

第二章 文獻回顧與理論基礎

● 2.1 碳奈米結構材料及其性質

2.1.1 C₆₀ (buckminsterfullerence)

1985年以前,人們主要知道的碳主要有兩種形式:鑽石及石 墨。直到 Kroto 和 Smalley 才發現了第三種的同素異形體 C_{60} ,因 而獲得 1996 年諾貝爾化學獎。C60 是由 60 個碳原子所組成,其結 構如圖 2-1 所示,是由 20 個六角形和 12 個五角形所圍成,外型 的形態為鳥籠狀(cage-like),其一端是封閉的,形成一個凸起的結 構,此一結構便為C60分子,其中碳原子形成的五邊形面每一邊 與六邊形面相鄰接,進而形成一足球的形狀(碳 60 分子通常又 40000 稱為 bucky ball), 取名自設計 geodesic domes 的著名建築設計師 R. Buckminster Fuller, 如圖 2-2^[www.chemistry.wustl]。從幾何結構來看, C60 是一個截角正二十面體 ,亦即將正二十面體的每個凸角切掉 大小適當的一塊,如圖 2-3 所示,這樣的結構共有 32 個面、60 個頂點以及 90 條邊^[http://nano.nchc.org.tw/]。C₆₀ 分子的直徑為 7.1 埃, 密 度為 1.68 克/毫升,在室溫下呈紫紅色固態分子晶體。它與鑽石 一樣不具導電性,但在18K 時具有超導性;研究顯示,它是以晶 格裡的電洞來傳導電流(類似p型半導體),若加入其它分子(例如



三溴甲烷)來拉長晶格間距,還可以有效地提昇其超導相變溫度至 117K^[Schan 01-2432],從化學性質來看,C₆₀具有近似石墨的 sp²混成 軌域,每個碳原子僅與相鄰的三個碳原子鍵結,具有三個δ鍵和 一個π鍵。其碳一碳鍵有兩種長度,分別為 1.38 埃和 1.45 埃; 兩個相鄰六角形所共用的碳一碳鍵較短,接近雙鍵(C=C)的性質 (由一個δ鍵及一個π鍵所組成),而六角環和五角環共用的鍵較 長,接近單鍵(C=C)的性質^[www.chemistry.wustl]。

C₆₀的化學性質相當穩定,即使在時速高達二萬四千公里的速 度下撞擊鋼板也不會破裂,若在氮氣中加熱其晶體至 550℃則會 昇華。

2.1.2 碳奈米管

在 1991 年,日本 NEC 公司飯島澄男(S. Iijima)利用電弧放電法 (carbon arc discharge)合成碳六十分子時,意外的發現一些針狀物,在 利用高解析度穿透式電子顯微鏡下,發現了碳奈米管^[lijima 91-56],而目 前世界各地的實驗室都爭先恐後地投入碳奈米管之研究。

碳可以展現出結構非常多變的性質,石墨是完全由 sp² 混成鍵結 而成的平面結構;鑽石為最硬的材料,其結構由碳原子以 sp³的混成 軌域鍵結而成;而 fullerenes 則同時混有 sp²與 sp³的混成結構。當石 墨平面尺度小至奈米時,具有未鍵結的原子數目比例增加,使得石墨

結構變的不穩定,此時石墨傾向於消除未鍵結鍵而捲曲成中空管狀結構,石墨面捲曲時需克服鍵角彎曲的應力。由理論計算當直徑大於 0.4nm時,中空管狀的結構比相對應相同碳數的平面石墨穩定^[* 02-4]。

碳奈米管可分為單層及多層結構。多層奈米碳管本質上是許多同 中心的單層奈米碳管所組成,而這些單層奈米碳管可能各自擁有不同 的旋度,這些同中心的單層奈米碳管是以凡得瓦爾力鍵結在一起,因 管內層間的交互作用使奈米碳管的性質更趨複雜化,所以單層奈米碳 管在結構及特性上是目前最迫切想要瞭解的基礎研究項目之一,單層 和多層奈米碳管兩個確實都表現出其獨特的性質。

碳奈米管為碳的一維空間結構為 sp²和 sp³鍵結而成的中空管狀 體。數學上可用兩個向量來定義:

$$C_{\rm h} = m_{\rm a1} + m_{\rm a2} \tag{2-1}$$

Ch為旋度向量(chiral vector)。Ch與al的夾角 θ稱為旋度角(chiral angle) 如圖 2-4 所示。其中(n,n)型的碳奈米管稱為椅臂型碳奈米管(armchair CNTs),其 chiral 角 θ = 30^{0} 。而(n, 0)或(0, n)型的碳奈米管稱為鋸 齒型奈米管(zigzag CNTs),其 θ = 0^{0} 。其他的則稱為旋形奈米管(chiral CNTs)其 θ 角介於 0^{0} 至 30^{0} 之間,結構如圖 2-5 所示^{[Hamada 92-1579;Satio} 92-2204]。

Hamada 和 Saito 等人以理論算出碳奈米管可為導體或半導體性質,定義如下^[Hamada 92-1579;Satio 92-2204]:

■ 導體性質:

n-m=0,為metal;

■ 半導體性質:

n-m = 3q, q $\neq 0$, 為 small bandgap semiconductor;

 $n-m \neq 3q$,為 semiconductor。

奈米碳管的性質取決於原子的排列、奈米管的直徑、長度、形態 及微結構,因為它是目前世界上發現最細的管子,因此它具有非常優 異及獨特的性質,如機械、電子和光電特性,以下將特性做一介紹:

(1) 機械性質

機械性質而言,碳奈米管是一個非常強韌的物質,它的機械強度 非常好而且可撓性相當大,具有可反覆彎曲後並不斷裂的特性,理論 預測其楊氏模數(Youngs modules)大於 1T Pa^[Overney 93-93],遠遠超過鋼 楊氏模數(208G Pa),而在 1996 年首先利用 TEM 實際測量出碳奈米 管的楊氏模數^[Treacy 96-678],也有科學家利用 AFM 探針,做碳奈米管的 拉伸試驗,測量機械強度^[Yu 00-287]。其實測驗的數據與理論值相差不 多,可以顯示碳奈米管的確是高強度重量比的材料,未來在應用上可 做為各種強化複合材料。

Yakobso及其研究人員曾測試碳奈米管在線性反應下的穩定性, 實驗結果顯示碳奈米管具有明顯的彈性,支撐至極限時沒有脆性或塑

性的徵象,儘管旋度(chirality,亦稱之對掌性)相對彈性剛度影響不 大,但他們還是推論在承受張力下的碳奈米管產生雙原子可逆交換反 應,進而產生兩個五邊形和兩個七邊形結構,此形變機構稱之為 stone-wales變形,此變形理論只在armchair碳奈米管在軸向上施一應 力下發生^[Yakobson 96-2511 : Yakobson 00-1675],Nardelli及其研究人員推論 stone-wales變形是因為armchair奈米碳管延性的破斷所導致的^{[Nardelli} ^{98-4656]}。

(2) 場發射性質

碳奈米管具有良好的電子場發射特性,因為其具有非常高的長寬 比(aspect ratio),以及很小的尖端曲率半徑,所以只要加一個很小的 電壓,就能在尖端產生極大的電場,而使電子產生稱穿隧效應,因而 射出電子,至於電子穿隧效應的機制可由Fowler-Nordheim方程式(2-6) 表示之^[Spindt 76-5248]。

$$I = aV^{2} exp(-b/V)$$
 (2-2)

a和b是常數,其中

$$\mathbf{a} = \left(\alpha A \beta^2 / 1.1 d^2 \varphi\right) \exp\left[B(1.44*10^{-7}) / \varphi^{1/2}\right]$$
(2-3)

A和B為F-N公式常數(F-N equation constant), α為有效發射面 積(effective emission area), β為電場增強因子(field enhancement factor), φ 是功函數(work function), d為電極到試片的距離。



變數使用下列單位: I = A, $\alpha = cm^2$, $\varphi = eV$, V = volt, d = meter

$$b = 0.95 B \varphi^{3/2} / \beta \tag{2-4}$$

$$A = 1.54 \times 10^{-6}$$
, $B = 6.87 \times 10^{7}$ (2-5)

由方程式可以看出場發射電流與外加電流大小、有效場發射面積及材 料功函數有關。分析公式,可得

$$\ln(I / V^{2}) = \ln(a) - b(1 / V)$$
(2-6)

因此,若是有場發射電流訊號,則取 ln(I/V²)對 1/V 作圖可得一斜率 為負的直線,稱為 F-N 關係圖,可以做為判斷有無電子場發射特性之 依據。就α有效發射面積而言,當有效發射面積越高時,式(2-2)中的 I(A)值就會越高,就β電場增強因子而言,即要考慮到材料本身的長 寬比(aspect ratio)之比值或幾何因素(geometric factor),當長寬比越高 時,將可以提高電子場效發射的特性。於功函數方面,不同元素在能 隙有差異之處,所以薄膜材料上的成分原子百分比的不同,影響著材 料本身的場發射性質^[Spindt 76-5248]。

2.2 碳奈米管之應用

(1) 場發射平面顯示器

場發射平面顯示器(field emission display,FED)在奈米碳管的應 用上,是目前最有商業潛力的部分,碳奈米管場發射平面顯示器相較

and the

於薄膜電晶體液晶顯示器(TFT-LCD)具有高亮度、視角廣、無視角限 制、發射電流穩定、壽命長、高工作溫度範圍,體積小重量輕及耗電 量小等優點。

韓國三星電子發表4.5吋利用碳奈米管所製成的場發射平面顯示器,如圖2-6所示,顯示高亮度、飽和度佳的紅綠藍三原色,其成果提升了碳奈米管應用在平面顯示器之可能性^[Choi 99-3129]。

(2) 碳奈米管運用於內連線

積體電路的密度增加,單位面積上所要容納的元件數目越來越 多。在製造的技術上,也相對地產生了許多新的問題。其中之一便是 如何解決接線的問題。碳奈米管具有高電流的負載能力、極佳的熱傳 導能力、穩定的機械性質,且電阻率不隨長度增加而變大的優點,因 此碳奈米管可做為內連線的最佳材料。NASA研究中心的Li利用碳 奈米管做為內連線的材料,他們的實驗如圖 2-7,是首先在(100)的 矽晶圓表面鍍上一層 500 nm 的二氧化矽與 200 nm 的絡線,接著在其 上鍍上 20nm 的鎳作為成長碳奈米管的觸媒。這一層鎳是用離子束濺 鍍,在所要製造接線的地方鍍在晶圓上。然後用電漿輔助化學氣相沉 積,在這層鎳上長出低密度的多壁碳奈米管。如此合成的碳奈米管, 均是與晶圓表面垂直。接下來,再以 CVD 的方式在整個晶圓表面,

10

填上一層二氧化矽。最後利用化學機械抛光,將多餘的二氧化矽除去,使碳奈米管的頂端剛好露出二氧化矽層,以作為接線之用,而且 實驗中所使用的相關技術,均可與現今的積體電路製程整合^[Li 03-2491]。

(3) 掃描式顯微鏡探針

奈米碳管幾何上的高長寬比、優異的機械特性與化學穩定性應用 在原子力顯微鏡的探針上,不僅曲率半徑小可得到較高之解析度,且 可對表面高低起伏太大及深進狹縫之樣品量測其表面起伏變化,加上 彈性大不易損壞,是新一代探針的最佳選擇。Shingaya以 CVD 的方 法,直接成長碳奈米管在經過電化學蝕刻鎢針上,當作STM的碳針 [Shingaya 02-153]。

(4) 奈米溫度計之應用

日本研究人員設計了世界上最小的、由單一碳奈米管構成的奈米 溫度計(nanothermometer),可以量測分子反應時的溫度變化。由日 本茨城國立材料科學學院的Yihua Gao與Yoshio Bando所設計的奈米 溫度計,其長度10µm、直徑僅為75 nm。研究人員在碳奈米管內充 填液態鎵,鎵的熔點為29.8℃,由於鎵的體積在攝氏50~500℃間會隨 著溫度呈線性變化,如圖2-8所示,因此當此種奈米溫度計置於一個 微小的區域時,由鎵的體積改變量即可以推測溫度的變化。奈米溫度

計非常敏感,因此可以量測到一小群的分子互相反應時的溫度變化, 當然奈米溫度計需要用到高倍率的電子顯微鏡來觀測^[Gao 02-599]。

(5)化學感測器應用

奈米碳管具有質輕及高機械強度,石墨中的分子是以六角形排 列,所以會造成奈米管與石墨表面的電阻大小隨著方向不同而改變。 故可以當做靈敏的化學感測器(chemical sensor)。其主要作用原理是 碳奈米管之末端未飽合鍵與氣體分子作用後,微量的氣體吸附在奈米 碳管時,與奈米碳管上未飽合的鍵結合,改變其能階大小,使其導電 度在室溫下發生改變而造成單層碳奈米管導電性之改變。根據Collins 文獻報導,單層碳奈米管的導電度在室溫下,會受到微量氧氣的存在 而有所改變如圖2-9,可作極具靈敏度偵測器^[Collins 00-1801]。

(6) 奈米機械

北卡羅來納大學研究群在 Nature 雜誌上發表碳奈米管在石墨上 是較易滾動而非滑動。他們在 Physical Review 雜誌上認為滾動是因 為碳奈米管與石墨表面外層分子互相連結所造成,所以當外層分子相 互連結時,碳奈米管便會滾動,而分子不相互嵌入時,碳奈米管便會 滑動,這便可以形成齒輪,加上新發現具有方向性的電性特徵,便組 成為機械的基礎了^[Falvo 99-475]。

● 2.3 碳奈米管的合成方法

奈米碳管被發現後近十年來, 已經發展出許多的製造方法, Iijima 首先發現多層奈米碳管^[lijima 01-56],接著lijima^[lijima 93-172]及Bethune的相 關研究人員^[Bethune 93-605]在幾年後分別各自發表了合成單層奈米碳管的 成果,合成單層及多層奈米碳管的方法主要可分為電弧放電法[Anazawa 02-739: Ebbesen 97-56]、雷射氣化法^[Lebedkin 02-417: Suda 98-771]、熱分解法(Pyrolitic method)^[Harutyunyan 03-4794]、電子迴旋共振化學氣相沈積法(ECR-CVD) [Hsu 02-225: Lin 03-1851] 及微波電漿輔助化學氣相沈積法 (MPE-CVD) [Chang 02-219: Chen 03-64]等相關製程方法。在合成奈米碳管的過程中,一些類似 觸媒粒子、非晶質碳及非管狀fullerenes等不純物也會跟著產生,因 此,往後的純化工作是必須的,因而提高奈米碳管使用上的限制。而 以氣相的製程生產奈米碳管會有較少的不純物生成,且在大尺寸的製 程當中也較經得起檢驗,所以在氣相的技術上獲得較多研究者的信 賴,例如CVD製程,對於奈米碳管提供了最佳的成長方式。在這領域 當中,我們簡單的回顧幾個主要製造奈米碳管的方法,同時也介紹相 關方法的優缺點

(1) 電弧放電法 (arc discharged)

電弧放電法是飯島博士發現奈米碳管所使用的方法^[lijima 91-354],適



合大量生產但是其缺點定必須經過純化,把非結晶碳膜去除,其機台 設備為一不鎊鋼製的真空腔體,兩直徑大小不同的石墨棒,作為陽極 和陰極,如圖2-10所示,陽極石墨棒直徑為6mm,有一個直徑5.1mm 深度38mm之凹槽填入Fe₂O₃、Co₂O₃、NiO、石墨粉末,陰極為一純石 墨棒直徑為15 mm、長度15 mm,並在陰極冷卻之。在兩極間通入22-25 V的電壓,大約35-44 A的直流電源使產生電弧,並在真空腔體通入氮 氣使壓力維持,陽極和陰極的閒隙約為0.5-2 mm,兩極之間會產生電 弧,當陽極燃燒完全,在陰極沉積奈米碳粒子、奈米碳管、煤灰和非 晶質石墨等,電弧放電法是一個簡單可大量製造奈米碳管的方法,缺 點為伴隨大量的雜質,需要進一步純化才可應用。^[Cui 04-42]

(2) 熱分解法

熱分解法可以做出高純度、高產量的碳奈米管,它是使用氣相的 觸媒使其流到水平的反應系統內,從圖 2-11 看到其系統,以 ferrocene 當作觸媒流入苯(碳源)、氫氣(載體)、一硫二烯伍圜(增加成長碳奈米 管)的混合氣體中,首先 ferrocene 被氫氣還原成鐵原子,之後鐵原子 會聚集成適合成長碳奈米管的大小,再加熱 1000~1200⁰C,30 分鐘後 即可在石墨板上收集到大量且高純度的碳奈米管。^[Cheng 98-3282]

(3) 雷射氣化法(laser vaporization)

雷射氣化法是在 1995 年研究出可以用來製造奈米碳管,將石墨

靶材混合過渡金屬鈷和錄置於石英管中,通入氫氣加熱至1000℃以 上,再以脈衝雷射照射含碳元素之靶材使其蒸發,蒸發物會在收集器 上沉積,可以得到單壁奈米碳管(SWNT),如圖2-12所示。和其它方 法比較,雷射氣化法可得到大量的單壁奈米碳管,此方法的缺點為需 要非常高的溫度下操作,約可得70%的產率。^[Alex 02-245425]

(4) 電子迴旋共振化學氣相沉積法(ECR-CVD)

ECR-CVD 對前驅氣體具有高解離率而且電漿能量分佈均勻。成 長碳奈米管是先通入氫氣使觸媒形成奈米結構再通入甲烷及氫氣,基 板是以電熱將其加熱至 600⁰C,並施 875 高斯的磁場,實驗中以溫度、 偏壓為變數,以得到具大面積方向性排列的碳奈米管。[Lin 02-922]

Manna

(5) 微波電漿化學氣相沉積法(MP-CVD)

此法利用觸媒解離碳氫化合物,由於在電漿的系統中,利用高活性的離子如N及H,可以活化金屬觸媒,可以在較低的溫度下控制 混合氣之成份比例、成長溫度、腔體壓力和偏壓電壓大小來製備奈米 碳管,由於奈米碳管只會成長在有觸媒的區域,可以利用半導體微影 及蝕刻的製程,定義所需要成長之區域如圖 2-13,製程容易且可和半 導體製程結合,非常適合作為奈米碳管-微電子元件的製備方式。^{[Chang} 02-219]

(6) 非觸媒成長碳奈米管法

上面的製程皆是以過渡金屬為觸媒成長碳奈米管,在這亦介紹非 觸媒成長碳奈米管。

陽極氧化鋁膜 AAO(anodic aluminum oxide)的奈米孔洞管道(pore channel)具有均匀的直徑大小、高垂直排列性,因此以 AAO 作為基板 可獲得高均匀性的碳奈米管,且具有純度很高的碳管。

陽極處理純鋁使其成為 AAO 之後放入 MWCVD 成長碳奈米管, 其製程如下:在硫酸(1.2 M)或草酸(0.3 M)的電解液中,並施一 DC 電壓(40 V 或 15 V),成長溫度在 5~17⁰C,陽極處理四小時,可得 孔洞管道長度約為 200 μ m,直徑 10-60 nm。將 AAO 放置 bias enhanced MWCVD 中,工作壓力為 1.2 、氣體流量為 100 sccm,氫電漿處理 5 分鐘之後加入甲烷 CH₄: H₂=20: 80 scccm,並在基板上施加一負偏 壓 180 V,成長溫度約為 500~600⁶C,成長時間 30 分鐘。

圖 2-14 為碳奈米管 TEM 圖,碳奈米管的直徑和形狀和 AAO 孔 洞管道直徑和形狀相同,管壁厚度約 4-5 nm,13-15 層的石墨層,這 指出碳奈米管直接形成在孔洞中,且成長時間和石墨層數成正比,成 長機制應該為 layer by layer 的方式成長,但當碳管中空的地方變的很 細,不正常的成長即在表面開始,導致封閉 AAO 孔洞,並碳奈米管 不再成長。如圖 2-15 所示。^[Yao 01-11395]

16

● 2.4 充填磁性金屬碳奈米結構之製程及其性質

(1) 微波電漿輔助化學氣相沉積法(MPE-CVD)

在矽晶片上以直流磁控濺鍍 70 nm 的鐵觸媒,之後放入 MPE-CVD 系統中成長碳奈米管,微波功率固定為 500 W,以氫電浆 做前處理 10 分鍾,其條件為氫氣流速 80 sccm(cubic centimeter per minute at STP)、工作壓力 1.7 torr、施加-110 V 的負偏壓在其基材上, 之後通入甲烷流動速率為 20 sccm、總工作壓力為 1.9 torr、偏壓改為 -200 V、成長時溫度大約為 600^oC。以 VSM(vibrating sample magnetometer)10k Oe 的磁場(平行基材與垂直基材)量測磁滯曲線,圖 2-16 所示即為碳奈米管成長時間不同,磁滯曲線的變化,碳奈米管成 長一分鐘的水平與垂直基材方向的矯頑磁力相差很小,但當成長十分 鐘其矯頑磁力相差明顯增加,原因為成長時間增長其長寬比增大,因 而增加磁異相性,使矯頑磁力增大 500 0e。^[Fujiwara 04-7118]

(2) 電子迴旋共振化學氣相沉積法(ECR-CVD)

將金屬鐵、鐵鉑合金、鐵鎳合金、鈷鉑合金、鈮鐵硼合金以 PVD 的方式濺鍍金屬薄膜在 Si 晶片上,再以 ECR-CVD 系統,微波功率 固定在 800W,外加磁場為 875 Gauss,工作壓力 10⁻³ torr 左右,所加 的負偏壓-80 V~-200 V 之間,以氫氯蝕刻金屬薄膜成奈米金屬顆粒,

再通入甲烷去成長頂端包覆金屬的碳奈米管,實驗的變數包含溫度、 氟體流量及偏壓,經由 VSM 測量,得知較高之沉積溫度,會使頂端 的觸媒顆粒減小,而提高矯頑磁力,如圖 2-17。由於碳奈米管具有高 寬比觸媒形狀以及成長降溫時施予一磁性 875 Gauss 可提供形狀異向 性以及誘發異向性的優點,其水平與垂直於基材方向之矯頑磁力之差 值可高達 300 Oe,如圖 2-18 所示,且其磁性金屬被石墨層所包覆, 可以避免磁性金屬被氧化。^[Kuo 03-799]

(3) 電弧放電法(Arc-discharge method)

陽極為水冷式銅載台,上置有純金屬(鐵、鈷、鎳),並以水冷式 銅桿支撐住陰極之碳棒,反應時通入甲烷至所需的壓力,當兩極靠近 產生放電後,陽極的金屬就會被蒸發,然後在陰極上冷卻形成石墨包 覆純金屬或金屬碳化物的奈米粒子,經由 XRD 及其 HRTEM 證明如 圖 2-19、2-20 所示,此法所做成的奈米鐵、奈米鈷、奈米鎳之矯頑磁 力約在 300~700 Oe 之間,如表 2-1 所示。^[Sun 00-157]

(4) 熱分解法(Thermolysis)

此法是將含苯的化合物和金屬粉末(Fe、Co、Ni)混導入一陶瓷反應管中,自氫氣的環境下,然後將溫度升至900-1050⁰C持溫。

Grobert等人用C60與二環戊二烯鐵以1:1比例的混合物,於20~40



sccm之氫氣中,加熱到900~1050^oC,始得鐵奈米線,如圖2-21所示。 其H_c值約430-1070 Oe。圖2-22 所示。顯示鐵奈米線(a=b<<c)在不同 溫度下皆存在有異相性^[Grobert 99-3363]。另外,Zhang 用相似的方法所做 的包覆在碳奈米管中之鐵奈米顆粒(a=b=c)則不具有異向性,因此可以 確定鐵奈米線之異向性可由形狀所造成的。^[Zhanga 01-L9]

● 2.5 磁記錄媒體之種類及性質

磁記錄媒體可分為水平式記錄媒體及垂直式記錄媒體。

(1) 水平式記錄媒體 ESS

表 2-2 為記錄媒體單位(bit)之特性尺寸。當面記錄密度為 100 G byte/inch²時,每一記錄單位(bit)佔用的面積為(100 nm)²。在此尺度下 水平記錄媒體將因熱不穩定性(thermal instability)或稱超順磁極限 (superparamagnetic limit),面臨物理上之極限。但目前幾乎所有的磁 記錄系統仍採用水平記錄方式。圖 2-23 所示水平式記錄媒體原理示 意圖。亦即每一位元之磁化方向均平行於基材方向^[18, 02-78]。

如圖 2-24 所示,為水平記錄媒體之 MFM (magnetic force microscopy)影像。其位元長度約為 200 nm,圖中可明顯看到記錄位 元邊緣崎嶇不整的現象,這是因為當位元長度縮小後,在該長度內所 包含的晶粒數減少,使的個別之晶粒不規則性對邊緣之形狀影響度增

Stor.

加,導致媒體雜訊之影響增高。在記錄密度不斷增高的今日,位元邊 緣之崎嶇度(raggedness)造成之媒體雜訊將使得超高密度之磁記錄媒 體發展遭遇到瓶頸。解決之道似乎只要將媒體之晶粒尺寸降低即可使 記錄位元之邊緣平坦化。然而,這個方法是不可行的,因為在基礎物 理特性上,過小的磁性顆粒將面臨熱不穩定性之問題。而要克服水平 記錄媒體之密度問題則必須要採用圖案化(垂直式)記錄媒體。^{[White} 00-1]

(2) 垂直式記錄媒體

圖 2-23 為垂直式記錄媒體具有較高的熱穩定性,這是因為垂直 記錄位元間去磁力很小,而且為柱狀晶體,可以在記錄平面上減少尺 寸以得到更高的記錄密渡,並能以增加厚度的方式擁有較大的晶粒體 積。如圖 2-25 所示其採用的是「非連續性磁性薄膜」的原理,即垂 直式記錄的一種,其每一位元係一獨立的柱狀磁性層,均勻佈值在非 磁性基板上,每一柱狀磁性膜自己形成單磁域晶粒,即使在沒有磁場 下,亦會自己磁化成南極或北極狀態之一,故命名為量子井磁碟 (quantum magnetic disk)^[Chou 96-151]。製造實例如圖 2-26。^[Todorovic 99-2516]

● 2.6 基礎磁學理論

2.6.1 磁學理論

(1) 磁性的種類

先為磁性做基本單位介紹:^[Cullity 72-522]

M(intensity of magnetization)為每單位體積所含磁矩的大小

M = m / v

其中m為物質之磁矩,v為體積。變數使用下列單位: $M = emu/cm^3$, $m = emu, v = cm^3 \circ$

有關磁性的基本性質:體積磁化率(volume susceptibility, κ),導磁 率(permeability, μ), 和單位重量之磁化率(mass susceptibility, χ), 磁通 密度(magnetic flux density, B),分別定義如下:



 $B = H + 4\Pi\kappa$

變數使用下列單位: M = emu/cm³, H = A/m, χ = (emu/cm³Oe), κ = (emu/g Oe), B = T, μ = T · meter /A, 其中 Oe = 12.57×10⁻³A/m

磁性可分為下列五類(如圖 2-27),其主要是依照磁分子排列方式 的不同及 χ、κ、μ 等特性的不同而分。

1.反磁性 (diamagnetism)

由

在外加磁場作用下,獲得與外加磁場方向反向的微弱磁矩,即γ

為負號, κ為小的負值且μ略小於 1,其來源是該物質內原子間的磁 矩互相抵消,對外磁矩為零,故在外加磁場下,原子內部沿著軌道運 動的電子受到輕微的影響,因而在原子內部產生感應電流,依冷次定 律,感應磁矩方向與外加磁場方向相反。這種效應稱為反磁性 (diamagnetism),其磁性甚弱,磁化率約為 10⁻⁶。而磁化率的性質和磁 場與溫度無關。如有機化合物、惰性氣體、Ag、Mg 等。

2. 順磁性 (paramagnetism)

在外加磁場作用下,獲得與外加磁場方向同向的微弱磁矩, κ為 小的正值且μ略大於1,其來源是電子自轉與繞核運轉之淨磁矩不為 零,故有淨磁矩,在外加磁場下,原子之磁偶極矩沿磁力線有秩序的 排列,而表現出微弱的正磁化率,其大小約為10⁻⁴~10⁻⁶ emu/cm³,這 種效應稱為順磁性(paramagnetism);而在有限溫度且無外加磁場下, 磁陀雜亂分佈。由於磁矩的方向一致性極易受熱擾動影響,故溫度上 升,順磁性則減弱。適用與居里-外斯定律(Curie-Weiss law)

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_P}$$

其中 θ_n 稱為順磁居里溫度(K)

3. 鐵磁性 (ferromagnetism)

具有高的磁化量,其磁化率大於 $10^1 \sim 10^6$ emu/cm³,且磁化強度

與磁場強度則呈現非線性關係,退磁曲線會有磁滯現象。鐵磁性的產 生是因為內層軌域的電子對之自旋,因量子效應按區域自發平行取 向,就一般而言,個別原子之內層軌域的電子對之自旋方向是相反 的,但在 Fe、Co、Ni 鐵磁性物質中,內層有未成對的 3d 電子,磁矩 則按區域自發取向,此正是鐵磁性的來源。而當鐵磁性物質所受溫度 高於居里溫度時,則磁性將轉為順磁性。鐵磁性物質大部分是金屬及 其合金,如鐵、鈷、鐵鎳合金 (又稱做 permalloy),以及稀土磁石 (NdFeB, SmCo₅)等,另有少數的氧化物,如 CrO₂及 EuO 等。

4. 反鐵磁性 (antiferromagnetism)

反鐵磁性也是弱磁性,與順磁性一樣顯示小的正磁化係數,但溫 度對其磁化係數的影響會有明顯的特徵,受一外加磁場時,當溫度在 某一 Neel 溫度以上,成順磁的現象,在 Neel 溫度以下,磁化率則是 降低,逐漸成一定值,而其來源是因為在 Neel 溫度下,磁化率則是 降低,逐漸成一定值,而其來源是因為在 Neel 溫度下,其內部磁結 構之自旋相互呈反平行排列,大小相等,故合成之磁矩為零,故在很 強的外加磁場下才有很的磁性,這種性質稱為反鐵磁性。如 MnO、 CrO 等。

5. 陶鐵磁性(Ferrimagnetism)

North Star

此物質在宏觀上與鐵磁性相同,只是在磁化率的數量上略低一些,約10⁰~10³ emu/cm³,其來源就內部結構而言,與反鐵磁性相同, 相異之處是反向排列之磁矩不等量,產生淨磁矩,故有類似鐵磁性的 性質,這樣的磁性稱為陶鐵磁性。最具代表性的材料為鐵氧磁石。

上述的眾多材料中,擁有真正強磁性及磁滯現象僅有鐵磁性和陶 鐵磁性的材料,故這兩種磁性材料長具有高度實用價值。

2.6.2 奈米尺寸對磁性的影響

(1) 磁性奈米顆粒對磁性質的影響

當一布洛希磁壁(bloch wall)置入一顆粒時,其外部磁場將濃縮在 顆粒的兩端,而使淨磁能減少。如圖 2-28,故可知淨磁能的降低為布 洛希磁壁(bloch wall)形成的驅動力。又得知淨磁能的減少量與顆粒的 體積成正比,因此磁區壁的形成的驅動力將隨著顆粒半徑(r)的減小而 減弱(驅動力∝r³)。

若能安定的存在,则布洛希磁壁(bloch wall)的能量必須小於淨磁能。 因磁壁的表面積等於Πr²,故其能量與顆粒的平方成正比。磁區壁形 成的驅動力隨 r³而變,磁壁能則隨 r²而變,亦即當粒子的半徑小到某 一臨界顆粒尺寸時,將無法支持一個布洛希磁壁(bloch wall)的存在, 此顆粒將維持單一磁區。而布洛希磁壁(bloch wall)的典型厚度為100 nm,所以顆粒小於布洛希磁壁(bloch wall)厚度時,才能形成單磁區顆

粒,其直徑大約10 nm~100 nm^[203-P.P.10-13]。

考慮尺寸太小而無法容納布洛希磁壁(bloch wall)的磁粒子磁性 質,故去磁作用無法經由磁區壁移動來發生,而需施加相當大的外磁 場,使固執的磁雙極旋轉(r),因此奈米粒子的矯頑磁力Hc往往相當 大,若顆粒太小,則其磁性質將被破壞,變成超順磁效應。所以欲獲 得好的磁性質時,最好是剛好大於超順磁直徑的大小,使其有單磁區 的效果^[Lin 01-26]。

(2) 超順磁性

當粒子小到一定的臨界尺寸時,即為進入超順磁的狀態,例如 α -Fe、Fe₃O₄、 α -Fe₂O₃粒徑分別為 5 nm、16 nm、20 nm,此時就會 變成順磁態。這時 χ 磁化率(magnetic susceptibility)不再遵守居里-外斯 定律(Curie-Weiss Law)

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}$$

上式中,C為常數, T_C 為居里溫度(K)。

超順磁狀態的原因是微粒在小尺寸下,當各項異性能減少到與熱 運動能可相比擬時,磁化方向就不再固定在一個易磁化方向,易磁化 方向做無規律變化,結果導致超順磁的現象出現。不同種類的奈米磁 性微粒顯現超順磁的臨界尺寸不盡相同,如表 2-3。[Leslie-1996-1770] (3) 奈米結構之矯頑磁力

奈米微粒尺寸大於超順磁臨界尺寸時通常呈現高的矯頑磁力 (Coercive force) Hc,如圖 2-29。例如,惰性氣體用蒸發冷凝的方法製 備的奈米鐵顆粒,隨著顆粒的變小,飽和磁化強度 Ms 有所下降,但 矯頑磁力卻顯著加。對於奈米微粒高矯頑磁力的起源解釋為轉動磁化 模式:當奈米粒子小到某一尺寸時,每個粒子就是一個單磁區,每個 單磁區奈米微粒實際上成為一個永久磁場,要使這個磁鐵失去磁性, 必須使整個粒子整體的磁矩反轉,這需要很大的反向磁場,即具有較 高的矯頑磁力^[Leslie-pelecky 96-1770]。

No. of the second se

(4) 奈米結構之居禮溫度

居禮溫度(Curie temperature) T。為磁性物質的重要參數,其與原 子構造和間距有關。對於奈米微粒,由於小尺寸效應和表面效應而導 致奈米粒子固有的磁性變化,因此具有較低的居里溫度^[溫 03-P.P.10-13]。

2.6.3 鐵磁性物質的磁性

(1) 鐵磁性物質的磁矩

在鐵磁性物質的晶體中,由於原子有規則的排列,造成空間週期 變化的淨電場,它對原子中電子的軌道運動產生極大的影響,使電子 運動的軌道平面搖晃不定。所以電子的軌道角動量或它在某一方向上 的分量不能有穩定的值,因而軌道的角動量平均起來可能為零,不能

產生合成的軌道磁矩,對外不表現磁性,我們稱這種情況為軌道磁矩 的凍結。因此在晶體中原子的軌道磁矩對原子的磁矩沒有貢獻,原子 的磁矩只能來自於未填滿殼層中電子未被抵銷的自旋磁矩^[金 02-62]。 (2) 鐵磁性物質的自發磁化

鐵磁性物質在很弱的磁場下(0.01~1G)就能翻轉其自旋交換耦 合所產生的磁化強度方向,這表示這些物質內部的原子磁矩再沒有外 加磁場時,就已經有序的排列,亦是說本身已經有一定的磁化程度, 此稱為自發磁化。

鐵磁性物質的自發磁化是產生在每一個小區域內,在這每個小區 域內,原子的磁矩接朝同一方向排列,這些小區域稱為磁區(domain), 每個磁區的大小約為10⁻¹⁵m³,每個原子大小是10⁻³⁰m³,所以一個磁 區中大約有10¹⁵個原子,各個磁區內的自發磁化方向都各不同,在沒 有外加磁場下,每個磁區內的自發磁化方向因需處在最穩定的狀態, 總合效果互相抵消,所以對外表現不出磁性^[金 02-64]。

(3) 鐵磁性物質與溫度的關係

物質中含有微小的原子磁矩,致使物質能表現其磁性。鐵磁性物質在常溫時,磁矩指向某一特定方向,所以有鐵磁性。當溫度升高, 各個磁矩受到熱擾動,指向是非常的亂,以致於鐵磁現象會消失。相同的,有許多的物質,雖然在室溫下不顯現鐵磁性,但降低溫度後可

27

以讓它們具有自發性鐵磁性,由以上事實可知,溫度產生之熱擾動足 以影響鐵磁性出現與否。

鐵磁性物質的自發磁化來自於本身原子的有序排列,加上溫度的 高低可以表示為物質本身內部熱震動的激烈程度,因而鐵磁性物質受 熱將使內部產生熱震動,它會破壞原子磁矩的規則排列,在低溫時, 熱運動對原子磁矩的破壞力較小,交換作用為主要作用力,物質內有 自發磁化,所以物質成鐵磁性;當溫度高於某一溫度時,熱運動的能 量已足以對抗交換能,且足以取而代之,打亂了原子磁矩的有序排 列,原子磁矩將無序的排列,物質失去了鐵磁性而呈現順磁性,也就 是說,自發磁化強度將會消失,而轉變為順磁性^[= 03-P.12]。

2.6.4 磁性退火對磁性的影響

在真空設備中加入電磁場,也就是在真空熱處理過程中加入磁場 作用,以提高材料熱處理後性能,稱之為真空磁場熱處理。具有防止 氧化脫碳、提高磁矩比、磁化強度、導磁率、磁矩比和降低金屬應力 [金 02-128]。

1896

將碳奈米管施予磁性退火,由於其具有高長寬比的鐵磁性觸媒以 及磁性退火的步驟,可提供形狀異向性以及誘發異向性的優點。^{[Kuo} 03-799]

2.6.5 磁異向性

磁異向性(magnetic anisotropy)是指鐵磁性材料由各方面的去磁 (demagnetizeation)狀態到其飽和磁化狀態所需外加磁場大小的不同 而定義其磁化方向性。所需外加磁場最小而到其飽和磁化方向稱之 為"易磁化方向";反之,所需外加磁場最大而達到飽和甚至無法飽和 的方向稱之為"難磁化方向",亦稱為難軸。

原子磁矩沿晶體的易磁化方向排列時,具有最低能量狀態,最穩定,故在平衡狀態下原子磁矩均沿易磁化軸擇優取向。

磁異向性(magnetic anisotropy)的種類大致可以分為以下幾種: [Cullity-1972-1770]

(1)磁晶異向性 (crystal anisotropy)

在以上五種磁異向性之中只有磁晶異向性是材料的本質特性 (intrinsic property),其餘皆屬於外在性質(extrinsic property or induced property),因此追求高的磁晶異向性一直是永磁材料的努力目標。 磁晶異向性主要取決於晶格-軌道的偶合強弱,因為晶格-軌道的偶合 受結晶構造影響甚鉅,除非有非常巨大的外力,所以當外加磁場欲使 磁陀重新排列或轉向,克服此所需的能量即稱之為異向能(anisotropy energy),外加磁場即稱為異向場(anisotropy field, H_A)。

(2) 形狀異向性(shape anisotropy)

形狀異向性存在於非對稱性之磁晶粒,不同軸向的磁消係數(N_d, demagnetization factor or coefficient),其值不同,且其消磁場(H_d,單位



Oe)亦不同,兩者的關係如下所示:

$$H_d = N_d M$$

若 a=b≠c,且 c/a=r 時,即晶粒形狀屬於 prolate spheroid 或是棒狀則

N_c, N_a, 與 N_b如下所示:

$$N_{c} = \left[4\pi / (r^{2} - 1) \right] \left\{ r / (r^{2} - 1)^{1/2} \right] \ln \left[r + (r^{2} - 1)^{1/2} \right] - 1 \}$$
$$N_{a} = N_{b} = (4\pi - N_{c}) / 2$$

當 r 值非常大(即 c >> a=b),則

$$N_{c} \stackrel{\text{\tiny{intharmal{lambda}}}}{=} 4 \pi \times (\ln 2r - 1) / r^{2} \stackrel{\text{\tiny{intharmal{lambda}}}}{=} 0$$
$$N_{a} = N_{b} = 2 \pi$$

由上敘述,我們可清楚知道長軸 $(N_c)之消磁係數小,短軸<math>(N_a)$ 之 消磁係數大,故磁粒子因形狀非對稱所導致之磁異向性常數 (K_s) 為: $K_s = (N_a - N_c) \times M_s^2/2$

故當磁晶粒為等軸晶(即球形)時,即 a=b=c,則此時 N_a=N_b=N_c,K_s=0, 故形狀異向性則會自然消失。

(3) 應力異向性(stress anisotropy)

由於磁伸縮(magnetostriction)之故,單獨應力存在亦可能創造出 易磁化軸(easy axis of magnetization)。同時伴隨著任何其他形式的異 向性可能存在,因此當應力產生時,則應力異向性必須列入考慮。

(4) 交換異向性(exchane anisotropy)

交換異向性(exchange anisotropy)是在 1956 年被 Meiklejohn 和 Bean 在具有細晶粒(small-particle)的磁性材料中所發現的有趣現象。



交換異向性即是容易發生在晶粒之磁性相和氧化物的界面上的一種現象(如單磁區鈷晶粒和氧化鈷的界面)。且交換異向性具有一個特性,就是擁有偏移的磁滯迴路(shifted hysteresis loop)。

(5) 誘發異向性(induced anisotropy)

有許多方法能將磁異向能誘發出來,如磁性退火(magnetic annealing)和應力退火(stress annealing)等方法都是很好的例子,而所 謂磁性退火,即意指在磁場中做熱處理的方法,應力退火即是材料在 受一外加應力下做熱處理。

(6) 塑性變形(plastic deformation)
(7) 磁場熱處理(magnetic annealing)
(8) 輻射照射(irradiation)

● 2.7 奈米結構及性質分析方法

(1) 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope,SEM

掃描式電子顯微鏡主要包括兩部分,一為提供並聚集電子於標本 上,產生訊息的主體·主體包含電子槍、電磁透鏡、樣品室及真空系 統。二為顯示影像的顯像系統。電子槍所產主的電子·經過電磁透鏡, 聚成極小的電子探束後,照射於標本上·探束深入樣品表面,形成一 作用體積,並在不同層面,釋出歐傑電子、二次電子、背向散射電子

以及X射線。而 SEM 主要是利用二次電子(對表面起伏敏感),二次 電子影像用以觀察微米或奈米材料及元件表面形貌,包含其形狀、 大小及其方向性。電子束入射試片後,只有距離試片表面約 5~50 nm 之二次電子才有機會逃離試片表面被偵測到,所以由二次電子影像, 可觀察到試片表面之形貌特徵。^[88-02-18]

(2) 穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)

穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)鑑別率 約在 10 nm 左右,而最佳分辨率則在 2~3 nm 之間,可以輕易觀察到 原子的世界,其利用及高電壓的電子束穿透被觀察之試片,受到試片 原子影響,而顯示出原子排列的影像。穿透式電子顯微鏡的缺點是試 片製作的不易,須為極薄的薄片,以利電子束的穿透。 TEM 其本體可分為四部分,照明系統、成像電磁透鏡系統、試片室, 及影像訊號偵測記錄系統。在材料科學上的應用極廣,功能也是日新 月異,發展方向更朝向高電壓,以增加電子穿透式試片的能力,減少 波長散佈差,增加解析率;以電場發射電子槍為電子源,其特色是電 子束小、電流高,可適用於微區成份分析,契合性好,能量散佈小, 對電子能量損失能譜儀(electron energy spectroscopy, EELS)鑑別率有 滿^[34 04-5-37]。

(3) 拉曼光譜儀(Raman spectrum)

拉曼散射(Raman scattering)是當光束(能量 hv)照射到一個樣品,光子 會與分子碰撞,若為非彈性碰撞,除了動量有改變,能量也會交換, 而拉曼散射只測量光子能量的改變,也就是分子的能階差。以波數差 (wave number)的改變來表示,極為拉曼位移(Raman shift)。拉曼散射 是材料經由光子(photons)或等離子體激元(plasmon)之激發所產生的 一種光的散射。拉曼光譜技術之主要參數為頻率、強度、光譜線形狀、 極化行為(polarization behavior)...等^[* 02-19]。

(4) 掃描式探針顯微鏡

掃描探針顯微鏡(scanning probe micoscope)是利用機械式的探針 來感應獲得物體表面幾何形貌的影像,不同於傳統顯微鏡必須利用電 子束或光束來獲得放大的影像。

掃描探針顯微鏡的重大突破:

1.具有極高度的解析度

2.具有三維立體成像能力

3.可在多種環境下操作,如真空、一般大氣或者在液態下皆可操作

掃描式探針顯微鏡包含了掃描穿隧顯微鏡、原子力顯微鏡、磁力 顯微鏡等。本研究中所使用的儀器為原子力顯微鏡及磁力顯微鏡,以 下將介紹其原理:

■ 原子力顯微鏡

圖 2-30 為原子力顯微鏡示意圖^[#-99-24],當探針尖端與樣品表面接 觸時,利用探針與樣品間凡得瓦爾作用力的關係得知樣品表面的起伏 高低與幾何形狀。他利用一低功率雷射打在懸臂(cantilever)末端上, 當探針尖端與樣品表面非常接近時,兩者之間產生的作用力會使懸臂 彎曲或傾斜,利用一組感光二極體測量低功率雷射反射角度的變化, 當探針掃描樣品表面時隨著樣品表面的起伏,反射的雷射光會有角度 變化,然後由系統測量二極體電流因雷射光角度變化所產生的改變來 推算懸臂彎曲的程度,輸入電腦計算後就能產生樣品表面三度空間的 影像。

■ 磁力顯微鏡



磁力顯微鏡(magnetic force microscope, MFM)是掃描式探針顯微 鏡的一種,其主要的裝置與原子力顯微鏡相同,不同的地方在於所使 用的探針(磁性探針)及掃出影像的作用力為磁力梯度變化。MFM基 本原理是利用磁性探針和磁性樣品表面間的磁作用力來感應磁力梯 度之變化,由樣品表面所產生的游離磁場會作用在懸臂的磁性探針 上;而一個偏向感測器會被用來偵測懸臂的運動,因此能測出作用力 或作用力強度梯度的變化。其掃描的方式採取兩段式掃描 ^[Zhog-1987-1688],首先利用原子力顯微鏡得到樣品表面高度變化,然後再 把探針拉起一高度,使探針沿著原路徑的軌跡做第二次掃描,此時,

探針與樣品表面維持固定距離(即提起的高度)然後再記錄探針振動頻 率、相位或因磁力產生變化的振幅,以此方式同時量取表面變化及磁 力影像,如圖 2-31。

若磁性探針所受到的磁力為斥力,則影像為亮階,若為吸力,則 為暗階,如圖 2-32 所示^[* 99-21]。

(5) 能量散佈光譜儀(energy dispersive spectrometer, EDS)

利用 x-ray 能量激發半導體偵測器中之電子-電洞對,所得的訊號 轉換成能譜圖。以此能譜圖可判斷奈米結構之成分種類其是最常使用 且便利的分析儀器。EDS 通常是被利用來分析試片中所包含的元素種 類,可用做半定量之分析^[# 02-19]。 (6) X-射線繞射儀(XRD)

當一頻率的 X 射線照在一原子上,將使原子外的電子振動在 X 射線的頻率。此振動的電子會再放射出相同頻率的 X 射線。此散射 的 X 射線分布在所有的方向。當一規則排列的原子被 X 射線照射時, 其各原子散射的 X 射線將互相干涉。在某些方向產生加強的干涉, 某些方向產生衰減的干涉。這種現象稱為 X 射線繞射(X-ray diffraction),它可以利用來分析晶體的結構。

(7) 超導量子干涉儀 (superconducting quantum interference device magnetometer, 簡稱 SQUID)



超導量子干涉儀是利用超導量子干涉元件(SQUID)結合了電子、機械、低溫、真空等技術來量測磁化率的精密儀器,SQUIDF 是目前所發現最靈敏的磁感應元件,故它最適合微小磁化率的感測。

超導電子對可以穿隧大約奈米厚絕緣層的現象,就是所謂的「約 瑟芬穿隧效應(Josephson tunneling)」。超導量子干涉磁量儀 (superconducting quantum interference device, SQUID)就是一種能夠 偵測極低磁場的感測器,由具有兩個約瑟芬接點超導電流環組成。上 述被二個奈米厚的絕緣層所隔開的超導環,當外界磁場變化時,磁力 線會穿過絕緣層進入超導環之中,並會對超導環感應產生整數倍的超 導電子對,因為電子對的電量與磁通量均極小,所以超導量子干涉磁 量儀是能夠偵測極低磁場的感測器^[# 91-72]。

(8) 掃描電容顯微技術

掃描電容顯微鏡(scanning capacitance microscope, SCM)是在探針 與試片間加一電壓,並且懸臂採不接觸模式,並設計特別線路直接讀 取探針與試片間的電容變化。因為電容與材料的介電常數(dielectric constant)有關,所以 SCM 影像可以顯示半導體基材上介電材料的厚 度變化,也可以檢測表面下電荷(charge carriers)分布^[# 04-4-6]。

411111