

## 第二章 文獻回顧與理論背景

### 2-1 磁性奈米微粒的特性

奈米微粒是指顆粒尺寸為奈米量階的超細微粒，它的尺寸大小一般在 1~100 nm 之間，當材料的尺寸進入奈米量階時，其本身具有量子尺寸效應、小尺寸效應、表面效應和量子隧道效應，因而展現出許多特有的性質，在催化、濾光、光吸收、醫藥、磁介質及新材料開發等方面有廣闊的應用前景。磁性奈米微粒由於會表現出與在塊材中不同的磁性質，近年來一直是許多研究團隊的研究方向，而且廣泛應用於磁流體、磁記錄、藥物磁性載體、磁致冷凝、感測器等領域。磁性奈米微粒主要的磁性質有以下幾項：

表 2-1 磁性奈米微粒的磁特性<sup>[1]</sup>

特性	現象
多磁區到單磁區的轉變	當微粒尺寸小於某個臨界值時，其磁區壁會難以存在於微小的體積內，而使得奈米微粒以單一磁區的型態存在。
矯頑場上升	當粒子尺寸進入單一磁區的範疇內，每一個粒子可被視為一個巨大的單磁矩，而要使這個粒子的磁矩翻轉，需要的反向磁場會大於多磁區的粒子，即具有較高的矯頑場。
超順磁行為	因微粒原子結構之磁性異向性能量減小到與熱能相近，而再也難以固定其磁化方向所致，結果導致超順磁性的出現。
材料相轉變	同種材料在不同結構下具有相異的表面能，由於奈米微粒具有較大的比表面積，表面能的貢獻增加，因此造成奈米微粒具與塊材不同的結構。
表面電子自旋不規則	表面原子由於電子組態配位不完全，會使得表面電子間互相競爭交相互作用力，而造成表面電子自旋的不規則。
表面磁異向性	當材料厚度小於某定值時，表面原子因為應力和磁伸縮異向性，而產生了一個垂直於表面的磁異向性

### 2-1-1 單一磁區現象

決定一個材料為多磁區或是單一磁區，主要是材料內部兩個能量項的競爭。一為靜磁能的影響，另一為磁區壁能量的影響。在 1930 年代時Frenkel和Dorfman<sup>[2]</sup>。就曾預測當鐵磁性微粒的尺寸小於某一臨界值後，這些磁性微粒在零場狀態下會以穩定的單一磁區存在。而這個臨界尺寸大小則取決於其交換作用力強度與飽和磁化量大小，其表示如下：

$$D_c = \frac{1.7\gamma}{\pi^2 M_s^2}$$

其中 $\gamma$ 為磁區壁能量，其大小值與交換異向性常數（ $J_{ex}$ ）相關，而 $M_s$ 代表其飽和磁化量。由上式所示當磁區壁能量愈大，磁區壁也就愈難存在於材料內，因此會傾向於形成單一磁區。反之，當飽和磁化量愈大時，其產生的靜磁能也愈大，因此在材料內部會傾向於分裂為多磁區，以降低靜磁能。如圖 2-1 所示<sup>[1]</sup>，材料的尺寸大小可以決定是以多磁區狀態或是單磁區狀態存在。以鐵為例，當微粒尺寸小於 100 nm 時，鐵微粒會以單磁區的方式存在。

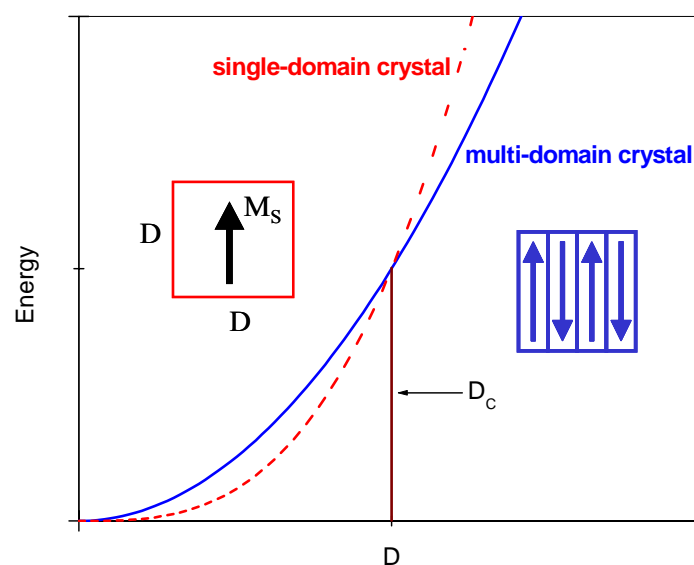


圖 2-1 單磁區與多磁區的尺寸與能量關係圖。

## 2-1-2 矯頑場上升現象

在 1950 年代<sup>[3]</sup>有人經由實驗上發現，磁性微粒的矯頑場大小會隨著尺寸而改變，而且在某一個尺寸時有其最大的矯頑場。經研究顯示這是因為磁性微粒從多磁區轉換到單磁區時，其磁化翻轉機制改變所造成。現下就以多磁區範圍和單磁區範圍內的磁化翻轉機制來做討論。

在多磁區範圍內，磁化翻轉的機制主要是藉由磁區壁的移動來達成。在此區域內，矯頑場和微粒尺寸的關係可表示如下<sup>[1]</sup>：

$$H_c = a + \frac{b}{D}$$

由上式可知，矯頑場大小與微粒尺寸成反比，其中 a 和 b 是常數，然而這個關係式還尚未被完全瞭解。不過據推測，乃是由於微粒尺寸縮小後，其微粒內部的磁區壁減少造成可供磁化翻轉的途徑減少，因而導致矯頑場的上升。

在單磁區範圍內，由於磁性微粒內沒有磁區壁的存在，磁化翻轉行為只能藉由整個磁矩的翻轉來達成，因此存在著較大的矯頑場。然而如果微粒的尺寸持續縮小時，熱擾動的效應就會影響到磁矩的穩定性，造成矯頑場的下降。圖 2-2 即為矯頑場與微粒尺寸大小的關係圖。

[6]

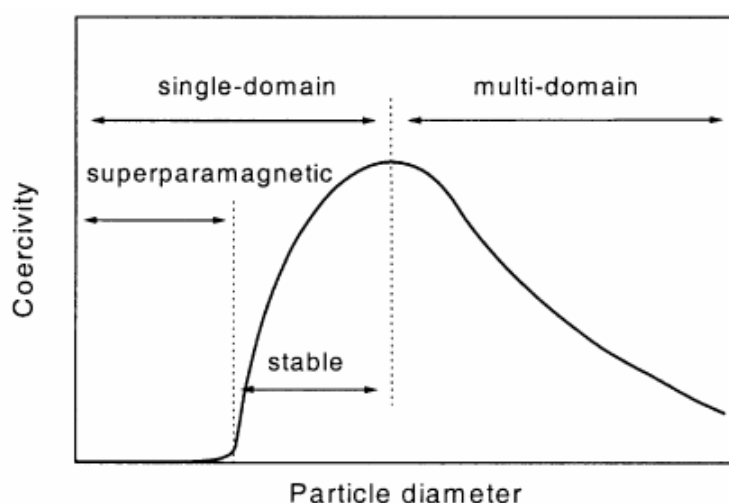


圖 2-2 微粒尺寸大小與矯頑場的關係圖

### 2-1-3 超順磁行為

1949 年，Néel<sup>[4]</sup>指出當單磁區的磁性微粒變得夠小時，其本身的異向性能( $K_uV$ )會因為體積的縮小而減少。磁異向性能又同時是磁矩翻轉的能障，如圖 2-3 所示，當磁異向性能減小時，磁矩就容易受熱擾動的影響而跨過此能障。造成磁矩無法固定在易軸方向，此時的磁化行為就像是順磁材料一樣，我們現象為超順磁行為。

異向性能和熱能的比值被稱為是熱穩定性係數 (thermal stability factor =  $K_uV/k_B T$ )，當熱穩定性係數小於 25 時<sup>[1]</sup>，磁矩每隔一百秒會改變它的磁化方向一次，人們認為在這種狀況下磁矩乃是不穩定的，因此可以當作界定超順磁行為的標準。照此標準而言，微粒的超順磁臨界體積( $V_s$ )則可表示為：

$$V_s = 25 \frac{k_B T}{K_u}$$

超順磁行為是磁性微粒與磁記錄的一個重要物理極限，也因此限制了許多磁性材料的應用範圍。由上式可知，當材料的異向性常數 ( $K_u$ ) 愈大，超順磁臨界體積就愈小。因此，許多不同的新材料就被開發出來挑戰超順磁極限，這些材料例如 FePt、CoPt、FePd 等高磁晶異向性的材料。

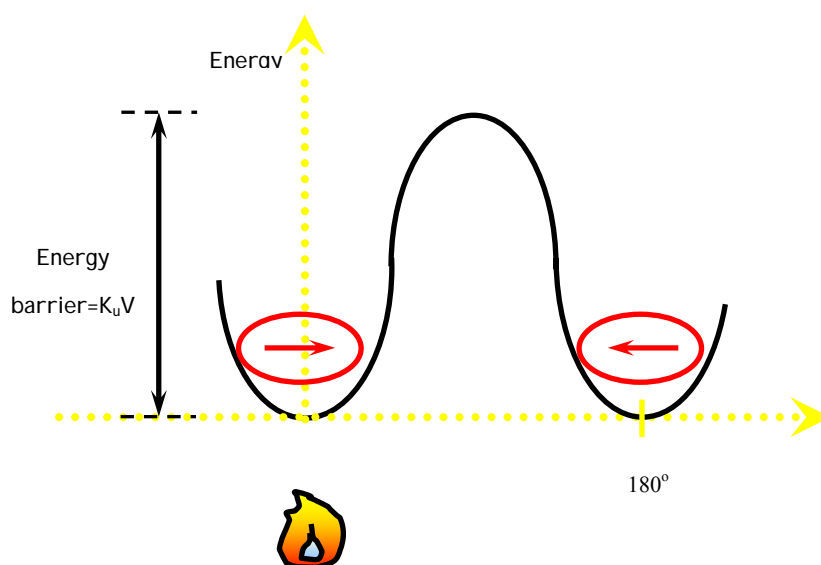


圖 2-3 熱能與磁晶異向性能對於磁矩方向的影響

#### 2-1-4 表面電子自旋不規則

當微粒尺寸縮小時，其表面原子的比例會大幅增加。然而相較於內部原子，表面原子是存在於不完全配位的狀態，而造成表面原子與內部原子擁有不同的性質。這裡我們將以金屬磁性微粒和離子化合物磁性微粒來分別說明其影響。

對於鐵、鈷、鎳這三種磁性元素<sup>[7][8][9][10]</sup>，其磁性的來源是由於3d軌域上有不成對的電子，然而3d軌域和4s軌域的混成，會造成每個原子實際所擁有的波耳磁子數小於預測值，故鐵塊材所擁有的波耳磁子數為 $2.2 \mu_B$ ，小於理論預測的 $4 \mu_B$ 。但是表面原子由於鄰近的原子數較少，所造成的軌域混成量較少，因此表面鐵原子所擁有的波耳磁子數則會大於 $2.2 \mu_B$ 。所以對於鐵奈米微粒而言，由於表面原子的比例增加，所以整個磁矩也是會增加。

然而對於離子化合物而言<sup>[11][12][13]</sup>，其電子被定域化，因此情形則完全不同於磁性金屬。離子化合物主要都是反鐵磁性和陶鐵磁性，其內部存在的有兩組磁性次晶格（magnetic sublattice），且這兩組磁性次晶格透過超交換性耦合（superexchange couple）形成反平行排列。然而對於最表面的那層磁性次晶格而言，它只有看到內部有另一層磁性次晶格與它耦合，而其外部沒有。此種情形會造成最表面那層磁性次晶格並非完美的排列在它原本應有的方向，而造成表面自旋電子的不規則（surface spin disorder）。對於陶鐵磁性奈米微粒而言，此種現象會造成其磁矩下降；然而，對於反鐵磁性奈米微粒而言，由於其磁矩抵銷不完全而造成反鐵磁有磁滯現象的產生。此外，還會由原本的兩組磁性次晶格增加到八組之多，如圖 2-4 所示<sup>[7]</sup>。



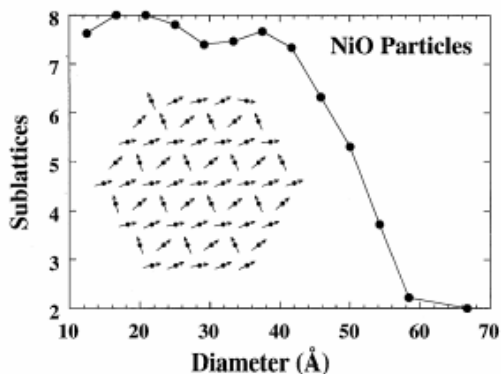


圖 2-4 微粒尺寸與次晶格數目關係圖。理論計算出氧化鎳微粒內的磁性次晶格數目會隨著微粒尺寸的下降而增多

### 2-1-5 材料相變化

對於奈米微粒而言，由於其表面原子比例增多，造成表面能的大幅上升，使得原本存在於高溫的高溫相，會存在於微小的奈米微粒裡。例如，當鈷微粒的尺寸縮小至二、三十奈米時，會由原本的HCP相轉變成為FCC相<sup>[7][14]</sup>。而對鐵微粒而言，也會由BCC相轉變成為FCC相。相轉變的發生一般被視為是第二相比第一相擁有更低的表面能，在小尺寸時能夠更穩定的存在。

### 2-1-6 表面磁異向性能

隨著微粒尺寸的下降，表面原子對於整體的貢獻也就愈顯著。在接近表面幾個原子層厚度的地方，表面磁異向性會促使得磁矩垂直於膜的表面，這個特性對於垂直記錄媒體有相當大的益處。表面異向性的大小約在  $1-10 \text{ mJm}^{-2[5]}$ ，而磁晶異向性的大小約為  $0.01-1 \text{ mJm}^{-2}$ ，所以表面異向性比磁晶異向性大了數個數量級。表面異向性的起源被認為是來自於表面鍵結的對稱性被破壞、表面原子與內部原子間的應力，和其磁伸縮性質。表面磁異向性雖然只出現在表面幾層原子的厚度，但是卻可經由交互耦合作用對於內部原子的自旋型態產生很重大的影響。

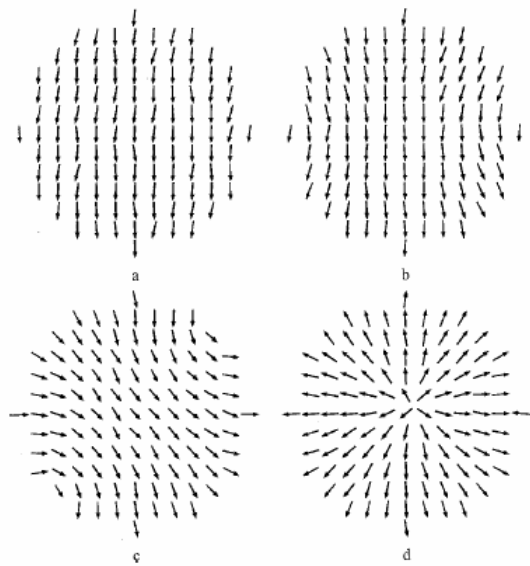


圖 2-5 表面異向性( $K_s$ )與磁晶異向性( $K_u$ )競爭造成微粒內部的自旋型態不同。

$K_s/K_u = (a) 1 (b) 10 (c) 40 (d) 60$

表面異向性在磁性薄膜上可提供一個垂直膜面的異向性，有助於垂直紀錄媒體的開發，但是在磁性奈米微粒上卻會影響其磁化方性與磁穩定性。如圖 2-5 所示<sup>[5]</sup>，表面異向性與磁晶異向性的比例會影響奈米微粒內部之自旋型態，當磁晶異向性遠小於表面異向性時，磁矩會傾向於向外輻射狀分佈，而沒有淨磁矩的產生，微粒本身的磁化量為零。因此如果選用磁晶異向性大的材料，不僅能夠抵抗熱擾動的影響，而且也能抵抗表面異向性的效應，使得磁性材料在奈米尺寸下，仍然可保有鐵磁性質。

## 2-2 磁性奈米微粒的應用

磁性奈米微粒由於有上述的各項優點與特性，在磁流體、磁記錄、磁性藥物載體、生醫感測器等方面都有廣泛地應用，以下就簡述各個應用層面的內容。磁流體主要特點是在磁場作用下，可以被磁化，可以在磁場作用下運動，但它同時又是液體，具有液體的流動性。磁流體主要是被應用在旋轉軸的動態封裝、新型潤滑劑、阻尼元件、比重分離等<sup>[15]</sup>。

而在磁性奈米微粒表面塗覆高分子或生物可相容材料後，可注入於生物體內，或與人體的基因或蛋白質結合，來從事生醫方面的研究。在生醫方面的研究主要可分為生物體內和生物體外兩部分，生物體內以作為磁性藥物載體為主，構想為把包覆藥物的磁性奈米微粒注入到生物體內，再以外加磁場作為導航，把奈米微粒導引到患部，達到定向治療的目的<sup>[16]</sup>。

而在生物體外的研究則是以生物感測器為主，主要概念為在磁性奈米微粒外包覆特定有機物質，而此有機物質只能與特定生物官能基或細胞結合，之後可藉由分離步驟取出。這部分被應用在癌細胞與正常細胞的分離、與分析所取出的磁性奈米微粒內是含有病變細胞<sup>[16]</sup>。

磁性奈米微粒另外一個最主要的應用範圍則是在磁記錄媒體方面，這部分的應用，後面將專門討論之。



## 2-3 磁性奈米微粒在磁記錄方面的應用

磁性奈米微粒的主要想法是希望能夠以單一顆磁性奈米微粒當作是一個記錄位元，再配合自組裝的技術，使奈米微粒能夠有序排列，如此一來，此類新型的紀錄媒體之記錄密度預測可達到  $1 \text{ Tb/in}^2$  以上。這種以磁性奈米微粒自組裝排列的記錄媒體，可以解決目前傳統記錄碟片上會遇到的問題與限制，但本身亦存在著有待面臨的挑戰。以下就針對這些問題與挑戰分述之。

### 2-3-1 傳統記錄媒體所面臨的問題<sup>[17]</sup>

目前電腦硬碟裡所使用記錄碟片是以水平記錄為主，所用的材料主要是鈷鉻合金系列。為了不斷增加記錄的密度，必須盡可能地將晶粒(grains)或磁團(magnetic cluster)的尺寸縮小，同時降低晶粒間交互耦合(exchange coupling)的作用力，達到降低雜訊的目的。然而在降低晶粒尺寸的趨勢下，勢必將面臨到所謂的超順磁效應的限制。為了避免這個磁記錄先天上的物理限制，目前研究單位著眼於選用高異向性能(anisotropy energy)的材料，如：FePt, CoPt, FePd...等。高異向性能材料不僅能使得磁晶粒持續縮小，並且同時提升了熱穩定性。

但是傳統記錄碟片仍然有一個不可忽視的問題，就是其訊噪比(SNR, signal to noise ratio)。雜訊的主要來源是在磁矩轉換區，磁矩轉換區愈寬，其雜訊也愈大。會影響磁矩轉換區寬度的因素很多，其中磁晶粒間的交互耦合作用力扮演了很重要的角色。如圖 2-6 所示，當交互耦合作用力愈大時，相鄰晶粒的磁化方向僅能偏轉一個小角度，如此一來，會產生很寬的磁矩轉換區。有效的解決方式便是在磁性晶粒間，以非磁性的材料作為區隔，這樣就可以降低磁晶粒間的交互耦合作用力，使得磁矩轉換區變窄，降低雜訊。

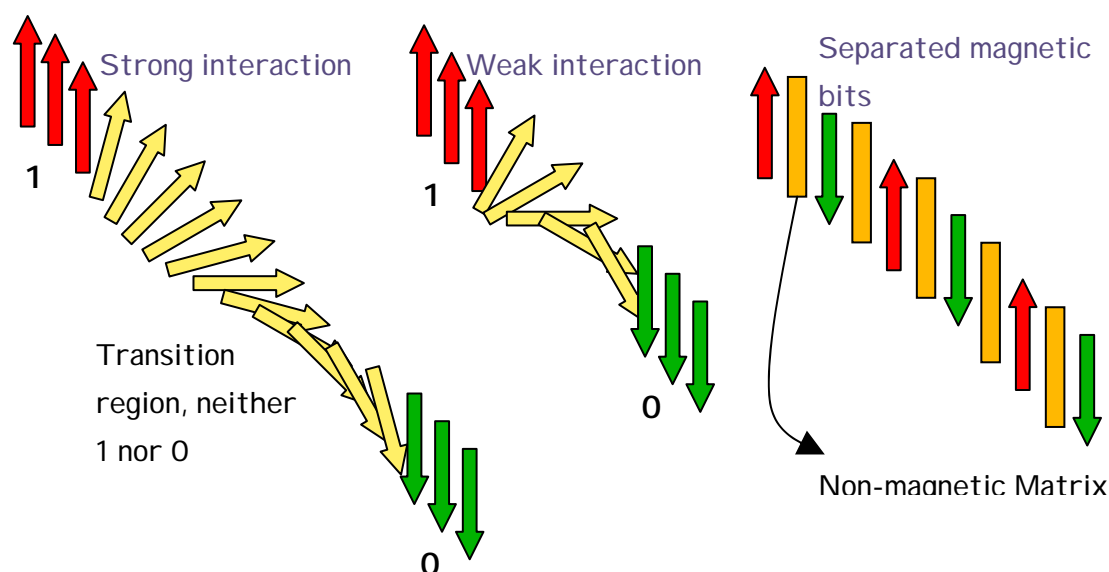


圖 2-6 磁性晶粒間的交互作用力與磁矩轉換區之示意圖

### 2-3-2 自組裝磁性奈米微粒媒體的前景與挑戰

自組裝磁性奈米微粒目前被認為是非常有潛力能夠取代傳統記錄媒體的一項新型記錄媒體方式。它採用了 FePt、CoPt 等高異性向能的材料，來克服超順磁的限制，使得磁性微粒在幾個奈米的大小時，仍然可以維持鐵磁性，例如，據研究顯示，4 nm 經序化的 FePt 奈米微粒，在室溫下仍然具有鐵磁特性。而且，不同於傳統記錄碟片的連續式薄膜構造，奈米微粒記錄媒體是以分離不連續的磁性微粒所組成，各個磁性微粒間是以高分子或有機物質隔絕開，能夠有效地降低磁性微粒間的交互耦合作用力，達到較佳的訊噪比(SNR)。

但是此類新型的記錄媒體也存在著亟需克服的挑戰，高溫退火序化與自組裝技術是目前製程上最主要的困難。以 FePt 和 CoPt 為主的高磁晶異向性材料，都必須經由高溫退火序化後才能表現出較佳的磁性質。例如，1983 年 Watanabe<sup>[18]</sup> 等人研究高磁能積 FePt 合金，其中 Fe 含量在 34~67.5 at.% 並經過 773 K 退火 100 小時，結果顯示其  $H_c = 4.3$  KOe、 $(BH)_{\max} = 20$  MGO。而且，一般 FePt 的奈米微粒，其退火溫度

也需高達 550°C 以上。此外，奈米微粒雖本身有自組排列成規則陣列的特性，但是也只侷限在數百奈米的大小，距離真正可用於商業碟片的目標，仍有一段距離。因此降低序化溫度與創造大面積長程有序的排列，是目前眾多研究團隊的目標。



## 2-4 FePt 奈米微粒記錄媒體

### 2-4-1 FePt 合金的特性

FePt由於具有高磁晶異向性( $K_u \approx 10^8 \text{ erg/cm}^3$ )，能夠產生高矯頑場和高磁能基，早在 80 年代時，就被當成永磁材料來研究。如圖 2-7 所示，Fe和Pt的合金最主要有四個相，包含了非序化的 $\gamma$ 相，以及序化的 $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$ 和 $\gamma_3$ 三個相。 $\gamma$ 相在低溫時並非穩定相，因此在大部分的成分範圍內，都可經由退火熱處理來轉變成 $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$ 和 $\gamma_3$ 三個相。而三個序化相也因其成分的不同，所表現出來的磁性質也完全不同。 $\gamma_1$ -Fe<sub>3</sub>Pt相( $L1_2$ ,  $Pm\bar{3}m$ , 15 at% < Pt < 30 at%)是順磁性(paramagnetic)， $\gamma_2$ -FePt相( $L1_0$ ,  $P4/mmm$ , 30 at% < Pt < 55 at%)是鐵磁性(ferromagnetic)， $\gamma_3$ -Pt<sub>3</sub>Fe相( $L1_2$ ,  $Pm\bar{3}m$ , 60 at% < Pt < 80 at%)是反鐵磁性(antiferromagnetic)。

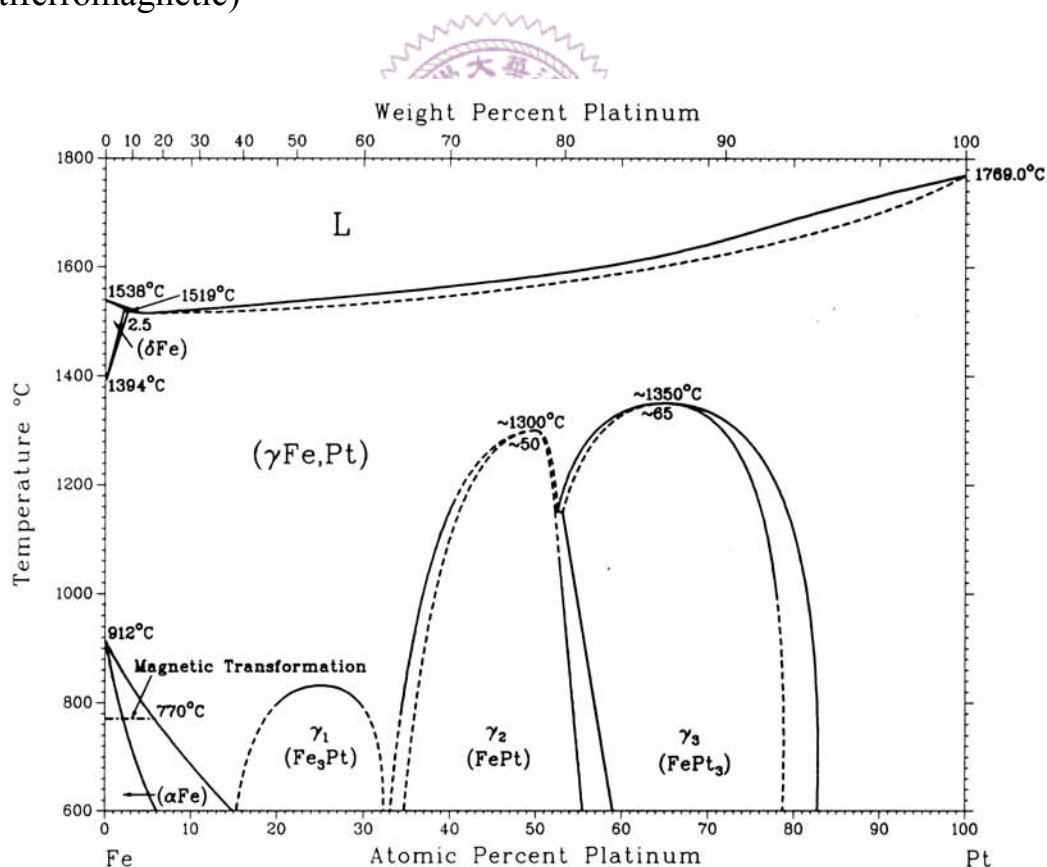


圖 2-7 Fe-Pt 相平衡圖。 (Data are from Thaddeus B. Massalski et al., Binary alloy phase diagrams, Materials Park, Ohio/ASM International, 1990.)

在三個序化相內， $\gamma_2$ -FePt相最被廣為研究，因為它具有優秀的磁性質，起初被研究應用在永久磁鐵上，近年來則被大量地研究其在磁記錄媒體上的應用。 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 的合金需先經由高溫退火，使其從原本的未序化fcc結構，轉變成序化的fct結構。如圖 2-8，在未序化前，Fe和Pt原子所佔據任何一個晶格位子的機率乃是由其Fe和Pt的原子比率來決定。然而，在經過高溫序化後，Pt原子便會填在(0,0,0)和(1/2,1/2,0)，而Fe原子則填在(0,1/2,1/2)和(1/2,0,1/2)，而此一轉變會造成a軸膨脹，c軸壓縮。

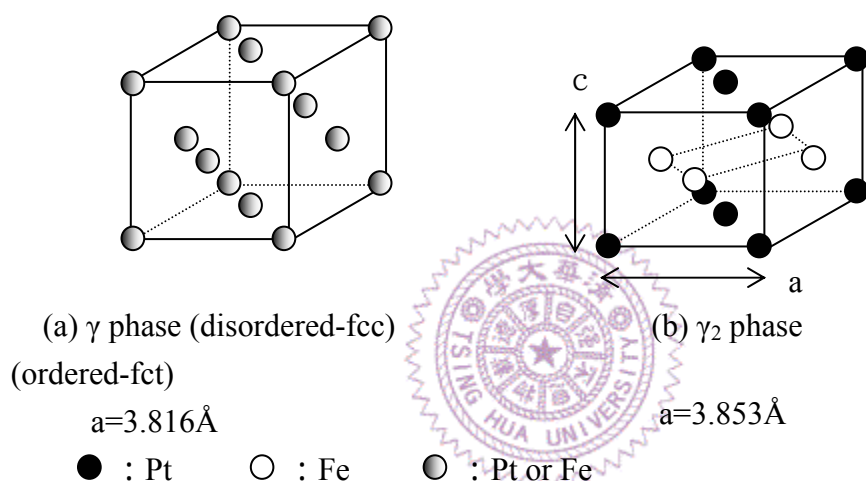


圖 2-8  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 合金結構示意圖 (a) FePt非序化結構， (b) FePt序化結構

由圖 2-7 可知，FePt 合金的塊材，其序化溫度高達  $1300^\circ\text{C}$ 。而一般 FePt 奈米微粒其序化溫度則介於  $500\sim 700^\circ\text{C}$  不等，其序化溫度的高低則取決於 Fe 和 Pt 的成分比例和奈米微粒的尺寸大小。

表 2-2 各種磁性材料其異向性常數之比較。

Table A.1. Intrinsic properties of some rare-earth free alloys and oxides. $M_s$ and $K_1$ are room-temperature values.					
Substance	$\mu_0 M_s$ (T)	$T_C$ (K)	$K_1$ (MJ m $^{-3}$ )	Structure	
Fe	2.15	1043	0.048	Cubic	bcc
Co	1.76	1388	0.53	Hex.	hcp
Ni	0.62	631	-0.0048	Cubic	fcc
PtCo	1.00	840	4.9	Tetr.	CuAu (I)
PtFe	1.43	750	6.6	Tetr.	CuAu (I)
PdFe	1.37	760	1.8	Tetr.	CuAu (I)



#### 2-4-2 FePt 奈米微粒之製備

2000 年，IBM 公司的 Shouheng Sun<sup>[20]</sup> 等人提出以化學方法合成出 FePt 奈米微粒，這與傳統鍍製薄膜的方式比起來，有了重要性的突破。以化學方式合成出的 FePt 奈米微粒，具有製程便宜、容易控制等優點使它有潛力成為未來超高密度的紀錄方式。Shouheng Sun 等人在化學溶液中以 1,2 hexanediol 還原  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ，並且同時熱分解  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ，在  $297^\circ\text{C}$  的反應溫度下生成 FePt 的奈米微粒。在反應中他們同時加入 oleic acid 和 oleylamine 為分散劑，使各個 FePt 奈米微粒不會團聚在一起，並且能選擇性地在極性溶液中沈澱或是非極性的溶液中分散。

他們所合成出的 FePt 奈米微粒，是為非序化的 fcc 結構，其粒徑大小約為 4 nm，在室溫下是超順磁性，從 TEM 的分析來看，他們所製備出的 FePt 奈米微粒粒徑分佈的標準差 (standard deviation,  $\sigma$ ) 小於 5%。且藉由改變不同  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  和  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  的比例來的到成分不同的 FePt 奈米微粒，例如當  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  和  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  的莫耳比例為 3:2 時，可得到  $\text{Fe}_{48}\text{Pt}_{52}$ ；2:1 得到  $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ ；而 4:1 可得到  $\text{Fe}_{70}\text{Pt}_{30}$ 。利用 FC (field-cooling, 10 Oe) 和 ZFC (zero-field-cooling) 的量測，說明 blocking temperature 大約介於 20~30 K，也正好符合其未序化結構的弱磁晶異向性。此外，改變不同的界面活性劑，可在 TEM 銅網上得到不同的堆積組裝情形，如圖 2-9。

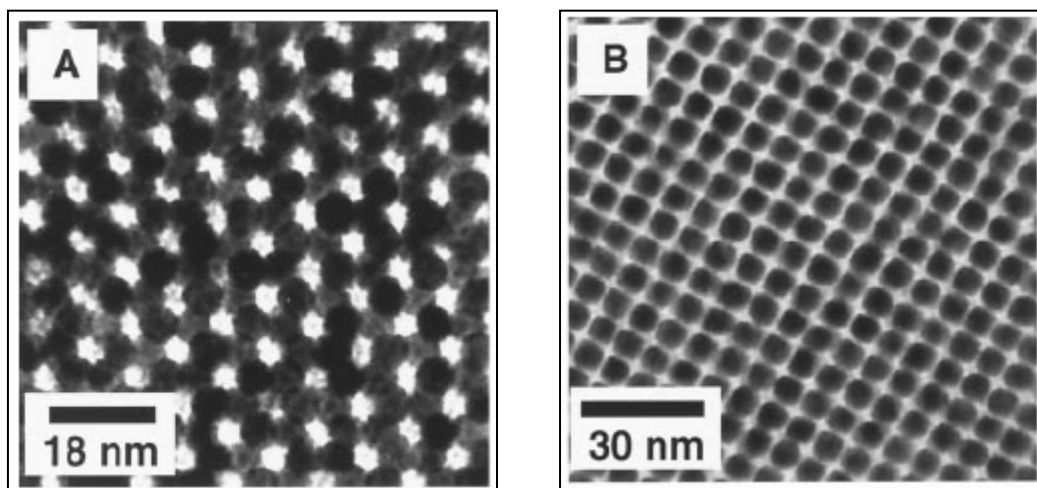


圖 2-9 不同的界面活性劑會影響 FePt 奈米微粒的堆積方式與微粒間距離。A 圖所使用的界面活性劑為 oleic acid 和 oleyl amine，微粒以六方最密堆積排列，且微粒間距約為 4 nm。B 圖則改用 hexanoic acid 和 hexylamine，微粒以立方堆積，微粒間距約為 1 nm。

在IBM發表了這突破性的製程後，許多的研究團隊也紛紛地投入 FePt 奈米微粒的研究，包括研究其磁性質、物理現象、和開發其他的化學合成方式。在開發新的製備方式方面，雖然Shouheng Sun等人提出了可藉由 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的比例來調整其FePt的組成，但是如圖 2-10 所示<sup>[21]</sup>，起始反應物的比例卻不等於生成物的組成比例，而且亦非線性關係，此乃起因於 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 是在氣相反應生成，反應結束後仍然有很多 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 停留在氣相未參與反應所造成。

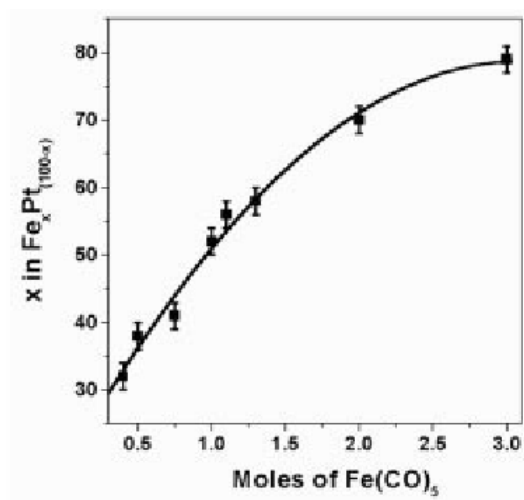


圖 2-10  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  的起始濃度固定在 0.5 mole，改變不同 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的濃度，對FePt 成分之影響。

鑑於組成比例的不易控制，因此有其他的團隊發表了其他的製程方式，同時IBM也對原本的製程做了改善。在 2003 年時，Shouheng Sun<sup>[22]</sup>等人改利用FeCl<sub>2</sub>取代原本的Fe(CO)<sub>5</sub>，且以LiBEt<sub>3</sub>H作為Fe<sup>+2</sup>的還原劑，也成功地合成出FePt的奈米微粒。在此反應中，所有的FeCl<sub>2</sub>和Pt(acac)<sub>2</sub>都是在液相還原生成，最終生成物的組成比例符合起始反應劑所使用的劑量，提供了更有效控制成分比例的方式。除此之外，Kevin E. Elkins<sup>[23]</sup>等人也利用相同的想法，改以Fe(acac)<sub>3</sub>取代Fe(CO)<sub>5</sub>，製備出FePt的奈米微粒，且粒徑只有 2 nm大小。

在粒徑大小的控制方面，目前主要是以已生成的FePt奈米微粒為種晶(seed)，再加入更多的起始劑，使之成長成尺寸更大的微粒。除此之外，亦有從反應生成條件的改變，來生長出不同尺寸大小的奈米微粒。在 2003 年，Elena V. Shevchenko<sup>[24]</sup>等人，以Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>和Pt(acac)<sub>2</sub>為起始反應劑、以 1,2-hexadecandiol為還原劑，選用 1-adamantanecarboxylic acid( ACA)和hexadecylamine( HDA)為分散劑，製備出CoPt<sub>3</sub>的奈米微粒。Elena V. Shevchenko等人在實驗中發現當改變起始物比例、分散劑濃度與Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>的注入溫度，可以有系統地調變CoPt<sub>3</sub>奈米微粒的尺寸，而相同的情形也可用在FePt奈米微粒的生成反應中。

表 2-3 實驗參數與CoPt<sub>3</sub>粒徑關係

Pt(acac) <sub>2</sub> , g	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> , g	ACA, g	Molar ratio Pt-to-Co-to- ACA	T <sub>injection</sub> , °C	XRD-size, nm
0.033	0.043	0.25	1 : 3 : 6	220	3.7
				215	3.9
				200	4.9
				170	6.3
				145	9.3
0.033	0.086	0.25	1 : 6 : 6	200	3
	0.022		1 : 1.5 : 6		6.6
	0.014		1 : 1 : 6		9.1
	0.009		1 : 0.6 : 6		10.5
0.066	0.014	0.25	2 : 1 : 6	200	10.2
0.017			0.5 : 1 : 6		7.5
0.011			0.33 : 1 : 6		6.6
0.007			0.2 : 1 : 6		5.7
0.033	0.009	0.25	1 : 0.6 : 6	145	17
	0.014		1 : 1 : 6		14
	0.065		1 : 4.5 : 6		6.7
0.033	0.022	0.25	1 : 1.5 : 6	160	9.1
	0.016		1 : 1.1 : 6	170	9.3
	0.014		1 : 1 : 6	180	9.0
	0.009		1 : 0.6 : 6	190	8.9
0.033	0.043	0.025	1 : 3 : 0.6	170	2.9
		0.083	1 : 3 : 2		3.8
		0.415	1 : 3 : 10		7.5



#### 2-4-3 FePt 奈米微粒之熱處理

FePt 奈米微粒在非序化相時，其異向性能較小，是為軟磁，需經由高溫退火處理後，才能表現出較大的磁晶異性性能，擁有高矯頑場。3nm 大小的 FePt 奈米微粒在經由 650°C 的高溫序化後，其室溫下的矯頑場可高達約 13K Oe。雖然其矯頑場很高，但如此高溫的退火溫度也會有附帶問題產生。

高溫退火的問題除了在製程上有其困難性外，在如此高溫的相變化下，會使原本分開獨立的磁性微粒融合在一起，而又增加了微粒間的交互耦合作用力<sup>[25]</sup>。2002 年，IBM 公司 Shouheng Sun 等人發現<sup>[25]</sup>，在高於 600°C 的退火下，會產生微粒間的融合，反而造成矯頑場的下降。矯頑場下降的原因，來自於奈米微粒間的融合，Shouheng Sun 等

人也經由  $\delta M$  的量測發現，當退火溫度高於  $600^{\circ}\text{C}$  後，其微粒間的作用力就再也不是偶極—偶極作用，而是變成了交互耦合作用。

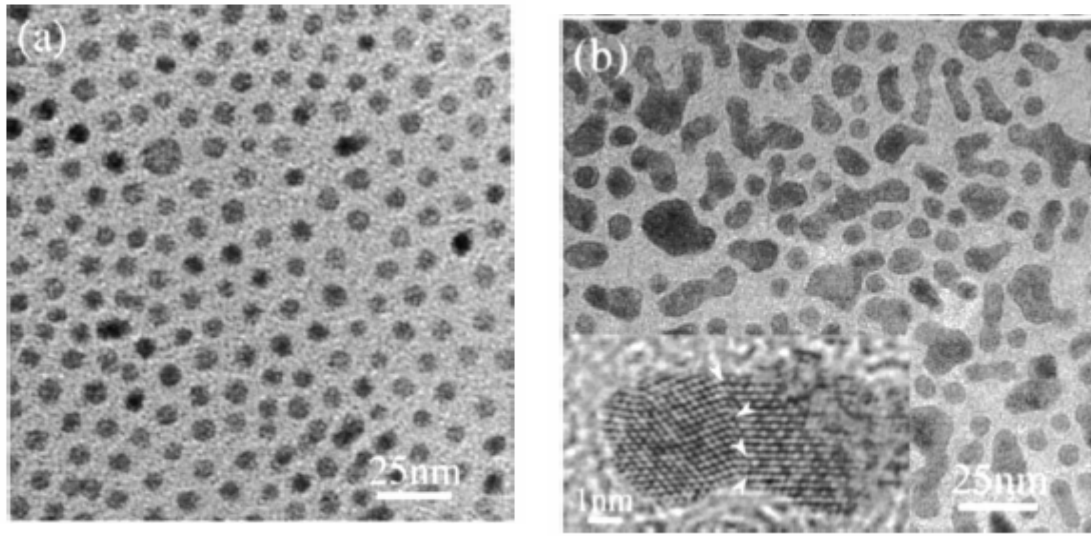


圖 2-11 由 TEM 上可看到(a)退火前和(b)退火後，其微粒融合成長。

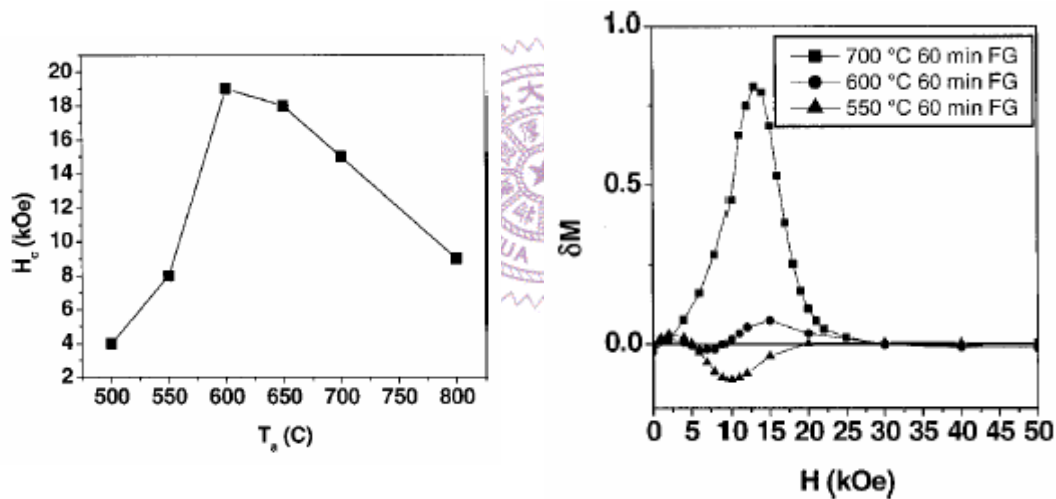


圖 2-12 (a)退火溫度和矯頑場關係圖 (b)  $\delta M$  量測可得知微粒交互作用力的改變。

因為高溫退火會發生微粒融合成長的情形，因此有研究團隊就研究如何降低FePt奈米微粒的序化溫度。Shishou Kang等人就利用第三元素的摻雜來降低序化溫度，在這部分他們嘗試了以Cu<sup>[26]</sup>、Ag<sup>[27]</sup>、Au<sup>[28]</sup>等添加於FePt奈米微粒中，發現各有不同降低序化溫度的效果。

在 FePt 奈米微粒內摻雜 Cu 會促使形成 FePtCu 三元合金相，此合金相序化所需的能障小於原本的 FePt 合金。在 FePt 薄膜研究上，



有人摻雜了 15% Cu 到 FePt 內，發現在 350°C 時，FePtCu 薄膜即可達到很好的序化，與表現出高矯頑場。然而，Shishou Kang 等人製備出 FePtCu 的奈米微粒，經退火後卻發現，序化溫度並沒有明顯的下降。推測原因乃是由於奈米微粒體積小，因此降低屬於體積自由能的序化能障，在此並無太大的貢獻。

而在 FePt 奈米微粒內加入 Ag 和 Au，在退火處理時 Ag 和 Au 會析出，並不與 FePt 形成合金相。而 Ag 和 Au 析出後所遺留下的空位缺陷卻有助於 Fe 和 Pt 原子的重新排列。

#### 2-4-4 FePt 奈米微粒在不同氣氛下的序化

在不同的氣氛下做 FePt 奈米微粒的退火亦可達到不同的磁性質。Shouheng Sun 等人在分別在 N<sub>2</sub> 和 Forming gas (Ar + 5% H<sub>2</sub>) 的氣氛下退火，他們發現在 Forming gas 的氣氛下退火可以得到比較好的磁性質。在相同 580°C 的溫度下退火，Forming gas 氣氛下的樣品可得到矯頑場 6.95 KOe，而在 N<sub>2</sub> 下的退火只能得到 4.4 KOe，其他在殘磁與熱穩定性方面也都有大幅的提升。

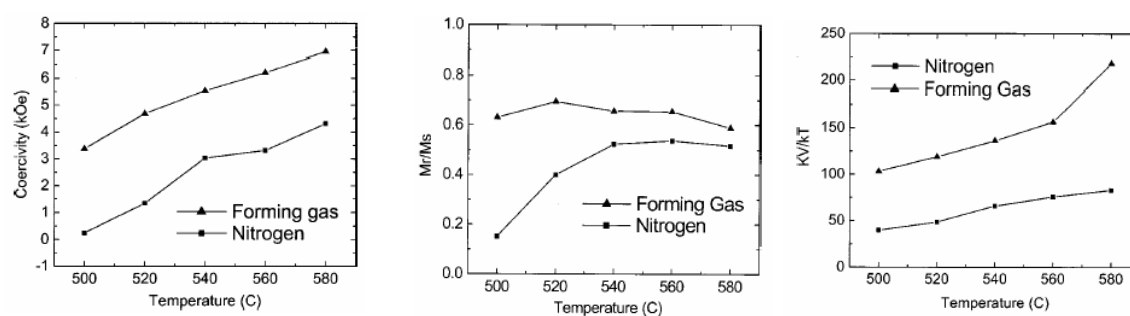


圖 2-13 不同退火氣氛下 FePt 奈米微粒的磁性關係圖

根據 Shouheng Sun 等人表示，矯頑場提升的原因是因為 Forming gas 可以防止 FePt 的氧化，而且 Forming gas 可促使包覆在 FePt 奈米微粒外面的界面活性劑分解，如此一來微粒之間能夠更有效的融合成

長。

Hiroyoshi Kodama等人<sup>[30]</sup>，亦曾經試過在真空下退火，他們在 800 °C， $10^{-6}$  torr的真空度下退火 30 分鐘。試片的結構為lubricant/carbon(5 nm)/Fe<sub>53</sub>Pt<sub>47</sub>(3 layer)/SiO<sub>2</sub>-Si(2.5 in. disk substrate)，在退火完後平行膜面方向的矯頑場大小為 830 Oe。在高溫退火後並沒有看到很大的矯頑場，原因可能其FePt的層數太少所致。

#### 2-4-5FePt 奈米微粒尺寸與磁性質的關係

Takahashi等人提出了FePt奈米微粒有臨界的序化尺寸<sup>[31][32]</sup>，他們利用製備FePt 5 nm / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $x$  nm多層膜的方式來製備出FePt的顆粒性薄膜。其中當 $x$ 為 0.5 時，FePt奈米微粒的尺寸約為 4 nm。而當 $x$ 為 2 時，FePt奈米微粒的尺寸約為 3.5 nm。之後他們又在 873K下做不同時間的退火發現，原本為 4 nm的FePt微粒會隨著退火時間的拉長而微粒尺寸也隨著成長，退火 1 小時後成長到微粒大小為 5.9 nm，54 小時後微粒尺寸為 7.8 nm，而 192 小時後的微粒尺寸也成長到了 8.1 nm；然而原本為 3.5 nm的FePt微粒，其在相同條件下退火，其晶粒成長的情形並沒發生。此外，他們亦從TEM的繞射圖譜上發現原本 3.5 nm的FePt微粒在長時間的退火後並沒有序化峰的出現。

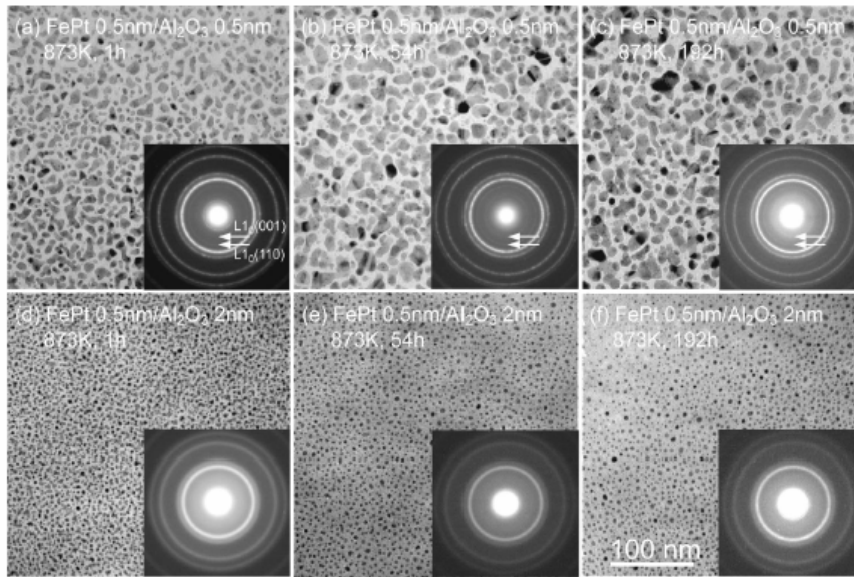


圖 2-14 不同厚度的FePt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 多層膜，其所產生的FePt微粒尺寸不同，也同時影響到了其序化的結果。

他們藉由(110)和(111)的強度比較來計算序化程度，他們發現當微粒尺寸愈來愈小時，其序化程度亦隨著減少，而當尺寸減少到 3.5 nm 時，其序化程度為零。從磁性質而言，FePt 尺寸微粒為 3.5 nm 的試片，在 600°C 不同時間的退火後，依然是維持超順磁的狀態，並無任何磁滯現象發生，如圖 2-15 所示。

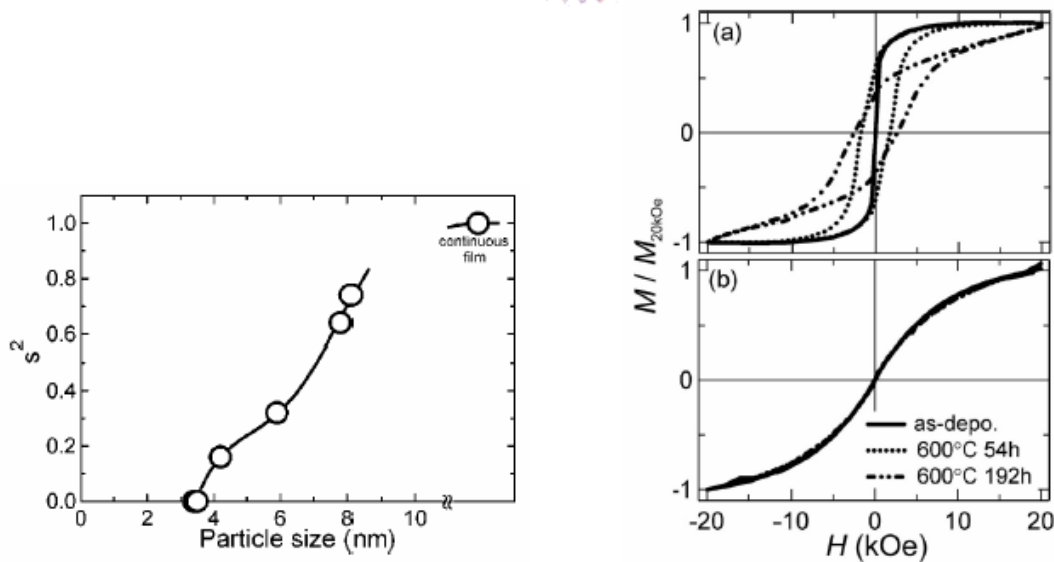


圖 2-15 粒徑與序化程度關係圖。左圖是說明微粒尺寸與序化程度有一定的相關性，而右圖說明當微粒尺寸小於臨界值後，不僅無法序化，起連帶影響到其磁性質。

在 2004 年，Shouheng Sun 等人<sup>[33]</sup>，以 polymer-mediated 的方式，製備出不同層數的 FePt 膜。他們以 FePt 尺寸為 4 nm 的奈米微粒製備出 1~4 層的 FePt 薄膜，經由退火處理後發現層數愈多所得到的矯頑場值愈大。4 層 FePt 奈米微粒薄膜在 580°C，N<sub>2</sub> 氣氛下退火 30 分鐘，於 10 K 的溫度下量測到其矯頑場大小為 7.6 kOe。推測原因為當厚度增厚時，有助於微粒間的融合成長，因此退火後可以得到尺寸更大的 FePt 微粒，以及序化程度更好的 FePt 奈米微粒。

#### 2-4-6 FePt 奈米微粒之自組裝技術

FePt 奈米微粒要成為未來超高密度的紀錄媒體，仍然有一項最重要的技術需要突破，就是微粒自組裝技術。簡單言之，微粒的自組排列就類似於原子的排列，當原子排列規則而形成結晶態時，所產生的鍵能會降低自由能而使其穩定。然而原子又同時傾向於最大亂度排列，以降低自由能，綜合兩項能量的競爭，就產生了最常見的多晶結構材料。奈米微粒的自組裝行為也類似於原子排列的情形，奈米微粒會傾向於做最密堆積的有序排列，但是此有序排列的範圍大小只有幾百奈米，離真正實用仍有一段距離。因此如何讓磁性奈米微粒做長程有序的排列是眾多研究團對所努力的目標。

Shouheng Sun 等人發現可藉由分散劑的加入，來改變 FePt 奈米微粒的沈積排列條件，可讓 4 nm 大小的 FePt 奈米微粒呈四方堆積或六方緊密堆積，同時也可改變微粒間距離，如圖 2-9。理論上，只要找到適合的沈積排列條件，就能形成大面積範圍的長程有序排列，即類似單晶或磊晶膜的成長，但此想法卻仍未成功過。2002 年，Shouheng Sun 等人<sup>[34]</sup>利用在奈米微粒表面包覆特定官能基，使其能夠接合在經過特殊表面處理的基版上，可精準的控制所沈積奈米微粒的層數，

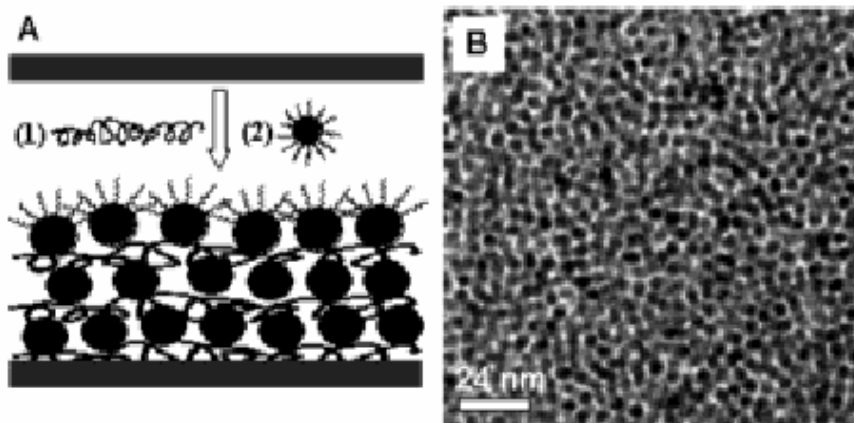


圖 2-16 利用在微粒外圍包覆特定官能基，使其沈積在經過表面處理的基版上。

由於磁性奈米微粒的自組裝排列範圍大小約為數百奈米，因此在 2004 年，Seagate 公司 XiaoMin Yang 等人就利用微影蝕刻技術，在碟片上製造寬度為 100-500 nm 大小，而深度為 5-20 nm 的凹槽，再把已製備好的 FePt 奈米微粒沈積於凹槽內，以期在每個凹槽內的奈米微粒都能呈現有序排列，但實際成果仍然有限。因此，如何讓 FePt 奈米微粒真正達到長程有序的排列，仍然有很大努力的空間。

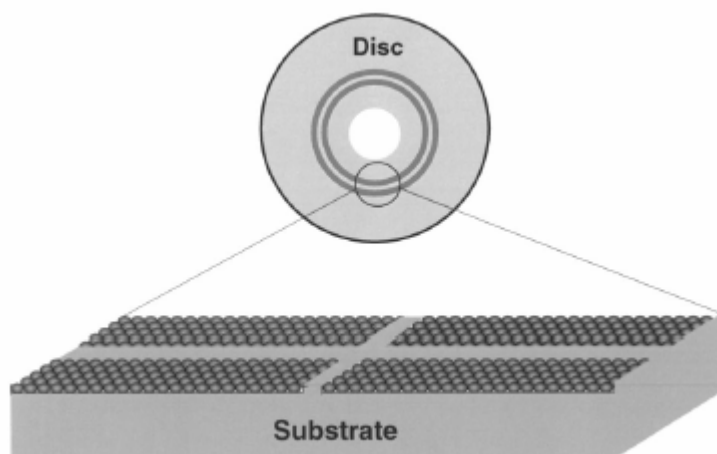


圖 2-17 Seagate 公司所設計的碟片凹槽示意圖。



## 2-4-7 FePt 奈米微粒之磁性質研究

最早研究 FePt 奈米微粒性質的方法乃是將 FePt 製備成顆粒狀薄膜(granular film)，再量測其磁性質，然而顆粒狀薄膜(granular film)內的 FePt 在微粒尺寸與形狀方面均一性較差，且 FePt 的性質又會受到因介質不同而造成有所差異，因此無法表現出 FePt 奈米微粒本質的性質。在 2000 年後，FePt 奈米微粒已可藉由化學方法被均勻大量地製造，而且在微粒尺寸和形狀方面也可有效地被控制，因此對於 FePt 奈米微粒性質方面的研究，帶來了很大的突破。以下就針對 FePt 奈米微粒的性質來討論。

目前以化學方法所製備出的 FePt 奈米微粒其粒徑分佈都小於 10 nm，且均為未序化，在磁性上顯現出超順磁性。因此，再經由高於 500°C 的退火，才能達到較好的磁性質。其磁性質的優劣與成分比例和退火溫度息息相關。如圖 2-19 所示，據研究顯示最佳的磁性質出現在成分比例為 Fe : Pt = 55 : 45。而最佳退火溫度則是在 600°C 時，據研究顯示當退火溫度高於 600°C 後，會發生微粒成長融合的情形，導致微粒間出現了很強的交互耦合作用力，造成矯頑場的降低。

經由化學方法製備的 FePt 奈米微粒，在形狀上是以球形為主，並無形狀異向性，且把 FePt 的奈米微粒沈積於基板上，經過退火後亦發現在平行膜面和垂直膜面的磁滯曲線圖形相等。

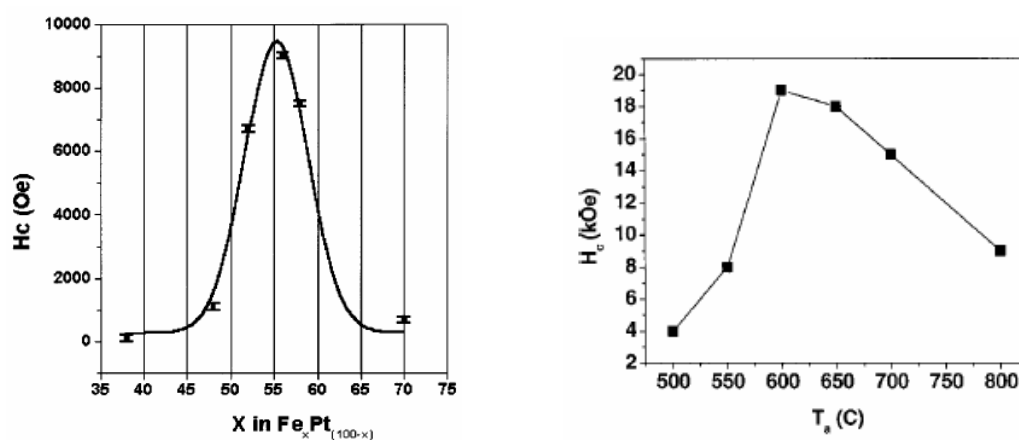


圖 2-18 成分與退火溫度對 FePt 奈米微粒之磁性質影響。

目前在室溫下可量測到最高矯頑場的值為  $18000 \text{ Oe}^{[36]}$ ，其退火條件為  $600^\circ\text{C}$  在 Forming gas ( $\text{Ar} + 5\%\text{H}_2$ ) 的氣氛下退火 30 分鐘，如圖 2-20。

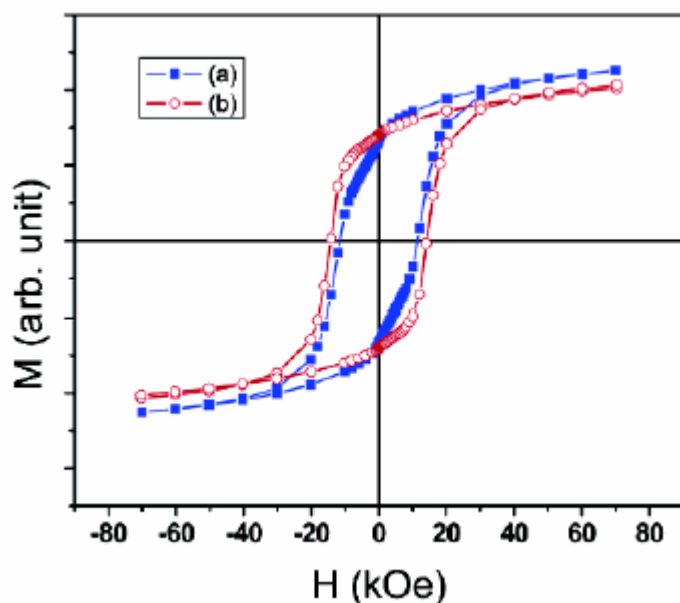


圖 2-19 (a) 曲線是在  $\text{N}_2$  下  $600^\circ\text{C}$  退火 30 分鐘 (b) 曲線是在 FG 下  $600^\circ\text{C}$  退火 30 分鐘。

#### 2-4-8 FePt 奈米微粒的讀寫測試

由 FePt 奈米微粒所組成磁記錄碟片，目前在讀寫測試方面的研究較少，主要是因為自組裝技術的欠缺。2003 年，Fujitsu 公司的 Hiroyoshi Kodama 等人，利用控制溶劑蒸汽壓的方式來促進 FePt 奈米微粒的排列行為。再得到較好的自組裝行為後，他們設計的讀寫測試膜層結構如下：Flubricant/carbon(5 nm)/Fe<sub>53</sub>Pt<sub>47</sub>(3 layer)/SiO<sub>2</sub>-Si(2.5 in. disk substrate)。結果如圖 2-21 所示，低存取速率比高存取速率擁有更好的訓號值。

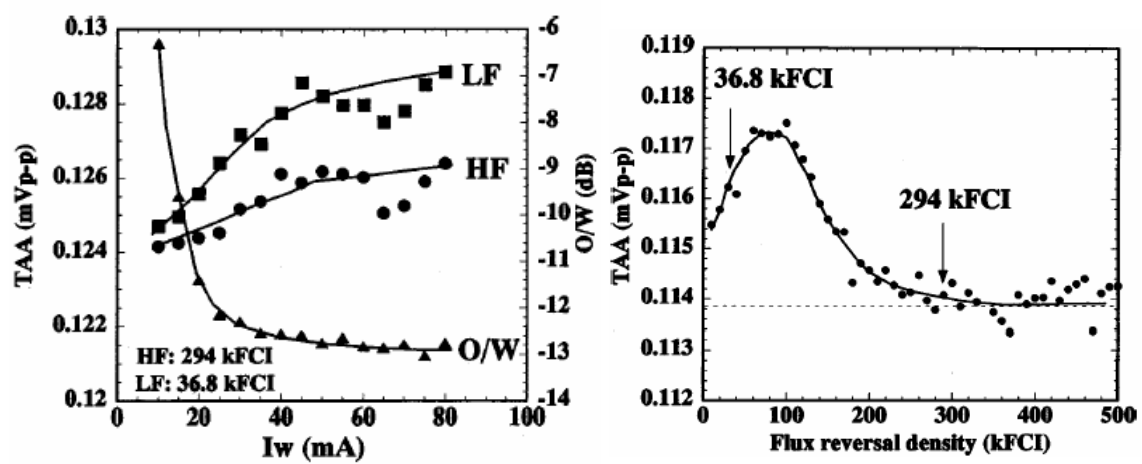


圖 2-20 FePt 奈米微粒之讀寫測試圖

