析出沉積在基板上，規則共鍍中金屬離子的沉積由擴散控制，影響鍍層組成的主要原因為陰極擴散層中金屬離子的濃度。如果要使鍍層中還原電位較高(More noble)的金屬比例提高，可藉由增加陰極擴散層中金屬離子的含量、增加鍍液中金屬離子的濃度、降低電流密度、提高鍍液溫度、增加鍍液的攪拌速率等來使鍍層中欲鍍金屬的含量增加。規則共鍍通常發生在鍍液中只含有簡單金屬離子的系統。

#### (2)、異常共鍍(Anomalous codeposition)：

在一般的電鍍中都是還原電位較高(More noble)的金屬優先析出沉積在基板上，然而在異常共鍍時卻是還原電位較低的金屬(Less noble)優先析出沉積在基板上。尤其鐵族元素如鐵、鈷、鎳共鍍的時候，都會具有異常共鍍的特性。例如：鐵的還原電位( $E_{Fe} = -0.44V$ )雖然比鎳的還原電位( $E_{Ni} = -0.23V$ )低，但是卻會優先沉積於基板上。也就是，在電鍍鐵鎳合金的時候，鐵的沉積速率會高於鎳，但是當鐵與鎳分開電鍍時，鎳的沉積速率會大於鐵的沉積速率。Phen 等人[42]的實驗顯示，提高鍍液溫度可以降低異常共鍍，但是對於異常共鍍的機構還未能清楚解釋。

根據文獻中研究，分別以表面吸附、反應動力學及活性觀點來解釋異常共鍍行為。

第一種情況認為異常共鍍與  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  和  $\text{Ni}(\text{OH})^+$  在電極表面的吸附作用有關。早期理論由 Dahms 和 Croll[39] 在 1965 年提出，鎳鐵合金的異常共鍍與陰極表面的 pH 值有關，當陰極表面的 pH 值升高到一定程度，會造成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉積在表面形成一層薄膜而抑制鎳的還原，也就是  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  會減少鎳的沉積，會使鐵離子沉積速率加快，這個反應必需在電極表面的 pH 值大幅升高時才會發生。但是 Deligianni 和 Romankiw[40] 的研究指出，當鐵鎳共鍍時，電極表面的 pH 值上升的幅度不大(由 2 上升至 4.5)，卻還是發現異常共鍍的現象。但之後的理論還是認為異常共鍍與  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  和  $\text{Ni}(\text{OH})^+$  的形成有關。Lieder 與 Biallozor[41] 假設在電極表面會形成  $\text{Ni}(\text{OH})^+$ ，並且提出鎳沉積較慢是因為  $\text{Fe}^{+2}$  和  $\text{Ni}^{+2}$  在電極表面的競爭吸附位置所導致。Grande 和 Talbot[43] 假設  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  和  $\text{Ni}(\text{OH})^+$  的還原速率相等而不會去競爭還原，鍍層的成分只與陰極表面  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  或  $\text{Ni}(\text{OH})^+$  的濃度有關。Harris 和 Clair[44] 的實驗顯示，當調高 pH 值(由 3.0 至 5.0)，鍍層中的鐵含量會減少，異常共鍍行為會較不明顯，此與 Deligianni 和 Romankiw [40] 的預測呈相反的結果，所以上述理論都有其未能解釋的地方。

接著第二種情況，Krause 等人[45] 根據反應動力學提出另一個想法，他們認為陰極表面的 pH 值不會升高到足以形成  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  和  $\text{Ni}(\text{OH})^+$ ，所以反應機構是由  $\text{Fe}^{+2}$  和  $\text{Ni}^{+2}$  來決定。認為異常共鍍行為不需  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  和  $\text{Ni}(\text{OH})^+$  存在的，還有 Matlosz[46] 根據反應動力學提出的兩階段反應機構，如式 2 所示：



第一階段鐵和鎳離子會先由二價離子被還原成中間體的一價離子並吸附在電極表面，之後在第二階段還原成金屬，而由於鐵的中間體體覆蓋了大部份的表面，而使得鎳的沉積受阻。Baker 和 West[47] 的分析也支持 Matlosz 所提出的兩階段機構。上述的理論均以反應動力學的角度來解釋異常共鍍行為，而認為異常共鍍行為與電極表面的 pH 值無直接關係。

最後也有人提出此機制是和活性相關，此機構為 Sholeh Hessami 與 Charles W. Tobias 所提出，希望能建構一個模型去預測轉速、鍍浴 pH 值、鍍浴組成及所施加的電壓(或電流)等因素對合金組成及電流效率的影響。他們將 Andricacos [50] 等人的實驗數據繪圖探討攪拌轉速及鍍浴 pH 的影響，認為電鍍的合金是由  $\text{M}(\text{OH})^+$  及  $\text{M}^{+2}$  (M 代表鎳或鐵) 共同貢獻而得

Standard Reduction Potentials at 25°C

Half-Reaction	$\mathcal{E}^\circ$ (V)
$F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$	2.87
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	1.99
$Co^{3+} + e^- \longrightarrow Co^{2+}$	1.82
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	1.78
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.68
$2e^- + 2H^+ + IO_4^- \longrightarrow IO_3^- + H_2O$	1.60
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au$	1.50
$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$	1.36
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	1.23
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.21
$Br_2 + 2e^- \longrightarrow 2Br^-$	1.09
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow NO + 2H_2O$	0.96
$ClO_2 + e^- \longrightarrow ClO_2^-$	0.954
$2Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}$	0.91
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	0.80
$Hg_2^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2Hg$	0.80
$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	0.77
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$	0.68
$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$	0.56
$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$	0.54
$Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$	0.52
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$	0.40
$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	0.34
$AgCl + e^- \longrightarrow Ag + Cl^-$	0.22
$Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu^+$	0.16
$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	0.00
$Fe^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fe$	-0.036
$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$	-0.13
$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$	-0.23
$Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd$	-0.40
$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	-0.44
$Cr^{3+} + e^- \longrightarrow Cr^{2+}$	-0.50
$Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr$	-0.73
$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	-0.76
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.83
$Mn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mn$	-1.18
$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$	-1.66
$H_2 + 2e^- \longrightarrow 2H^-$	-2.23
$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$	-2.37
$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	-2.71
$Ca^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ca$	-2.76
$Ba^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ba$	-2.90
$K^+ + e^- \longrightarrow K$	-2.92
$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	-3.05

圖 13 常見元素的標準還原電位[51]

## 2-4 X 光吸收光譜學

### (XAS, X-ray absorption spectroscopy)

當材料若受到適當 X 光能量時會吸收 X 光，物質吸收 X 光的能力會隨著入射 X 光的能量而改變。由於 X 光之吸收僅與物質中之原子有關，所以吸收強度的改變所造成的效應會與原子周圍環境或電子結構有關，所以這種利用吸收強度或位置的改變來研究材料結構的方法即稱為 X 光吸收光譜學。傳統 X 光產生器，無論是密封管或旋轉陽極靶，所釋出的能量光譜由於強度甚低，都不適合用來做吸收光譜學的實驗。而同步輻射 X 光具有高強度、高準直性、以及能量連續等特性，正好符合各種原子吸收能量所需。同步輻射的來源是因為帶電的粒子會輻射電磁波，在圓形軌道上以接近光速運轉的帶電粒子，因為受到向心加速的原因，所以會沿著軌道切線的方向輻射電磁波，這種輻射現象是 1947 年首次在電子同步加速器(Electron synchrotron)中被觀察到，故稱為同步加速器輻射，簡稱同步輻射。近二十年來理論發展趨於完善，並藉由同步輻射光源設施的興建，使得 X 光吸收光譜學得以普及，並成為一種強而有力的分析工具。

當運用同步輻射技術於磁性材料時，主要是因為同步輻射光源的偏振性，也就是帶有極性的光子和材料接觸時，可以透過自旋-軌道耦合(Spin-orbital coupling)傳遞光子的角動量給電子，如圖 14 所示，並自旋極化(Spin-polarization)被激發的電子。如圖 15 所示，為一個典型的 X 光吸收光譜圖，X 軸表示入射 X 光的能量，隨著不同元素會可選擇不同入射能量範圍，例如鎳通常選擇 840eV-890eV 而鐵為 700-740eV，而 Y 軸表示樣品的吸收強度，由圖中可明顯觀察到，隨著入射 X 光能量逐漸的增加，樣品的吸收度在起始處附近並無明顯的增加，隨後不久會有一個非常明顯的吸收度增加訊號峰，此的吸收度訊號峰即為吸收邊緣 (Absorption Edge)。這是因為若 X 光的能量略大於物質某一核層能階，如 2p，物質受到軟 X 光照射後，X 光會將此核層電子激發至費米能階 (Fermi Level) 上空的能帶，以鎳鐵來說就是 3d。如式 3 所表示



其中我們假設入射光的能量為  $h\nu$ ，物質的  $n$  個價電子所構成的能帶為  $3d^n$ ，所以也就是當樣品產生明顯 X 光吸收現象表示有非常大機率的電子會由內層軌域躍遷到費米能階以上的外層 3d 軌域的空位上，使得吸收強度會有明顯的上升。如果吸收邊緣的產生是由最內層 1s 電子的躍遷所提供 (K 層電子)，即稱為 K-edge；若是吸收邊緣的產生是由  $2p_{1/2}$  電子，則左邊第一根明顯的吸收峰即為  $L_{3\text{-edge}}$ ；若是吸收邊緣的產生是由  $2p_{3/2}$  電子，在右邊的第二根吸收峰即為  $L_{2\text{-edge}}$ 。

目前在同步輻射中心所進行實驗的站台，以本實驗來說，僅能以 X 光的能量進行鎳鐵 L-edge 系列的掃描，並無法看到在 XENES 和 EXAFS 所發生的細微結構和震盪情形，但藉由 L-edge 吸收光譜，仍可以得到部分電子結構、氧化變化等，甚至反應出空價電子能態的能量、軌道及自旋等相關訊息，而且包含 3d 價電子間的互相作用，甚至可以再進一步衍伸出磁圓偏振光譜學，將在下一小節所提到。

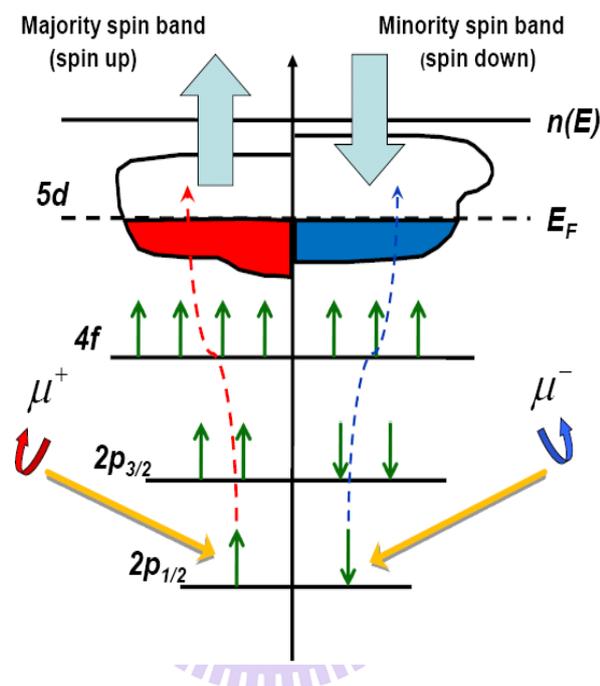


圖 14 電子受到左右旋光躍遷到費米能階上的示意圖 [52]

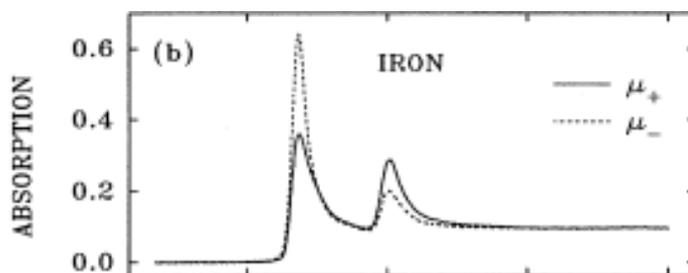


圖 15 鐵在 L-edge 的吸收光譜 [53]

## 2-5 磁圓偏振光譜學

### (XMCD, Magnetic circular dichroism)

#### 2-5-1 簡介

此光譜學的產生是因為同步輻射的光源具有高度之偏振性，以二極偏轉磁鐵而言，光子沿電子軌道面發射者，具有線性偏振性，可應用於MLD；而在軌道面上發出的光子則具有左旋或右旋的橢圓偏振光，則可應用於XMCD。這些具有方向性的極性光會和具有偶極性或磁性的材料作用，在吸收光譜上會和一般無偏振性之光源實驗所得的結果不同。因此藉由同步輻射光的之偏振性，可以研究磁性材料的性質。而其中磁圓偏振二向性(Magnetic Circular Dichroism, XMCD)是指由於磁性材料對左旋和右旋圓偏振光的吸收截面效率不同而產生的二向性現象，使得在3d過渡金屬和4f稀土族磁性材料的吸收邊緣上發展出X光磁圓偏振光譜研究成為可能，典型的XMCD圖譜如圖16所示。XMCD最重要的優點就是具有元素選擇性(element-specific)和通過一些恰當的計算還能夠確定某些系統中軌道磁矩和自旋磁矩對總磁矩的貢獻(Separation of  $S_z$  and  $L_z$ )，X光磁圓偏振光譜是目前研究磁性材料中常用的實驗分析技術。

#### 2-5-2 理論原理

鐵磁性的來源主要就是因為有3d能帶有未成對的電子。1989年第一個成功的利用X光XMCD圖的是在美國Brookhaven國家實驗室國家同步光源“龍”光束線測得[54]。近年來由於同步輻射技術的迅速發展和應用XMCD圖的研究。而XMCD圖不僅具有元素選擇性，而且由簡單量子力學近似還能夠確定某些系統中軌道磁矩和自旋磁矩對總磁矩的貢獻。實驗大致是透過測量圓偏振X光被物質吸收後，吸收光的強度對能量的關係。若圓偏振X光的能量大於物質某一核層能階時，如3d軌域，當物質受到圓偏振X光照射後，那麼圓偏振X光便會將此核層電子激發至費米能階上空的能帶，如在上一小節中所提到的一樣。當圓偏振X光被磁性物質吸收時，在某些情況下其右旋光與左旋光的吸收截面效率不相等，此吸收差異即為X光吸收的磁圓偏振二向性；另一種等價的方法是在單一圓偏振X光下，給樣品正磁場和負磁場量測吸收光譜，把2張正磁場和負磁場的吸收光譜相減後的結果也是磁圓偏振能譜圖，如圖17所示。

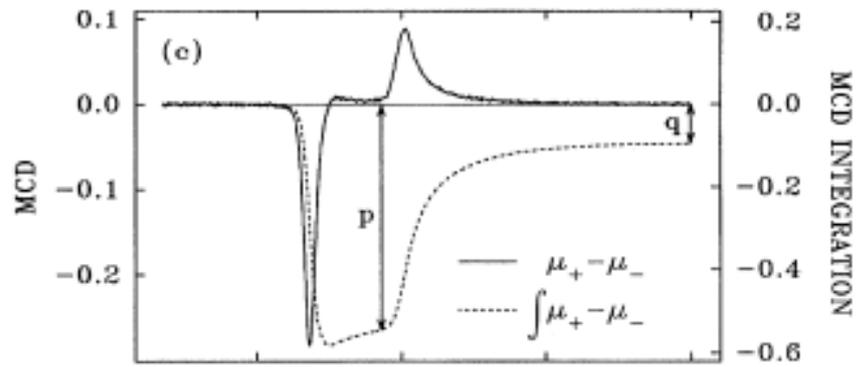


圖 16 典型的鐵 XMCD 圖譜[53]

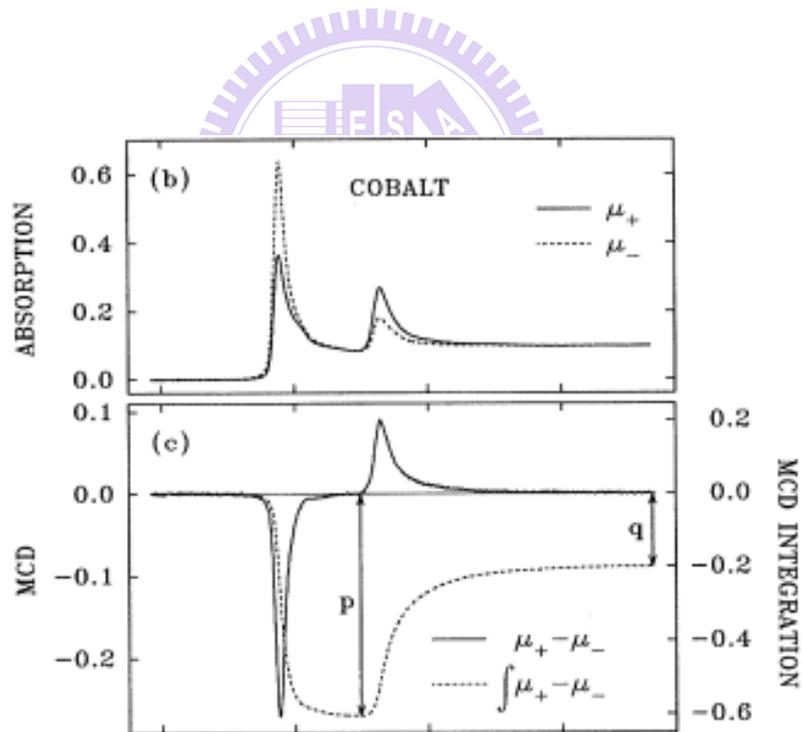


圖 17 由正磁場和負磁場相減所得到鈷的 XMCD 圖譜[53]

### 2-5-3 總合法則(Sum rule)

XMCD 圖的測量是當圓偏振 X 光被磁性物質吸收時，在某些情況下其右旋光與左旋光的吸收截面效率不相等，其吸收差異即為 X 光吸收的磁圓偏振二向性；而另一種等價的方法是在單一圓偏振光下，給予樣品正磁場和負磁場，此種改變磁場，固定圓偏振光所求出的能譜圖，其差值亦是 XMCD 圖。此圖譜除了具有元素選擇性外，也可以區分出自旋磁矩(Spin moment)和軌道磁矩(Orbital moment)分別對於總磁矩的貢獻。根據總合定理，軌道磁矩和自旋磁矩可以由 XMCD 圖和吸收光譜的積分值決定，未簡化前的如式 4 如下[52]：

$$m_{orb} = \frac{\int_{edge} (\mu^+ - \mu^-) d\omega}{\int_{edge} (\mu^+ + \mu^- + \mu^0) d\omega} = \frac{1}{2} \frac{c(c+1) - l(l+1) - 2 \langle L_z \rangle}{l(l+1)} \frac{1}{n_h}$$

$$m_{spin} = \frac{3 \int_{L_3-edge} (\mu^+ - \mu^-) d\omega - 2 \int_{L_2-edge} (\mu^+ - \mu^-) d\omega}{2 \int_{edge} (\mu^+ + \mu^- + \mu^0) d\omega} = \frac{\langle S_z \rangle + \frac{7}{2} \langle T_z \rangle}{n_h}$$

其中  $\mu^+$ 、 $\mu^-$  及  $\mu^0$  分別是樣品的磁矩與光子角動量平行、反平行及垂直的吸收係數， $c$  及  $l$  分別是核層態及價電子態的角動量， $L_z$ 、 $S_z$  及  $T_z$  分別是軌道磁矩、自旋磁矩及磁二極，而  $n_h$  則是樣品原子價電子層裡電洞的數目，而軌道磁矩和自旋磁矩單位都是  $\mu_B / \text{atom}$ 。當  $n_{3d}$  為過度金屬原子的在 3d 軌道上的電子數  $\langle T_z \rangle$  為磁二極， $\langle S_z \rangle$  為 1/2 倍自旋磁矩，而通常  $\langle T_z \rangle / \langle S_z \rangle$  其值趨近於零，因此式 4 可改寫成如式 5 所示：

$$m_{orb} = -4q(10 - n_{3d}) / 3r \quad (5)$$

$$m_{spin} = -(6p - 4q)(10 - n_{3d}) / r$$

上式中， $p$  和  $q$  為 XMCD 圖積分後所得到的值， $p$  位在  $L_3$ -edge 和  $L_2$ -edge 間而  $q$  則是位於 post-edge( $L_3$ -edge 後)，如圖 18 所示，為單一圓偏振光下，加正磁場( $\mu^+$ )和負磁場( $\mu^-$ )的吸收光譜圖相減所得到的 XMCD 圖；要得到  $r$  則需要先把正磁場( $\mu^+$ )和負磁場( $\mu^-$ )的吸收光譜相加得到一個加總的吸收光譜(Total XAS)，相加是為了得到不受磁場影響的吸收光譜，接著將加總後吸收光譜積分在 post-edge 即可得到  $r$  值，如圖 18 所示。最後將  $p$ 、 $q$ 、 $r$  值代入式 5 的總合法則即可將自旋磁矩和軌道磁矩量化。

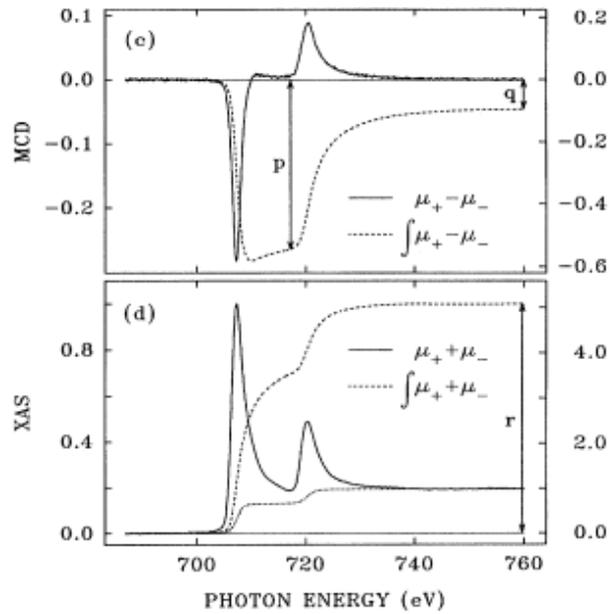


圖 18 在鐵元素中，透過 total XAS 和 XMCD 積分所得到的 pqr 示意圖 [52]

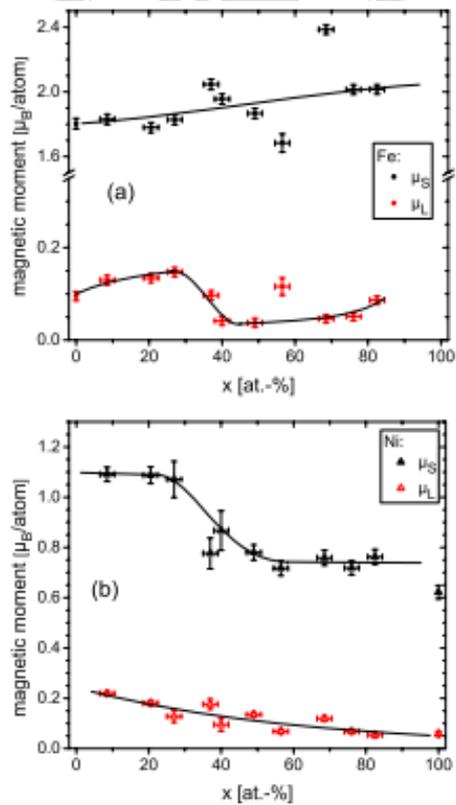
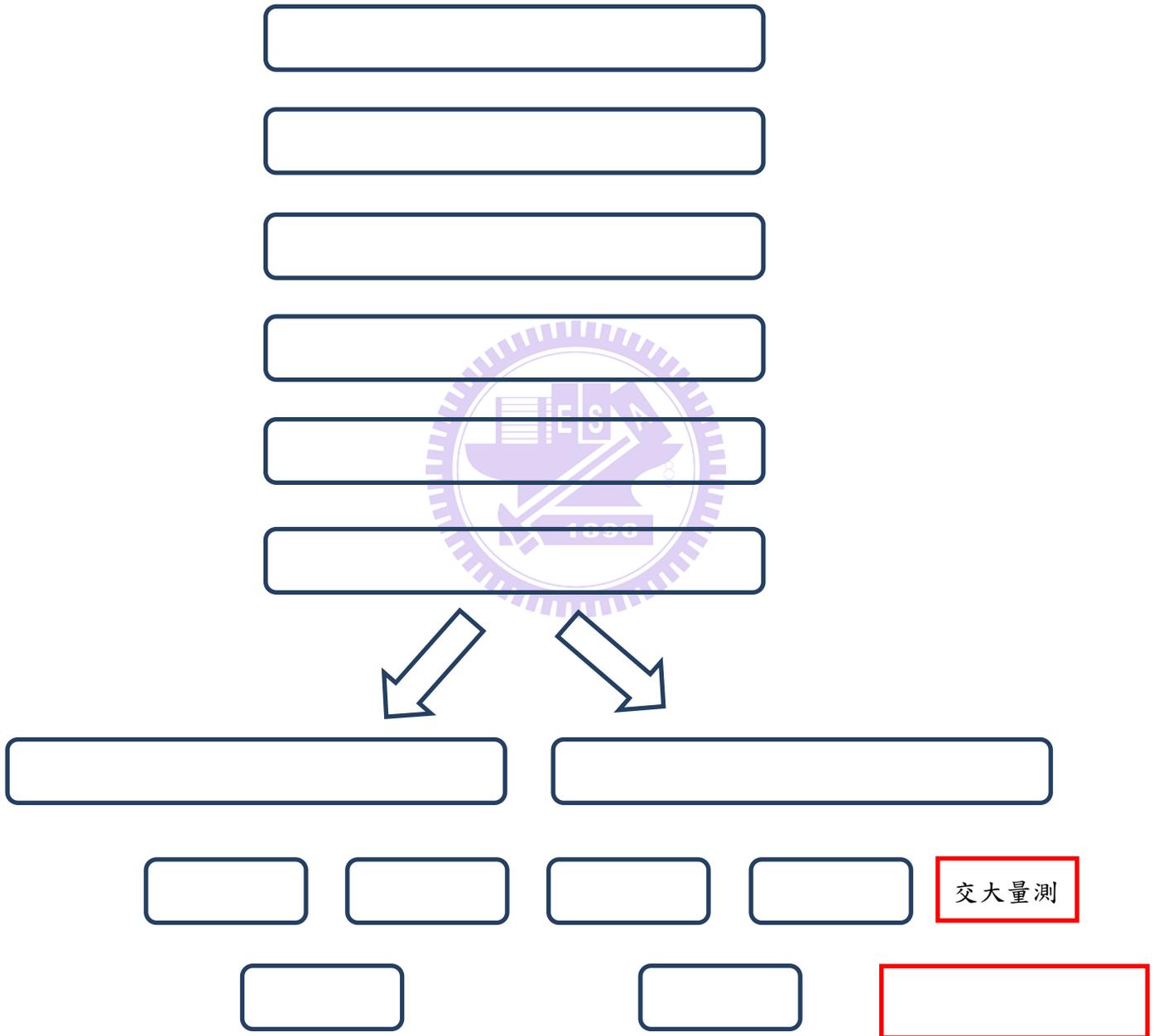


圖 19 在鎳鐵薄膜中，鎳和鐵各自的自旋磁矩和軌道磁矩隨鎳成分變化[9]

# 第三章 實驗流程與分析儀器介紹

## 3-1 實驗流程圖



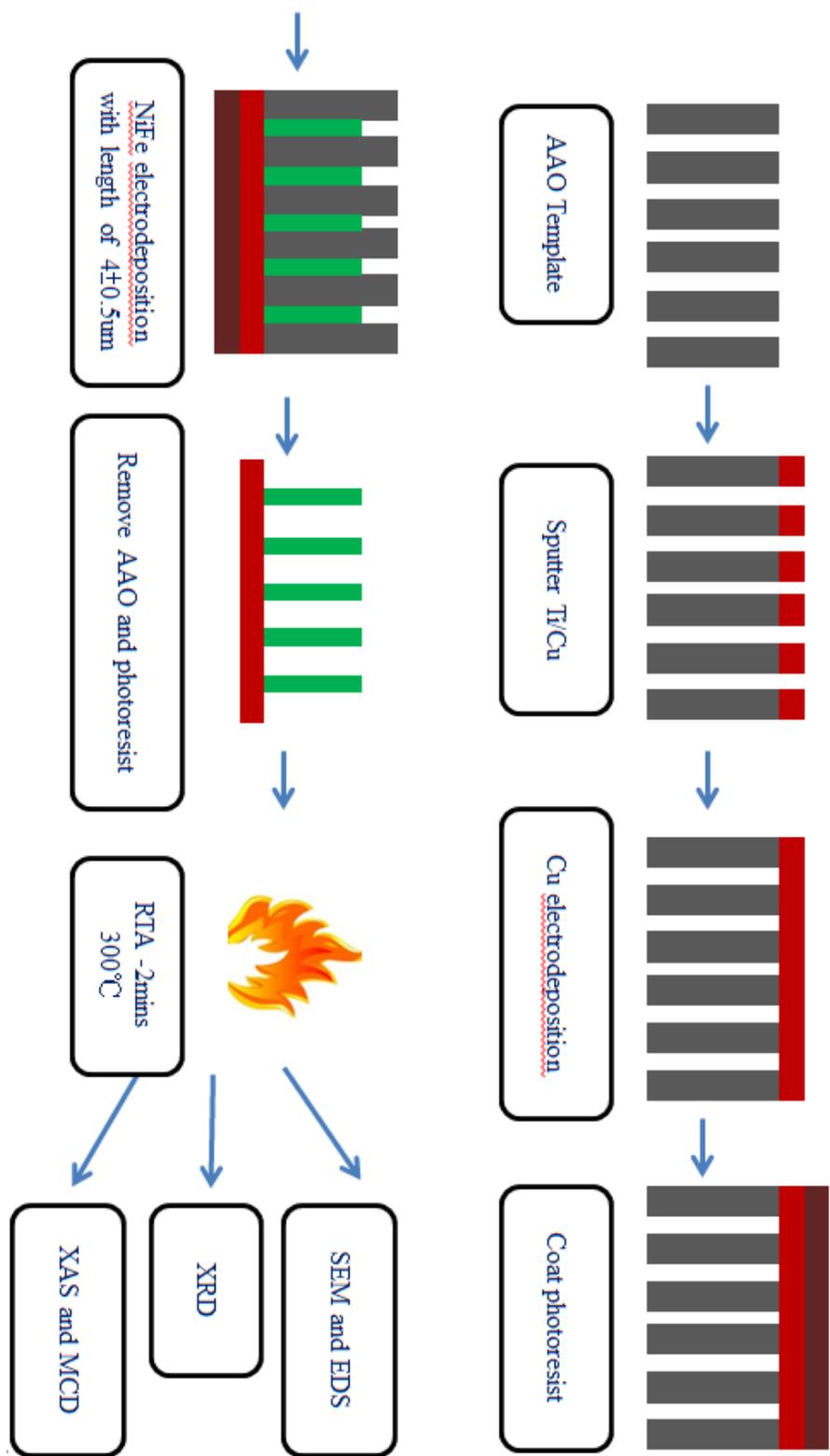


圖 20 實驗流程示意圖

## 3-2 陽極氧化鋁加工

本實驗所使用的 AAO 模板(AAO)為美國 whatman 製作而由台灣代理商所販售，規格為：整個 AAO 模板直徑為 4.7cm，厚度為 60 $\mu$ m，孔徑直徑為 0.2 $\mu$ m，深寬比(Aspect ration)為 300，外觀如圖 21 所示。此商用 AAO 模板是兩邊孔徑皆開通，若要進行電鍍生長奈米線的話，須在 AAO 模板的其中一邊製造電極。首先用射頻濺鍍法(120watt，5 分鐘)成長鈦金屬，當作銅和陽極氧化鋁之間的接著層(Adhesion layer)；接著用直流電濺鍍法(0.65A，5 分鐘)成長銅的晶種層(Seed layer)。而由於銅的晶種層還沒有連接成薄膜為未導通的狀態，必須再進行額外的電鍍製程使銅晶種層連接導通，才可當作電極使用。首先將試片固定在玻璃模板上，在銅表面貼上銅膠以方便鱷魚夾固定試片，接著在陰極夾上銅膠(AAO 模板)，而陽極則是放置數片銅塊，電鍍液則是購買商用電鍍銅的電鍍液，在電鍍前必須用 5vol% 硫酸水容易沖洗將銅表面的氧化銅去除，再利用電源供應器(KEITHLEY2400)將電流固定為 15mA，電鍍時間 1.5 小時，即可把銅的晶種層連接起來，但電鍍完後仍須利用三用電表確認是否可導通當作電極用以及利用光學顯微鏡觀察是否有黑銅的產生，若無導通的話則可再進行電鍍。

完成確認後，將圓形的 AAO 模板平分 4 等分，再分別在銅電極上貼上銅膠，類似拉一條導線出來，方便利用鱷魚夾固定試片使電鍍順利進行。最後，為了防止電鍍時，可能會在 AAO 背面(銅)上生成一層鎳鐵薄膜進而影響電鍍奈米線時的情況，所以必須在銅表面上塗一層光阻當作阻擋層，接著在加熱板(hot plate)上 90 $^{\circ}$ C 軟烤 40 分鐘，是為了除去水分和提升光阻的附著性。最後加工完成可進行電鍍的試片為 1/4 圓大小，正面為灰色的 AAO 模板，如圖 22(a)所示，背面則為附著在銅表面上的黃褐色光阻，如圖 22(b)所示。

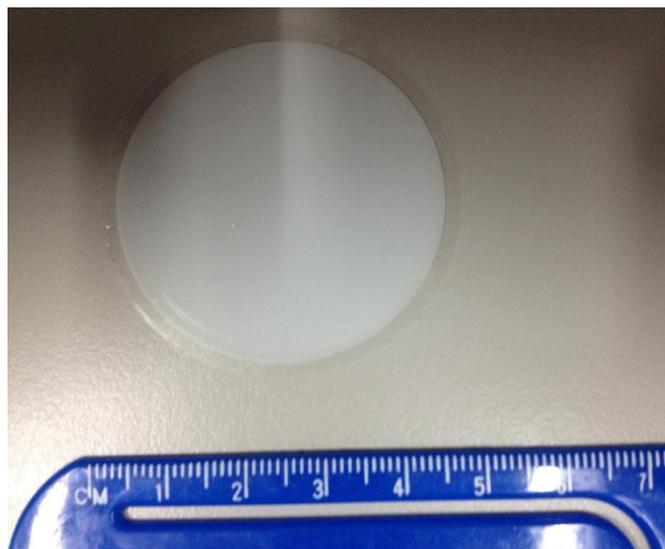
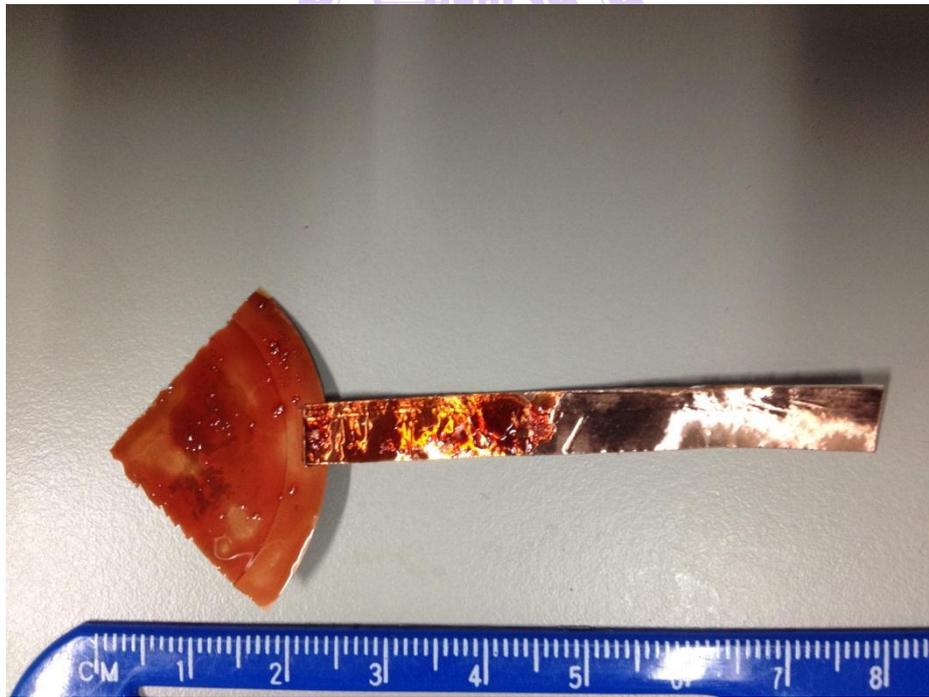


圖 21 未經加工過的商用 AAO 模板



(a)



(b)

圖 22 經加工後 AAO 模板的正面和背面俯視圖

## 3-3 電鍍法

### 3-3-1 鍍液和電鍍參數

本實驗將使用脈衝式定電流電鍍法將鎳鐵離子沉積在 AAO 模板內，希望使其均勻的填滿孔洞，進而形成鎳鐵 ( $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ ) 奈米線。首先，調配本製程所使用的鎳鐵鍍液，主要成分包含：硫酸鐵 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸鎳 ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、維生素 C (Ascorbic Acid)。

其中，控制鎳鐵 ( $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ ) 奈米線的成分，主要是調配鎳離子 ( $\text{Ni}^{+2}$ ) 和鐵離子 ( $\text{Fe}^{+2}$ ) 的比例，並定義此比值為  $a$ ，也就是  $a = \text{Ni}^{+2} / \text{Fe}^{+2}$ ；而使用硼酸則是當做緩衝劑 (Buffer substance)，因為鎳離子在水溶液中電鍍時，在陰極常發生 pH 值上升的現象，而生成鹼性鹽或氫氧化物；而硼酸電解式如式 6 所示故使用硼酸為抑制陰極的 pH 增加並使鍍液的 pH 值保持在 3 附近；而維生素 C 則可以用來微調 pH 值。



(6)

在鍍液完成後，在本實驗中的電鍍狀態如下：

陽極：鐵塊

陰極：陽極氧化鋁試片 (固定在玻璃模板上)

電流大小：30mA

電流密度：5.4 mA/cm<sup>2</sup>

電鍍時間：20 分鐘

脈衝方式： $t_{\text{on}}$  和  $t_{\text{off}}$  各為 1 秒，也就當電流維持 30mA 1 秒後，隨即停止 (0mA) 維持 1 秒，接著電流繼續維持 30mA 1 秒鐘，最後持續這樣的循環 20 分鐘後停止。

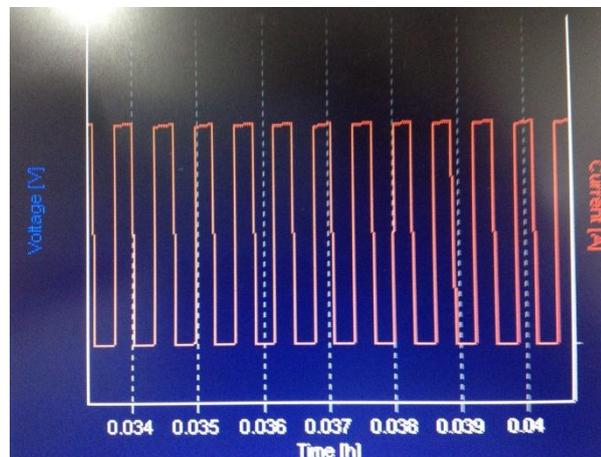


圖 23 進行脈衝式定電流電鍍時，時間和電流電壓的示意圖

### 3-3-2 電鍍流程

首先依照上述的方式調配三種鍍液，分別為以下三種：

第一種鍍液(a=25)：硫酸鐵 1.6g、硫酸鎳 38.4g、硼酸 22.5g、維他命 C0.5g，即可得到  $\text{Ni}^{+2} : \text{Fe}^{+2} = 25$  的電鍍液。

第二種鍍液(a=5)：硫酸鐵 6.67g、硫酸鎳 33.3g、硼酸 22.5g、維他命 C0.5g，即可得到  $\text{Ni}^{+2} : \text{Fe}^{+2} = 5$  的電鍍液。

第三種鍍液(a=2.4)：硫酸鐵 13.5g、硫酸鎳 26.5g、硼酸 22.5g、維他命 C0.5g，即可得到  $\text{Ni}^{+2} : \text{Fe}^{+2} = 2.4$  的電鍍液。

在鍍液配置完成後，先將氮氣通入鍍液 15 分鐘使鍍液中的氧氣含量降低，可使電鍍奈米線內氧含量較低；而試片的部分，則是先浸泡在稀流酸中去除氧化銅；同時，放入器皿中用馬達抽氣希將卡在 AAO 模板中的氣體趕出，提升奈米線的品質。接著在陽極夾上鐵塊而陰極夾上試片放入電鍍液中並繼續通入氮氣，可降低鎳鐵奈米線在電鍍時所產生的氧化，電鍍設備配置如圖 24 所示，到此已完成鍍液和試片的前置作業即可開始電鍍，在前小節所描述的電鍍參數開始進行電鍍，電鍍完成後先用酒精清洗試片，再用丙酮將在銅上的光阻去除，最後放置在加熱板(hot plate)烤乾即可。重複不同成分鍍液的電鍍，得到固定長度但成分不同的奈米線。在進行後續量測前，包含 XRD、SEM 等，必須先將試片裁成 2cm\*3cm 的尺寸浸泡在 50°C 鉻酸 20 小時(先裁成適當尺寸是因為，此時陽極化鋁板仍包覆住奈米線；若是泡完鉻酸再裁切，可能會使奈米線散落倒塌)，可將 AAO 完全移除，進而得到直立式排列 (Free-standing) 的鎳鐵奈米線陣列。

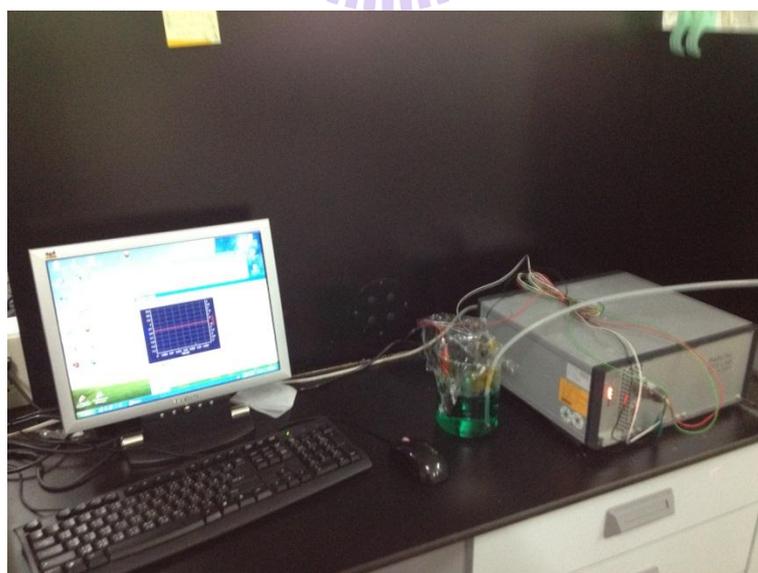


圖 24 電鍍設備架設示意圖

## 3-4 快速退火

將電鍍完成後的試片切割成約 2cm\*3cm 的尺寸，先泡鉻酸移除 AAO 模板後(避免在 RTA 時，陽極氧化鋁的氧原子會擴散進鎳鐵奈米線中造成影響)，才置於真空紅外線熱處理爐(Rapid Thermal Annealing, RTA)進行退火處理，退火處理溫度選擇為 300°C [23]，因為 RTA 溫度太低可能無影響，但是當溫度過高使矯頑磁場大幅降低或有氧化現象發生。退火處理時的真空度為  $1 \times 10^{-1}$  torr~ $2.5 \times 10^{-1}$  torr，在退火處理的升溫方式為，先以每秒上升 10°C 的升溫速率升高溫度至 100°C，再以每秒上升 30°C 的升溫速率升高溫度至 300°C，恆溫時間為 2 分鐘，最後使其自然冷卻至 40°C 以下，才可將試片取出進行分析。

## 3-5 量測及分析儀器介紹

### 3-5-1 掃描式電子顯微鏡和能量分佈散儀

掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)，其工作原理為利用電子槍所產生的電子束經過電子透鏡組的聚焦與控制，使電子束在試片表面來回掃描。當電子束狀極試片表面時會產生多種訊號，包含二次電子、背向散射電子、歐傑電子等，再利用偵測器將這些訊號收集、過濾、轉換與放大。其中，透過二次電子的收集，可得到試片的表面形貌；此外，分析試片所產生的 X 光散射訊號，則可得到元素成分分析的結果。

在本實驗中，所採用的掃描式電子顯微鏡型號為 JSM-6500，能量分佈散射儀則是使用 JSM-6500 附設型號為 OXFORD INSTRUMENTS INCA x-Sight MODEL 7557，進行元素成分分析。此兩種分析，主要是用來觀察鎳鐵奈米線的直徑、長度、表面形貌以及成分分析。

### 3-5-2 X 光繞射分析儀

X 光繞射分析儀 (X-ray Diffractometer, XRD) 是利用經過激發金屬靶材所產生具有特定波長的特徵 X 光，使此 X 光射入試片且被試片內部的晶格散射，當滿足  $2d\sin\theta=n\lambda$  時，其散射就會產生干涉現象，進而產生繞射，再將此繞射圖譜與電腦內的資料庫進行分析比對，即可判定試片的晶體結構，甚至可利用公式計算晶粒大小

在本實驗中，所採用的 X 光繞射分析儀型號為 D2，量測試片為鎳鐵合金奈米線，探討其隨成分變化以及 RTA 時的晶體結構。利用 Cu 的  $K_{\alpha}$  ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) 作為分析用的

光源，以無背景訊號為載台量測，以  $\theta$ -2 $\theta$  模式掃描從  $40^\circ \sim 90^\circ$ ，間格  $0.01^\circ$ ，每次停留時間 2 秒。

### 3-5-3 振動樣品磁量儀

藉由震動樣品磁量儀(Vibrating Sample Magnetometer)可量測磁性材料的磁滯曲線圖，所獲得的資訊包括飽和磁化量( $M_s$ )、殘留磁化量( $M_R$ )、矯頑場( $H_c$ )、交換場( $H_{ex}$ )...等，本實驗使用的儀器為 Quantum Design 公司所製造的 Versa Lab VSM，磁場量測範圍  $-3T \sim +3T$ 、磁矩量測範圍  $10^{-6} \text{emu} \sim 30 \text{emu}$ 、溫度量測範圍  $50K \sim 400K$ ，並使用普通氦氣(99.99%)進行降溫，從室溫(300K)降到最低溫(50K)，所需時間約 70-120 分鐘。VSM 的量測是先把試片置於量測基座(銅棒或石英)的中心位置，而試片放置在基座的方向有兩種，水平或垂直於磁場，在開始測量前必須再次確認試片位置是在電磁鐵上感應線圈的中心，其工作原理是在磁場中用固定的頻率(40Hz)垂直振動試片來達到切割磁力線與磁通量變化的目的，再由法拉第定律(Farady Law)可知磁通量的變化會產生感應電動勢，另外在參考線圈(Reference coils)也會產生一感應電動勢，並比較測試線圈與參考線圈所產生的電動勢差，此電動勢差與待測試片的磁矩成正比，即可知試片在任一磁場下的磁化量大小。其中外加磁場強度由霍爾探針(Hall probe)量取，磁矩變化量由電磁鐵兩極上之兩組偵測線圈量測而得，如圖 25 所示。

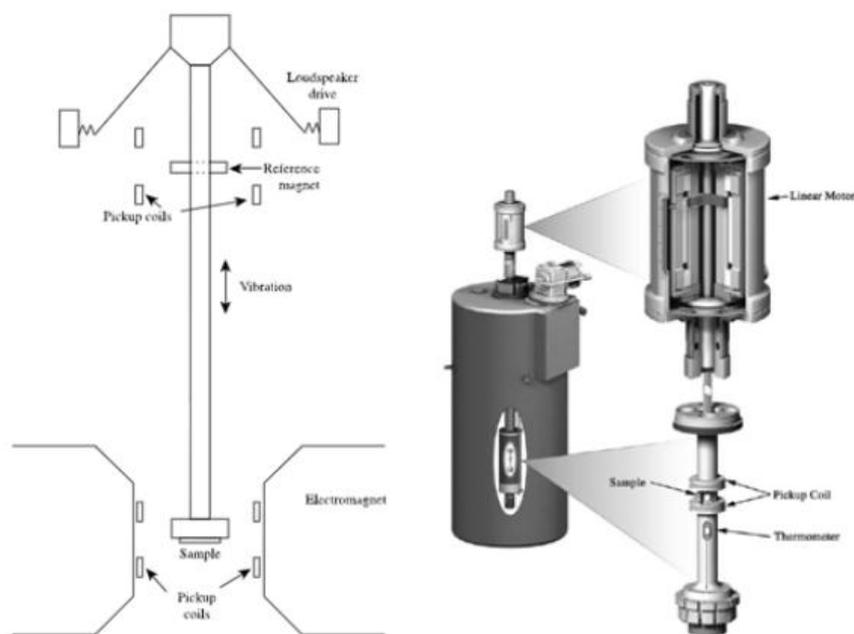


圖 25 VSM 內部裝置和量測示意圖

## 3-5-4 吸收光譜量測

### 3-5-4-1 實驗方法

本論文主要實驗在台灣新竹同步輻射研究中心進行(National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC)，因為其 X 光具有下列特性

- 1、強度極高且可用的頻率範圍極寬
- 2、儲存環中的超高真空，使電子不易被其他分子散射而消耗使光源穩定
- 3、具高偏振性
- 4、準直性佳且截面積小

其實驗裝置外觀如圖 26 所示。由高速電子在儲存環 (Storage ring) 內加速經偏轉後產生的 X 光經過單色儀(Monochromator)而目的是將光源所產生不同頻率之 X 光過濾成單一頻率之 X 光，再由布拉格定律 (Bragg's Law)，如式 6 所示，式中  $d$  為繞射晶體晶面間的距離， $n$  為整數。調整入射光與晶面之間的夾角  $\theta$ ，如此可選出所需能量作為入射樣品的光源以進行 X 光吸收光譜實驗。過濾出單一頻率 X 光再照射到樣品上，以偵測器量取 X 光與物質作用後的訊號。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (6)$$

至於 X 光吸收光譜的測量方法主要有三種：穿透式 (Transmission mode)、螢光式 (Total fluorescence yield mode)、電子逸出式 (Total electron yield mode)，如圖 27 所示，對於三種模式的敘述分別如下：

#### (1)、穿透式 (Transmission mode)

如圖 27(a)所示，測量入射 X 光強度  $I_0$  與穿透樣品後之 X 光強度  $I$ ，此種測量方法適用於薄片或粉末。樣品之 X 光吸收係數為，如式 7 所示：

$$\mu \propto \ln(I_0/I) \quad (7)$$

$\mu$  為吸收係數。假設朝入射光的物質表面為  $x=0$ ，X 光在進入物質前強度為  $I_0$ ，X 光進入到物質深度為  $x$  時，其強度  $I$  可從數學上積分而得  $I=I_0e^{-\mu x}$  或  $\mu x = \ln(I_0/I)$ ，在實驗過程中，通常將  $x$  視為常數，可得  $\mu \propto \ln(I_0/I)$ 。

#### (2) 螢光式 (Total Fluorescence yield mode, TFY)：

如圖 27(b)所示，測量入射 X 光強度  $I_0$  與樣品經光電吸收後所產生的螢光  $I_f$ 。因為螢光式的測量有較高的訊噪比(Signal-to-noise ratio)，所以適用於濃度較稀薄的樣品，通常高濃度樣品不會採用螢光式測量，因為此方式容易造成自我吸收(Self-absorption) 效

應。此外，螢光式特別適合於樣品中含量很小、原子序較大的元素的分析，例如分析生物分子，如金屬蛋白質中的金屬原子的結構，是吸收光譜的一個重要應用方面。樣品之吸收係數為： $\mu \propto I_f/I_0$

(3) 電子逸出式 (Total electron yield mode, TEY) :

本實驗主要以採取 TEY 如圖 27(c)所示，電子逸出式與螢光式為光電吸收之二次效應產物 (螢光或 Auger)。測量入射 X 光強度  $I_0$  與樣品經光電吸收後所產生的  $I_e$ (電子的電流)。由於電子在物質中的穿透能力較弱，因此僅有表層的電子能夠逃逸出來，所以測量的是樣品表面的訊息(Surface-sensitive)。其樣品之吸收係數為： $\mu \propto I_e/I_0$ 。



圖 26 同步輻射中心 BL11A 吸收光譜量測儀器外觀

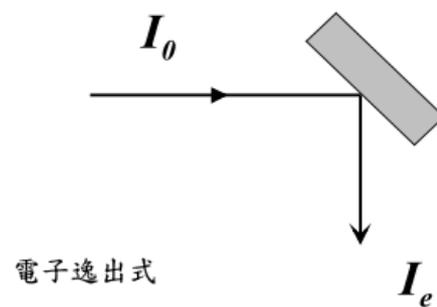
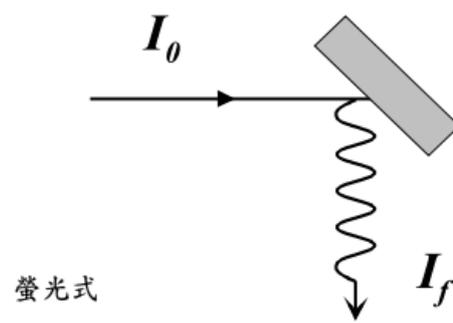
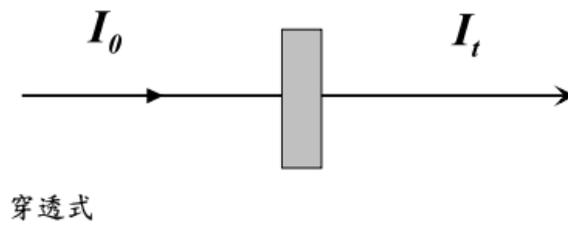


圖 27 三種量測吸收光譜的方法示意圖，(a)穿透式、(b)螢光式、(c)電子逸出式

### 3-5-4-2 實驗分析流程

在同步輻射中心完成實驗後，需經過下列步驟的整理，才可得到所需的吸收光譜

- 1、截取所需的 data 區間
- 2、將正磁場( $\mu^+$ )和負磁場( $\mu^-$ )的相加，得到加總的吸收光譜(total XAS)
- 3、將 pre-edge( $L_3$ -edge 前)的背景值修正
- 4、將 post-edge( $L_2$ -edge 後)的背景值利用 arctan 函數來進行背景值修正
- 5、將修正背景值後的 data 積分，即可得 r 值
- 6、將背景值修正後加總後的吸收光譜( $\mu^++\mu^-$ )除以 r 值進行正規化(normalization)，否則每一片試片的大小或量測條件(外加磁場大小、施加偏壓大小等)可能會影響到吸收結果，所以不同次實驗要進行比較需將吸收光譜都進行正規化再進行比較。但倘若是同一次的實驗中，由同一片試片所切出來的兩片試片，一片未退火而另一片經過 RTA，此兩片在比較時，假設試片非常均勻而在同一次的量測量件中也都一樣，則不進行正規化而直接比較即可

### 3-5-5 磁圓偏振光譜量測

#### 3-5-5-1 實驗方法

XMCD 圖譜測量是當圓偏振 X 光被磁性物質吸收時，在某些情況下其右旋光與左旋光的吸收截面效率不相等，其吸收差異即為 X 光吸收的磁圓偏振二向性；而另一種等價的方法是在單一圓偏振光下，給予樣品正磁場和負磁場，此種改變磁場，固定圓偏振光所求出的能譜圖，其差值亦是 XMCD 圖譜。而本實驗即採用後者方法來作量測。透過利用 XMCD 光譜圖來做量測，以了解各元素的磁貢獻。

#### 3-5-5-2 實驗分析流程

本實驗分析模仿文獻[52]的處理手段，先將正磁場、負磁場的吸收圖譜，如圖 28 所示， $\mu^+$ 為正磁場的吸收光譜， $\mu^-$ 為負磁場的吸收光譜，相減後得到的訊號，即為 XMCD 能譜圖( $\mu^+-\mu^-$ )，再將全部原子的吸收光譜圖(Total XAS)扣除背景訊號後，將圖積分後即可得到 r 值[52]。從 XMCD 圖可以大略了解原子磁性的變化，但比較前除先以 r 值作正規劃。接著要把原子磁性量化，需對未正規化的 XMCD 能譜圖積分( $\int(\mu^+-\mu^-)$ )，可以得到 p 和 q 值。藉由 XMCD 及 XAS 能譜圖搭配總合定則即可計算量化單一原子的自旋磁矩與軌道磁矩對總磁矩的貢獻，總合法則簡化後的計算公式，如式 8 所示：

$$m_{\text{orb}} = -4q(10 - n_{3d})/3r \quad (8)$$

$$m_{\text{spin}} = -(6p - 4q)(10 - n_{3d})/r$$

其中  $m_{\text{orb}}$  和  $m_{\text{spin}}$  的單位為  $\mu_B/\text{atom}$ ，在鐵元素中， $n_{3d}$  為樣品中 3d 軌域佔據的電子數目， $p$ 、 $q$ 、 $r$  代表能譜的積分大小。

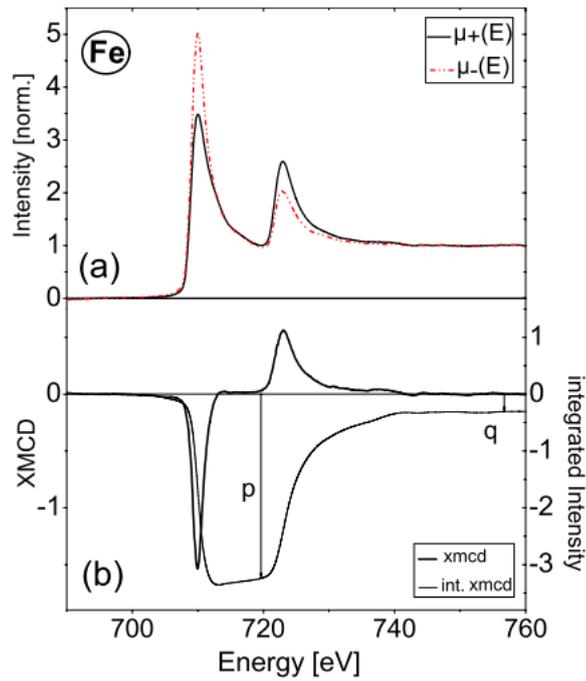


圖 28 在鐵元素中，透過 total XAS 和 XMCD 積分所得到的 pqr 示意圖[8]

## 第四章 結果與討論

### 4-1 鎳摻雜效應(Ni-doping effect)

首先，在結果與討論的第一部分，確定奈米線的成分和長度。了解當鎳添加進鐵時，奈米線磁性和結構是如何改變並利用同步輻射光源技術分析奈米線中單一元素在隨成分改變時，鎳和鐵各自的電子結構、微觀磁性和巨觀磁性(飽合磁化量)，彼此有著什麼樣的改變和關聯。

#### 4-1-1 合金成分-EDS 結果

在配置鍍液時，鎳鐵離子比例為  $a$ (定義  $a=\text{Ni}^{+2}/\text{Fe}^{+2}$ )，配完鎳鐵離子比例和電鍍完成後，利用鉻酸將 AAO 模板移除，透過 EDS 檢測鎳鐵奈米線( $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ )的成分，因為鎳鐵電鍍的比例未必會和鍍液中相同。由 Liu 和 Wang 等人的研究[9]，知道電鍍鎳鐵奈米線成分比例和離子的關係，如圖 29 所示。本實驗中，圈選 2-3 個點區域進行 EDS 成分分析，結果以圖 30 和圖 31 為例，再把結果平均做成表格 1(含氧)和表格 2(未含氧)。確定奈米線成分為鎳 30、50、100at%，另外為了後續分析，再添加一個鐵的參考試片。在本篇論文中，將以  $X=0、0.3、0.5、1$ (定義  $X$  為鎳在奈米線中的比例)分別來表示四種奈米線成分： $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}_{30}\text{Fe}_{70}$ 、 $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ 、 $\text{Ni}$ 。

由表格 1 發現鎳沉積的速率比鐵慢，是因為電鍍時有”異常電鍍”現象所造成。如同文獻中所提過，在奈米線[55]和薄膜[56]都有發現過；在一般的電鍍中都是還原電位較高的金屬先沉積在基板，然而在異常共鍍卻是還原電位較低的先沉積在基板。尤其在鐵、鈷、鎳共鍍時，通常都具有異常共鍍的特性。例如鐵的還原電位( $E_{\text{Fe}}=-0.44\text{V}$ )雖比鎳的還原電位( $E_{\text{Ni}}=-0.25\text{V}$ )低，但是卻會先沉積於基板。所以在電鍍鎳鐵合金的時候，鐵的沉積速率會高於鎳，但是當鐵與鎳分開電鍍時，鎳的沉積速率就會大於鐵的沉積速率。

另外，從表格 1 發現在鐵奈米線( $X=0$ )的氧含量達 22.7at%；但在鎳( $X=100$ )卻只有 5.66at%，也就是當添加越多鎳進鐵時，奈米線的氧含量會降低，推測原因有兩個：可能是有  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  產生並且當兩者共存  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  的量會多於  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，因為溶度積(Solubility product)常數不同所造成的結果[57]；也可能是奈米線在成長時，因為晶格常數的不同，使氧進入奈米線的能力不同。從 XRD 確定  $X=0.3$  為 BCC， $X=0.5$  為 BCC+FCC，而  $X=1$  則為 FCC，而因為 BCC 較 FCC 結構鬆散，所以電鍍液中的氧會較不易進去 FCC 結構的奈米線。

總而言之，從電鍍液離子比例  $a=0、2.4、5、\text{infinity}$ ，可得到  $X=0、0.3、0.5、1$  四種成分的鎳鐵奈米線，其中發現有異常電鍍的現象，並且隨著鎳含量增加，在鎳鐵奈米線中的氧含量會呈下降的趨勢。

	Ni	Fe	O
a=0	0	77.3	22.7
a=2.4	59.6	24.4	16
a=5	44	44.4	11.6
a=infinity	94.34	0	5.66

表格 1 鎳鐵奈米線 EDS 成分平均結果(含氧)

	Ni	Fe
a=2.4	27.2	72.8
a=5	50.2	49.8
a=infinity	100	0

表格 2 鎳鐵奈米線 EDS 成分平均結果(不含氧)

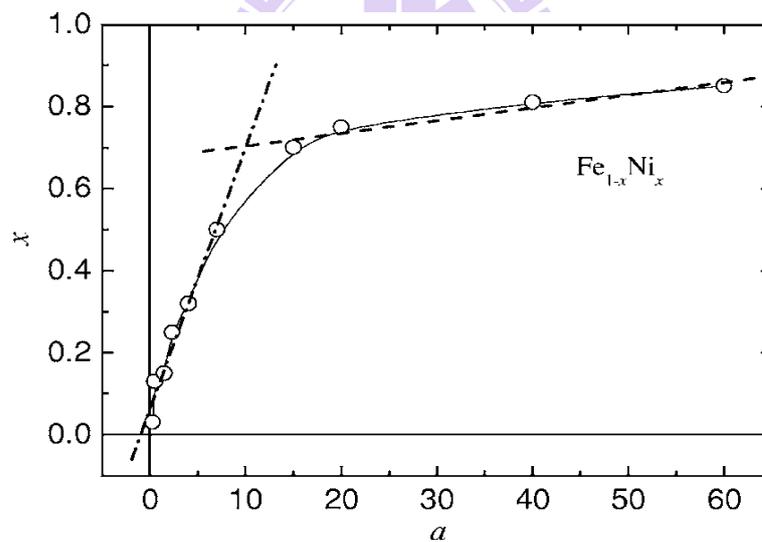


圖 29 電鍍液中鎳鐵離子比例和鎳鐵奈米線成分關係圖[9]

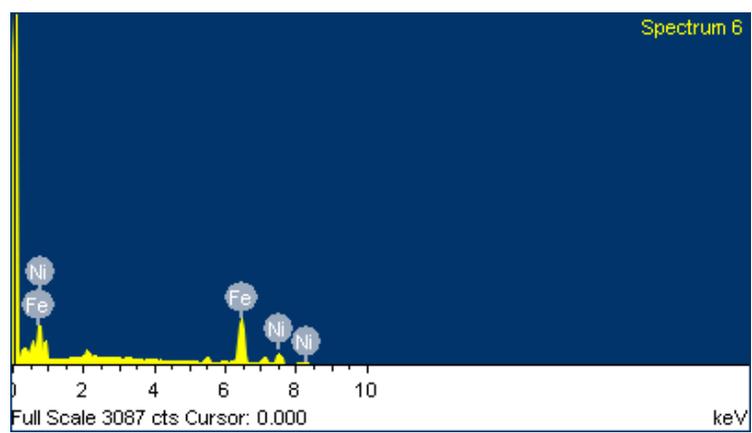
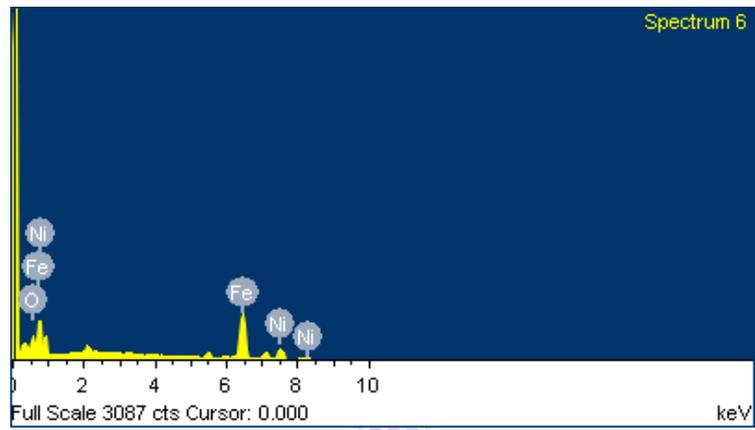
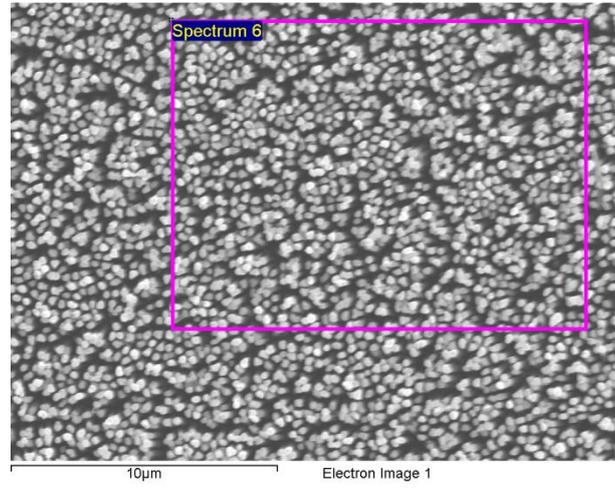


圖 30 X=0.3 時， EDS 量測後圖譜結果

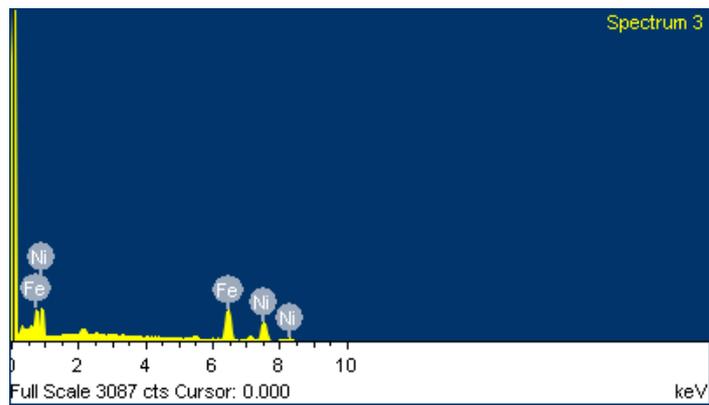
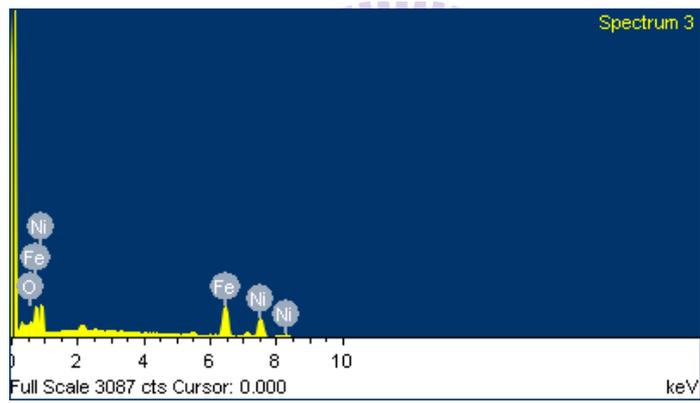
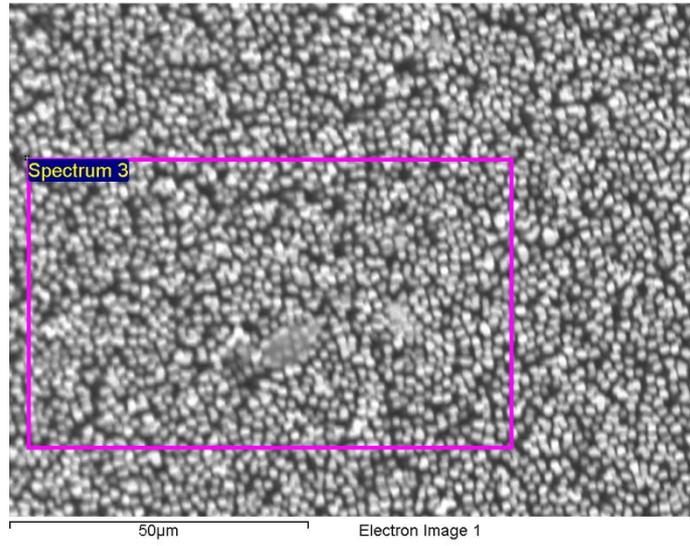


圖 31 X=0.5 時， EDS 量測後圖譜結果

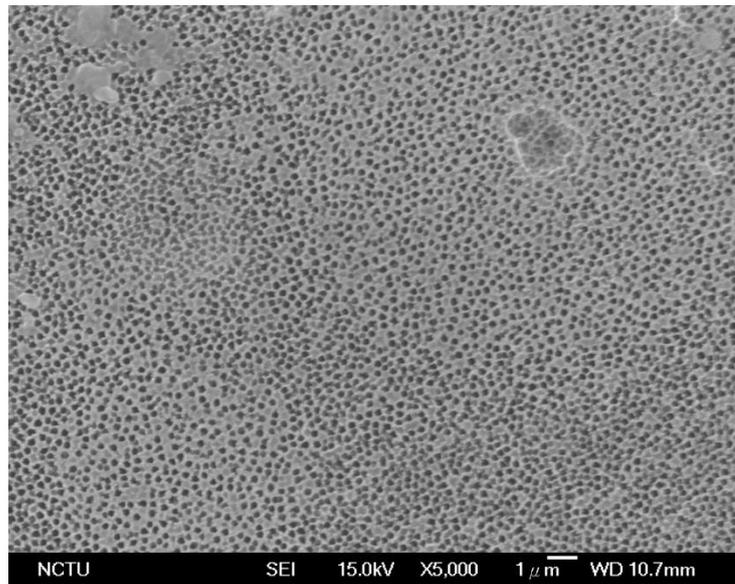
## 4-1-2 奈米線形貌

本實驗是購買已商業化的 AAO 模板進行電鍍，[圖 32\(a\)](#)和[圖 32 \(b\)](#)是透過 SEM 拍攝其俯視圖和側視圖，並測量確認規格：直徑約為  $250\pm 50\text{nm}$ ，比書明書規格  $200\text{nm}$  還要大；而總長度約為  $60\mu\text{m}$ 。接著成長銅電極後，利用脈衝式定電流電鍍的方式生長鎳鐵奈米線陣列。利用脈衝式電鍍較較直流電電鍍易得到較均勻的奈米線，因為脈衝電鍍在  $t_{\text{on}}$  電流通開始形成奈米線， $t_{\text{off}}$  電流停止則奈米線暫停生長；此時，這段  $t_{\text{off}}$  的時間剛好可以使電鍍液中的離子，透過擴散往電極方向移動，示意圖如[圖 33](#) 所示。

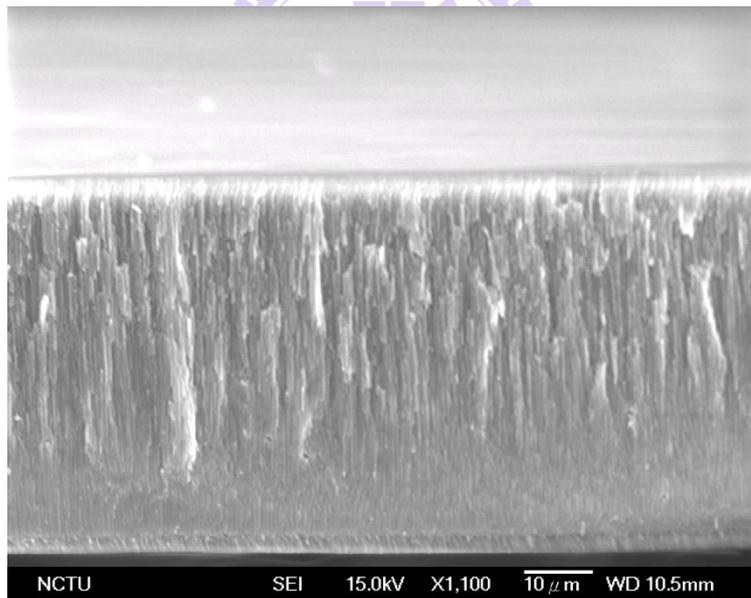
在進行電鍍時，除了維持固定的  $t_{\text{on}}$  和  $t_{\text{off}}$ ，有很多其他因素可能會影響電鍍的結果。首先電流密度會影響奈米線的結構和生長速率，有研究發現當電流密度大到某種程度，控制原子在平行方向成長的電場效益會遠大於垂直方向[\[58\]](#)，最後會生長成奈米管；相反如果電鍍的電流密度如果小到某種程度，控制原子在平行方向成長的電場效益會遠小於垂直方向，最後會成長為奈米線。其中，影響電流密度大小的因素之一是陰陽極之間的距離，距離會影響電阻的大小，當電極之間的距離拉近時，電阻變小而電流密度數值會上升，反之電極拉遠電流密度的大小會下降。此外，電流大小和試片面積也都會影響電流密度。另外，在電鍍易氧化合金通常會通入氮氣，通氮氣可將內部氧含量減少，但須將氮氣速率維持一定，否則會影響奈米線沉積速率。當將上述情況保持固定，才可能得到高品質且均勻的奈米線陣列。

利用 SEM 拍攝移除 AAO 後的奈米線，結果如[圖 34\(a\)~\(d\)](#)分別代表  $X=0$ 、 $0.3$ 、 $0.5$ 、 $1$  的側視圖，在每種成分都將長度控制在  $4\pm 0.5\mu\text{m}$  內而直徑約  $250\pm 50\text{nm}$ ；取長度  $4\mu\text{m}$  和直徑  $250\mu\text{m}$  計算深寬比約為 16。另外，發現奈米線頭部和底部出現分叉的現象，這是因為商業化 AAO 本身品質問題，由[圖 32\(a\)](#)和[圖 32\(b\)](#)，發現未加工前的 AAO 管壁就已出現不平整，所以在電鍍時的奈米線會填滿這些不平整的管壁，造成部分奈米線出現像樹枝狀的突出。整體來看，仍看到鎳鐵奈米線垂直均勻站立(free-standing)於銅基板上。

總而言之，透過 EDS 和 SEM 的檢測觀察，成功利用脈衝式定電流電鍍法產生  $X=0$ 、 $0.3$ 、 $0.5$ 、 $1$  鎳鐵奈米線，且不須靠 AAO 即可均勻整齊直立於銅基板上。在過去文獻[\[59\]](#)有用包覆 AAO 的奈米線來量測磁性，但是因為有 AAO 會影響矯頑磁場不一樣以及影響在同步輻射中心的量測(光電子的吸收和導出)，所以將 AAO 移除並得到高品質的試片對後續量測影響重大。



(a)



(b)

圖 32 未加工的 AAO (a)俯視圖，(b)測視圖

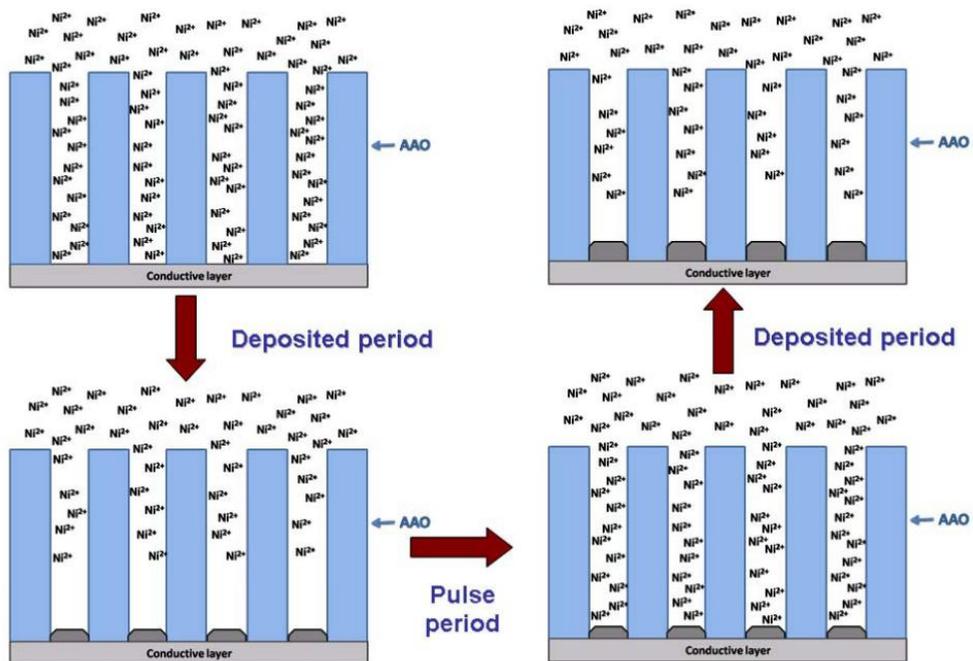
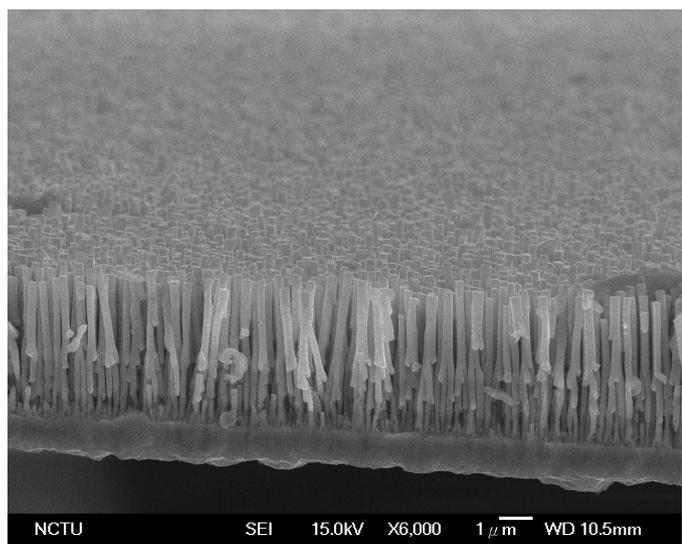
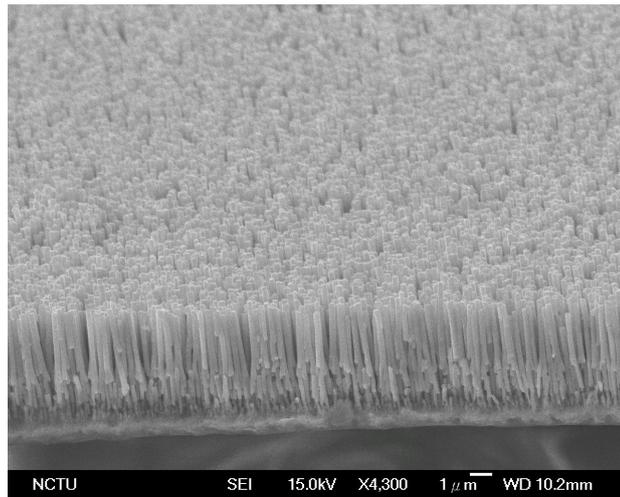


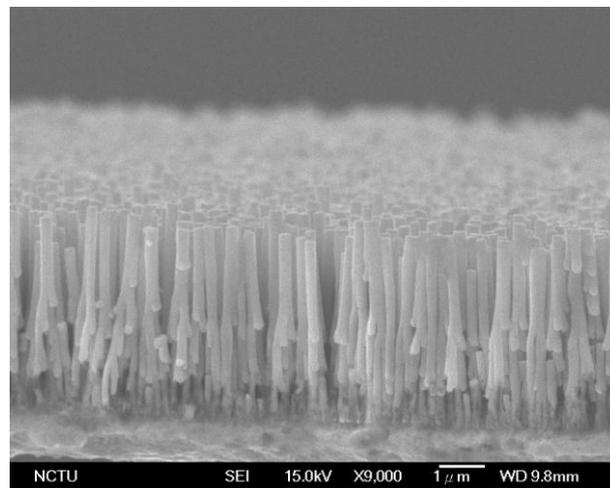
圖 33 利用脈衝式電鍍法， $t_{on}$  和  $t_{off}$  時內部離子移動示意圖



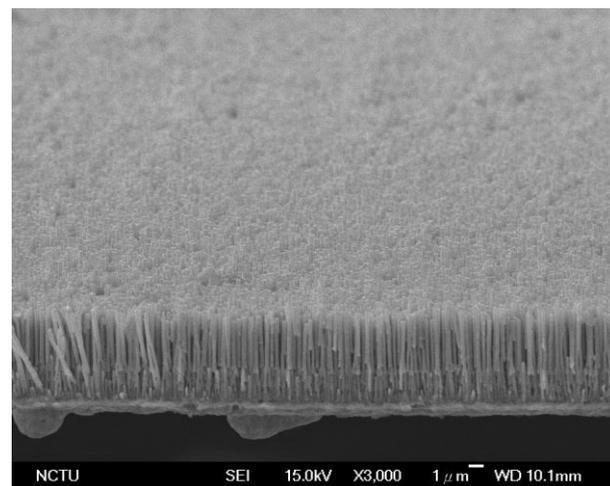
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 34 鎳鐵奈米線側視圖 (a)X=0, (b)X=0.3, (c)X=0.5, (d)X=1

### 4-1-3 結構分析

電鍍奈米線移除 AAO 模板後，利用 XRD 進行巨觀材料結構的確認。探討材料結構和磁性質兩者是否會互相影響。其中原理是來自磁異向性，表示磁性材料隨著晶體在不同磁化方向到達飽和所需要的磁場強度不同的現象，而在最小磁場下就能磁化到飽和的晶體方向稱易磁化軸方向，且原子磁矩在易磁化方向具有最低的能量，最為穩定。其中磁晶異向性(Crystal anisotropy)就是隨著結晶方向的不同而顯出不同的特性。對磁晶異向性材料而言，磁晶異向性主要決定在自旋-軌道(Spin-orbit)的耦合強弱，因為自旋-軌道耦合受晶構造影響甚鉅。甚至透過巨觀結構和吸收光譜的電子結構研究，可觀察在奈米線隨著鎳添加時，磁性和巨觀結構以及電子結構是否有關，像在 Yang 的研究中[60]，在非晶質(Amorphous)的無電鍍鎳奈米棒中加入微量的鈷，發現在巨觀結構上由非晶質會轉變成多晶結構，同時磁性會由超順磁變成鐵磁，最重要的是在電子結構也發生改變。

在鎳鐵系統的材料結構，不論是粒子或薄膜等，大致都會隨著鎳越多，材料結構會從 BCC 到 BCC/FCC 兩相，最後再到 FCC。可是隨著材料維度的不同也會影響到 BCC 和 FCC 兩相區的範圍大小；以塊材來說，兩相區大約落在  $0.05 < x < 0.72$  (以  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$  來說)[61]；以粒子來說，大約落在  $0.2 < x < 0.4$ [62]。本次實驗的奈米線確認各個成分的結構，先把 AAO 模板移除後，訊號才不會受到模板影響，而使訊號過小誤判結構。

XRD 結果如圖 35 所示， $X=0.3$  時，44 度、51 度、75 度的三根峰為銅基板訊號，剩下有兩根為 BCC 結構特徵峰，分別在 45 度和 83 度代表沿 [110] 和 [211] 方向成長的晶粒，同時由文獻[63]也確認是 BCC 結構； $X=1$  時在 45 度、52 度、76.5 度分別有三根 FCC 結構的特徵峰分別代表 [100]、[200] 和 [220] 方向成長的晶粒，和文獻[64]相對照後可確認為 FCC 結構；至於在圖 35 中， $X=0.5$  的結果似乎是非晶質的，但是進一步將 40 度-55 度放大如圖 36 所示，發現在  $X=0.5$  時的 40-45 度間的主峰藏了一個分峰，且相較於 Fe(110) 和 Ni(111) 的位置有向左偏的趨勢，此趨勢和濺鍍鎳鐵薄膜的文獻相同[9]，此分峰可能是 Fe(110) 的訊號而 Ni(111) 的訊號可能被銅訊號遮蓋住，此偏移可能是因為晶格常數改變。雖然在  $X=0.5$  多晶結構並不如另外兩個成分明顯，但最後從實驗結果和文獻[9,55]仍可推論  $X=0.5$  時為 BCC+FCC 的兩相結構。

總而言之，在透過 XRD 檢測後，確定成分和結構的關係如表格 3 所示。

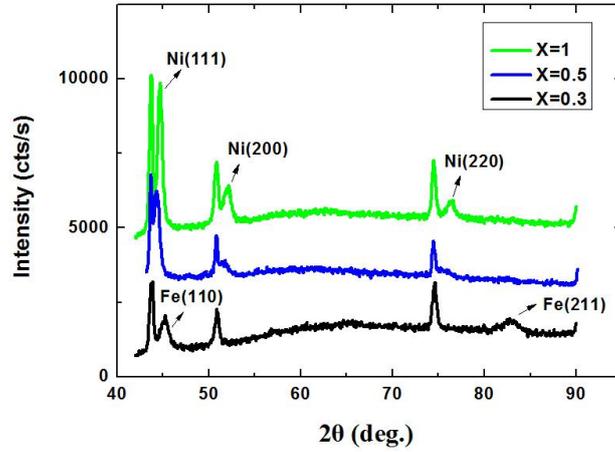


圖 35 X=0.3-X=1 的奈米線 XRD

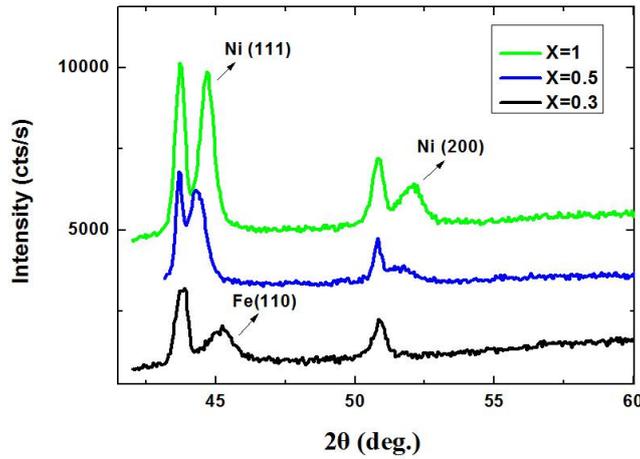


圖 36 X=0.3-X=1 的 XRD 放大圖

成分	結構
X=0.3	BCC
X=0.5	BCC+FCC
X=1	FCC

表格 3 不同成分時的奈米線結構

## 4-1-4 磁性分析

### 4-1-4-1 巨觀磁性

量測奈米線的巨觀磁性前，先將 AAO 移除後再進行量測，因為當奈米線間存在 AAO 時，就像有一個間隔層，而此間隔層會影響奈米線間的交互作用，也就會影響奈米線內磁矩翻轉能力，所以有無移除 AAO 會直接影響矯頑磁場(Coercivity,  $H_c$ )的結果，因為矯頑磁場就是內部磁矩是否容易受外加磁場翻轉的能力。此外，在巨觀磁性中最重要的訊息就是飽和磁化量(Saturation Magnetization,  $M_s$ )，透過 VSM 可量測鎳和鐵共同貢獻的飽和磁化量。圖 37 為奈米線成分從  $X=0.3$ 、 $0.5$ 、 $1$ ，在外加磁場和奈米線長軸平行(Out of plane)量測結果，從結果可觀察矯頑磁場和飽和磁化量隨鎳添加的變化。

首先，在矯頑磁場的部分，發現不論鎳成分的添加量多寡， $H_c$  並無顯著的變化，甚至許多文獻電鍍鎳鐵奈米線  $H_c$  都達 500Oe，甚至 1000Oe 以上[65-66]，而本實驗的  $H_c$  僅 80-120Oe 明顯較文獻小許多。電鍍鎳鐵奈米線磁性，實際上會有很多因素影響，例如：電鍍液 pH 值的不同，會影響難易軸和矯頑磁場不同[67]；此外，當電鍍成份固定而 AAO 直徑不同時，會影響矯頑磁場大小[68]，也有文獻提到鎳鐵奈米線磁性會受到基板不同[69]或電鍍時間長短而變化[70]。矯頑磁場並未隨鎳添加改變，推測可能是因為商用 AAO 直徑太大(Size effect)。因為文獻指出電鍍  $Ni_{0.32}Fe_{0.68}$  到直徑為 16-100 奈米的 AAO[68]，其磁性如圖 38 所示，橫軸為孔徑而縱軸為矯頑磁場， $0^\circ$ 代表外加磁場平行長軸量測而  $90^\circ$ 代表外加磁場和奈米線垂直進行量測，發現隨孔徑變大時，矯頑磁場會持續遞減。是因為奈米線直徑會影響磁區結構，當直徑夠大時會是多重磁區(Multi-domain)；而直徑夠小時，則為單一磁區(Single domain)。當直徑小且為單一磁區結構時，磁矩翻轉時需要連整個磁區一起翻轉，所以矯頑磁場會較大；而直徑大且為多重磁區時，僅需翻轉磁區間的磁區壁即可；所以當奈米線直徑變大時，磁矩容易被翻轉，導致矯頑磁場會較小。另外有文獻提出模型和計算解釋奈米線內部磁矩[71]，當直徑較小時，奈米線內部的磁矩排列會是花朵狀態(Flower state)；當隨著直徑變大時，在奈米線邊緣地方，磁矩開始會有傾斜發生，此種情形稱為旋渦狀態(Vortex state)，如圖 39 所示；而從圖 40 發現當直徑改變時，花朵至旋渦狀態的轉換大約發生在直徑等於  $3.5\lambda_{ex}$ (交換長度)，所以直徑改變時是會影響內部磁矩的變化。本實驗 AAO 的直徑約在  $250\pm 50nm$ ，所以不論鎳怎麼添加，才會發現矯頑磁場變化不大。

雖然 AAO 直徑過大而導致矯頑磁場變化不大，不過在飽和磁化量的部分，仍可以發現隨著越多鎳摻雜進去鐵，飽和磁化量會慢慢從 0.017emu 下降到 0.009emu。由此下降的趨勢，想更進一步了解為甚麼鎳加進鐵中會使磁性減弱以及鎳和鐵原子各自微觀磁性有甚麼變化，不過由於 VSM 測得的是鎳和鐵加總後的訊號，單靠 VSM 並無法了解單一元素究竟發生甚麼樣的故事，須透過後續磁能譜學的微觀方法分析。

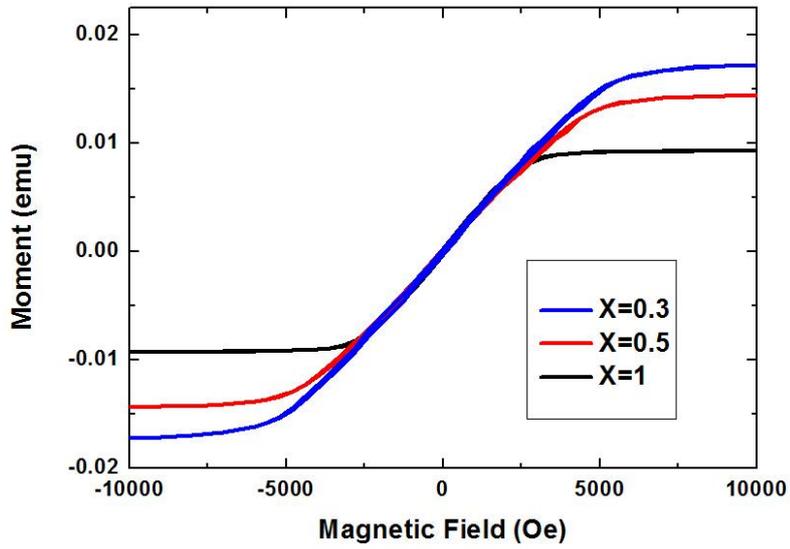


圖 37 X=0.3-X=1，外加磁場和奈米線長軸平行(out of plane)VSM 量測

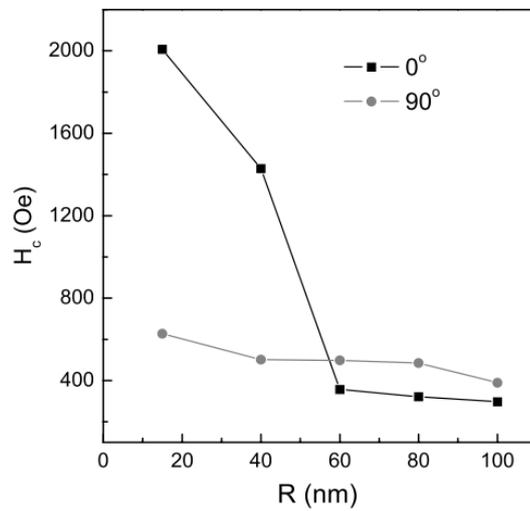


圖 38 不同直徑的  $\text{Ni}_{0.32}\text{Fe}_{0.68}$  奈米線在長軸和短軸方向，矯頑磁場變化情形[68]

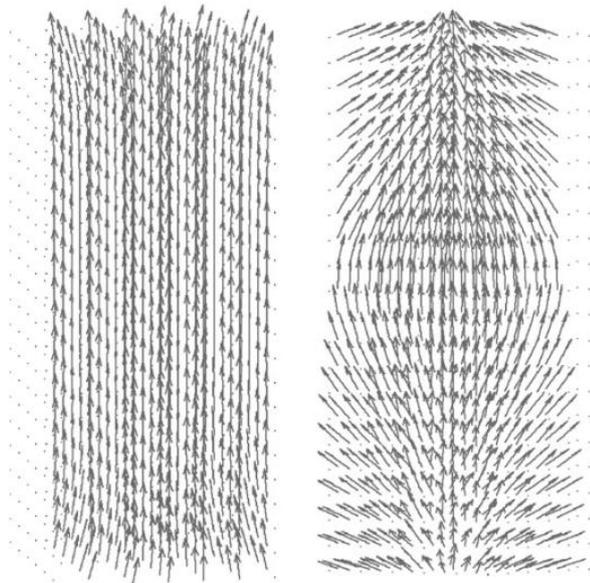


圖 39 在不同直徑的圓柱體時，內部磁矩排列情形：左為花朵狀態，右為漩渦狀態[71]

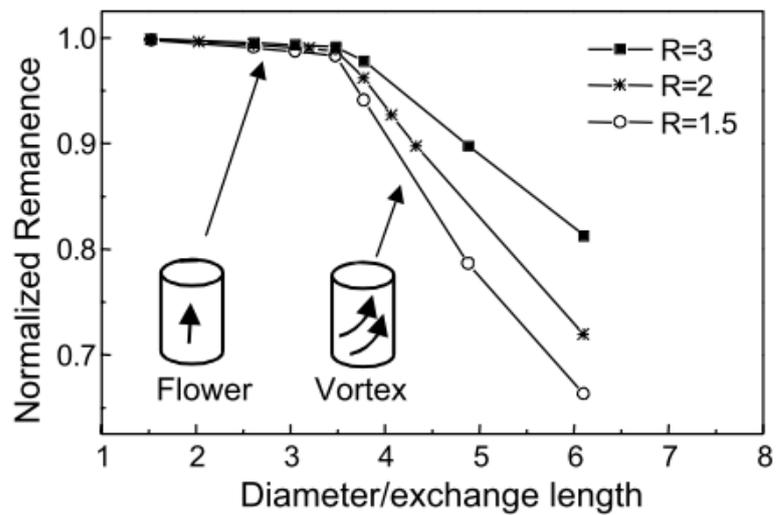


圖 40 不同深寬比時，圓柱體直徑和剩磁的關係圖[71]

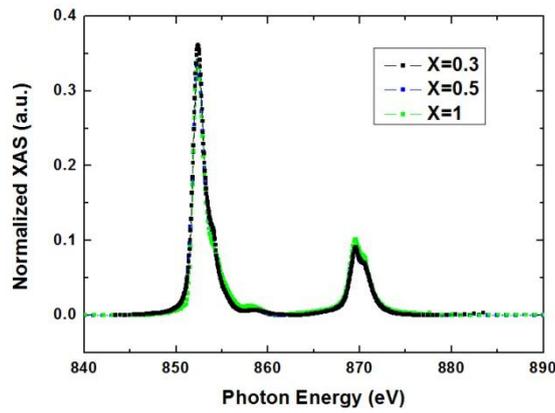
## 4-1-4-2 吸收光譜(XAS)

為了得到鎳和鐵元素在奈米線中更細微的資訊，透過國家同步輻射研究中心 BL-11A 的光束線量測吸收光譜。

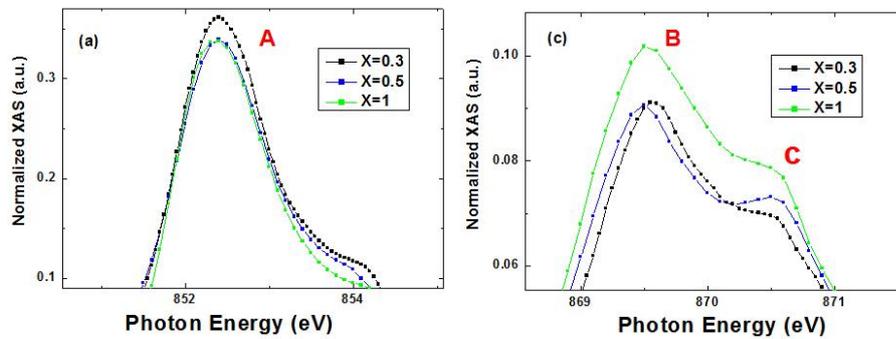
在量測時，一個試片會以  $\mu^+$ (正電流)和  $\mu^-$ (負電流)為一組數據。 $\mu^+$ 是指外加正磁場同時量測吸收光譜，而  $\mu^-$ 是指加負磁場後量測吸收光譜，一個試片會重複取 3-5 組數據平均並扣除背景值和正規化(Normalization)。當圖形經過正規化，可以直接比較不同次實驗或成分間變化。首先在鎳 L-edge 的吸收光譜的全能譜圖結果，能量範圍為 840-890eV，如圖 41(a)所示，分別是奈米線成分 X=0.3 到 X=1。吸收光譜圖中有兩個吸收峰分別是 L<sub>3</sub>-edge(左邊)和 L<sub>2</sub>-edge(右邊)，代表是由鎳的內層 2p<sub>3/2</sub> 及 2p<sub>1/2</sub> 電子躍遷至 3d 未填滿態所造成的。大致上從圖 41(a)來看不同成分時情形，L<sub>3</sub>-edge 的主峰位置 A 都在 852.4eV，而 L<sub>2</sub>-edge 主峰位置 B 約在 869.5eV，L<sub>2</sub>-edge 分峰位置 C 大約在 870.5eV，在 L<sub>3</sub>-edge 附近有小包產生而 L<sub>2</sub>-edge 也有分峰現象，整體形狀和位置並沒有太大的改變。從圖 41(b)做更局部的觀察，發現 A、B、C 位置的吸收強度仍有些微變化。

從鎳吸收光譜和 EDS 發現皆有氧化，所以奈米線並非純金屬，但也不是純氧化鎳，所以為了解 A、B、C 位置的含義，必須引用適當的文獻或吸收光譜來解釋，否則容易誤判 A、B、C 所代表的意義。T.J.Regan 和 J.Stohr[72]比較過純鎳、純氧化鎳和鐵/氧化鎳等鎳的吸收光譜，而這三個試片的氧化情形都不一樣，其中鐵/氧化鎳試片的鎳氧化程度會介在純鎳和純氧化鎳間，因為當在氧化鎳上長一層鐵膜時，會使得部分氧化鎳還原成金屬鎳而使氧化鎳減少。為了使文獻和實驗數據比較，利用 GetData Graph Digitizer 軟體將文獻數據數位化，重新整理成如圖 42 所示，發現隨鎳氧化程度增加時(從 Ni 到 NiO)，L<sub>3</sub>-edge 和 L<sub>2</sub>-edge 位置和吸收強度改變，其中 L<sub>3</sub>-edge 主峰位置會往高能量偏移並且吸收強度增強，而 L<sub>2</sub>-edge 分峰位置 C 吸收強度也增強，此分峰是因為鎳和氧透過 sp 軌域混成鍵結形成氧化鎳，使有鍵結的鎳躍遷至 3d 空位上就需吸收更高的能量，所以許多金屬氧化大多會在 L<sub>2</sub>-edge 形成分峰。將圖 41(b)和圖 42 比較後，雖然隨著氧化程度不同，實驗結果的 L<sub>3</sub>-edge 位置應該要有往高能量偏移的現象，但是氧化可能未過於明顯，所以並沒有觀察到 L<sub>3</sub>-edge 偏移的現象，但可以比較出 A 位置代表金屬鎳訊號，A 位置吸收強度越強就代表鎳金屬比例越高，所以 X=0.3 的鎳會多於 X=0.5、1，也就是 X=0.3 的鎳氧化程度較低；另外，從 C 位置發現吸收強度大小為 X=1>0.5>0.3，所以 X=1 的氧化程度會是最大而 X=0.3 最小。而 B 位置並無法做出判斷，因為從圖 42(b)右圖發現，B 位置吸收可能是來自純鎳或是氧化鎳，所以 B 位置吸收強度提升，無法確定是鎳氧化所造成。

總而言之，透過鎳吸收光譜的位置 A 和 C 來判斷吸收強度大小，可以得到一致的訊息：隨著鎳成分增加 X=0.3 至 X=1，發現鎳的氧化程度也會增加。



(a)



(b)

圖 41 (a) X=0.3-X=1 的鎳全能譜吸收光譜圖，(b) L<sub>3</sub>-edge 和 L<sub>2</sub>-edge 放大後的鎳吸收光譜圖

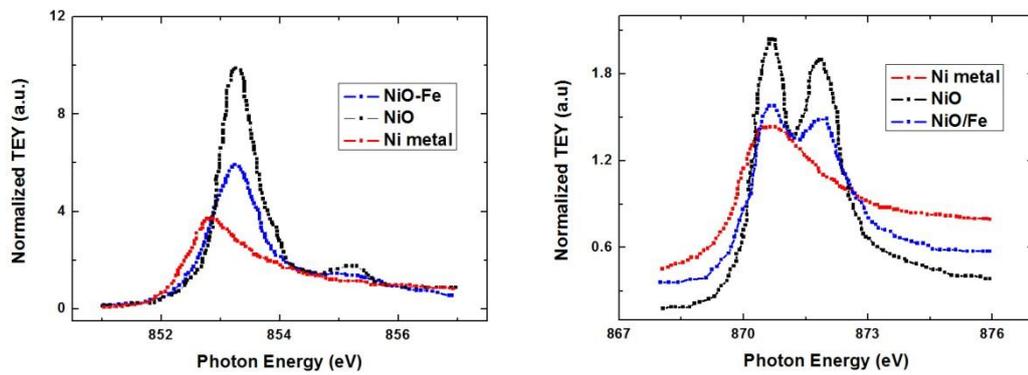
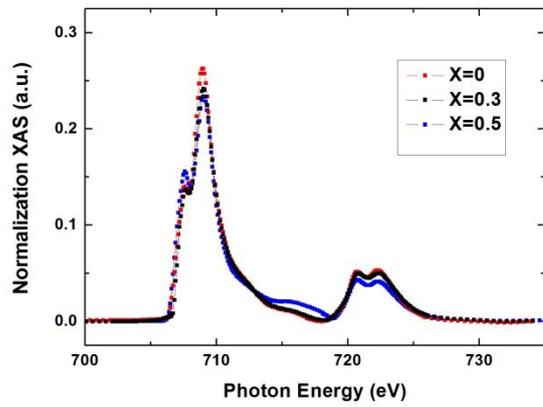


圖 42 不同氧化程度的鎳，在 L<sub>3</sub>-edge 和 L<sub>2</sub>-edge 放大的鎳吸收光譜圖[72]

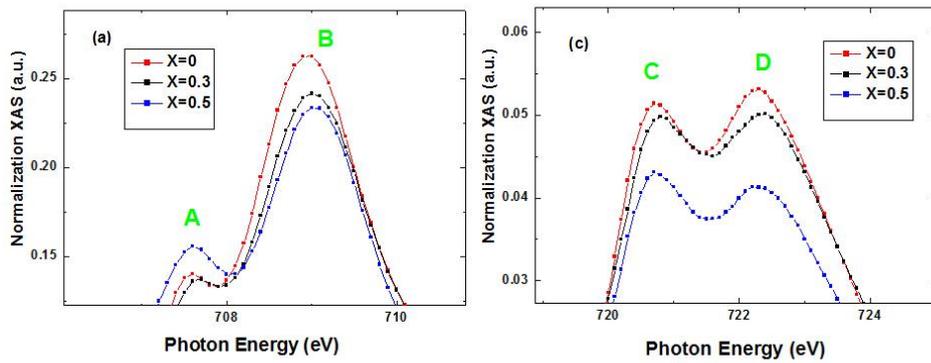
接著在鐵吸收光譜，同樣將圖形經過正規化，可比較不同成分間的變化。含鐵奈米線有三個：X=0、0.3、0.5。三個的鐵吸收光譜全能譜圖，能量範圍約為 700-735eV，如圖 43(a)所示，L<sub>3</sub>-edge 主峰位置 A 約在 707.6eV，L<sub>3</sub>-edge 分峰位置 B 約在 709eV；而 L<sub>2</sub>-edge 主峰位置 C 約在 720.7eV、L<sub>2</sub>-edge 分峰位置 D 約在 722.3eV。從圖 43(a)中觀察在 L<sub>3</sub>-edge 附近有小包產生而 L<sub>2</sub>-edge 也有分峰現象，整體形狀並沒有太大改變。分析鐵吸收光譜的方式大致和鎳一樣，必須找到合適的吸收光譜或文獻，尤其當鐵有氧化發生的時候，情況會更加複雜，因為氧化鐵可能會是 FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，甚至 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 氧化態還有分成 Fe<sup>+2</sup>、Fe<sup>+3</sup>，再細分成四面體位置和八面體位置，也導致磁性會不一樣。已有文獻有整理出純鐵、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的吸收光譜[72]，利用 GetData Graph Digitizer 軟體將文獻的數據數位化，重新整理成如圖 44 所示。將鐵吸收光譜放大後的圖 43(b)和圖 44 中的 L<sub>3</sub>-edge 比較後，發現 A 位置代表是金屬鐵的訊號，雖然也有可能是 FeO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的訊號，但是在後續做 XMCD 時，發現磁訊號還是來自 A 位置的結果，更加證明了這個 L<sub>3</sub>-edge 的 A 位置代表是金屬鐵的訊號。從 X=0 至 X=0.5 時，A 位置的吸收強度會呈增加的結果，鐵的氧化程度會越來越低，也就是鐵會呈現越來越金屬化；而 L<sub>3</sub>-edge B 位置，經過和圖 44 對照後確定和鐵氧化的程度有關(但無法確定哪一種氧化鐵在增加，有可能是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或是 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)，所以從 B 位置可看出從 X=0 至 X=0.5，鐵的氧化程度一直在降低。

將圖 44 右圖中的 L<sub>2</sub>-edge D 位置和實驗數據相比後，發現從 X=0 至 X=0.5，鐵的氧化程度一直在下降，因為從文獻中發現 D 位置的訊號來自 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，當 D 位置吸收強度增強，可能是來自這兩種氧化鐵。在 L<sub>2</sub>-edge C 位置無法判斷氧化或是金屬化程度，因為在這位置上可能同時包含了四種吸收：純鐵、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，所以當 C 位置吸收強度增加時，並無法得知到底是哪一種吸收在增加，除非可用精密儀器或模擬分析先確認表面的氧化鐵。總而言之，結合 A、B、D 三個位置的結論，可以確定從 X=0 至 X=0.5，鐵氧化程度會降低；也就是金屬化程度會增加。

最後，總結在鎳和鐵的吸收光譜，從 X=0 到 X=1，發現鐵元素越來越金屬化，而鎳則是越來越氧化。從前面 EDS 結果顯示隨著鎳含量增加，奈米線氧含量會呈下降的趨勢，在考慮鎳(1.91)和鐵(1.83)的電負度後，推測兩者和氧結合的能力相差不多，在 X=0、0.3 的鐵會氧化較明顯，是此時 BCC 結構鬆散且鐵原子多餘鎳原子，所以鐵會比鎳易氧化；但隨著鎳越多會有 FCC 結構產生，此時結構趨於緊密且鎳原子越來越多，所以鎳原子有較大的機率去抓到氧並形成氧化鎳。



(a)



(b)

圖 43 (a)X=0.3-X=1 的鐵全能譜吸收光譜，(b)L<sub>3</sub>-edge 和 L<sub>2</sub>-edge 放大後的鐵吸收光譜

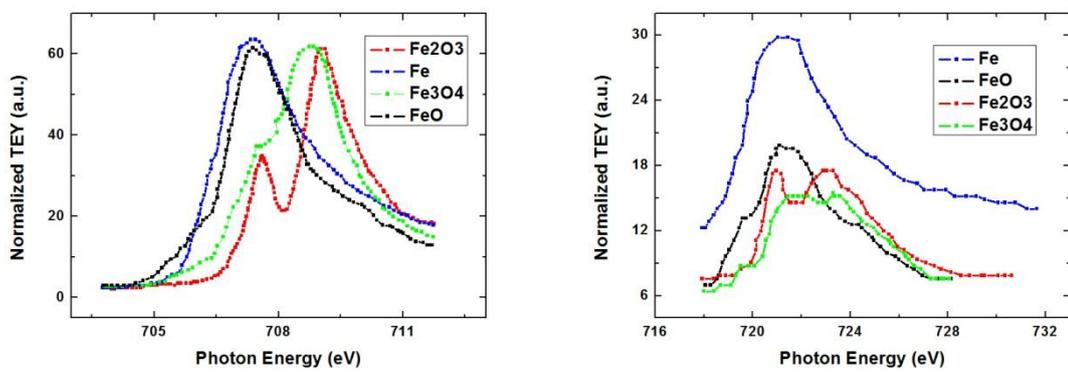


圖 44 不同氧化程度的鐵，在 L<sub>3</sub>-edge 和 L<sub>2</sub>-edge 放大的鐵吸收光譜圖[72]

### 4-1-4-3 磁圓偏振圖譜(XMCD)

磁圓偏振訊號是由正負磁場的吸收光譜差值( $\mu^+ - \mu^-$ )而來，因為磁性材料在不同磁場時，會激發向上或向下的自旋電子。圖 45 和圖 46 為經過平均和正規化的鎳、鐵 XMCD 圖。

首先，在鎳的 XMCD 圖中，如圖 45 所示，其形狀大致和 C.T. Chen 的結果相似[53]。先定義在  $L_3$ -edge 的， $Y=0$ (X 軸)以下面積為負面積，而此面積會正比於和外加磁場同向的磁矩；而  $Y=0$ (X 軸)以上面積為正面積，此面積正比於和外加磁場反向的磁矩，主要發現當鎳添增加時，XMCD 會從  $X=0.3$  時的-0.005 增加至  $X=1$  時的-0.02，也就是鎳的微觀磁性會持續增加，推測是因為從吸收光譜發現隨鎳摻雜越多，鎳的氧化情形越嚴重。

從圖 46 鐵 XMCD 圖中，可以清楚看到從  $X=0$  至  $X=0.5$ ，鐵的微觀磁性會因為鎳加入而有明顯變化。正常純鐵 XMCD 圖應該如圖 47 中的  $\alpha$ -Fe 所示，在  $L_3$ -edge 不會看到有磁矩沿外加磁場的反方向排列。但從圖 46(a)，發現有少許的磁矩沿外加磁場的相反方向排列；此種相似的圖譜可以在氧化鐵的相關文獻中看到[73]，其文獻指出  $Fe_3O_4$  的 XMCD 圖  $L_3$ -edge 是由兩個負的峰( $B_1$  和  $B_2$ ，負面積)以及一個正的峰(A，正面積)所組成；而  $L_2$ -edge 可看到二個起伏不明顯的兩個峰值( $C_1$  和  $C_2$ ，正面積)；如圖 47 所示，已知的是在較低能量位置( $B_1$ )以及較高能量位置( $B_2$ )的兩個負峰分別是代表鐵離子( $Fe^{+2}$  和  $Fe^{+3}$ ) 在八面體位置(Octahedral site)上所貢獻沿外加磁場方向的磁矩，另外在兩個負峰之間有一個較小正面積的峰是由鐵離子( $Fe^{+2}$ ) 在四面體位置(Tetrahedral-site)貢獻沿外加磁場反向的磁矩。從文獻得知當氧化鐵氧化程度改變時，內部  $Fe^{+2}$  和  $Fe^{+3}$  佔據在八面體位置和四面體位置的數量會有所改變，進而使  $B_1$ 、 $B_2$  和 A 的面積有了改變。由以上可以看出氧化鐵是一個非常複雜的系統。在本實驗中  $X=0$  的試片，不是完全純鐵而是表面還有些氧化鐵(但目前無法確認是  $FeO$ 、 $Fe_2O_3$  或  $Fe_3O_4$ )，由於吸收光譜是對表面非常敏感(Surface-sensitive)的量測，所以僅能推論是表面有些許  $Fe^{+2}$  在四面體位置使得在 XMCD 有和外加磁場相反的磁矩出現，但內部仍是純鐵，由圖 48 鐵的螢光圖譜可證明。

當隨著鎳增加時，鐵 XMCD 的結果越接近純金屬，如圖 46 所示；同時使鐵微觀磁性更強，從-0.01 提升至-0.035。有兩種可能來解釋這結果，第一種是鎳扮演著小磁鐵的角色，使鐵被自旋極化(spin-polarized)，進而使鐵微觀磁性增加。第二種原因，在鐵吸收光譜中則觀察到鐵的氧化程度會降低呈現較金屬化，所以在圖 46 中看到鐵微觀磁性逐步上升。

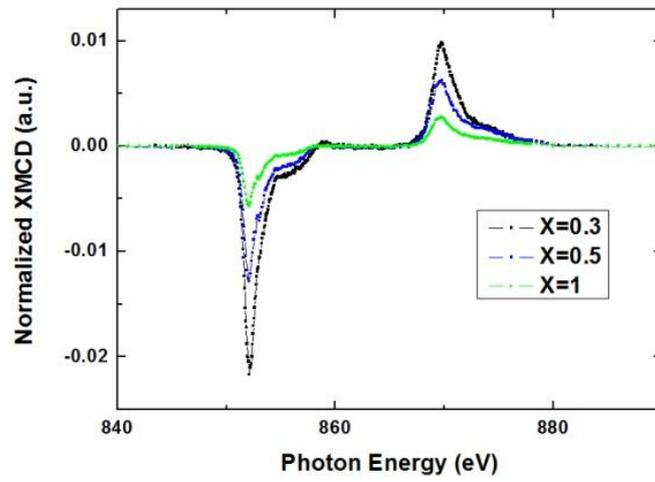


圖 45 X=0.3-X=1 的鎳 XMCD 圖

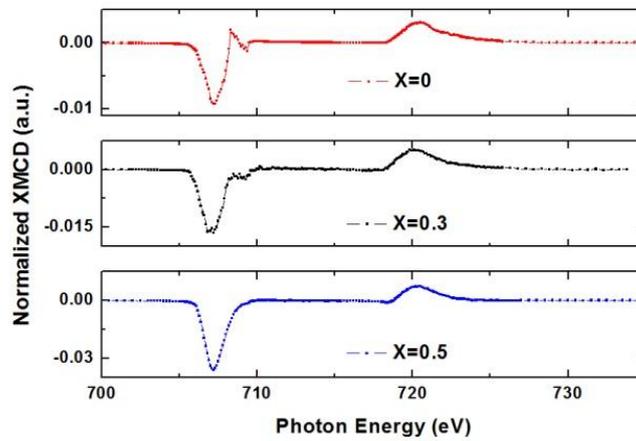


圖 46 X=0.3-X=1 的鐵 XMCD 圖

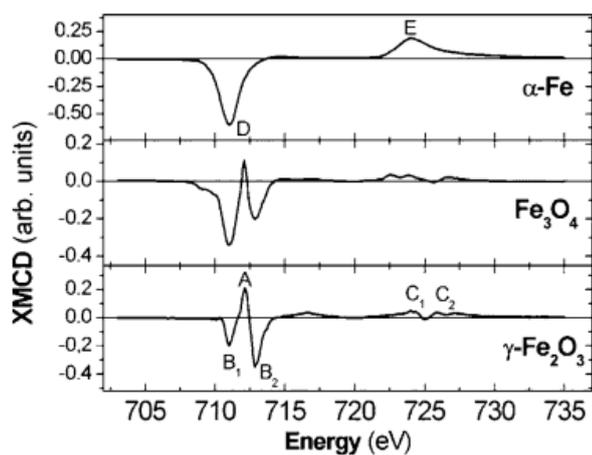


圖 47 純鐵和氧化鐵的 XMCD 圖 [73]

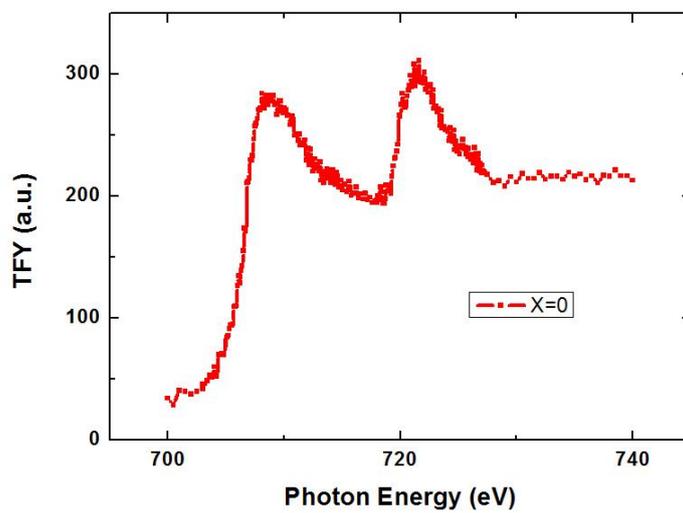


圖 48 螢光模式量測 X=0 時的鐵吸收光譜圖

#### 4-1-4-4 總合法則(Sum Rule)

以上實驗利用同步輻射量測的吸收光譜和 XMCD 圖，運用總合法則如式 9 所示，其原理在第二章已有詳細說明。將圖譜各自積分後代入總合法則計算後可將單一元素中的自旋磁矩和軌道磁矩分離，並量化鎳和鐵原子的自旋磁矩及軌道磁矩，探討和巨觀磁性的關係。

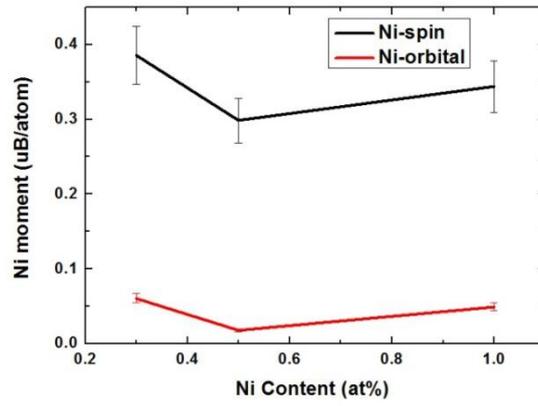
$$m_{orb} = -4q(10 - n_{3d}) / 3r \quad (9)$$

$$m_{spin} = -(6p - 4q)(10 - n_{3d}) / r$$

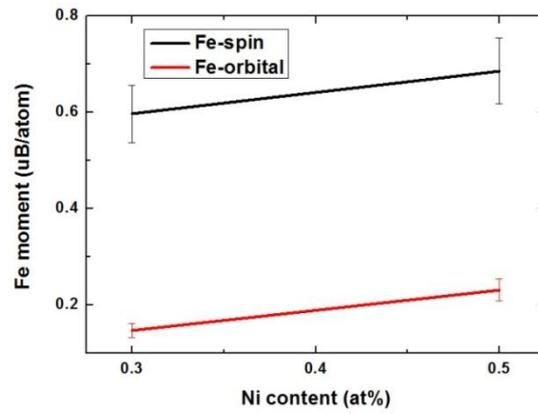
圖 49(a) 為鎳原子的總磁矩利用總合法則分離成自旋磁矩和軌道磁矩的結果，而圖 49(b) 為鐵原子的總磁矩利用總合法則分離成自旋磁矩和軌道磁矩的結果，發現自旋磁矩皆比軌道磁矩大上數倍之多，從磁滯曲線的矯頑磁場較小可看出些端倪，因文獻指出矯頑磁場和自旋-軌道舉耦合(spin-orbital coupling)強度有關[53]，一般自旋-軌道耦合越強時，矯頑磁場會越大，此時所測得自旋磁矩和軌道磁矩差異會較小。但在本實驗，由於矯頑磁場過小，可能是奈米線中的自旋-軌道舉耦合較弱，使得鎳和鐵的自旋磁矩皆和軌道磁矩相差較多，並以自旋磁矩在主導鎳或鐵的原子磁性。圖 49(c) 為自旋磁矩和軌道磁矩加總後總磁矩的結果，其中在不同成分時，黑色線代表由自旋磁矩和軌道磁矩相加後的鐵原子磁矩；紅色線代表鎳原子磁矩；至於藍色線則是考慮奈米線的成分後，依照比例乘以鎳和鐵的原子磁矩，例如在 X=0.3 時，鎳原子磁矩為  $0.45\mu_B/\text{atom}$  而鐵原子磁矩為  $0.75\mu_B/\text{atom}$ ，所以依照成分比例相乘後 X=0.3 的原子磁矩總合約  $0.66\mu_B/\text{atom}$ 。

X=0.3 到 X=0.5 時，由圖 49(c) 發現總合法則得到鐵原子磁矩增加，可和鐵 XMCD 圖和吸收光譜結果做連結，在吸收光譜看到鐵的氧含量減少而在 XMCD 看到鐵微觀磁性提升和更加金屬化的現象，都和鐵原子磁矩上升有關。至於從 X=0.3 到 X=1 的鎳原子磁矩有緩慢下降的趨勢，雖然總合法則結果在 X=1 的鎳原子磁矩有些微上升，但連其他數據也考慮進來會發現，隨著奈米線鎳含量增加，吸收光譜看到鎳的氧含量增加，使得會貢獻磁性的金屬鎳減少而反鐵磁的氧化鎳增加，而在磁圓偏振圖譜也看到鎳 XMCD 訊號減少。最後，最重要的是在圖 37 和圖 49(c) 中，都發現隨著鎳的添加，同時會使得飽合磁化量和原子磁矩總合的結果都呈現下降的趨勢。

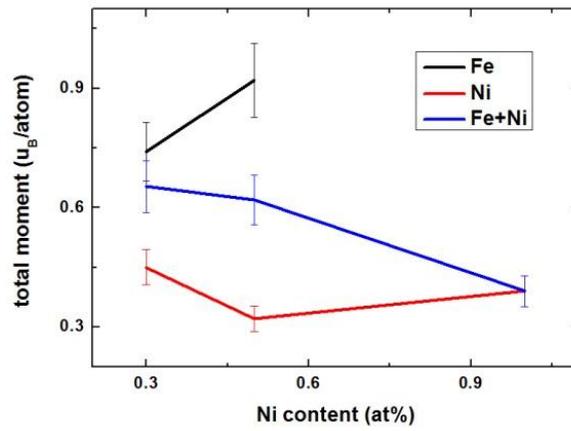
總而言之，透過總合法則、吸收光譜、XMCD 圖的多方驗證，確定在摻雜鎳進入奈米線時，發現鐵的原子磁矩會上升而鎳的原子磁矩會下降，並且在考慮鎳鐵奈米線比例時的原子磁矩總合趨勢也和巨觀量測的磁性有相同的趨勢，不過就單一元素來看是鐵的微觀磁性上升而鎳的微觀磁性下降。



(a)



(b)



(c)

圖 49 不同成分時總合法則計算 (a) 鎳的自旋磁矩和軌道磁矩，(b) 鐵的自旋磁矩和軌道磁矩，(c) 鎳考慮鎳鐵比例後的原子磁矩總合

## 4-2 快速退火對鎳鐵合金的影響

### (RTA effect on $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ nanowires )

在了解摻雜鎳對奈米線的影響後，在結果與討論第二部分想了解 RTA 對奈米線的影響( $X=0.3$  和  $X=0.5$ )，隨著鎳鐵合金在產業中有越來越多的應用，而 RTA 在許多製程中扮演重要角色，但目前尚無研究在 RTA 對鎳鐵奈米線的結構和磁性質等影響，希望透過類似上一節的分析來了解 RTA 和奈米線間的故事。

#### 4-2-1 合金成分-EDS 分析

將剛電鍍好的  $X=0.3$ 、 $0.5$  的奈米線，浸泡在  $60^\circ\text{C}$  鉻酸 20 小時後，使 AAO 模板移除後再進行 RTA，可避免 RTA 時 AAO 中的氧原子擴散進奈米線中。接著將經過 RTA 的奈米線，利用 EDS 確認成分，其中取 2-3 點平均後其結果如表 4(未含氧)和表 5(含氧)所示，大致上 RTA 並沒有對成分造成太大的改變。為了區別 RTA 前後的試片，RTA 前的奈米線鎳比例佔 30at% 的定義  $X=0.3$ ，RTA 後鎳比例大致也佔 30 at% 的定義為  $X=0.3R$ ( $R$  代表 RTA)；同理，RTA 前鎳比例佔 50 at% 的定義  $X=0.5$ ，RTA 後鎳比例也佔 50 at% 的定義為  $X=0.5R$ 。另外透過 EDS，也確定 RTA 前後氧含量沒有明顯變化，從圖 50 和圖 51 看到氧訊號，從表 5 可得到詳細含氧的比例和 RTA 前含有氧的 EDS 表 1 比較，確定  $X=0.3$  和  $X=0.3R$  的含氧量在 15-16at% 間，而  $X=0.5$  和  $X=0.5R$  的含氧量大概在 11-12at% 之間，都無明顯變化。

總結以上結果，試片  $X=0.3$  和  $X=0.5$  在經過 RTA 後，奈米線的成分和氧含量皆沒有改變，在之後的討論中，將直接以 RTA 後奈米線含氧量和成分不變的前提下進行討論。

	Ni(at%)	Fe(at%)
a=2.4	29.1	70.1
a=5	52.2	47.8

表格 4 經 RTA 後的鎳鐵奈米線，EDS 成分平均結果(未含氧)

	Ni(at%)	Fe(at%)	O(at%)
a=2.4	24.1	60.5	15.4
a=5	43.8	44.8	11.4

表格 5 經 RTA 後的鎳鐵奈米線，EDS 成分平均結果(含氧)

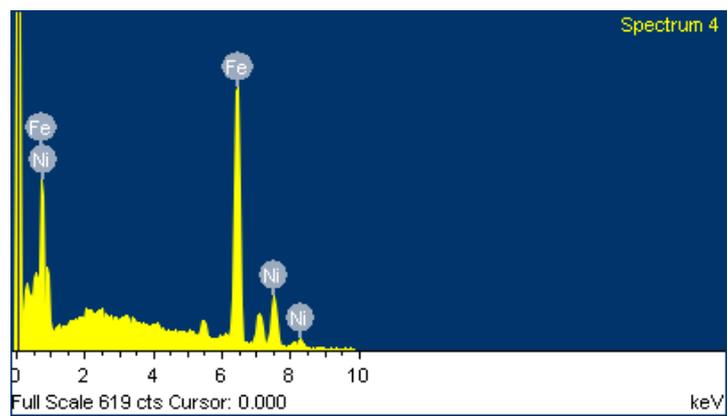
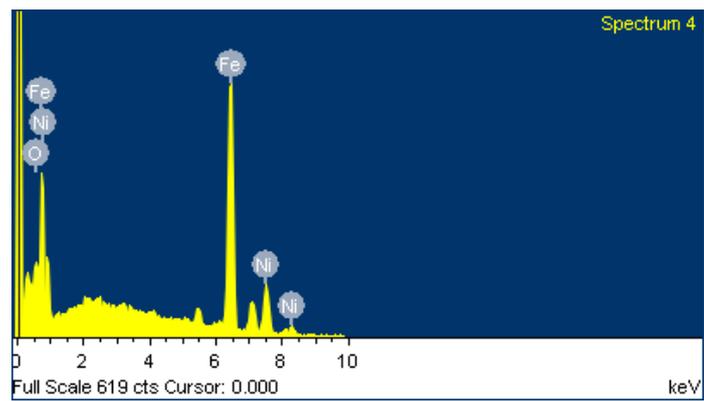
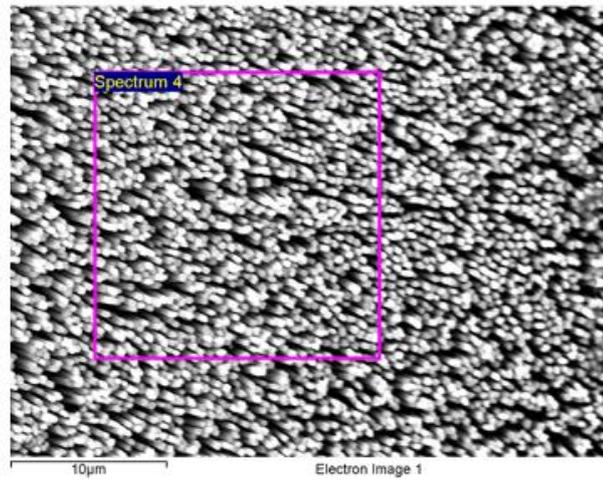


圖 50 X=0.3R 時，利用 EDS 量測後圖譜結果

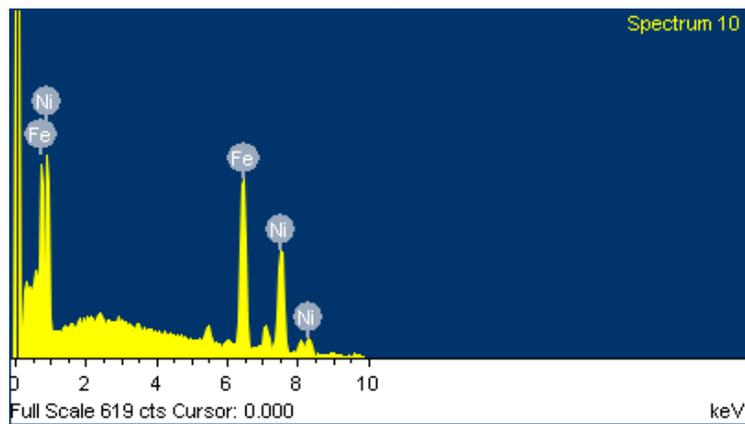
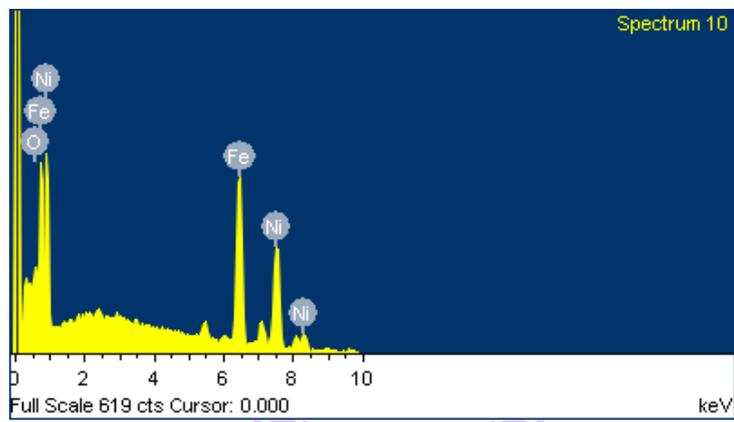
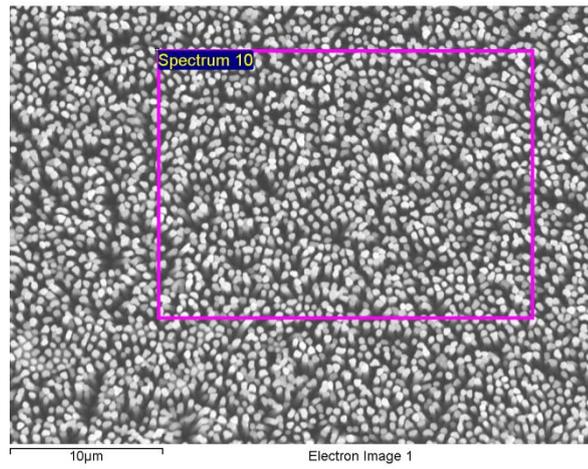


圖 51 X=0.5R 時，利用 EDS 量測後圖譜結果

## 4-2-2 奈米線形貌

在 4-1-2 已經確認過剛電鍍完成的  $X=0$  到  $X=1$  奈米線的外觀形貌，但是為了確認經 RTA 後，奈米線並沒有因為人為因素或是受 RTA 而有所改變，所以仍需再用 SEM 確認其長度和外觀。如圖 53-圖 55 所示， $X=0.3R$  和  $X=0.5R$  奈米線的長度仍保持在  $4\pm 0.5\mu\text{m}$ ；更重要的是，從圖 55 可看到經 RTA 後奈米線和奈米線之間仍是分開且為自由站立 (free-standing) 狀態，並沒有薄膜在表面形成，所以確定剛電鍍完成和 RTA 後的試片，僅差在有無經過 RTA，在 SEM 的結果幾乎沒有改變。

總而言之，透過 SEM 和 EDS 的檢測可確定是高品質的奈米線，降低外在變數的影響，使得後續吸收光譜和 XMCD 分析是更加可信。

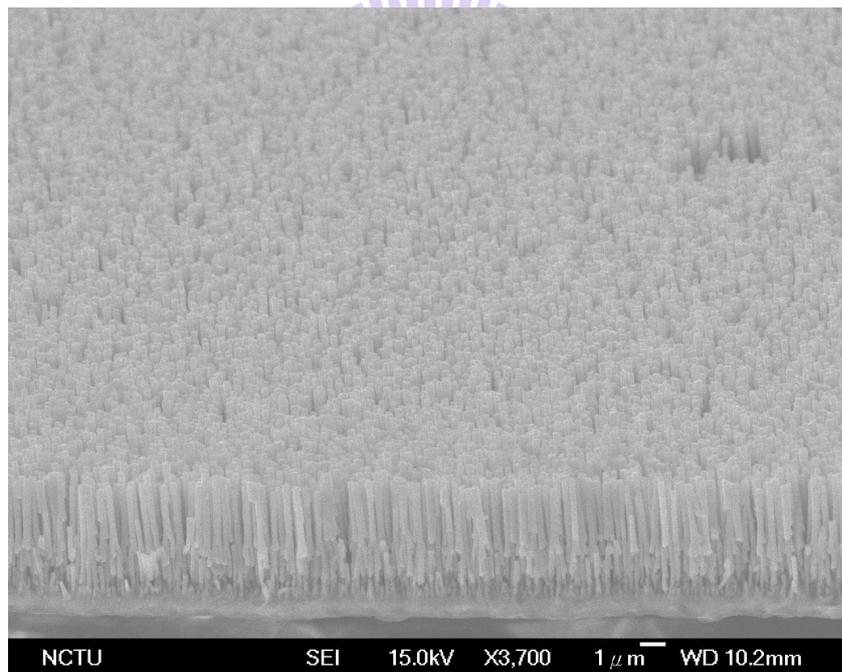


圖 52  $X=0.3R$ ，SEM 側視圖

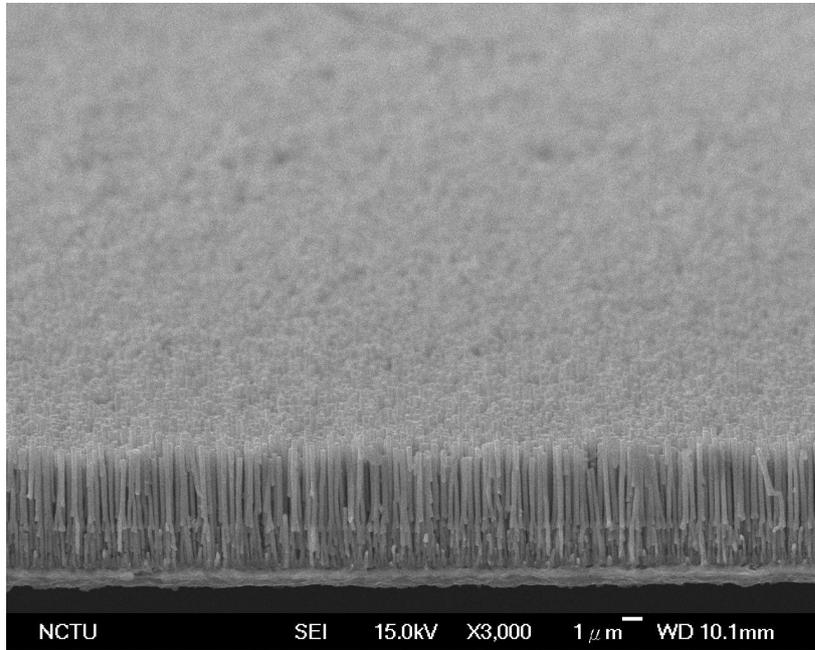


圖 53 X=0.5R，SEM 側視圖

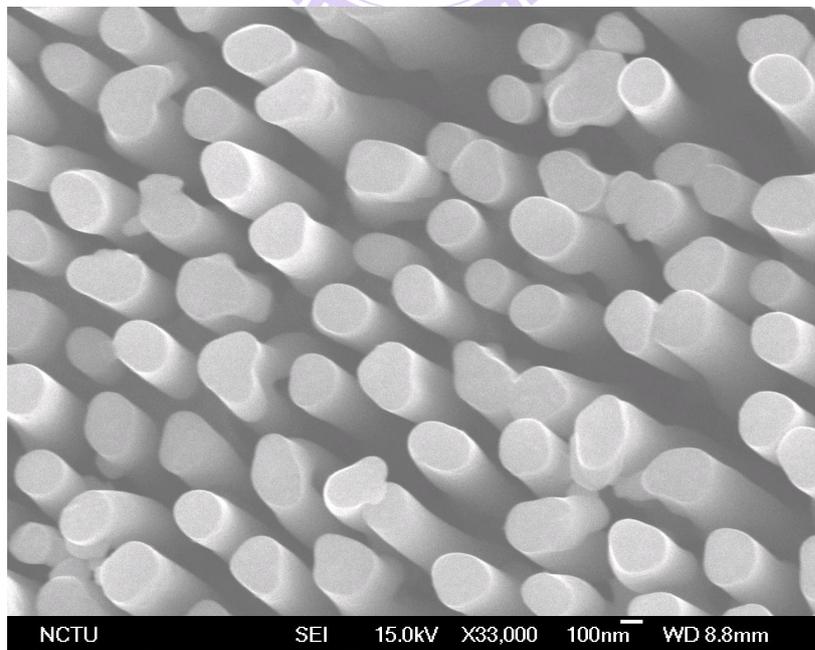


圖 54 X=0.5R，SEM 俯視圖

## 4-2-3 結構分析

### 4-2-3-1 巨觀結構

將經過 RTA 後的奈米線利用 XRD 分析其巨觀結構，發現在  $X=0.3$  本來有兩根 BCC 的特徵峰： $(110)$ 和 $(211)$ ，在經過 RTA 後，兩根 BCC 的特徵峰都已消失不見，如圖 56 所示，從後面吸收光譜的結果推論是因為鎳和鐵之間有電荷轉移(charge transfer)現象，也就是說有氧化還原發生，而電荷流向是從鐵流向鎳，所以部份純鐵可能會改變成  $\text{Fe}^{+2}$ 、 $\text{Fe}^{+3}$ (如果是考慮鐵電荷流向鐵，本來各種氧化鐵中的  $\text{Fe}^{+2}$ 、 $\text{Fe}^{+3}$  可能也會有價態的改變，但此情況較無法確認)，不論如何，純鐵的訊號受到電荷轉移的影響而減少，所以在巨觀結構上看到  $X=0.3\text{R}$  的成分沒改變，但是無法看到兩根 BCC 的特徵峰，呈現結晶性降低的結果。

而  $X=1$  和  $X=1\text{R}$  的 XRD 結果如圖 57 所示，在  $X=1$  時為 FCC 結構並有三根特徵峰： $(111)$ 、 $(200)$ 和 $(220)$ ，而經過 RTA 後，由於三根 FCC 的特徵峰仍然存在， $X=1\text{R}$  仍保持 FCC 結構並且結晶性沒有明顯改變，這可能是因為單一元素並沒有發生所謂的電荷轉移，而 RTA 的效應僅是使奈米線內部有缺陷減少，所以 RTA 對單一元素的影響有限。

最後  $X=0.5$  和  $X=0.5\text{R}$  的比較如圖 58 所示，乍看結果並無太大改變，但是進一步將 40 度-55 度放大如圖 59，在  $X=0.5$  時的 40-45 度間主峰所藏的分峰，和  $X=0.5\text{R}$  結果對照後，發現此分峰在 RTA 後的主峰呈現不對稱的分佈而分峰變得較不明顯，這可能也是因為鎳和鐵之間發生些微電荷轉移。

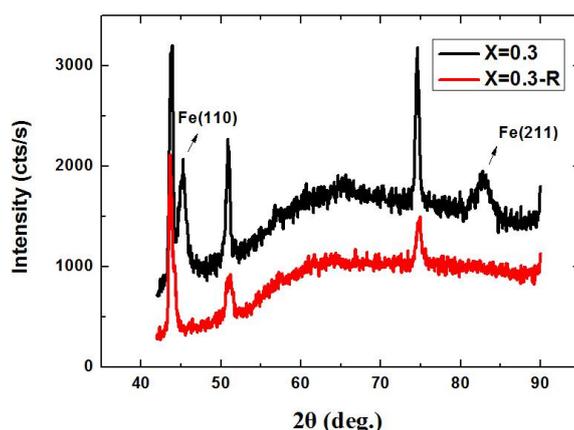


圖 55  $X=0.3$ ，經 RTA 後 XRD 比較

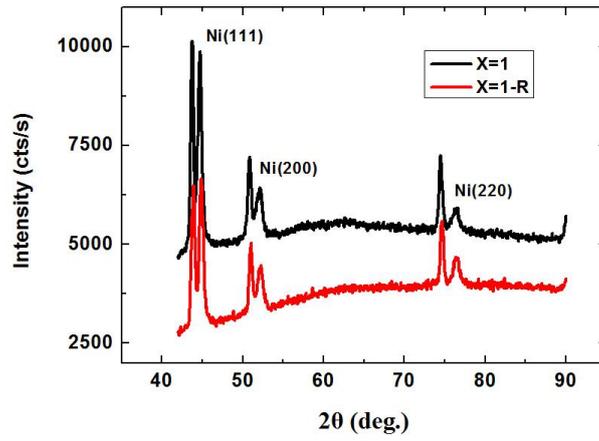


圖 56 X=1，經 RTA 後 XRD 比較圖

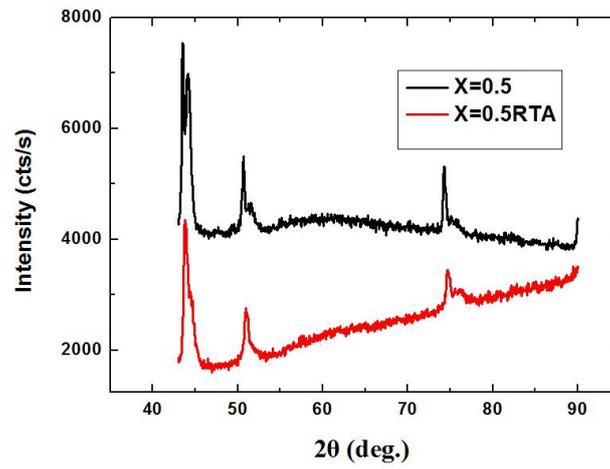


圖 57 X=0.5，經 RTA 後 XRD 比較圖

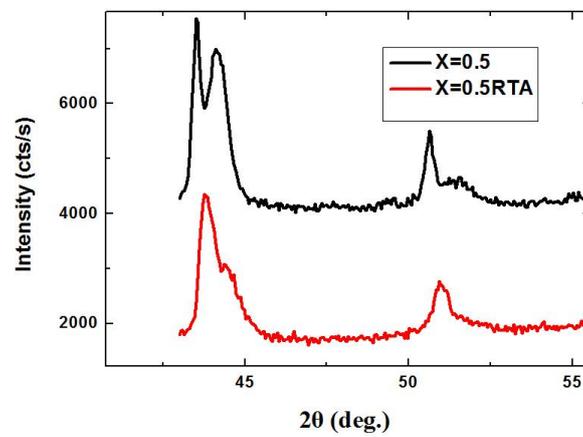


圖 58 X=0.5，經 RTA 後 XRD 放大比較圖

## 4-2-4 磁性分析

### 4-2-4-1 巨觀磁性

針對  $X=0.3R$ 、 $0.5R$  用 VSM 量測磁滯曲線，發現 RTA 前後奈米線成分和氧含量沒有改變，而從上小節 SEM 影像也確定 RTA 後沒有薄膜在表面形成，而奈米線長度和分佈也很均勻，在所有影響因素都降至最低後，比較  $X=0.3$ 、 $0.3R$  的磁滯曲線如圖 59(a)，將 RTA 前後試片隨成分和飽和磁化量比較，如圖 59(b) 所示，發現矯頑磁場和飽和磁化量並無顯著改變。但是卻從 XRD 發現  $X=0.3R$ 、 $0.5R$  的巨觀結構明顯變化，加上材料經退火後的磁性一直都沒有確切的解釋[23]，例如發現  $Ni_{80}Fe_{20}$  奈米線的矯頑磁場在退火後會增加，大致隨退火溫度增加而增加，推測是退火使應力釋放和缺陷減少所導致的，但當退火溫度超過  $500^{\circ}C$  時，矯頑磁場反而會下降，文獻並沒有對這些現象給出明確的解釋，所以透過磁能譜學的微觀分析來了解巨觀結構改變但巨觀磁性卻沒有太大改變。

總而言之，當成份固定時對試片進行 RTA，發現磁滯曲線並沒有明顯改變，可是由於還沒有太多的文獻著墨 RTA 處理的鎳鐵薄膜或奈米線，而在退火後的磁性質也沒有一定的趨勢或解釋。在本實驗中，希望可以透過後續的吸收光譜和 XMCD 圖，來探討 RTA 處理對鎳鐵奈米線的影響，並對其微觀磁性、巨觀結構、巨觀磁性間的關係有更進一步的了解。

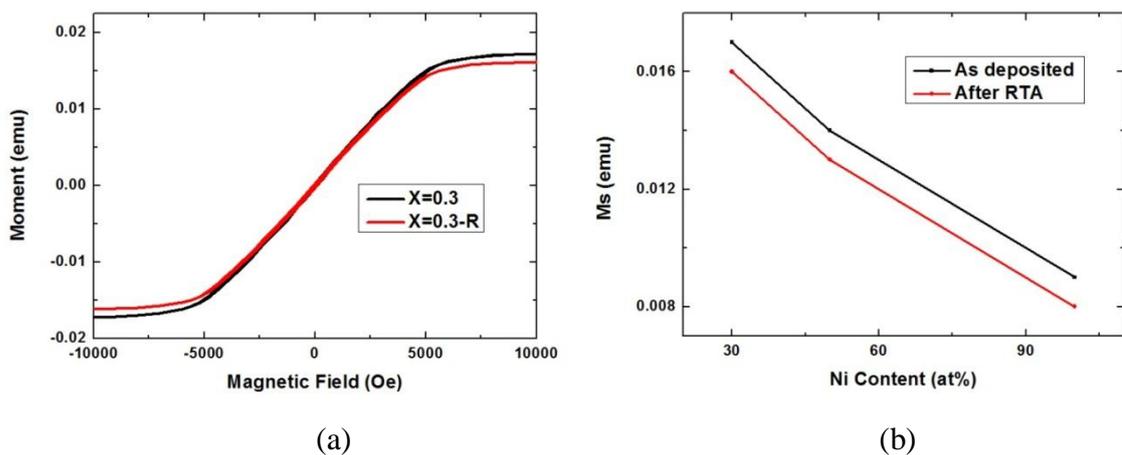


圖 59 (a)  $X=0.3$  經 RTA 後的磁滯曲線，(b) 不同成分間的飽和磁化量在 RTA 前後的變化

#### 4-2-4-2 吸收光譜圖(XAS)

圖 60 是 X=0.3、0.3R 鎳的全能譜吸收光譜，而圖 61 是 X=0.3、0.3R 鐵的全能譜吸收光譜，發現 RTA 前後在鎳和鐵 L<sub>3</sub>-edge 附近的吸收強度皆有明顯變化，指出有電荷傳輸(Charge transfer)發生。一般而言，鎳吸收光譜反應出鎳 2p<sub>1/2</sub> 和 2p<sub>3/2</sub> 的電子吸收光躍遷到 3d 的情形，而在 L<sub>3</sub>-edge 的吸收強度變化(854eV)就是表達 3d 軌域空位(Vacancy)的改變。從圖 60 看到 L<sub>3</sub>-edge 吸收強度在 RTA 後明顯變弱，表示有電子從鎳以外的地方流進 3d 軌域的空位裡，使得 3d 的空位減少，所以 2p<sub>3/2</sub> 軌域內電子吸收光要進行躍遷至 3d 時，就會受到 3d 空位減少而躍遷的電子數變少，使得在 L<sub>3</sub>-edge 吸收強度降低，所以由 L<sub>3</sub>-edge 強度降低指出有電荷從別的地方流入鎳，從圖 60 中也發現 X=0.3R 的鎳較像純金屬和 RTA 前有明顯氧化的情形不一樣，而此現象也是電荷傳輸所致，在文獻[72]也有類似現象稱為氧化物還原(Oxide reduction)。

從圖 61 看到鐵 L<sub>3</sub>-edge(708.7eV 和 709.8eV)分峰強度情況較為複雜，藉由文獻圖 45 判斷在較低能量(708.7eV)可能是純鐵和氧化鐵(FeO)的吸收位置，搭配 X=0.3R 的 XRD 結果，如圖 55 所示，發現在 RTA 後 BCC 特徵峰已不明顯且結晶性降低，結合 X=0.3R 吸收光譜在較低能量(708.7eV)的訊號提升，推論 RTA 前部分純鐵在經過 RTA 後有氧化情形，也就是純鐵中的電子傳遞出去，使得氧化產生，所以 XRD 的鐵特徵峰也消失(本來在表面的氧化鐵可能也會有價態的改變，但此情形較無法確定，暫不討論)。總而言之，在較低能量(708.7eV)的吸收強度較 RTA 前提升，主要是因為純鐵中的電荷傳輸出去而使得 3d 上空位增加，所以鐵在 2p 軌域內的電子吸收光繼續躍遷至 3d 時，會受到空位變多而看到圖 55 中 L<sub>3</sub>-edge(708.7eV)吸收強度增加。

接著討論 X=0.5 RTA 前後的吸收光譜，圖 62 是 X=0.5、0.5R 鎳的全能譜吸收光譜，而圖 63 是 X=0.5、0.5R 鐵的全能譜吸收光譜。從鎳來看，在 RTA 後 L<sub>3</sub>-edge 吸收強度下降，由於降幅和圖 60 相比，雖然同樣有電荷流進鎳 3d 軌域的空位裡，只是這樣電荷傳輸的現象在 X=0.5R 較不明顯；而從鐵來看，在低能量(708.7eV)和較高能量(709.8eV)吸收強度有異常的增幅，進一步將鐵的吸收光譜正規化，如圖 63 小圖所示，發現確實有電荷傳輸現象，而在正規化前的部分吸收可能是來自於表面態貢獻。在 X=0.5R 時的電荷傳輸較不明顯，可能是因為鐵可當作還原劑，當在 X=0.3R 時有較多的鐵原子，使氧化鎳幾乎都還原成鎳金屬了，所以從圖 60 可看到接近純金屬的吸收光譜；而在 X=0.5 時，因為氧化鎳已經較 X=0.3 時多(由圖 41(b)可知)，同時當作還原劑可丟電子的鐵又減少，所以在圖 62 中仍可以看到鎳 L<sub>2</sub>-edge 有分峰的氧化現象。

總而言之，從 L<sub>3</sub>-edge 吸收強度改變確定鎳鐵奈米線在 RTA 後發生電荷傳輸，是由鐵將傳入鎳，而鐵發生氧化反應；鎳則是得到電荷發生氧化物還原反應。

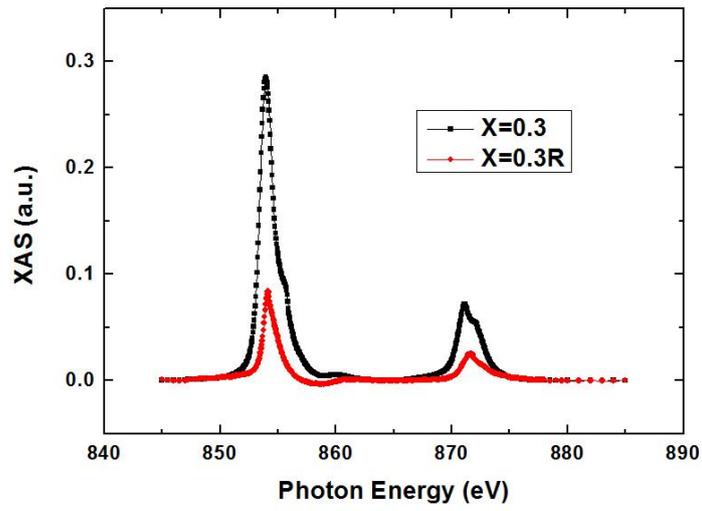


圖 60 X=0.3，RTA 前後鎳全能譜吸收光譜圖

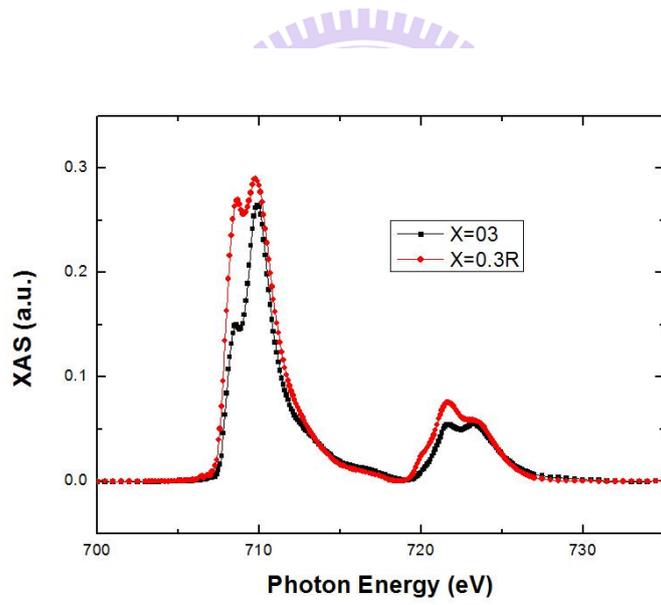


圖 61 X=0.3，RTA 前後鐵全能譜吸收光譜圖

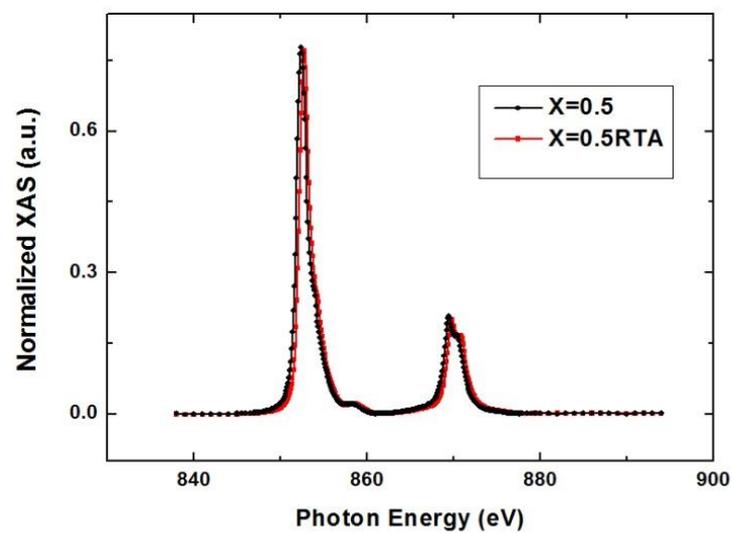


圖 62 X=0.5，RTA 前後鎳全能譜吸收光譜圖

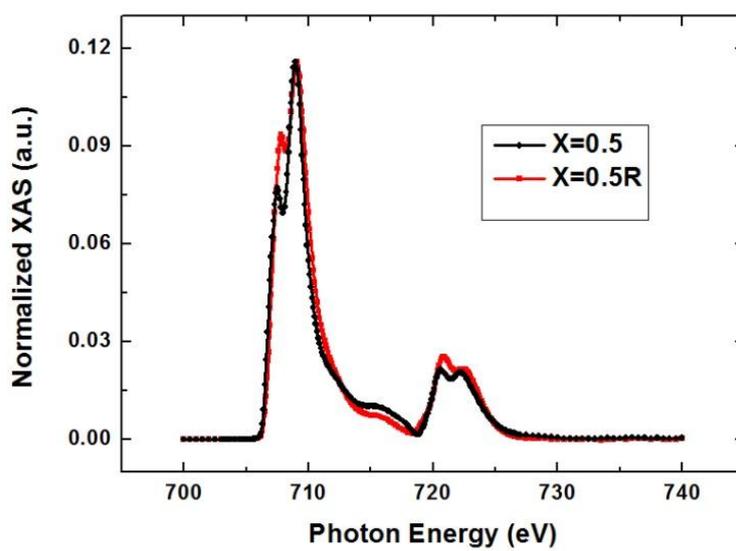


圖 63 X=0.5，RTA 前後鐵全能譜吸收光譜圖

### 4-2-4-3 磁圓偏振二向性(XMCD)

接著透過 XMCD 來了解 RTA 對微觀磁性的影響。首先在  $X=0.3R$  鎳和鐵的 XMCD，如圖 64 和圖 65 所示；從圖 64 中發現鎳在 RTA 後  $L_3$ -edge 在 X 軸以下的面積增加，代表鎳原子沿外加磁場排列的磁矩增加而鎳的微觀磁性增加；而此結果也和吸收光譜一致，因為可以從圖 60 看出 RTA 後  $L_3$ -edge 和  $L_2$ -edge 皆從分峰變成無分峰，假設分峰越明顯，表示內部有越多反鐵磁的氧化鎳生成，會使鎳微觀磁性減弱。鎳在 RTA 後  $L_3$ -edge、 $L_2$ -edge 沒有明顯分峰，是因為有電荷傳輸到鎳的 3d 軌域空位上，使部分氧化鎳會得到電子還原成金屬鎳，此結果圖 64 對照後，確定在 RTA 後鎳微觀磁性提升和在吸收光譜看到金屬化兩者有所關連。

在  $X=0.3R$  的鐵 XMCD 中，如圖 65 所示，發現 RTA 前後  $L_3$ -edge 在 X 軸以下的面積差不多，代表沿外加磁場方向排列的磁矩差不多，但在 X 軸以上有正面積出現，代表有和外加磁場相反的磁矩(反鐵磁)產生，而通常正面積出現是因為有氧化鐵(四面體位置)生成，而正面積會把部分負面積抵銷，所以對於  $X=0.3R$  鐵微觀磁性是比  $X=0.3$  時小；而此結果也和吸收光譜一致，因為由圖 61 所示，提到在 RTA 後鐵 3d 軌域上的空位增加代表有電子向鎳傳輸，也就是純鐵會丟出電子而產生氧化。從  $X=0.3R$  的 XMCD 中，發現鐵的微觀磁性減弱是和吸收光譜中看到的電荷傳輸，兩者是有關聯的。

在  $X=0.5R$  時鎳 XMCD，如圖 66 所示，在  $L_3$ -edge X 軸以下面積幾乎不變，看似微觀磁性沒甚麼改變，但是之後將吸收光譜積分面積放進總合法則計算時，會看到鎳的原子磁性有些增加，此趨勢是因為來自於電荷傳輸使得氧化鎳還原成金屬鎳，但從吸收光譜和 XMCD 圖來看結果都較  $X=0.3R$  不明顯；至於  $X=0.5R$  鐵 XMCD，如圖 67 所示，明顯在  $L_3$ -edge X 軸以下的面積變小並且有些微正面積產生，代表沿外加磁場排列的磁矩變小並且有反鐵磁產生，所以鐵在 RTA 後微觀磁性變小，而結果可從圖 63 解釋，吸收光譜看到  $L_3$ -edge 吸收強度改變，有電荷傳輸現象可能使更多氧化鐵產生，而導致微觀磁性下降。

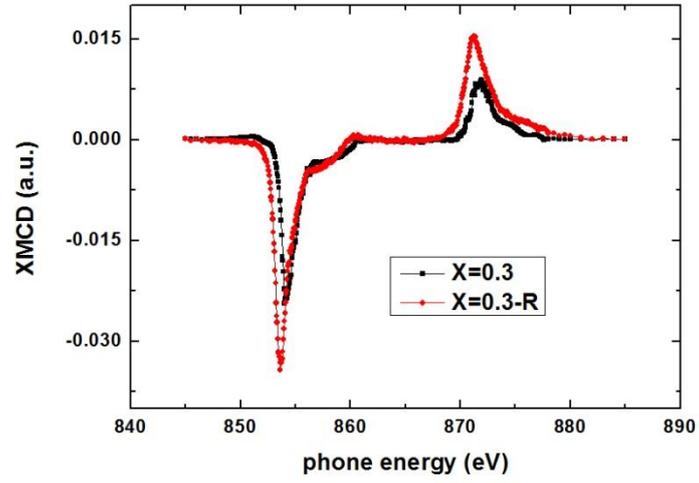


圖 64 X=0.3, RTA 前後鎳 XMCD 圖

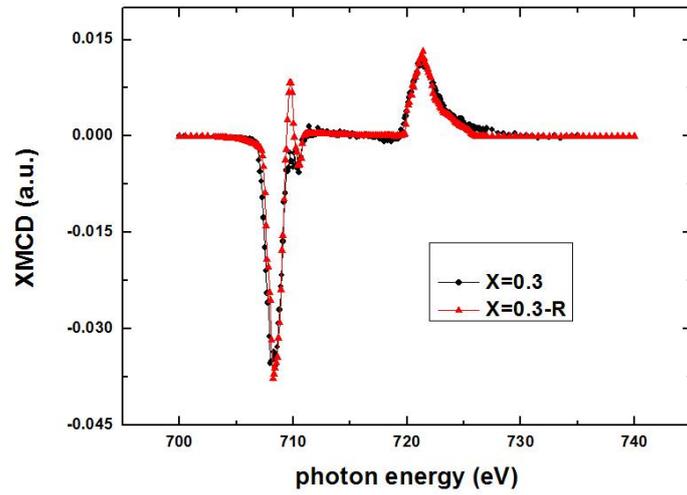


圖 65 X=0.3, RTA 前後鐵 XMCD 圖

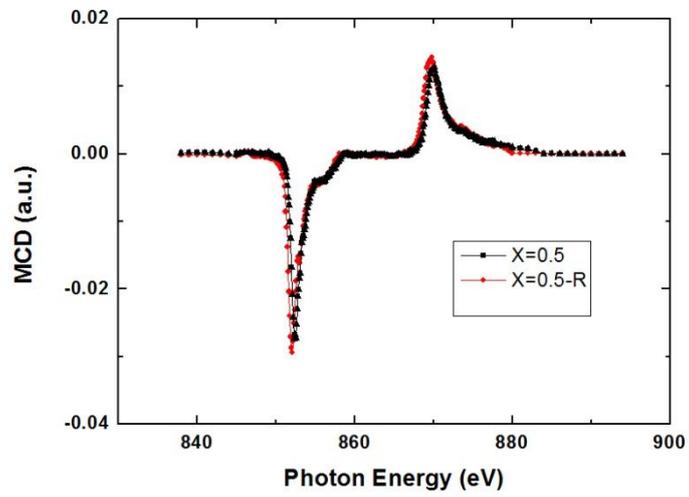


圖 66 X=0.5, RTA 前後鎳 XMCD 圖

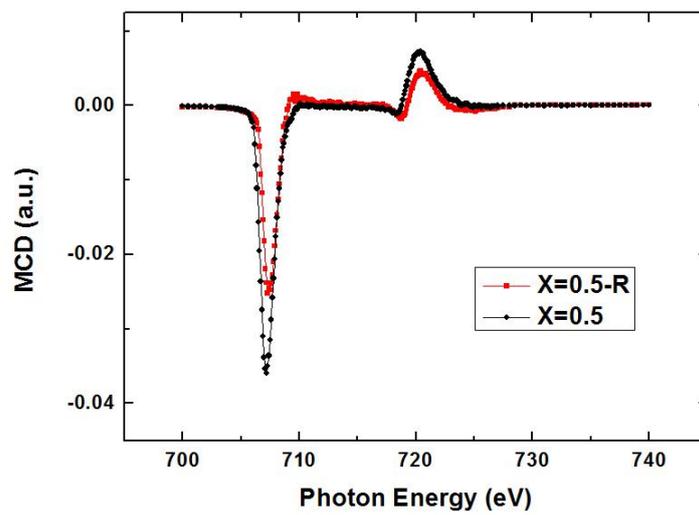


圖 67 X=0.5, RTA 前後鐵 XMCD 圖

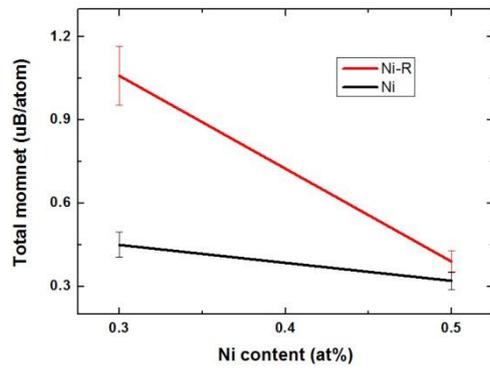
#### 4-2-4-4 總合法則(Sum Rule)

將 RTA 後的吸收光譜和 XMCD 圖積分後，代入總合法則如式 9 所示，計算出鎳和鐵各別的軌道磁矩和自旋磁矩。但如同在摻雜效應的結果，自旋磁矩都會比軌道磁矩大上數倍，所以在這一節的討論將直接以自旋磁矩和軌道磁矩相加後的總磁矩(Total moment)出發。

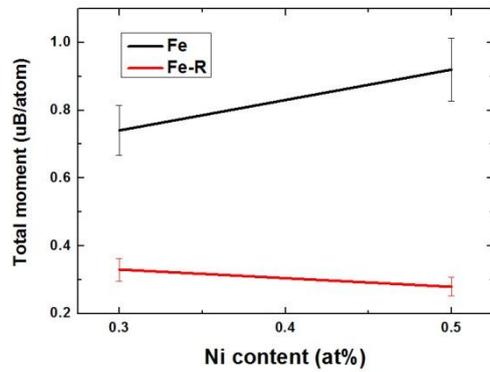
首先，比較  $X=0.3$ 、 $0.5$  中鎳在 RTA 前後總合法則結果，如圖 68(a)所示，發現在 RTA 後鎳原子磁性皆有提升的現象，從前面吸收光譜看到因為電荷傳輸而有氧化鎳還原成金屬鎳的現象解釋(雖然在 XMCD 圖沒有很明顯變化)；另外， $X=0.3R$  的鎳原子磁矩提升幅度遠大於  $X=0.5R$ ，因為鐵可當作還原劑，文獻指出當在氧化鎳薄膜上沉積越厚的鐵薄膜時，可以還原出越多的鎳金屬薄膜。推論有可能是因為  $X=0.3R$  時有較多的鐵原子，使氧化鎳幾乎都還原成鎳金屬，所以在圖 60 看到接近純金屬鎳的吸收光譜；而在  $X=0.5$  時，因為氧化鎳較  $X=0.3$  還要多(由圖 41(b)可知)，同時當作還原劑的鐵又減少，所以在圖 62 中仍看到  $L_2$ -edge 有分峰，而在圖 68(a)中  $X=0.5R$  的鎳原子磁性提升程度才會較  $X=0.3R$  時的鎳小上許多。

接著，比較  $X=0.3$ 、 $0.5$  中鐵在 RTA 前後總合法則結果，如圖 68(b)所示，發現在 RTA 後鐵的原子磁性皆有大幅度的下降，因為從吸收光譜中發現鐵在 RTA 後會有電荷傳輸使得更多氧化鐵產生；而在 XMCD 圖，也有看到鐵有些微氧化的現象出現，這些鐵氧化或鐵價態的改變，使得在 RTA 後鐵的原子磁性明顯下降。

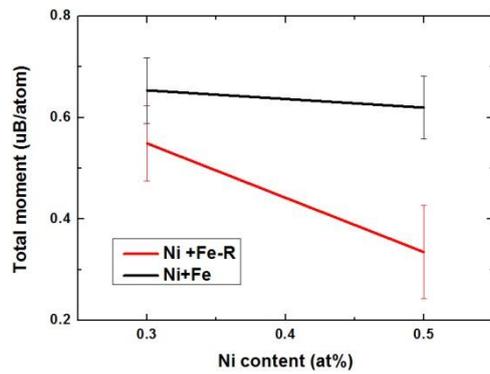
將總合法則結果依奈米線成分考計算，例如  $X=0.3R$  時，鎳原子磁矩後約  $1.05\mu_B/\text{atom}$ ；而鐵原子磁矩約  $0.32\mu_B/\text{atom}$ ，所以依照成分比例相乘後可得到總磁矩約為  $0.54\mu_B/\text{atom}$ ，其結果如圖 68 所示，並和圖 59(b)比較後發現，在考慮成分後的飽合磁化量和原子磁性呈現一樣的趨勢，更重要的是從圖 59(a)、圖 68(a)和圖 68(b)中比較後，看到雖然 RTA 前後飽合磁化量，雖然沒有太大改變，但是藉由總合法則，甚至是吸收光譜、XMCD 的數據，都一致指出微觀磁性有劇烈的變化，因為經過 RTA 後，鎳的原子磁矩會因為電荷流入而有氧化物還原使得微觀磁性上升；鐵的原子磁矩則是有電荷傳輸出去使得部分鐵有氧化而使得微觀磁性下降。最後，藉由這些分析可以發現當在巨觀量測飽合磁化量沒有隨參數改變時，並不代表微觀磁性或原子磁性沒有改變，有可能就像本實驗，雖然飽和磁化量一樣，但內部鎳的磁性已經上升而鐵的磁性下降。



(a)



(b)



(c)

圖 68 總合法則結果：(a)RTA 前後鎳的原子磁矩，(b)RTA 前後鐵的原子磁矩，(c)RTA 前後考慮鎳鐵比例後的原子磁矩

## 第五章 結論

在本研究中，成功利用商用 AAO 模板和脈衝式定電流電鍍法製造鎳鐵奈米線 ( $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ )，長度約在  $4\pm 0.5\mu\text{m}$  而深寬比約為 16 並均勻整齊直立於銅基板上。雖然發現有異常電鍍的現象，但透過 EDS 可確認奈米線成分為  $\text{Fe}(X=0)$ 、 $\text{Ni}_{30}\text{Fe}_{70}(X=0.3)$ 、 $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}(X=0.5)$ 、 $\text{Ni}(X=1)$ ，在接下來的結論將分成兩個部分：鎳摻雜效應和 RTA 效應。

首先，在奈米線中摻雜不同比例的鎳進去後，得到以下的結論：

- 1、隨著鎳含量增加，在奈米線中氧含量呈下降趨勢，從  $X=0$  氧有 22.7at% 到  $X=1$  氧下降到 5.66at%。接著在 XRD 檢測後，確定  $X=0.3$  為 BCC 結構； $X=0.5$  為 BCC 和 FCC 混相結構； $X=1$  為 FCC 結構，推論氧含量的改變和結構變化有關，因為推測從 BCC 到 FCC 相變的過程中，晶體結構堆積會越緊密使得氧原子不易進入，進而使氧含量減少。
- 2、在摻雜越多鎳到奈米線中時，從磁滯曲線發現飽合磁化量會慢慢從  $X=0.3$  時的 0.017emu 下降到  $X=1$  時的 0.009emu。
- 3、透過吸收光譜在不同位置的吸收強度改變，發現鎳和鐵吸收光譜在從  $X=0$  到  $X=1$  時，鐵呈現越來越金屬化，而鎳則是越來越氧化。
- 4、鎳添加進奈米線時，會使鐵微觀磁性(XMCD 訊號)增強。有兩種可能來解釋這結果，第一種是鎳扮演小磁鐵的角色，使鐵被自旋極化(spin-polarized)進而使鐵的微觀磁性增加。第二種原因，從鐵吸收光譜中，發現鐵的氧化程度會降低呈現較金屬化，所以使鐵的磁圓偏振訊號會逐步上升。
- 5、由總合法則計算結果，發現兩個元素的自旋磁矩皆比軌道磁矩大上數倍之多，可能是自旋-軌道磁舉耦合較弱，以自旋磁矩在主導鎳或鐵的原子磁性，另外，在考慮成分後的單位原子的總磁矩隨成分變化和 VSM 量測隨成分變化的飽合磁化量，兩者趨勢一樣。

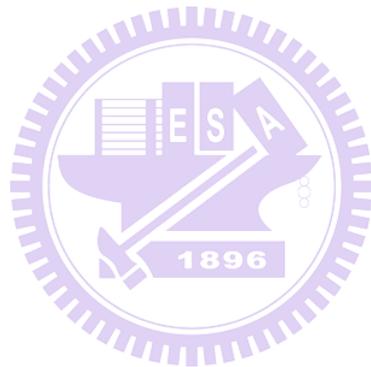
總而言之，透過總合法則、吸收光譜、XMCD 的多方驗證，在本研究中確定了在摻雜越多鎳進入奈米線時，雖然巨觀磁性飽合磁化量呈現下降，但發現鐵的微觀磁性會上升而鎳的微觀磁性會下降，所以主要是由鎳扮演磁軟化的角色。

接著，針對  $X=0.3$ 、 $X=0.5$  的奈米線進行 RTA 後，得到了以下的結論：

- 1、RTA 後並不會改變奈米線的成分和含氧量，其中  $X=0.3$  在 RTA 前後含氧量約為 15-16at%，而  $X=0.5$  在 RTA 前後含氧量大約在 11-12at%。
- 2、在 RTA 後，奈米線長度仍保持在  $4\pm 0.5\mu\text{m}$ ，奈米線和奈米線之間仍然是分開且為自由站立(free-standing)狀態，且沒有薄膜在表面形成。
- 3、RTA 後的奈米線結構  $X=0.3R$  和  $X=0.5R$  會有減弱現象。其中  $X=0.3$  本來有兩根 BCC 的特徵峰： $(110)$ 和 $(211)$ ，在 RTA 後，兩根 BCC 的特徵峰都已消失不見；而  $X=0.5$  時的情形則介在兩者之間；而  $X=1$  經 RTA 後仍保有三根 FCC 的特徵峰： $(111)$ 、 $(200)$ 和 $(220)$ 。所以當鐵在奈米線所占的比例越多，在 RTA 後結構會弱化的越嚴重。

- 4、  $X=0.3、0.5$ ，在 RTA 前後對磁滯曲線中的矯頑磁場和飽合磁化量並沒有明顯影響。
- 5、 在吸收光譜研究中，從  $L_3$ -edge 吸收強度改變，指出奈米線內部發生電荷傳輸，鐵將電荷傳到鎳後，鐵發生氧化反應，而鎳則得到電荷發生氧化物還原反應。而從 XMCD 結果發現 RTA 後鎳微觀磁性提升而鐵微觀磁性會變小，這些微觀磁性的改變都和電荷傳輸有關。
- 6、 從總合法則計算結果，同樣發現  $X=0.3、0.5$  在 RTA 後，鎳的原子磁性會上升而鐵的原子磁性會下降；其中可當作還原劑的鐵含量越多時， $X=0.3R$  鎳還原的情形會較  $X=0.5$  明顯。最後考慮奈米線比例時的總磁矩會和飽合磁化量有相同的趨勢。

總而言之，雖然 RTA 並不會對飽合磁化量有太大改變，但是藉由總合法則、吸收光譜、XMCD 的數據，都一致指出微觀磁性有劇烈的變化，因為在 RTA 後電荷從鐵向鎳流入，使氧化鎳還原成金屬鎳使得微觀磁性上升；鐵微觀磁性則因為有電荷傳輸出去使得部分鐵氧化而使得微觀磁性下降。在巨觀量測看到飽合磁化量沒變，但實際上內部鎳微觀磁性已經上升而鐵微觀磁性下降，所以藉由磁能譜學的微觀分析，可分辨出在巨觀磁性上所看不到的變化。



## 參考文獻

- [1] L. D. Bianco, C. Ballesteros, J. M. Rojo, and A. Hernando, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4500 (1998).
- [2] T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. Searson, and C. Chien, *Science* **261**, 1316 (1993).
- [3] J. Crangle and G. C. and Hallam, *Proc. R. Soc. Lond. A* **272**, 119 (1963).
- [4] R. F. Willis and N. J. Gilman, *Europhys. Lett.* **69**, 411(2005).
- [5] H. Asano, *J. Phys. Soc. Japan* **27**, 542 (1969).
- [6] R. J. Weiss, *Proc. Phys. Soc.* **82**, 281 (1963).
- [7] P. James, O. Eriksson, B. Johansson and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **59**, 419 (1999).
- [8] S. P. Stuart, M. Hayashi and L. Thomas, *Science* **320**, 5873 (2008).
- [9] B. Glaubitz, S. Buschhorn, F. Brüssing, R. Abrudan and H. Zabel, *J. Phys.:Condens. Matter* **23**, 2542210 (2010).
- [10] B. Rodmacq, G. Palumbo and P. Gerard, *J. of Magn. Magn. Mater.* **118**, 1 (1993).
- [11] T. C. Huang, J. P. Nozieres, V. S. Speriosu, B. A. Gurney, and H. Lefakis, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1478 (1993).
- [12] D. H. Qin, M. Lu, and H. L. Li, *Chem. Phys. Lett.* **350**, 51 (2001).
- [13] H. Chiriac, A. E. Moga, M. Urse, and T. A. Óvári, *Sensors and Actuators(A)* **106**, 348 (2003).
- [14] Guillaume, and C. E. Recherches, *CR Acad. Sci.* **125**, 235 (1897).
- [15] Y. shikawa and Y. Tanji, “Physics and applications of Invar alloys”, 1 (1978).
- [16] E. F. Wassermann, *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 346 (1991).
- [17] R. J. Weiss, *Proc. Phys. Soc.* **82**, 281 (1963).
- [18] P. James, O. Eriksson, B. Johansson and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **59**, 419 (1999).
- [19] K. Adachi, D. Bonnenberg, J. M. Franse, R. Gersdorf, K. A. Hempel, K. Kanematsu, S. Misawa, M. Shiga, M. B. Stearns and H. P. Wijn, *Magnetic Properties of Metals The Landolt-Börnstein Database* **19**, (1991).
- [20] H. Zhu, S. G. Yang, G. Ni, S. L. Tang, and Y. W. Du, *J. Phys.:Condens. Matter* **13**, 1727 (2001).
- [21] H. R. Khan and K. Petrikowski, *J. Magn. Magn. Mater.* **213**, 526 (2000).
- [22] K. H. Lee, H. Y. Lee, W. Y. Jeung, and W. Y. Lee, *J. Appl. Phys.* **91**, 8513 (2002).
- [23] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3475 (1991).
- [24] B. P. Zhang, N. T. Binh, K. Wakatsuki, Y. Segawa, Y. Yamada, N. Usami, M. awasaki, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4098 (2004).
- [25] Y. C. Kong, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 407 (2001).
- [26] S. Y. Li, C. Y. Lee, and T. Y. Tseng, *Journal of Crystal Growth* **247**, 357 (2003).
- [27] S. Z. Chu, *Chem. Mater.* **14**, 266 (2002).
- [28] C.H. Liu, J.A. Zapien, Y. Yao, X.M. Meng, C.S. Lee, S.S. Fan, Y. Lifshitz, and S.T. Lee,

- Adv. Mater. **15**, 838 (2003).
- [29] C.M. Liu, Y.C. Tseng, C. Chen, M.C. Hsu, T.Y. Chao and Y.T. Cheng, Nanotechnology **20**, 415073 (2009).
- [30] F. Keller, and J. Electro., J. Electron Chem. Soc. **100**, 411 (1953).
- [31] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, J. Appl. Phys. **84**, 6023 (1998).
- [32] Y. D. Wang, S. J. Chua, M. S. Sander, P. Chen and S. Tripathy, Appl. Phys. Lett. **85**, 816 (2004).
- [33] A. Cai, H. Zhang, H. Hua and Z. Zhang, Nanotechnology **13**, 627 (2002).
- [34] M. Tian, Nano letters **5**, 4 (2005).
- [35] D. J. Sellmyer, J. Phys.:Condens. Matter **13**, 433 (2001).
- [36] T.M. Laher, L.E. McCurry, and G. Mamantov, Anal. Chem. **57**, 500 (1985).
- [37] M.R. Kalantary and D.R. Gabe, J. Mater. Sci. **30**, 4515 (1995).
- [38] A. Brenner, New York, Academic Press **1**, 75 (1963).
- [39] H. Dahms and I. M. Croll, J. Electrochem. Soc. **112**, 771 (1965).
- [40] H. Deligianni and L. T. Romankiw, Electrochemical Society **8**, 428 (1990).
- [41] M. Lieder and S. Biallozor, Surf. Technol. **26**, 23 (1985).
- [42] N. Phan, M. Schwartz and K. Nobe, J. Appl. Electrochem. **21**, 672 (1991).
- [43] W. C. Grande and J. B. Talbot, J. Electrochem. Soc. **140**, 669 (1993).
- [44] T. M. Harris and J. St. Clair, J. Electrochem. Soc. **143**, 3918 (1996).
- [45] T. Krause, L. Arulnayagam, and M. Pritzker, J. Electrochem. Soc. **144**, 960 (1997).
- [46] M. Matlosz, J. Electrochem. Soc. **140**, 2272 (1993).
- [47] B. C. Baker and A. C. West, J. Electrochem. Soc. **144**, 164 (1997).
- [48] N. Zech, E. J. Podlaha, and D. Landolt, J. Appl. Electrochem. **28**, 1251 (1998).
- [49] M. Ramasubramanian, S. N. Popova, B.N. Popov, R.E White and K. M. Yin, J. Electrochem. Soc. **143**, 2164 (1996).
- [50] P. Andricacos, C. Arana, J. Tabib, J. Dukovic, and L. T. Romankiw, J. Electrochem. Soc. **136**, 1336 (1989).
- [51] <http://www.abcte.org/node/6834>
- [52] Y. C. Tseng, Northwestern University, Dissertation, (2009).
- [53] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H. J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette, Phys. Rev. Lett. **75**, 152 (1995).
- [54] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti, Phys. Rev. B **42**, 7262 (1990).
- [55] Q. Liu, J. Wang, Z. Yan, and D. Xue, Phys. Rev. B **72**, 144412 (2005).
- [56] S. H. Liao, IEEE Trans. Magn. **26**, 1 (1990).
- [57] K. M. Yin, B. T. Lin, Surface and Coating Technology **78**, 205 (1996).
- [58] H. Cao, L. Wang, Y. Qiu, Q. Wu, G. Wang, L. Zhang and X. Liu, Chem.Phys. **7**, 1500 (2006).
- [59] C.G. Wu, H. L. Lin, and N.L. Shau, J. Solid State Electrochem. **10**, 198 (2006).

- [60] C.Y. Yang, C. C. Huang, Y. C. Tseng, C. M. Liu, and C. Chen, *J. Appl. Phys.* **110**, 073913 (2011).
- [61] T. B. Massalsky, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. ASM International, Ohio, (1990).
- [62] X. G. Li, A. Chiba, and S. Takahashi, *J. Magn. Magn. Mater.* **101**, 173 (1997).
- [63] J. B. Wang, and X. Z. Zhou, *Nanotechnology* **15**, 485 (2004).
- [64] X. W. Wang, and G. T. Fei, *J. Phys. Chem. B* **109**, 24326 (2005).
- [65] H. Zeng, R. and Skomski, *Phys. Rev. B* **65**, 134426 (2002).
- [66] K. H. Lee, and H. Y. Lee, *J. Appl. Phys.* **91**, 8513(2002).
- [67] F. E. Atalay, H. and Kaya, *J. Alloy. Compd.* **469**, 458 (2009).
- [68] Q.F. Liu, and C. X. Gao, *J. Magn. Magn. M.Mater* **260**, 151 (2003).
- [69] S. Aravamudhan, and J. Singleton, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 115008 (2009).
- [70] C.G. Wu, and H. L. Lin, *J. Solid state electrochem* **10**, 198 (2006).
- [71] C. A. Ross, M. Hwang, M. Shima, H. I. Smith, M. Farhoud, T. A. Savas, W.Schwarzacher, J. Parrochon, W. Escoffier, and H.N. Bertram, *J. Magn. Magn. Mater.* **249**, 200 (2002).
- [72] T.J. Regan, H. Ohldag, C. Stamm, F. Nolting, J.Luning, J.Stohr, and R.L. White, *Phys. Rev. B* **64**, 214422 (2001).
- [73] L. Signorini, L. Pasquinni, F. Boscherini, E. Bonetti, I. Letard, S. B. Profeta, and P. Sainctavit, *Phys. Rev. B* **74**, 014426 (2006).

