

氧化鐵(Fe_3O_4)薄膜與超晶格

劉伊郎、陳恭

國立中正大學、物理系

一·前言

鐵磁性物質中，除鐵、鈷、鎳及一些稀土元素或合金之外最重要的應該還包括了這些物質的氧化物，而其中最具代表性的物質之一即是正方的 Ferrites^[1]。Ferrite 的化學式為 MO 。 Fe_2O_3 其中 M 為鐵或是其他二價金屬而氧化鐵 Fe_3O_4 （磁鐵礦）則是人類最早發現的磁鐵，不過一直到 1950 年代初期，物理學家才瞭解到他們的磁性與金屬的鐵磁性並不完全相同。基本上此類物質的磁距存在於兩個不同的位置，彼此反平行但淨磁距不為零，Neel 將它稱之為 Ferrimagnetic。這些物質的大量發展與瞭解大約在 1930 到 1950 年代，由荷蘭的 Philips 研究團隊中 J.L. Snoek 等人領導完成。在 1948 年，Neel 在他有名的論文中，提出了 Ferrimagnetic 物質的基礎理論以及命名，有關這些資料，可在早期的文獻中找到^[2]。

Philips 團隊也在當時將此類物質引進在許多商業用途之上。傳統的方法是用固態燒結的辦法製成硬但脆的成品，由於這些物質主要是離子化合物，他們的電阻率遠較一般金屬為高（不過 Fe_3O_4 例外，應歸類為半金屬）。因而在交流磁場中所引發的渦流（Eddy Current）很低。這個性質使得 Ferrite 成為高頻範圍應用的理想物質。不過從物理學的角度

而言，Ferrites 的化學組成、結構、電磁等許多性質都在 50 年代已有了相當的瞭解，然而此類的物質經由少量化學組成的改變(doping)即可有系統的變化其晶格常數，電磁性，光學性等等，另外加上仍然有不少重要的問題如 Fe_3O_4 中的金屬-非金屬的相變（Verwey Transition）等尚未解決，因此大體上來說，最近幾十年對塊材的研究仍是逐步發展。不過這種情形在 80 年代末期、90 年代初期開始有了極大的變化。受著高溫超導氧化物以及磁性金屬多層膜的影響，高品質 Ferrites 的薄膜及超晶格的製成及相關研究也逐漸成為磁性、薄膜、表面等課題中廣受重視的一支。尤其最近理論上預測氧化鐵多層膜可能有極大的磁電阻效應，更造成相關研究的數量激增。值得注意的是當薄膜成長的過程，由於受到基板及成長機制的影響有許多次穩態的相可能形成，再加上多層膜介面的複雜環境，使得許多重要物理性質無法直接由已知的塊材性質推論出來，因而瞭解薄膜的結構與相關的物理性質成為目前最困難的挑戰。

在以下的討論中，我們將 Ferrite 的基本分類、主要物理性質先做一扼要的敘述，而後就將主要的篇幅放在最近十年來以 Fe_3O_4 為主的薄膜發展及一些相關的物理問題上面。

二 · Fe_3O_4 塊材的結構

在具有 Ferrimagnetism 性質的結構中，最具代表性的就是 Spinel 結構，這個結構的命名是由於其原子排列的形式與尖晶石礦 ($MgO \cdot Al_2O_3$) 相似所得到的。Spinel 結構是由 $MO \cdot Fe_2O_3$ 的分子組成，其中 M 代表金屬原子，它可以是 Fe、Co、Ni、Mn 等金屬原子而 O 則為氧原子。瞭解 Spinel 結構的最佳辦法是用它（以 Fe_3O_4 為例）來比較我們較為熟悉的 Rocksalt（以 MgO 為例）結構，因為這兩種結構極為相似。在 MgO 中鎂、氧的數目一樣多且彼此互相包圍形成穩定的 FCC（離子鍵）結構。相對的在 Spinel 結構中，氧的數目及排列方式與 MgO 一模一樣，但是金屬陽離子鐵的數目只有 MgO 中鎂的 3/4。由於排列的方式不同， Fe_3O_4 單位晶胞中原子的數目遠較 MgO 為多，共有 56 個（大小相當於 Rocksalt 單位晶胞的八倍），其中 32 個是氧原子、另外 24 個是鐵離子。其中 Fe 可為二價或三價，分別為 8 個 Fe^{2+} 及 16 個 Fe^{3+} 。而在單位晶胞中，由於晶格的排列不同，可以將之分為 A-site 和 B-site 兩種結構空間。A-site 位於氧所形成的六面體中、B-site 則位於氧所形成的四面體中，且 A-site 與氧排列在同一個平面上，B-site 則排列在 A-site 與 A-site 的中間夾層中。

由於金屬原子的價數和個數的不同，造成金屬原子排列在不同的 site 時，就形成了不同的結構特性。Spinel 可以分為兩類：Normal Spinel 及 Inverse Spinel：Normal Spinel 即 8 個二價金屬離子位於 A-site，16 個 3 價離子位於 B-site；Inverse Spinel 則是 8 個二價離子位於 B-site，16 個三價陽離子平均分配於兩個 site。這些不同的分佈對於飽和磁化量造成了很大的影響（見後文）。

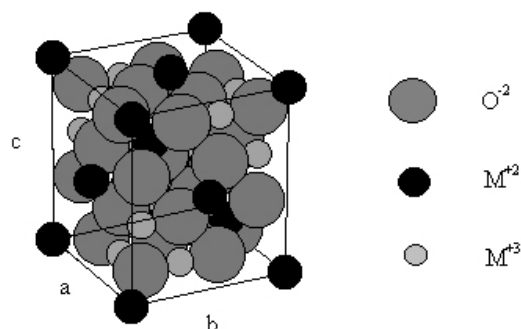


FIG. 1. Spinel 結構示意圖

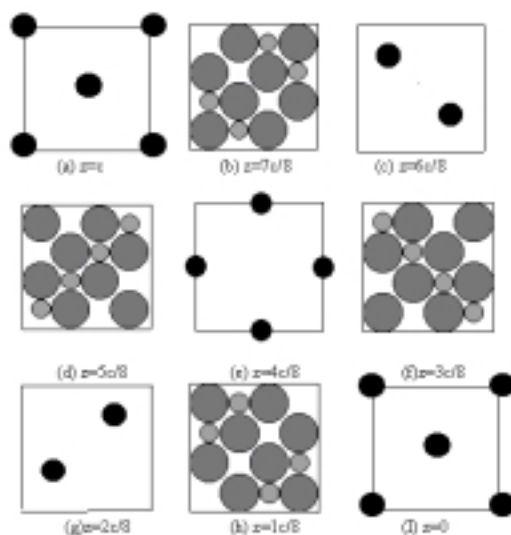


FIG. 2. Spinel 分層結構圖

Spinel 結構如圖 1 所示，其 8 個二價陽離子皆位於 A-site 上、16 個三價陽離子皆位於 B-site 上（假設是 Normal Spinel）。圖 2 則為其分層的結構圖，由圖 2 我們可以看出其氧原子次晶格的排列與 rocksalt 相同， M^{+3} 與 O^{-2} 排列在同一個平面，類似 rocksalt 結構但 M^{+3} 為隔行排列且具有旋轉的現象。8 個 M^{+2} 則排列在 M^{+3} -氧 O^{-2} 的中間夾層且位於 O^{-2} 所構成的四面體中。這些分層的結構在薄膜的成長時會產生複雜的錯位，而造成薄膜中異於塊材

的特性，是以下討論的重點之一。

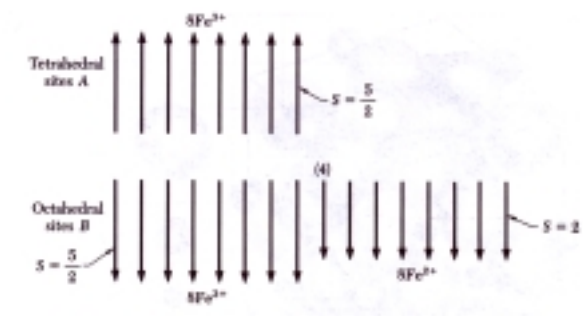


FIG. 3. Fe₃O₄ spin 排列示意圖

三 · Ferrite 的磁性

在 Spinel 結構中，A-site 和 B-site 上的陽離子的交互作用是藉由中介的氧離子達成 (superexchange)，因此陽離子之間傾向於反平行，但由於 AB 之間的交互作用力較 AA 和 BB 之間的交互作用力大，所以使得 A-site 與 A-site 之間和 B-site 與 B-site 之間成為平行態，而只有 AB 之間呈互相反平行。而由於 Spinel 結構中自旋排列有此種特殊的性質，所以我們可以由陽離子的不同組合，而簡單的估算飽和磁化強度的變化。而事實上由於這些特性，使得陶鐵磁性的瞭解可以透過簡單的分子場之計算及獲得相當不錯的結果。也正因為這個原因，

較複雜的超晶格的磁性往往在氧化鐵的系統中反較金屬系統容易瞭解。

以氧化鐵 Fe₃O₄ 為例，由於氧化鐵為 Inverse Spinel 的結構，所以其三價的鐵離子 (5μ_B) 平均分佈於 A、B 兩個 site 中，而二價鐵離子 (4μ_B) 則分佈於 A-site 上，又由於 A、B 兩個 site 是互相反平行的，因此三價鐵離子的磁矩互相抵銷，而淨磁矩及等於二價鐵的磁矩，所以其飽和磁矩為 5+4-5=4(μ_B)，見圖 3。這個結果和實驗所得的值 4.1μ_B 非常接近，如表一所示。另外表一是不同成分的陽離子所形成 Spinel 結構，以及飽和磁化強度理論值和實驗值，其中我們可以看出理論和實驗值雖然相差不多，可是都有小數點以下一位的差距，這是因為我們估計飽和磁化強度是以 spin 分別填入不同的軌域所造成的可是實際上軌域並不是各自獨立，而是混合成為一個能帶，spin 分別填入其所屬軌域的能帶，而由於填完之後，s 軌域的能量和 d 軌域的能量並不相等，所以兩軌域之間會交換使得能量平衡，而平衡之後我們所看到的飽和磁化強度就是我們實驗所得到的值了^[3]。

表一 不同陽離子組成之飽和磁化強度

Ferrite	Postulated ion distribution		Magnetic moment of tetrahedral ions	Magnetic moment of Octahedral ions	Magnetic moment per molecular MO • M ₂ O ₃	
	Tetrahedral ions	Octahedral Ions			theoretical	experimental
MnFe ₂ O ₄	Fe _{0.2} ⁺³ + Mn _{0.8} ⁺²	Mn _{0.2} ⁺² + Fe _{1.8} ⁺³	5	5+5	5	4.6
Fe ₃ O ₄	Fe ⁺³	Fe ⁺³ + Fe ⁺²	5	4+5	4	4.1
CoFe ₂ O ₄	Fe ⁺³	Co ⁺² + Fe ⁺³	5	3+5	3	3.7
NiFe ₂ O ₄	Fe ⁺³	Ni ⁺² + Fe ⁺³	5	2+5	2	2.3
CuFe ₂ O ₄	Fe ⁺³	Cu ⁺² + Fe ⁺³	5	1+5	1	1.3
MgFe ₂ O ₄	Fe ⁺³	Mg ⁺² + Fe ⁺³	5	0+5	0	1.1
Li _{0.5} Fe _{2.5} O ₄	Fe ⁺³	Li _{0.5} ⁺¹ + Fe _{1.5} ⁺³	5	0+7.5	2.5	2.6

四、磁化強度的溫度效應以及異向性

鐵氧化物的這兩項性質也與金屬有基本上的不同，限於篇幅，底下僅作一些簡單的討論：

(a) 溫度效應

由於陶鐵的磁性來自 A-site 與 B-site 的陽離子經常不一樣，因此溫度的變化，可能對 A 與 B 的影響不同，而產生所謂 Q、P 或 N 型的變化^[4]，而其中最有意思的是如果 A 與 B-site 磁矩的相變溫度 (T_C) 差異較大時，磁矩可能在某一個溫度（稱之為補償點）完全抵銷，而餘磁 M_R 產生負的現象。不過這些性質都比較複雜，在塊材中的討論並不十分完全。反而在最近多層膜的結構中對此議題有了比較清楚的認識。我們在以下多層膜 Fe_3O_4 / Mn_3O_4 系統中將再仔細的討論補償點的問題。

(b) 異向性

異向性比較要注意的是除了在六面體 Ferrites 中有極大的異向性（硬磁物質）之外， Fe_3O_4 中加入 Co 也特別使得異向性增大。另外當溫度改變時，Co – Ferrite 中， K_1 常數有明顯的變化，甚至從正變為負。而這裡 $K_1 = 0$ 的溫度也被稱之為補償點。

五、薄膜與超晶格

前面談到以 Cubic Ferrite 為主的陶鐵物質中許多研究早在 50 年代前後已有相當的基礎，同時這些物質在應用方面也有一定的發展，不過一些基本的問題，譬如 Fe_3O_4 中的金屬-非金屬相變等，卻停滯而無法解決。

這樣的情形一直到最近十年來有了重大的變化，其中最主要的是在薄膜的發展。廣泛的說，薄

膜技術的突飛猛進使得高品質的薄膜厚度可以控制到奈米以下的程度。另外氧化物的研究受到了 1986 年以來高溫超導物質的帶動，對電子之間的強相關作用有了更進一步的認識，當然磁性膜本身也有重大的發現。

磁性膜最受到重視的一項工作應該是從所謂的 GMR 多層膜開始談起，在鐵磁/順磁（或反鐵磁）的金屬多層膜系統中被觀察到有趣的長程的次序 (long range order)，而透過無磁的金屬夾層，鐵磁層的 coupling 可隨著夾層的厚薄而呈現振盪的現象，不過更重要的是磁電阻 (magnetoresistance) 也隨著變大（反平行態）或變小（平行態）。由於讀寫頭的技術主要是仰賴磁電阻的變化，這些研究受到極大的重視，而快速的推動近十年來磁耦合的研究，以致到電子自旋相關傳輸現象以及 MRAM 的研究。不過我們再一次強調這些新的發展大多與薄膜構造有直接的關係，尤其是介面的影響很大，通常無法僅由塊材的性質而瞭解問題的全貌。以下先簡單敘述一下氧化膜的製成，然後談單純的薄膜性質，最後討論到較複雜的超晶格或多層膜。

氧化物的製成

我們的實驗室目前製成氧化物薄膜的方式用是分子束磊晶，另外常見的方法還包括濺射，雷射蒸鍍等，各有不同的優缺點。簡單說，分子束磊晶即是在超高真空的環境中，用蒸鍍(或其他產生原子、分子束)的方式，並配合 in situ 表面分析的工具進行長膜，分子束源(金屬及電漿氧)的穩定性及流量的速率及基板的溫度可精確控制，並藉由表面分析(包括結構、化學組成等)而調整各項參數使達到高品質單晶或多層膜及超晶格目的。由於製膜是將金屬在電漿氧中形成適當的氧化物，而不需要特定的靶材，

因此改變化學組成十分方便，以製做 Fe_3O_4 / CoO 超晶格或 $Fe_{3-x}Co_xO_4$ 薄膜為例，只要改變 Fe 及 Co 的蒸鍍比例即可迅速的完成一系列不同的 Fe_3O_4 / CoO 超晶格或不同 Fe / Co 比例的高品質 $Fe_{3-x}Co_xO_4$ 薄膜。另外這些薄膜多半具有極佳單晶品質，適合深入的物性探討。

Fe_3O_4 薄膜的特質

氧化鐵薄膜製作的工作是在~1980 年前後由日本的 Bando 團隊成長一系列的 Fe_3O_4, NiO, CoO 薄膜及超晶格開始^[5]。但高品質的超晶格是在 1990 年前後在美國佛羅里達州立大學完成^[6]，隨後荷蘭 Philips (1994) 完成一系列重要的工作^[7]。由於巨磁組相關問題目前受到廣泛的重視，最近五年內許多關於 Fe_3O_4 成長、表面、磁性、磁電組等報導數量已大為增加^[8]。

大多數高品質的 Fe_3O_4 薄膜，都選擇 MgO 為基板，這是由於兩者相似的晶體結構以及低於 0.3% 的晶格常數差異，加上 MgO 基板的取得容易的緣故，不過最近的研究卻顯示 Fe_3O_4 薄膜的性質在許多方面與塊材截然不同，這些包括磁性與結構，因而產生不少爭議。以下舉一些例子可以讓我們瞭解到為什麼薄膜的性質不同於塊材，先從表面的重構 (reconstruction) 談起。

離子化合物有一個特性，即正、負離子的電荷需相同，在塊材中整體而言可以滿足的條件如果只考慮不同的截面時將遭受很大的考驗。以 Rocksalt ($NaCl$) 為例，(100) 的截面正、負離子各佔一半因此電性中和，但如選擇 (111) 面則會切出全是正離子或是負離子的情形。這時表面電子必須重新分佈以降低能量。在 Spinel 氧化物中情形更加複雜，即使是 (100) 的面也有極性的問題。因為如果切到

A-site 的面則全部是 Fe^{+3} 離子，而如果切到 B-site 的面則是 Fe_2O_4 (+2+3-8=-3) 的局面，因此當 Fe_3O_4 成長在 MgO (001) 基版上時，表面繞射的實驗會觀察到因重構而出現的 superstructure 的圖案，如圖 4 所示為林銘哲同學在他的碩士論文工作中所成長的 Fe_3O_4 / MgO (001) 的薄膜，在沿著 [100] 的方向上，清楚的看到 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 的 peak，證實了之前的論點，電子重新分佈的 Model 很多可以參考 Ref. 9。

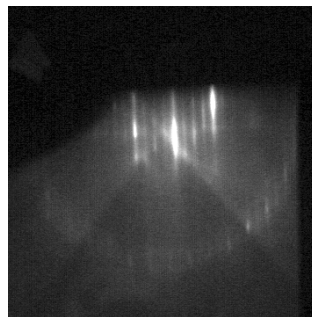


FIG. 4. 2000Å 厚 Fe_3O_4 / MgO (001) 薄膜，沿著 [100] 方向的高能量電子繞射圖

Anti-phase domain

其次談到更有趣並且嚴重影響到磁性質的結構。最近許多相關的報導在磁滯曲線的量測中，發現磁矩必須在外加磁場高達 70kOe 才飽和，與塊材相比，高出約 20 倍之多^[10]！此外又如在低場時磁矩有相當大的 out-of-plane 的分量，與預期的平行磁矩 (shape anisotropy) 不同，另外薄的膜中 M_s 也相對的小等等^[11]。這些異常的現象產生的原因，則是由於薄膜的成長磊晶的特殊過程，加上 Fe_3O_4 與基板原子不匹配所造成的結果。

Fe_3O_4 在 MgO (100) 上呈磊晶成長，從氧原

子來看兩者的晶格幾乎完全匹配，但 Fe_3O_4 陽離子的排列卻複雜的多。從前面圖 2 我們知道，在一半的六面體 B-site 的位置上有同數的 Fe^{+2} 及 Fe^{+3} 佔據，而在四面體 A-site 的位置上僅有 1/8 的部分被 Fe^{+3} 佔據，另外晶格常數 $a=8.397\text{\AA}$ 是陰離子晶格的兩倍。假想在磊晶的過程中，原子一層一層被鋪上，在每一層的形成過程中，會首先在不同地區成核，而後擴展並逐漸結合成完整的一層。在這種情形下，氧原子雖然是連續的完整結晶結構，但陽離子的部分卻因成核時可形成許多種不同的方位組成，而導致晶格不連續的結果。

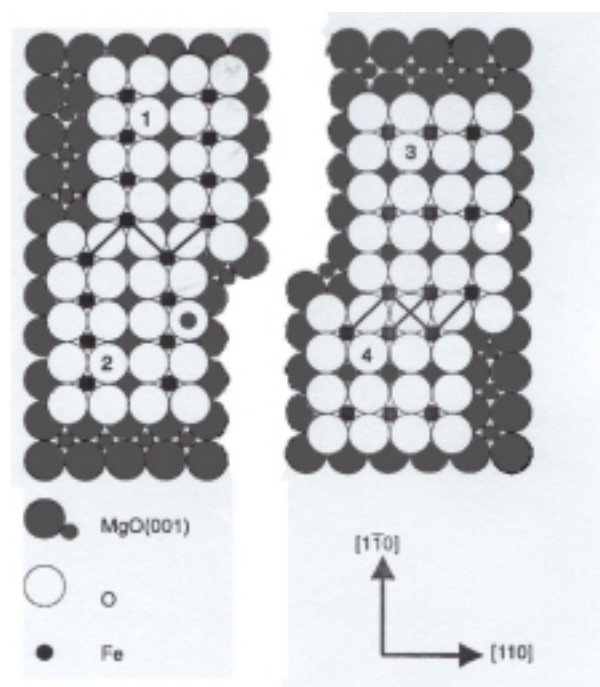


FIG. 5. Fe_3O_4 成長於 MgO 基板，圖上顯示 B-site 4 種不同成長的方位

見圖 5 所示，注意 Fe_3O_4 與 MgO 基板中氧的 sublattice 是完全一樣的，但 Fe_3O_4 的陽離子的排列卻較 MgO 複雜的多， Fe_3O_4 在 MgO 上的成長是

屬於典型的 layer-by-layer mode，也就是一層長完之後再長下一層。在二度空間成膜的過程中，事實上包含著成核、擴展、連結等步驟，但在不同的小區域成核時的組成方向可能不同或錯位，如 B-site 的鐵原子即可形成 4 種不同排列，當這些排列延伸到連接時，即形成特殊的邊界，文獻中稱之為 Antiphase boundary (APB) 這些邊界將 Fe_3O_4 隔成小的 domain，在外加磁場下，鄰近 APB 的原子，極不容易被磁場偏轉，因而造成 Fe_3O_4 的薄膜要在極高外加磁場下才能飽和的結果。

這些由於成長過程而“切斷”長距離次序的結構 (structural coherency) 其實不僅發生於平面，在多層膜成長時，研著成長方向，類似的情形也會發生，如圖 6 所示。因此從中子繞射實驗，如 Fe_3O_4 / NiO 超晶格的繞射則觀察到 Fe_3O_4 的繞射峰遠較 NiO 為寬，提供了直接的證據（注意在 Fe_3O_4 / NiO 的超晶格中，雖然 NiO 也被 Fe_3O_4 隔開，但氧的結構卻完全匹配，而 Ni 隨著氧的位置也跟著固定，因此即使被 Fe_3O_4 多次隔開，仍可保持相當長距離的規律性）

超晶格—研究低維性質的理想材料

超晶格基本上是一種多層膜，用 A、B 兩種物質交替的在基板上成長，如果 A、B 層的厚度保持一定，則在沿著垂直表面的方向，即有新的週期產生（此週期的大小即等於 A、B 層疊加的厚度）。這些週期可以被 X-ray 繞射準確的量出，因此在結構上(包括每層介面的情形)可得定量的資料，不同的樣品因此可以做有系統的比較。另外由於疊加了许多層，樣品也可用一般塊材的方式進行量測。例如 A 層帶磁性（或反磁性），B 層不帶磁性，則可透過一系列超晶格的製作而瞭解磁性耦合的特性：

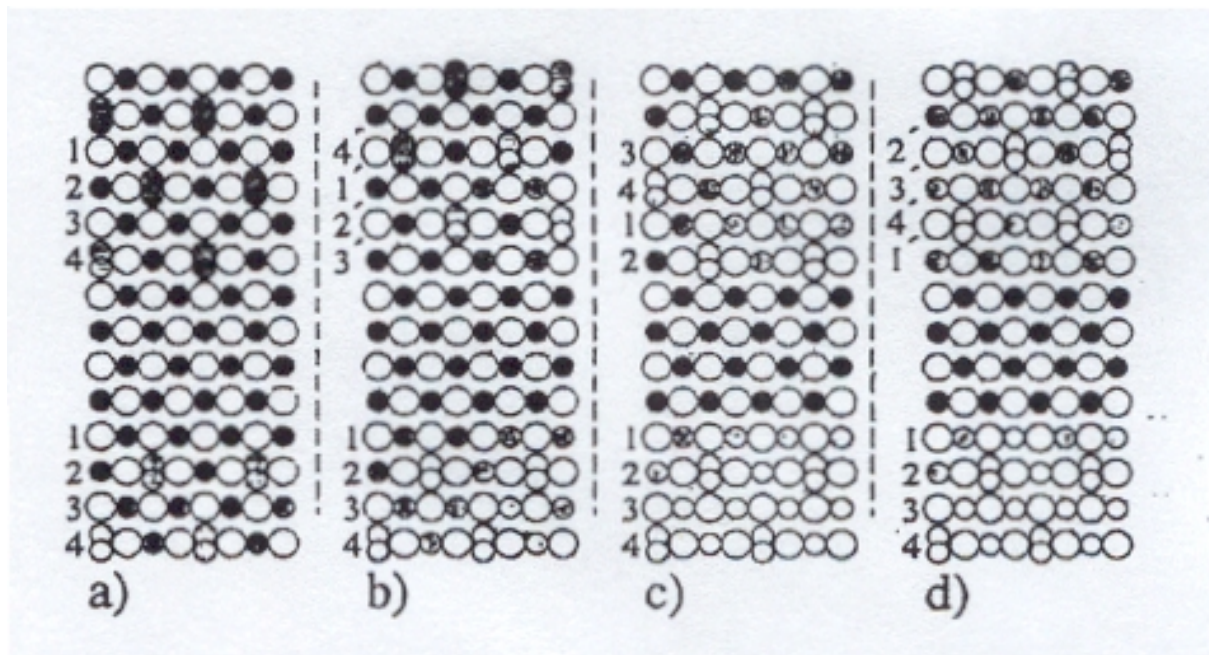


FIG. 6. (Fe_3O_4 / NiO) 超晶格垂直於表面方向可能形成的錯位組合

(1) 將 B 的厚度固定，如 50 \AA (足夠的厚度以切斷鐵磁層之間的關連)，而改變 A 的厚度，從較厚如數百 \AA ，到較薄如 10 \AA 或更小，當觀察相變溫度對磁性層厚度的變化時，即可驗證一些臨界理論與尺度的關係。由於這些 鐵磁性/非鐵磁性 的超晶格樣品之磁性性質如：飽合磁化量、相變溫度等，在經過歸一後，每單位體積的物理量應該都相等，所以因次(dimensionality)扮演的角色很明顯的可以被檢驗出來。

(2) 或是將 A 的厚度固定，如 100 \AA ，而改變 B 的厚度，如此可以檢驗 A 與 A 之間超交換(super-exchange)的作用如何隨距離而改變(在金屬物質中，交換能可能有正負號的改變，即鐵磁可以變成反鐵磁耦合)。

原則上任何兩種物質均可透過精密的成長控制，而製成不同的超晶格材料。但是介面的品質如

果過於粗糙，則影響到晶體的長距離規律 (coherency)，因此彼此化學組成 (鍵結)、晶格常數匹配程度等都是重要的考量因素。

以氧化鐵為主的過渡金屬氧化物，如天賜一般具備了理想的超晶格條件，如下表中的一些例子：

表二：氧化鐵及一些過渡金屬氧化物的晶格常數及磁性特徵

	Fe_3O_4	NiO	CoO	Mn_3O_4	MgO
晶格常數 (\AA)	$a/2=4.20$	$a=4.17$	$a=4.26$	$a=b=8.14$ $c=9.4696$	$a=4.21$
磁性	Ferri	Antiferro	Antiferro	Ferri	Non
T_C 或 T_N	858	525	291	43	-

由於化學鍵結、晶體結構、晶格常數的類似， Fe_3O_4 可與許多氧化物長成極佳的超晶格，如 Fe_3O_4 / NiO (Fe_3O_4 / CoO)、 Fe_3O_4 / MgO 、

Fe_3O_4 / Mn_3O_4 ，這些超晶格看起來十分類似，但從磁性的角度來看，他們分別是鐵磁/反鐵磁、鐵磁/無磁、鐵磁/鐵磁等不同的系統。藉著磁性的耦合，實驗中觀察到完全不同於母體單層膜的物理性質。同時，改變超晶格中單層的厚度更可以有系統的探討相關的物理問題與薄膜尺度的關係。

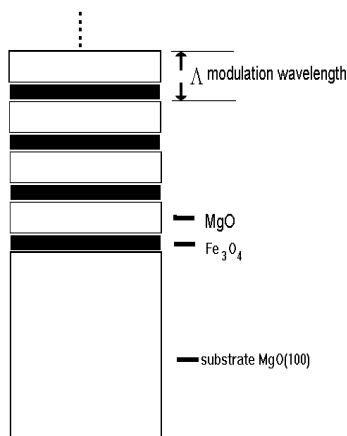


FIG. 7. 理想的 (Fe_3O_4 / MgO) 超晶格示意圖

(a) Fe_3O_4 / MgO 超晶格

用無磁的 MgO 隔開 Fe_3O_4 主要的興趣如前所述可分為兩類：一是固定 Fe_3O_4 的厚度而改變 MgO 的厚度，如此一系列的超晶格，可以探討 Fe_3O_4 是否可以透過 MgO 而產生 long range order，並且檢驗是否有如 GMR 中一般振盪（鐵磁或反鐵磁耦合）的現象。另一種是固定 MgO 的厚度（足以隔絕 Fe_3O_4 的 coupling）而改變 Fe_3O_4 的厚度，如此可以瞭解氧化鐵的 finite size 效應。由於 Fe_3O_4 與 MgO 的晶格常數只相差 0.3%，超晶格的結構幾乎沒有應變的影響，是理想的超晶格材料。但由於篇幅的限制，我們僅簡略的討論 Fe_3O_4 / MgO 的結構。從這些 Fe_3O_4 / MgO 超晶格的結構分析的討論，將對氧化物超晶格有進一步

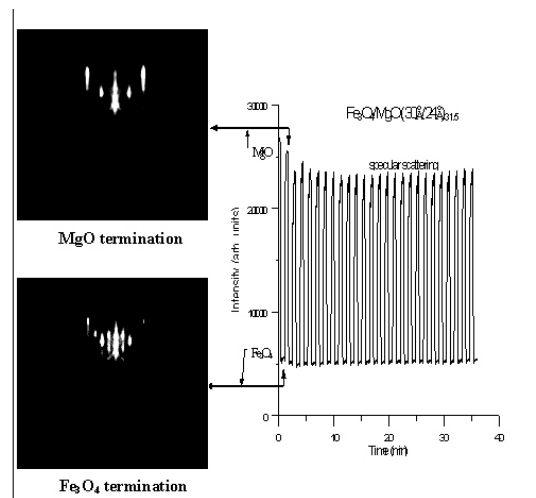


FIG. 8. 成長 (Fe_3O_4 / MgO) 超晶格時，表面繞射的圖形隨蒸鍍物質的不同而改變，左上是 MgO ，左下是 Fe_3O_4 ，而右邊是亮度的變化

的瞭解：

原則上超晶格是將 Fe_3O_4 及 MgO 兩種物質交替的成長，如圖 7 所示。從製成的角度來看，不過是將 A、B 兩物質持續的蒸鍍（或其他辦法）於基板上，但是否真的會長成如圖 7 的形式，其實很難說。原子通常會互相擴散，嚴格來說超晶格結構都是都是次穩態。以臨場的高能量電子繞射及事後的 X-ray 繞射我們可以深入的分析樣品的結構。圖 8 即是觀察 Fe_3O_4 / MgO 超晶格的一個例子，途中左邊的部分是成長 Fe_3O_4 或 MgO 時高能量電子繞射(RHEED) 的圖案，由於 Fe_3O_4 的晶格常數是 MgO 的兩倍，因此呈現較細密的繞射，因此可見 Fe_3O_4 與 MgO 確是交替成長。更進一步觀察繞射亮度的變化（如圖的右半部）更可看出長時間成長的情況。由於散射的能力（scattering power）不同，當成長 MgO 時，亮度遠較成長 Fe_3O_4 為高，因而

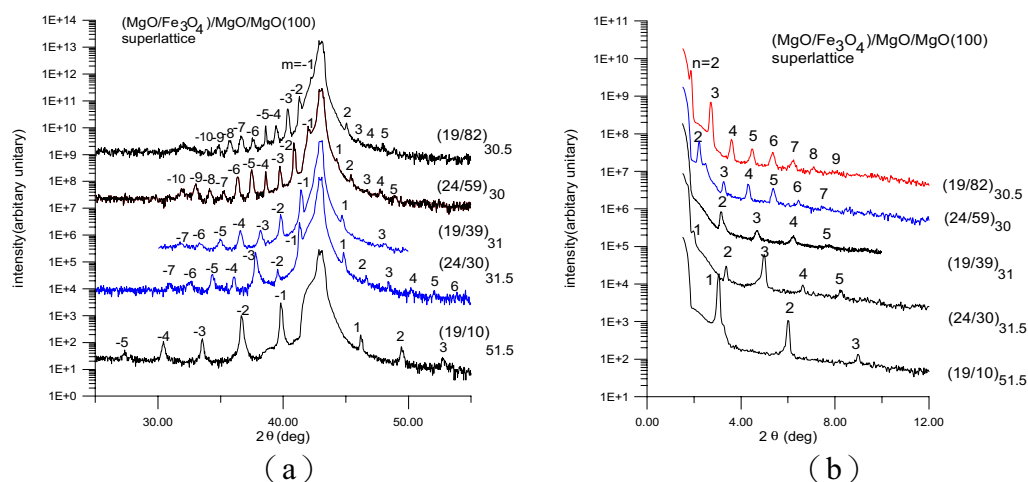


FIG. 9. 一系列 (Fe_3O_4 / MgO) 超晶格的 X-ray 中角度(a)及低角度(b)的繞射圖

形成隨時間震盪的結果，在經歷超過 20 個震盪週期 ($\sim 1200\text{\AA}$)，繞射強度沒有明顯變化，充分的顯示出在沿著成長方向高度的 coherency。不過定量的分析，仍依賴成膜後 X-ray 在小角度 ($1\sim 15$ 度) 及中角度 ($30\sim 55$ 度) 的結果 (見圖九)。先看中角度的結果，中間最高的繞射是來自 MgO 基板(002)峰 (MgO 單晶基板的繞射，在 X-ray power $\approx 1\text{kW}$ 時，大約有 30 萬 counts/sec 的強度)，由於與 MgO 的晶格不匹配度約 0.3%，(Fe_3O_4 較小)，因此膜的平均主峰通常出現在靠近 MgO 的右側，此外還有多個次峰，顯示出在沿著 z-軸方向，晶格的結構有另外一個較大的週期，疊加在原子週期之上，我們將 Bragg 繞射條件改寫成如下：

$$\frac{\sin\theta}{\lambda} = \frac{l}{a} + \frac{m}{\Lambda}$$

其中 θ 是繞射角度， λ 是 x-ray 波長， a 是原子週期， Λ 是超晶格週期， l 、 m 別為整數，如此可以準確估算超晶格之週期。

小角度的結果與中角度類似，不過 specular peak 僅與化學組成有關，而與原子距離 (d-spacing) 無關。

(b) Fe_3O_4 / NiO 超晶格

這個系統是 Fe_3O_4 超晶格系列中最早且最廣泛討論的一個。從結構而言，與 Fe_3O_4 / MgO 類似，不過從磁性的角度來看，由於 NiO 是典型的反鐵磁物質，因此在磁性上具備有趣的變化，而大為提高了它的重要性。不過似乎這幾年 Fe_3O_4 與反鐵磁之耦合的研究，反而都集中在 Fe_3O_4 / CoO 超晶格， CoO 也具備反鐵磁性質，而由於 CoO 的 T_N ($\sim 290\text{K}$) 較 NiO 的 T_N ($\sim 525\text{K}$) 為低，實驗的工作可能比較容易進行，另外跟異向能也有關係，有關這個議題在下一節會有討論，現在將 Fe_3O_4 / NiO 的一些結果略述如下：

此系統的結構與 Fe_3O_4 / MgO 相似，但各類報導比較完整。包括 X-ray、STM、TEM 等都有討論，其中一項重要發現是在中子繞射實驗才瞭解到 Fe_3O_4 在超晶格材料中的長距離次序很差，比較中

子繞射中 Fe_3O_4 / NiO 的結果，前者繞射強度的半高寬遠較後者為大，這些訊息在 X-ray 中無法瞭解，原因是：

- (1) 這些超晶格中氧的 sublattice 都是近乎完美持續的 cubic structure
- (2) X-ray 幾乎無法分辨出磁性的差異

在中子繞射的結果中，即便在這些物質中的磁性有不同的相變溫度，但磁性的溫度效應並不明顯，可能的原因是由於超晶格成長過程，每一層的 Fe_3O_4 都分別被 NiO 隔斷，由於 Fe_3O_4 中 A·B-site 的區別，使得在介面中 Fe_3O_4 在局部的地區開始成長的面不完全一樣（如前幾節中的討論，見圖 6）。結果使得上下層的 Fe_3O_4 有多種不同的匹配組合，如此在每個超晶格完成後，沿著 z 方向的排列完全由機率決定，因而切斷了長距離的次序。此外如果考慮鐵磁/反鐵磁的交互作用（詳見下一節的討論），在介面也會有顯著的影響，相對來說，這些效應都是在超晶格週期（即每雙層的厚度）愈小時愈為重要。譬如說在 M-H 曲線中， Λ 減小時，磁滯曲線普遍呈現出即使在高磁場， $H > 5T$ ，仍無法飽和的現象。這些細節的瞭解，可能一時無法解決，深入的討論可見 Ref. 12。

(c) Fe_3O_4 / CoO 超晶格

最近自旋閥中鐵磁/反鐵磁雙層或多層膜的研究可從反鐵磁材料的不同區分為金屬與絕緣兩類。前者是以 Mn 的合金為主。包括如 $FeMn$ 、 $NiMn$ 、 $IrMn$ 、 $PtMn$ 等。後者則以氧化物為主，如 NiO 、 CoO 、 $NiCoO$ 、 $\alpha - Fe_2O_3$ 等。比較起來，金屬的研究較絕緣物的為多。不過 Mn 系的合金結構較複雜。另外 T_N 較高，在場冷

的過程中可能因為加溫而產生不同的結構變化。因此從這些角度來看，氧化物反鐵磁為主的自旋閥反倒提供了一些深入的探討。以 Fe_3O_4 / CoO 為例，最近一連串的中子繞射實驗有相當突出的發現。

先簡單回顧一下鐵磁/反鐵磁的主要問題，從反鐵磁的有序溫度（ T_N ）以上，經由場冷的過程，到低溫下做磁滯曲線的量測會觀察到 y-軸不對稱的結果。磁滯曲線會向左或向右偏移的量稱之為 H_{EB} （exchange bias field）。請注意，在磁的反應（或其他物理作用）中，異向性經雖然常被觀察到，不過大多以軸為區分，如 x 方向與 y 方向不同。但在同一軸向（左與右、上與下、或前與後）是沒有區分的。此處的異向性卻與方向（非軸向）有關，因此在 50 年代被發現時被認為是一種新的異向性質。根據最簡單（理想化）的理論， H_{EB} 的出現是由於鐵磁的磁矩被反鐵磁 pin 住，而如果反鐵磁的磁矩的方向是固定的，則偏交換可表示為：

$$H_{EB} = \frac{2J_{ex}S_1S_2}{a^2Mt}$$

不過一般的實驗值顯示僅有此估計值的百分之一左右。許多不同的理論陸續被提出，其中最近之一認為界面的磁矩會垂直於磁場（如 spin-flop），而大為削弱了交換耦合[13]。 Fe_3O_4 / CoO 超晶格中子繞射的結果似乎支持這樣的理論^[14]。由於中子的繞射可以用來分析反鐵磁（及鐵磁）的性質，因此成為分析鐵磁/反鐵磁系統的重要工具。實驗結果顯示出 CoO 的自旋磁疇偏好垂直於 Fe_3O_4 淨磁矩的方向，同一個實驗中也觀察了 MgO / CoO 的超晶格系統並沒有這個現象，顯示出 Fe_3O_4 與 CoO 中自旋成 90° 的結果是源自介面鐵磁/反鐵磁耦合的結果，因此與 exchange bias 有直接的關連。另外

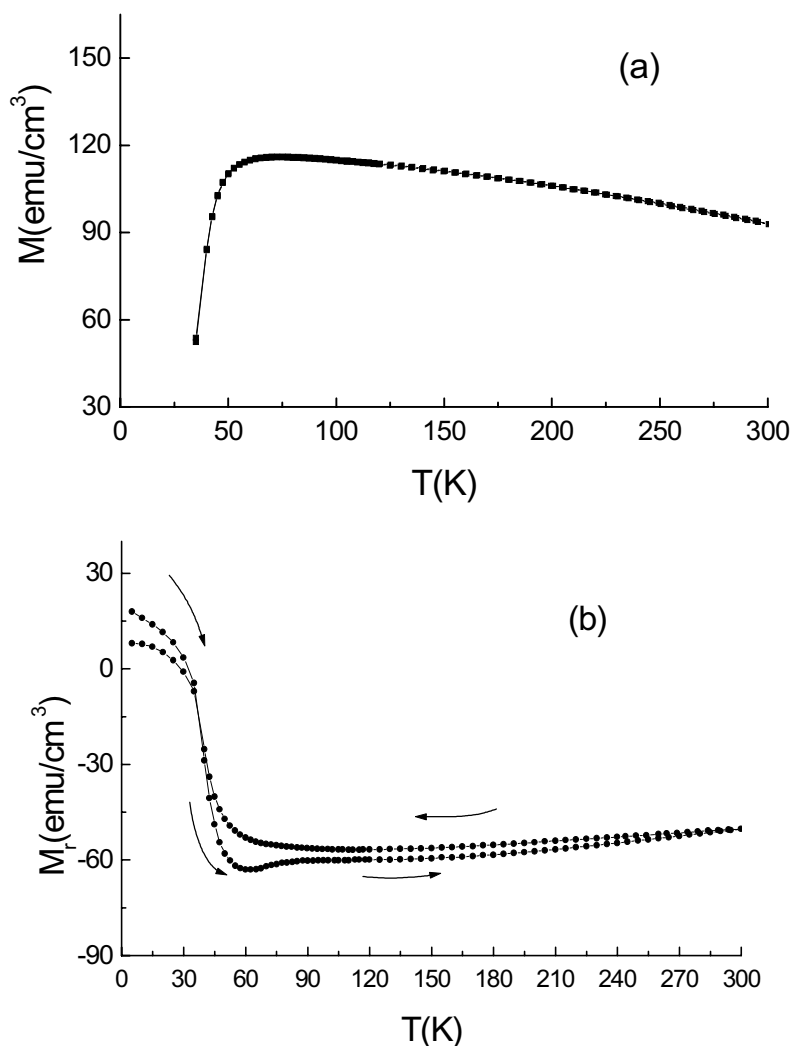


FIG. 10. (a) $H=10$ kOe 及 (b) $H=0$ kOe 時， $[Fe_3O_4(20\text{\AA})/Mn_3O_4(80\text{\AA})]_{\times 20}$ 超晶格的 M-T 圖

最近中子繞射實驗更進一步觀察到 CoO 中主要的特徵溫度隨膜厚有不同的變化，其中 T_B (Blocking Temperature) 隨膜厚減少而降低，但 T_N (Neel Temperature) 卻隨膜厚減少而增加，顯示出這些特徵溫度並不完全與小尺度有關^[15]。

(d) Fe_3O_4/Mn_3O_4 超晶格

Fe_3O_4 與 Mn_3O_4 都是陶鐵磁物質，因此 Fe_3O_4/Mn_3O_4 超晶格的研究與前面討論的鐵磁/反鐵磁氧化物超晶格如 Fe_3O_4/NiO 及 Fe_3O_4/CoO 等的工作完全不同。從前的工作主要的想法是用反鐵磁或無磁的薄層隔開 Fe_3O_4 磁性層，而探討 Fe_3O_4 互相之間的長距磁作用或是直接在介面的鐵磁/反鐵磁作用。而 Fe_3O_4/Mn_3O_4 是探討兩個陶磁性層間直接的交互作用，在這些研究上有一些意外且有趣的發現^[16,17]。

補償點與反平型態

前面曾簡單討論過陶鐵性質對溫度的變化不同於鐵磁性物質。由於陶鐵性磁矩分佈於兩個 site 中，因此呈現出 M-T 的結果其實可說是兩者 M_A-T 與 M_B-T ，(一正一負，由於是反平行)合併的結果。如果 M_A 、 M_B 的相變溫度不一樣，則 M-T 可能形成多樣的變化。比較有趣是所謂的 N 型曲線，隨著溫度的變化，

餘磁會由正變成負，當 $M = 0$ 的時候則是 M_A 正好等於 M_B ，這一點在溫度的變化上稱之為補償點。過去在鐵氧化物塊材的報導中曾觀察到這個現象。但是在氧化物多層膜中據我們瞭解似乎是第一次觀察補償點的現象。這項發現頗有意義：(1) Fe_3O_4 與 Mn_3O_4 的相變溫度是已知的，因此很容易檢驗，(2) 其次 Fe_3O_4/Mn_3O_4 超晶格其實包含了兩組陶鐵

物質，這與塊材的系統截然不同，(3)另外在後面詳細的 M-H 量測中，更觀察到如 Spin-flop 的相，僅從補償點的觀察是無法推論到這項結果。這對陶鐵物質中的磁耦合細節的瞭解將有很大幫助。圖 10 即是分別 $H=10$ kOe 及 0 kOe(Remanence)的 M-T 圖，樣品是 $[\text{Fe}_3\text{O}_4(20\text{\AA})/\text{Mn}_3\text{O}_4(80\text{\AA})]_{\times 20}$ 的超晶格。(a) 的部份呈現磁化強度在降溫接近 50K 附近突然下降，顯示出當降溫到達 Mn_3O_4 的居里溫度以下 Fe_3O_4 和 Mn_3O_4 的磁矩互相抵銷，因此推斷彼此的磁矩成反平行。更直接的證據是觀察餘磁對溫度的關係(如圖 b)，在 5 度 K 加高磁場後將磁場關掉後升溫，餘磁下降到約 33 度 K 變成零，然後變成“負”值再繼續下降到約 50 度 K (接近的居里溫度) 左右達最低點然後緩慢上升，而 33 度 K 即是補償點。從比較微觀的角度可大致描述如下：由於 Mn_3O_4 的總磁矩(厚度為 Fe_3O_4 的 4 倍)大於 Fe_3O_4 的磁矩，因此 Mn_3O_4 的磁矩在 5 度 K 時是平行起初的外加磁場，而 Fe_3O_4 的磁矩是反平行於外加磁場(受到反平行交換能的影響)，不過當溫度上升時，由於 Mn_3O_4 的居里溫度遠低於 Fe_3O_4 ，因此磁矩相較於 Fe_3O_4 很快遞減，而在 33 度達到補償點。繼續升高溫度時， Mn_3O_4 的磁矩已經小於 Fe_3O_4 的磁矩，但是由於沒有外加磁場，總磁矩始終保持反平行於原磁場方向，因此淨磁矩顯示負值(代表方向反平行於原磁場)。當再到 50 度以上 Mn_3O_4 的貢獻已經消失，因此淨磁矩不再下降，而 50 度以上的磁矩的絕對值逐漸減少就是單純的熱效應了。

spin-flop 態與相圖

詳細的量測更顯示出這個系統的豐富物理性質，圖 11 是一系列不同溫度的磁滯曲線，在溫度高於 50 度 K 時大致與純粹的 Fe_3O_4 相似，呈現典型

軟磁的曲線，然而在 50 度 K 以下，也就是進入到

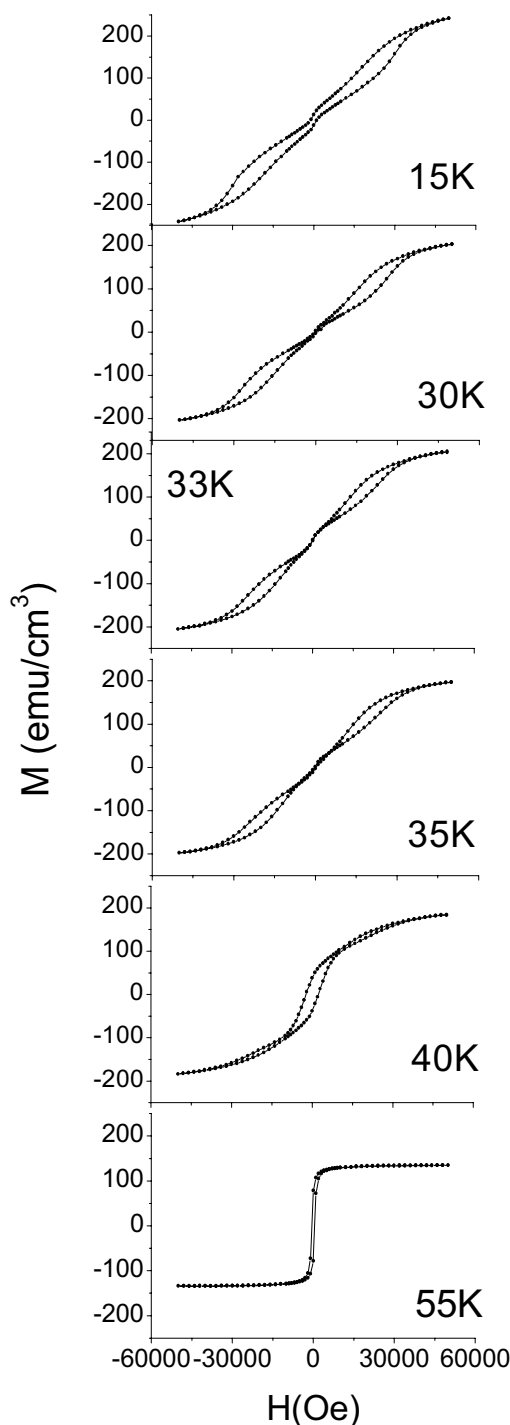


FIG. 11. $[\text{Fe}_3\text{O}_4(20\text{\AA})/\text{Mn}_3\text{O}_4(80\text{\AA})]_{\times 20}$ 一系列的 M-H 圖

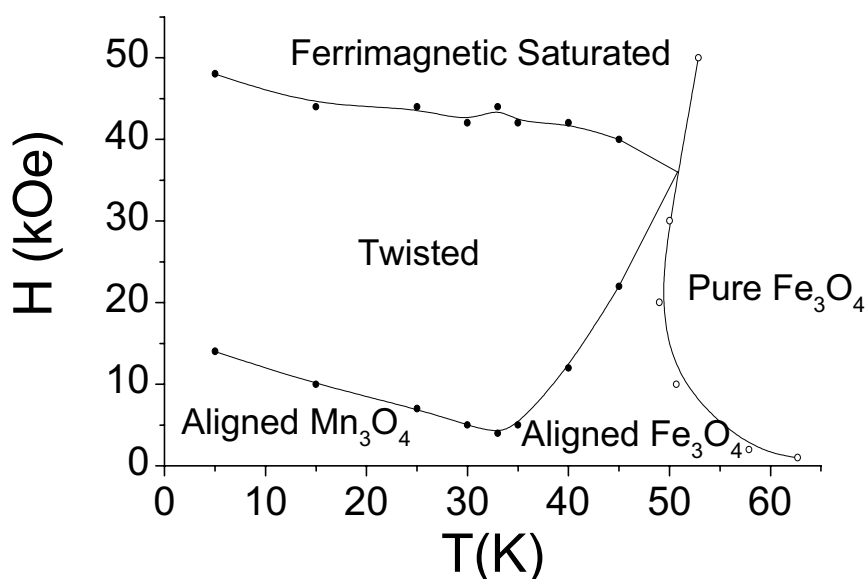


FIG. 12. (Fe_3O_4 / Mn_3O_4) 超晶格改變磁場及溫度所呈現的相圖

Mn_3O_4 的居里溫度以內，曲線產生巨大的變化。首先我們注意到似乎有一些對稱性存在，在 33 度 K (補償點) 附近餘磁與矯頑力都趨近於最小，顯示在低場 ($H < 10$ kOe) 磁滯曲線有一般的陶鐵形式 (30 K) 逐漸變成反鐵磁 (33 K 時，餘磁與矯頑力都為零) 而再轉變為陶鐵形式 (35 K)。這樣的對稱性只呈現在 33 K 左右大約幾度的範圍內是可以理解的，因為整個變溫的過程， Fe_3O_4 的磁矩變化並不大，在接近 50 K 時還有很強 Fe_3O_4 的背景存在。

此外，磁滯曲線都在外加磁場高於 10 kOe 時，似乎有“新”的磁化強度產生，而一直到大約 40 kOe 才呈現飽和。首先我們從飽和磁化量 (M_s) 的值大約等於 Fe_3O_4 與 Mn_3O_4 的疊加可以知道在高外加磁場時，彼此的淨磁矩已呈平行態，因此在外加磁場增加的過程，磁矩會從反平行態變化成平行

態，問題是從 10 kOe 到 40 kOe 中間是怎麼樣變化的？我們注意到在 10 kOe 左右， M/H 都有一個很大的斜率的變化，這個現象暗示著相變的產生。我們將這個結果與金屬 Gd/Fe 多層膜系統比較，認為在反平行態與平行態之間有類似 spin-flop 的中間態（或稱之為 twinsted 態），由於交換能（偏好反平行）

與 Zeeman 能（偏好平行）互相競爭，在 xy 平面上， Fe_3O_4 與 Mn_3O_4 的淨磁矩呈現與外加磁場垂直而互相能保持反平行的態。綜合以上 $M-T$ 及 $M-H$ 系列的曲線，我們可以得到一個概略的以 $H-T$ 為座標的相圖（見圖 12），其中包括了 5 個相，在低磁場時，分別是 Mn_3O_4 平行於外加磁場轉變為 Fe_3O_4 平行於外加磁場的相（以 33 K 補償點為界線），如果在低於 50 K 的範圍內增加磁場則進入 twinsted 相，最後達到飽和，如果昇溫超過 50 K 則 Mn_3O_4 已呈順磁性，所有鐵磁的表現都是來自 Fe_3O_4 。當然我們也應注意此處鐵磁-順磁的界線僅是一個概略的範圍，因為遠離 $Fe_3O_4 - Mn_3O_4$ 介面的部分會先行相變，另外相變溫度與外加磁場有關，已經不再是一個固定的值了。

六、 Fe_3O_4 的電性

前面的篇幅討論了許多 Fe_3O_4 (及超晶格) 的結構和磁性, 事實上 Fe_3O_4 的電性的變化也十分有趣, 而實際用途上的重要性可能也會愈來愈受到重視, 最有名的當然是所謂的 Verwey 相變, 在約 120K 左右, 從升溫的過程, 它會從非金屬變為金屬。塊材中導電率會增加約 100 倍, 在薄膜我們也觀察到超過 50 倍, 有關這一部份詳細的資料可參考 Mott 的著作, 他在此類問題作了大量的研究[18]。

Fe_3O_4 室溫時的電阻率大約 $10^{-2} \sim 10^{-3} \Omega - cm$, 可以算是半導體或比較差的金屬, 一般認為這麼高導電率是由於 Fe^{+2} 與 Fe^{+3} 的電子互相交換, 而且活化能特別低。在 Fe_3O_4 中的部分 Fe 被其他金屬取代後電阻便明顯增加, 在高頻的器件, 電阻值的要求很重要, 因此這方面的探討也受到重視。

磁性氧化物超晶格的電性或介電性的研究可說是非常少, 其實此類物質有其非常獨特的性質, 以 Fe_3O_4 / NiO 超晶格為例, Fe_3O_4 與 NiO 的電阻率相差超過 10 個數量級, 因此可以看做是金屬/非金屬的組合, 但是卻有單晶的晶格品質, 研究顯示在垂直方向加電壓時, 電流有異常的現象[19], 這類問題仍有許多探討的空間。

七、總結

氧化鐵 (Fe_3O_4) 在地球上的含量十分豐富, 也是最古老的磁性物質之一。它的電磁性質充滿了變化, 隨著薄膜技術的發展, 各種氧化鐵的超晶格提供了新的發現, 隨著探討這些新的現象讓我們有機會更進一步的瞭解這歷久而彌新的有趣物質。

感謝李得勝、沈有仁、黃建彰、李淑媚、林銘哲、侯宗佑、謝文國、林美助、周祐仲、陳旻慶的貢獻以及國科會和中正大學長期的支持。

REFERENCES:

1. 主要的鐵氧化物還包括 Garnet 及六邊型對稱 Ferrite 系列, 本文僅討論正方 Ferrite 系列, 其他可參考 Ref. 2
2. J. Smit and H.P.J. Wijn, "Ferrites" (John Wiley & Sons, 1959).
3. B.D. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials" (Addison-Wesley Publishing Company, 1972).
4. 黃永杰主編 "磁性材料", 電子工業出版社 (北京, 1994)。
5. T. Shigematsu, H. Ushigome, Y. Bando, and T. Takada, J. Cryst. Growth 50, 801 (1980); T. Terashima and Y. Bando, J. Appl. Phys. 56, 3445 (1984).
6. D.M. Lind, S.D. Berry, G. Chern, H. Mathias, and L.R. Testardi, Phys. Rev. B45, 1838 (1992).
7. R.M. Wolf et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 341, 23 (1994).
8. A.E. Berkowitz and K. Takano, J. Magn. Magn. Mater. 200, 552 (1999).
9. F.C. Voigt et al., Phys. Rev. B60, 11193 (1999).
10. D.T. Margulies et al., Phys. Rev. Lett. 79, 5162 (1997).
11. T. Hibma et al., J. Appl. Phys. 85, 5291 (1999).
12. J.A. Borchers et al, Phys. Rev. B51, 8276 (1995).
13. N.C. Koon, Phys. Rev. Lett. 78, 4865 (1997).
14. Y. Ijiri et al., Phys. Rev. Lett. 80, 608 (1998).
15. P.J. van der Zaag et al., Phys. Rev. Lett. 84, 6102 (2000).
16. G. Chern, Lance Horng, T.Y. Hou, and M.Z. Lin, Appl. Phys. Lett. 76, 598 (2000).
17. G. Chern, Lance Horng, W.K. Shieh, and T.C. Wu, Phys. Rev. B (to be published on March 1, 2001)
18. N.F. Mott, "Metal-Insulator Transition" (Taylor & Francis, London, 1990).
19. G. Chern, S.D. Berry, H. Mathias, and L.R. Testardi, Phys. Rev. Lett. 68 (1992).

