

# 影像式光電子顯微術於磁性薄膜 及微結構研究的介紹

文/魏德新、許瑤真

## 摘要

探討多層薄膜結構和微區結構的磁特性是近年來很受重視的研究課題。實驗上，藉由調變膜層的厚度或微結構的形狀與大小，一個系統的磁特性可隨之呈現不同的反應。這樣的特徵在實際的應用層面上已具發展潛力。但在探索其物理源由的努力上，則需要有能夠偵測單一元素自旋結構以分辨各個組成成分間不同的反應與耦合。應用已發展成熟的 X 光吸收能譜技術為基礎，本文簡述近期影像式光電子顯微術在磁性薄膜系統上的研究。

## 一、前言

在凝態物理中對作用力的描述經常是電子或原子集體行為的結果。所以，縱使作用力的起源是來自更小尺度的量子現象，其有效作用力的距離卻可以比之大很多。近來，隨著奈米科技的發展，探討系統在微小化或式樣化(patterning)後所出現的特性已成為許多研究的焦點。尤其是當系統的大小與相關作用力的尺度相當時，吾人即可以藉由調整相對巨觀的尺寸和幾何形狀來改變系統的特徵表現。近來以巨磁阻(giant magnetoresistance, GMR) 現象為基礎而得以快速發展的高密度磁儲存工業就是一個成功例子。

基本上，磁性的現象是源自於電子與電子間的交換作用(exchange interaction)；由於交換力的存在導致了磁矩呈現有序的排列。所以，在研究磁性材料時，磁結構與電子結構常需一併討論。不過，也正因為電子間的作用力並不侷限於相鄰的兩個原子，所以將不同磁結構的薄膜以層狀結構堆疊時就會因膜層間의 交互作用力而使系統出現多樣化的性質。在應用科學的發展上，以塊材或單一膜層為主體的研發較少，而以多層膜結構為主體的研發較多。其中鐵磁金屬層/非磁性金屬層/鐵磁金屬層(Ferromagnet/Non-magnet/Ferromagnet；FM/NM/FM)三層薄膜結構中發現的震盪式交換耦合(oscillatory exchange coupling)與反鐵磁層/鐵磁層系統常見的交換偏耦合

(exchange bias)等效應為許多研究的焦點[1,2]。相對於應用方面的蓬勃發展，在瞭解磁性膜層間直接/間接作用力機制的努力則受限於相關實驗技術必須能分辨單一層別或材料的磁訊號而進展較為緩慢。至於在有關係區(magnetic domain)在多層膜系統中所可能扮演的角色則是要到近幾年相關實驗技術逐漸成熟後才有較多的實驗報告[3-5]。

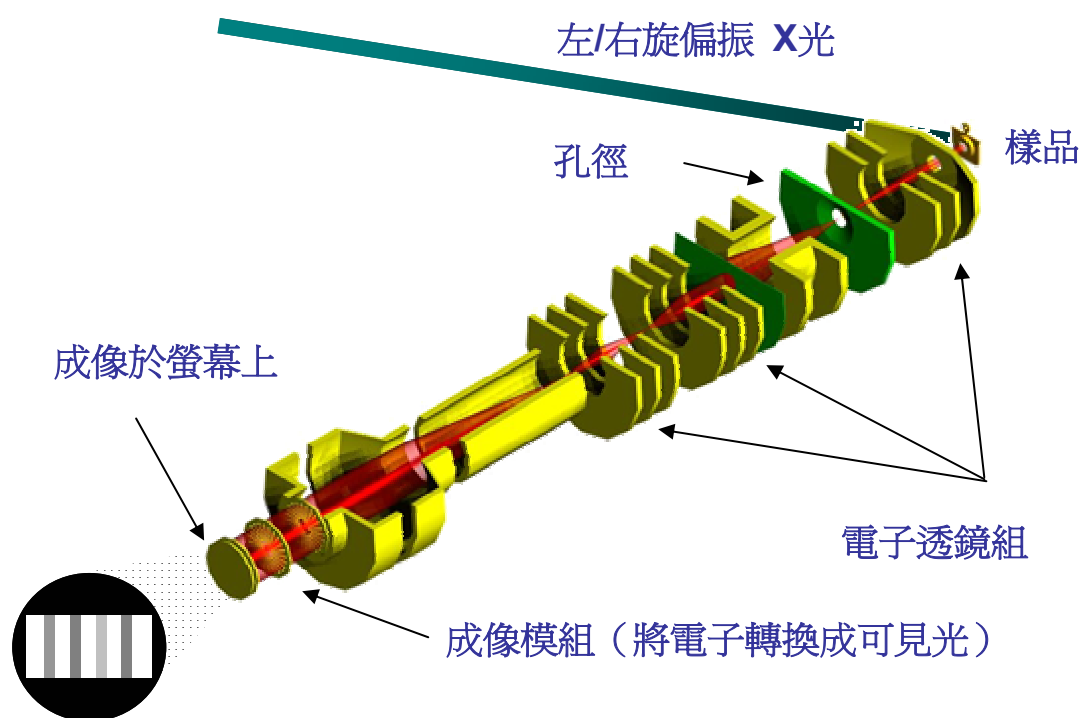
軟 X 光吸收能譜術為一已知具有元素鑑別力的有效工具。當使用的光源具有左/右旋偏振性時，就可以利用磁性物質對偏振光源的吸收截面效率為其磁化向量( $M$ )和光偏振向量( $\sigma$ )的函數來進一步獲取物質的磁性質，如軌道磁矩等。這就是所謂 X 光磁圓偏振二向性(X-ray magnetic circular dichroism, XMCD)[6,7]。再進一步，若是將物質吸收光子後發射出來的二次電子訊號強度依發射位置記錄下來，那麼就能以磁圓偏振二向性為對比的機制而分辨不同元素的磁區分佈。利用 X 光的穿透性，並考慮因吸收而造成的電子發射時電子的逃脫深度(escaping depth)，軟 X 光吸收能譜術有 5~10 nm 的探測深度，極適合超薄膜的相關研究。

## 二、影像式光電子顯微術 (Photoemission Electron Microscopy, PEEM)

就儀器本身而言，PEEM 的成像機制類似於光學

顯微鏡。樣品經光子照射後產生的訊號藉由透鏡加以成像並放大觀察。不同的是光電子顯微鏡是使用電子透鏡且其訊號源是電子而非光子。故光電子顯微術屬於“光子進-電子出”的技術。由於其用以成像的電子是樣品吸收同步輻射光源後所放射出來的二次電子，PEEM 屬於發射式(emission type)顯微術的一種。圖一是 PEEM 顯微鏡成像的示意圖。在放射式顯微術的解析力方面，藉由 X-光吸收所產生的二次電子能量分佈  $N_e \propto \frac{E}{(E+W_f)^4}$  可以來表示。其所涵蓋的能量範圍寬且發射角度並無限制，

故顯微鏡的解析力會因訊號源的色像差及透鏡的球面像差而降低。爲了提高顯微鏡的解析能力，可以在物鏡的背聚焦面(back focal plane)沿光軸放置孔徑(aperture)以選擇顯微鏡接收電子的能量和入射角度。目前，位於新竹同步輻射研究中心的影像式光電子顯微鏡有數個以壓電材料控制位置的孔徑(contrast aperture, 1000 $\mu\text{m}$  ~ 30 $\mu\text{m}$ )依實驗所需來調整訊號強度和影像解析度。在使用最小的 30 $\mu\text{m}$  孔徑時，影像可達 100 nm 以下的解析能力[8]。



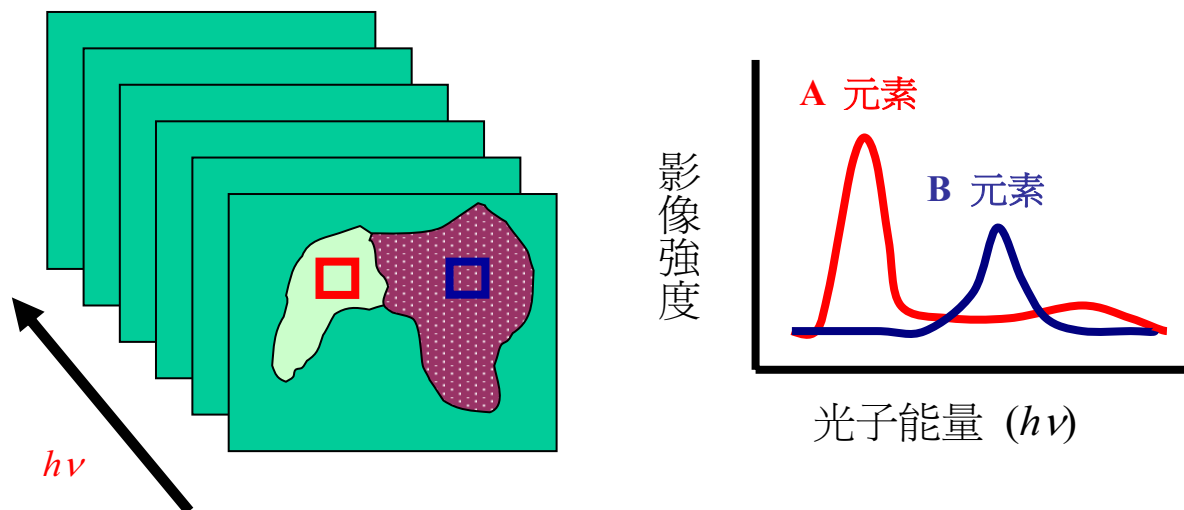
圖一：影像式

從影像中依區域不同而擷取出相對應的吸收光譜是 PEEM 以同步輻射爲光源時的一個特色。隨著光子能量的改變，樣品中的元素在其所對應的光子吸收峰時射出的二次電子數目與其吸收的光子強度成正比。所以，分析一系列隨光子能量變化時由 CDD 相機記錄的影像，即可從影像強度的強弱變化獲取樣品表面微小區域內的吸收光譜，並藉以標定不同元素在

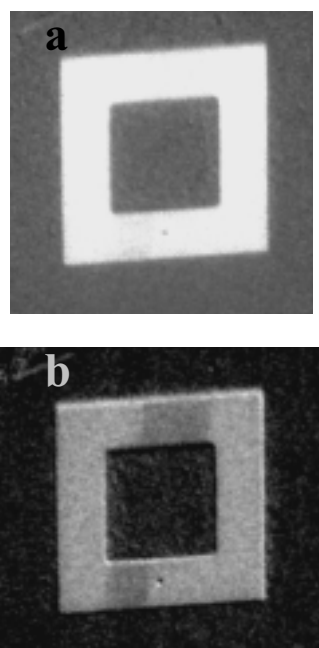
樣品上的分佈（如圖二所示）。這就是所謂的元素對比影像。圖三 a 是一個 20 nm 厚鎳鐵合金式樣在以元素爲對比機制下所得到的影像。因爲鎳與鐵在樣品中均勻分佈，元素對比影像主要是提供了幾何形狀的分辨。但是改以左/右圓偏振光源照射樣品時，影像中出現了新的特徵。依據 XMCD 效應，當光子將鐵或鎳的電子從 2p 軌道激發至 3d 空軌道時，其兩個特徵吸

收峰 ( $L_3; 2p_{3/2}$  至  $3d, L_2; 2p_{1/2}$  至  $3d$ ) 對左/右旋圓偏振光源的吸收截面積變化呈現相反的趨勢。而這個變化量與物質之磁化向量 ( $M$ ) 和光偏振向量 ( $\sigma$ ) 的內積成正比;  $\delta I \propto M \cdot \sigma$ 。所以, 當以固定偏振方向的圓偏振光源照射鎳鐵式樣, 其光電子影像就會依

式樣中不同磁化方向而出現新的對比。實際操作上, 磁影像對比的加強可由兩張在不同吸收峰(以鐵為例子,  $L_2$ -和  $L_3$ -edge)擷取的影像相除而得。圖三 b 顯示了以前述方式處理過的影像。除了幾何形狀仍然可見外, 式樣中的上下橫臂都出現了清晰的磁區。



圖二：藉由分析與光子能量改變時同步記錄的影像，可獲取微區域的吸收光譜。本圖的例子是以元素的不同為對比。



圖三：a) 在入射光子能量為鐵元素的特徵吸收峰 ( $L_3$  edge; 709 eV) 時所擷取經蝕刻式樣化的鎳鐵合金薄膜影像。從影像中可清楚的分辨出含有鐵的區域。b) 以左旋圓偏振方向的光分別於  $L_3$  和  $L_2$  擷取影像，再將兩張數位影像相除後所獲得的影像清楚的顯示了除幾何形狀外的磁區。影像中的線寬為  $50 \mu\text{m}$ 。

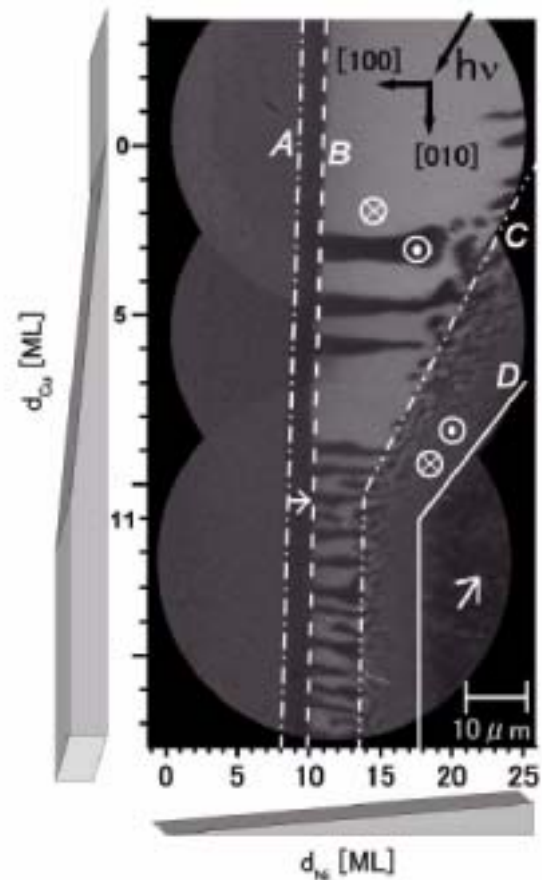
### 三、實例討論

在自旋電子學的發展中, FM/NM/FM 三層結構是常見的基本結構。雖然此種結構中的上下兩層鐵磁性金屬薄膜並不互相接觸, 但是卻可以透過中間非鐵磁金屬層的媒介而使整個結構表現出有趣的電子傳導特性。然而, 就以決定一個磁性薄膜系統中的易軸方向即需要考慮包含表面, 介面, 磁彈性 (magnetoelectric), 磁晶 (magneto-crystalline), 和幾何異向能等多個作用力才周詳, 因此, 要對 FM/NM/FM 相關系統特性的加以控制就必需增進對膜層間的耦合機制的瞭解與中間非鐵磁金屬層在這些效應中扮演的角色。傳統上, 兩鐵磁層間的耦合是以磁滯曲線的量測並以  $-J_1 (m_1 \cdot m_2)$ ,  $J_2 (m_1 \cdot m_2)^2$  等式子來描述耦合的現象是發生在同一軸上 (collinear coupling) 或是在兩個互成  $90^\circ$  的軸向上 (biquadratic coupling)。另外, 中間膜層的厚度會影響耦合的強度也是一個可以預見的現象。只是, 類似的描述並沒有將磁區的存在考慮進去, 而磁區的形成與翻轉都需要能量。在 2002 年, Keiki Fukumoto 等人以 PEEM 技術研究一個

double wedge 形狀的 Cu/Ni/Cu(001)系統中鎳金屬層磁化方向隨膜層厚度改變時發現[9]；鎳金屬鍍在 Cu(001)表面上時其磁化方向在膜層厚度增加達 8~10 ML 時是平行於表面的。但在厚度超過 10 ML 後，其磁化向量轉為垂直於表面。此種磁化向量轉變方向的現象稱之為 spin reorientation transition (SRT)。持續增加鎳膜的厚度，則其磁化方向又會再度轉回平行於表面的方向。圖四是該實驗所擷取的磁對比影像。從圖中可以清楚的看到，第一次 SRT 的發生與覆蓋的銅膜厚度並無關係。此外，SRT 發生後的鎳薄膜並未形成單一磁區而是形成多個大小正比於鎳的厚度的磁區狀態。如果持續增加鎳膜的厚度，就會發生第二次 SRT。但是，在這時候銅覆蓋層的存在就會明顯的影響到第二次 SRT 的發生--銅膜愈厚，發生第二次時所需的鎳膜愈薄。接下來，此研究團隊將鎳的厚度固定在 15 ML，並於金屬銅膜上多加一層易軸為平行表面的金屬鈷膜，這樣就形成了一個交換耦合的三層結構[10]。如圖五 PEEM 的影像所顯示；在實驗所討論的膜層厚度變化範圍內，鈷膜的磁化向量始終維持平行於表面，但呈現出多個顯然與銅基板的晶格方向成  $45^\circ$  夾角的磁區狀態(見圖五鈷元素影像之箭頭所示)。這表示晶格異向能(Magnetocrystalline anisotropy energy)對鈷膜磁區的形成有不容忽視的影響力。至於鎳膜的磁化方向，從圖五鎳元素之影像可看出；它會隨著銅膜的厚度增加而從與鈷膜磁區保持相同水平方向逐漸轉為垂直於表面的方向。至於這垂直表面的磁化向量是指向表面或是指出表面則和鈷的磁化方向有關(見圖五鎳元素影像之右半部)。

另外一個例子是有關形狀異向能對鐵磁薄膜的影響。藉由近年來快速發展的蝕刻技術(Lithography)將薄膜系統微小式樣化，就可以探討因形狀不同所引進的形狀異向能(shape anisotropy)與磁區結構的關係。一般來說，製作微小的薄膜式樣通常有其應用上的考量；例如做為電子傳輸元件的基本結構等。這時，如果薄膜系統的磁特性會因體積大小或幾何形狀而改變；如磁壁(domain wall)的出現和其對磁阻的影響，那麼就有進一步探討的必要。T. Taniyama 等人在 1999 年指出：經由旋轉外加磁場的方向，可以控制一條  $0.25\ \mu\text{m}$  寬， $30\ \text{nm}$  厚的鋸齒形鈷金屬線彎角處磁

壁的形成，而此磁壁的存在與否顯著的影響了金屬線的磁阻[11]。此外，Jian-Guan Zhu 於 2000 年提出環



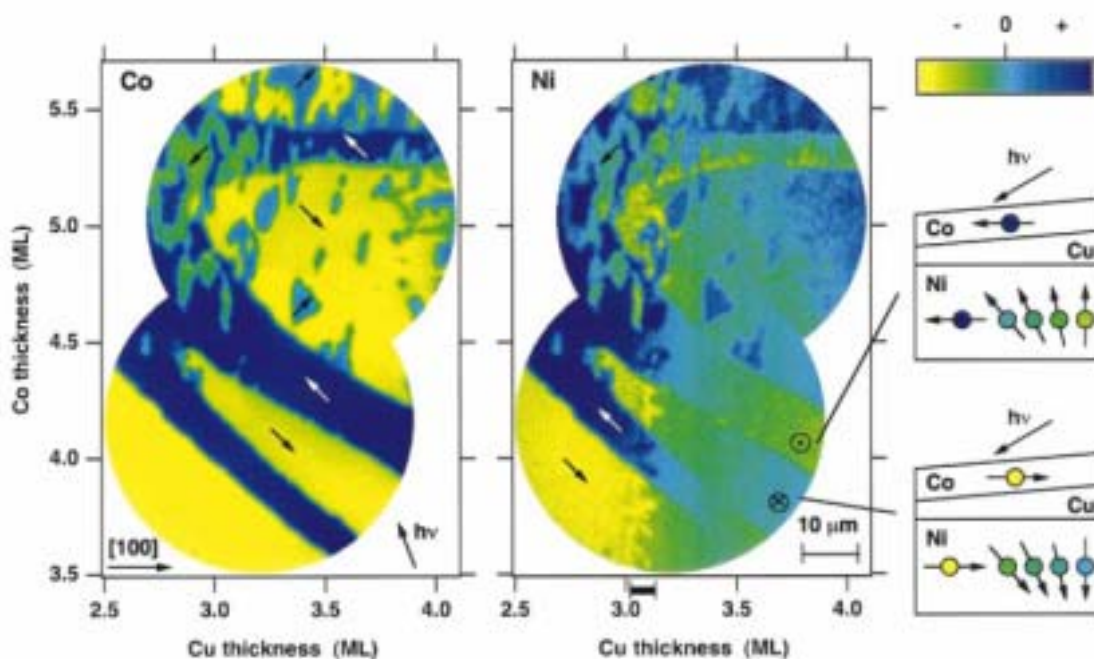
圖四：在鎳元素的 *L-edge* 對 double wedge 形狀的 Cu/Ni/Cu(001)系統所擷取的 PEEM 影像。隨著鎳膜厚度的變化，其磁化方向亦隨之有兩次的 SRT 發生。覆蓋在 Ni 上的 Cu 膜與 Ni 在低膜厚時發生的 SRT 似無關連，但對 Ni 在較厚時出現的 SRT 有顯著的影響。這顯示 Ni 在低膜厚時和 Cu 之間的層間作用力不顯著。本圖擷自於參考文獻 [9]。

狀式樣的結構可用為磁阻式隨機存取記憶體(Magnetic Random Access Memory, MRAM)的基本單位後，也引發有關環狀式樣內磁區/壁的形成和其相對應電子傳導的研究[12-14]。圖六的 PEEM 影像是兩個以電子束蝕刻技術製作  $15\ \text{nm}$  厚的鎳鐵合金微型式樣在其殘磁狀態下的紀錄[15]。圖六第一排的影像是利用鐵元素在 *L-edge* 的 XMCD 效應而得，而其相對的磁區方向則標示在第二排。從影像中可看出：框狀式樣的四個矩形臂皆為單一磁區，且其磁化方向皆平行於長邊。在彎角處則有兩個彎角呈現  $90^\circ$  磁壁，而另外兩個轉角則出現多個小磁區。至於環狀式樣雖然沒有稜角，該結構卻有兩個互為反向的帶狀磁區，其磁

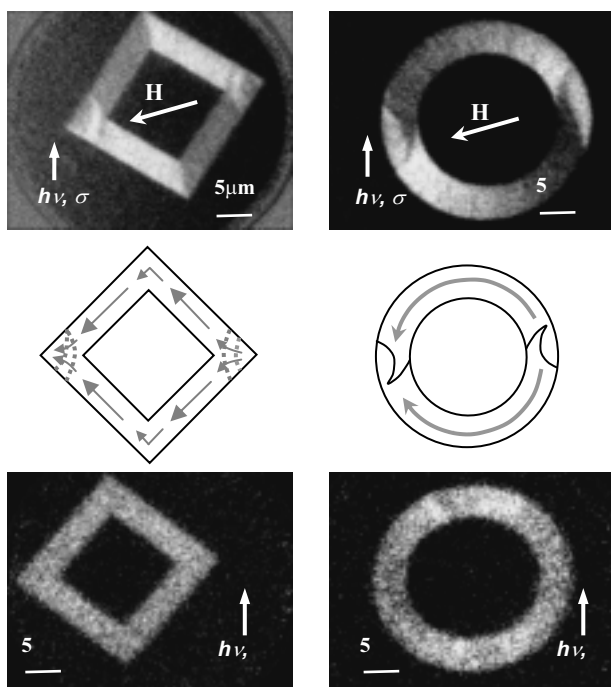


化方向則是沿著圓弧切線的方向。將樣品逆時針旋轉  $90^\circ$  後再次擷取影像，磁區對比基本上都從影像中消失（圖六，第三排）。這是因為當樣品旋轉  $90^\circ$  後，磁

化方向與光源偏振方向的夾角幾乎相同，所以 XMCD 效應不明顯之故。同時也證明了這些磁區的磁化方向是與樣品表面平行 [15]。



圖五：分別在鈷與鎳元素的 *L-edge* 對 double wedge 形狀的 Co/Cu/Ni/Cu(001) 系統所擷取的 PEEM 影像。根據 Co 的影像，其磁區大小與磁化方向會隨 Co 厚度的增加而變化。而 Ni 會隨 Cu 的厚度而發生 SRT。本圖擷自於參考文獻 [10]。



圖六：在圓偏振光源照射下擷取的鎳鐵合金薄膜之磁性對比影像。圖中的 *H* 向量為該微式樣各區域殘磁的向量和。當光

源的入射角和偏振方向固定，隨著樣品轉動  $90^\circ$ ，影像由第一排具有明顯的對比轉為第三排影像中幾乎一致的強度。這顯示磁化向量平行於表面。第二排標示的是第一排影像的磁化向量。

#### 四、結語與展望

X 光電子顯微術的發展起始於 1980 年代末期，但是此技術在近年來的快速發展則是要拜第三代同步輻射所提供的高輝度光源所賜。由於利用光電子所形成的影像可以因不同的光子-物質作用機制而有不同的影像對比，X 光電子顯微鏡的應用並不限於磁性物質的研究[16]，所以討論 X 光影像時一定要知道造成其對比效應為何。本文簡介了顯像式光電子顯鏡在提供元素對比與磁對比影像的例子。透過磁區顯影，PEEM 技術使用影像的方式來呈現多層膜系統之膜層間作用力和磁區間的關連，也簡介了式樣化微結構中形狀異向能對磁區分佈的影響。目前，以具元素分辨

的磁影像分析來研究膜層耦合的研究還有許多發展的空間。從儀器發展的角度來看，X 光顯微術在解析力的提升方面還有待加強。相對於目前以孔徑來限制入射的光電子的角度和能量，下一代的顯微鏡是以像差補償的方式來設計。如此設計的顯微鏡預期會有較高的訊號強度，且其影像解析力可達 5 nm [17]。另外，除了靜態的影像擷取外，近來 PEEM 技術亦有拓展至磁區隨磁場變化的動態研究。並希望藉由時間解析的 X 光顯微術的發展來增進奈米微磁(動力)學的進展[18]。這也是我們將來努力的方向。

## 參考文獻

- [1] J. Nogués, Ivan K. Schuller, J. Magn. Mater. **192**, 203 (1999).
- [2] P. Grünberg, Acta Mater. **48**, 239 (2000).
- [3] Luc Thomas, Jan Lüning, Andreas Scholl, Frithjof Nolting, Simone Anders, Joachim Stöhr, Stuart S. P. Parkin, Phys. Rev. Lett. **84(15)**, 3462 (2000).
- [4] H. Ohldag, T. J. Regan, J. Stöhr, A. Scholl, F. Nolting, J. Lüning, C. Stamm, S. Anders, R. L. White, Phys. Rev. Lett. **87(24)**, 247201 (2001).
- [5] Wolfgang Kuch, Liviu I. Chelaru, Francesco Offi, Jing Wang, Masato Kotsugi, Jürgen Kirschner, Phys. Rev. Lett. **92(1)**, 017201 (2004).
- [6] Y. U. Idzerda, L.H. Tjeng, H.-J. Lin, C. J. Gutierrez, G. Meigs, C.T. Chen, Phys. Rev. B **48**, 4144 (1993).
- [7] C. M. Schneider, Z. Celinski, M. Neuber, C. Wilde, M. Grunze, K. Meinel, J. Kirschner, J. Phys.: Condens. Mater. **6**, 1177 (1994).
- [8] D.-H. Wei, Y.-J. Hsu, R. Klauser, I.-H. Hong, G.-C. Yin, T. J. Chuang, Surf. Rev. Lett. **10(4)**, 617 (2003).
- [9] Keiki Fukumoto, Hiroshi Daimon, Liviu Chelaru, Francesco Offi, Wolfgang Kuch, Jürgen Kirschner, Surface Science **514**, 151-155 (2002).
- [10] W. Kuch, Xingyu Gao, J. Kirschner, Phys. Rev. B **65**, 65 064406 (2002).
- [11] T. Taniyama, I. Nakatani, T. Namikawa, Y. Yamazaki, Phys. Rev. Lett. **82(13)**, 2780 (1999).
- [12] J. Rothmann, M. Kläui, L. Lopez-Diaz, C. A. F. Vaz, A. Bleloch, J. A. C. Bland, Z. Cui, R. Speaks, Phys. Rev. Lett. **86(6)**, 1098 (2001).
- [13] S. P. Li, D. Peryade, M. Natali, A. Lebib, Y. Chen, Phys. Rev. Lett. **86(6)**, 1102 (2001).
- [14] Mei-Feng Lai, Zung-Hang Wei, Ching-Ray Chang, J. C. Wu, J. H. Kuo, Jun-Yang Lai, Phys. Rev. B **67**, 104419 (2003).
- [15] D.H. Wei, Y.J. Hsu, Chao-Cheng Lin, Chih-Huang Lai, J.Y. Ou, J.C. Wu, to be published at J. Magn. Mater.
- [16] Y. J. Hsu, D. H. Wei, NSRRC Activity Report 2002/2003, 83 (2003).
- [17] J. Feng, A.A.MacDowell, R.Duarte, A.Doran, E.Forest, N.Kelez, M.Marcus, D.Munson, H.Padmore, K.Petermann, S.Raoux, D.Robin, A.Scholl, R.Schlueter, P.Schmid, J. Stöhr, W.Wan, D.H.Wei and Y.Wu, Proceedings of the eighth international conference on synchrotron radiation instrument, American Institute of Physics, 2004
- [18] S.-B. Choe, Y. Acremann, A. Scholl, A. Bauer, A. Doran, J. Stohr, H. A. Padmore, Science **304**, 420 (2004).

---

## 作者簡介

魏德新，美國奧瑞岡大學物理博士，研究專長為表面物理，X 光顯微術。現任職於國家同步輻射研究中心副研究員。

Email: [dhw@nsrrc.org.tw](mailto:dhw@nsrrc.org.tw)

許瑤真，清華大學化學博士，研究專長為真空技術，表面化學，X 光顯微術。現任職於國家同步輻射研究中心助理研究員。

Email: [yjhsu@nsrrc.org.tw](mailto:yjhsu@nsrrc.org.tw)