

分子束磊晶技術之發展與 磁性薄膜之製備應用

本文介紹分子束磊晶法，及若干最新技術發展 - 厚度楔形以及溫度楔形技術。我們並將以磁性多層膜與 CrPt₂ 合金膜為例，介紹這些新穎分子束磊晶技術在磁性薄膜之研究與應用。

黃榮俊

一、前言

分子束磊晶 (molecular beam epitaxy, MBE) 技術是由貝爾實驗室的卓以和博士以及 Dr. John Arthur 於 1968 年首度研發成功⁽¹⁾。分子束磊晶技術乃是在高真空度 (壓力 $< 10^{-9}$ torr) 下，利用蒸鍍物質的氣體分子之平均自由路徑遠大於蒸鍍源到基板沉積處之間的距離，故在分子團沉積於基板前，不會與系統中之殘餘氣體分子有所碰撞，而成為一束方向性很好的分子群。因此，能夠穩定地使其沉積速率達到 $1\text{\AA}/\text{min}$ 的水準，故對於原子尺度薄膜之厚度以及組成均能有良好的控制。除此之外，分子束磊晶技術通常可控制基板溫度在 80 - 1500 K 的範圍內，對於薄膜在不同溫度下成長時其生長模式、結構等均能加以臨場 (*in situ*) 分析。在超高真空度的狀態下，薄膜表面不易有氧化層的形成，以

黃榮俊先生為美國伊利諾大學物理博士，現任國立成功大學物理系教授。

致於對薄膜本身的物性有所影響，並對於薄膜表面的研究有相當大的幫助。近來分子束磊晶技術不僅為物理與表面科學研究開創了新的領域，並拓展了材料科學與電子元件發展的技術與空間。

二、分子束磊晶系統簡介

本文以本實驗室之分子束磊晶系統為例，介紹分子束磊晶系統之基本裝置。本分子束磊晶系統為日本 Vacuum Product 公司生產、型號為 MBE - 930 的系統，整個裝置如圖 1 所示，以下將整個系統分為四部份加以敘述。

1. 樣品導入腔 (Load Lock Chamber)

此為進入樣品成長腔之前的前級真空腔，有閘門 (gate valve) 與樣品成長腔之間連接，一般背景壓力 (base pressure) 維持在 10^{-8} torr 左右。此處為導入基板與進出樣品的地方，利用傳輸棒可將基板送入樣品成長腔，成長完畢後再將樣品自樣品成長腔傳出。

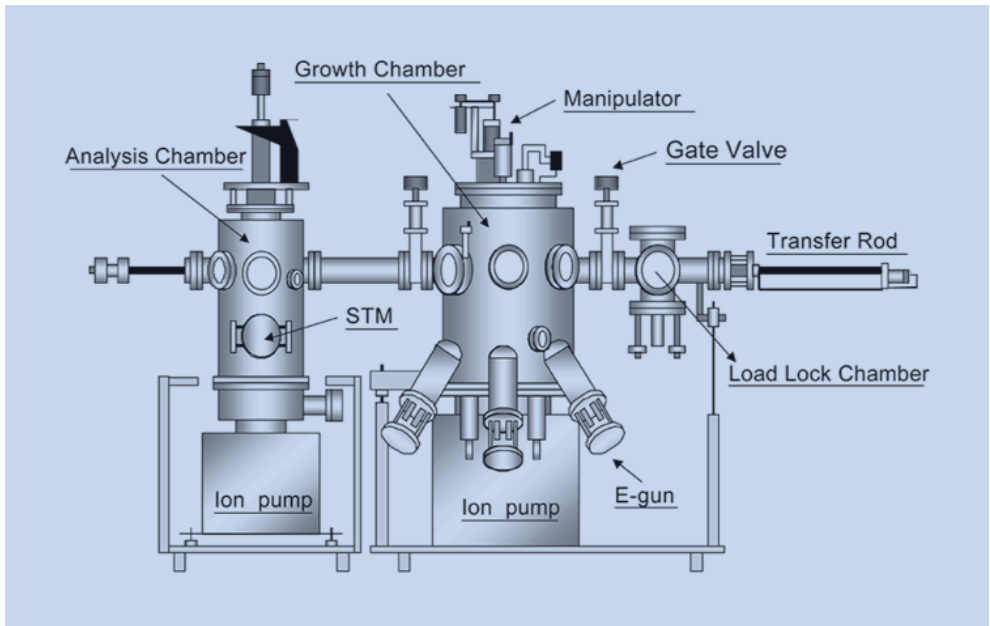


圖 1.
分子束磊晶系統。

2. 樣品分析腔 (Analysis Chamber)

此為樣品分析的工作腔，一般壓力均維持在 10^{-10} torr 以下左右。其目的為使樣品於成長完成後能在保持表面乾淨的高真空度條件下進行量測。內部的分析工具通常配備低能電子繞射儀或掃描穿隧式電子掃描顯微鏡。

3. 樣品成長腔 (Growth Chamber)

此處即為樣品磊晶成長時的工作腔，一般壓力

維持在 10^{-9} torr 左右，樣品成長腔內主要配備有蒸鍍裝置、基板加熱裝置及成長監控裝置與反射式高能電子繞射儀等，茲分述如下。

(1) 蒸鍍裝置

一般的 MBE 蒸鍍裝置有分子源坩堝 (Knudsen cell, K-cell) 以及高功率電子槍 (E-beam gun) 裝置。分子源坩堝裝置係利用燈絲加熱坩堝內的成長源，使其熔化蒸發成分子束 (圖 2(a))。使用分子源坩堝

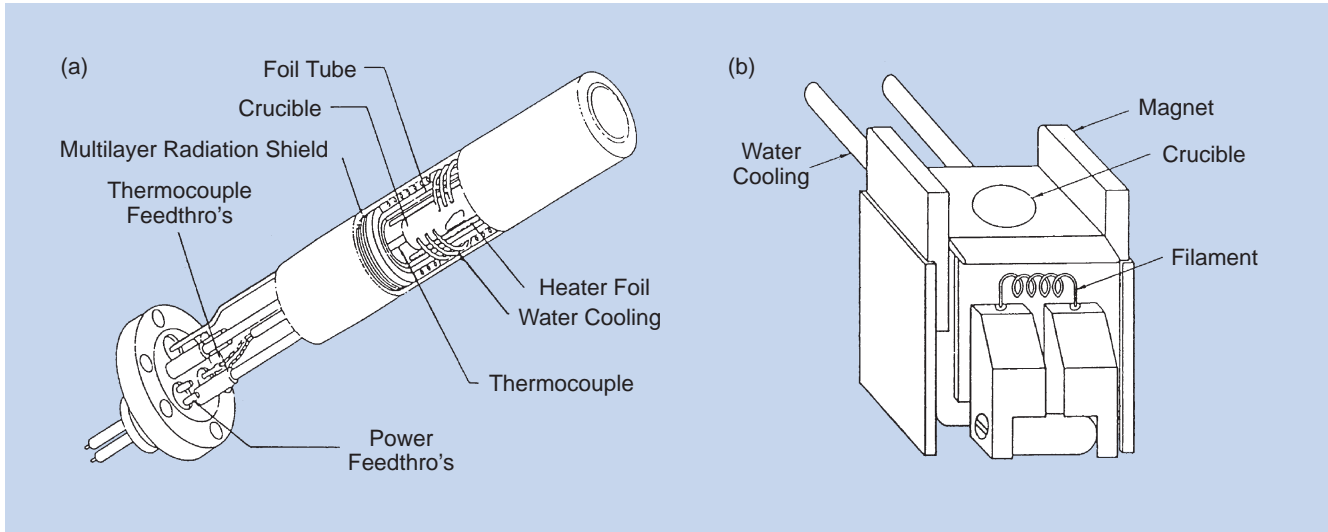


圖 2. (a) 分子源坩堝示意圖，(b) 電子槍靠近坩堝之示意圖。

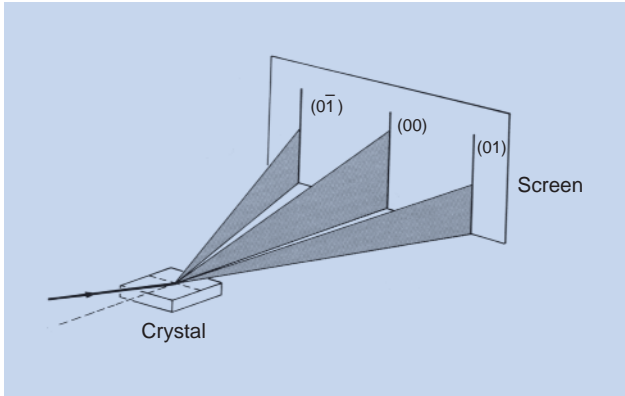


圖 3. 反射式高能電子繞射工作原理示意圖。

的優點在於分子束成分均勻，可藉控制加熱線圈的溫度，來得到穩定的蒸發速率；其缺點在於分子束範圍較窄，無法蒸鍍面積較大的樣品，並且由於是以燈絲加熱，加熱溫度的極限將由燈絲和坩堝材質決定，對於較高熔點的材料可能較不適合。而電子槍裝置（圖 2(b)）的工作原理係將鎢絲在高電壓下（約 5 kV）通以電流激發出電子，藉由磁場將此電子偏轉集中入射於坩堝內的鍍料，使其達到熔融蒸發狀態。此裝置的優點在於其功率較大，可蒸鍍熔點較高的材料，且由於加熱部位局限於坩堝附近，多餘之熱量可由坩堝基座之循環冷卻水帶走，故整個裝置較不易因過熱而產生過度釋氣，因而影響系統的真空度。但其缺點為蒸鍍速率的穩定度不如分子源坩堝。此外，在這些蒸鍍裝置的前方一般裝配有一機械或電動快門，可以在數十毫秒內開啟

或遮蔽分子束，精確地控制薄膜成長的厚度，此一裝置加上電腦介面控制是成長多層膜和超晶格不可或缺之利器。

(2) 基板加熱裝置

在基板背面一般裝有一熱阻式燈絲，可提供基板溫度至 1000 °C 左右。並由熱耦線 (thermocouple wire) 量測基板溫度。

(3) 成長監控裝置

系統中對於磊晶物質於成長過程中其薄膜厚度以及成長速率的量測，一般乃採用石英膜厚監測器 (quartz crystal thickness monitor)。其工作原理是利用蒸鍍物質沉積於石英晶體時造成質量的變化，因而改變了石英振盪器的振動頻率 $\Delta\nu$ 。由以下之關係式可得出蒸鍍物質的厚度：

$$\Delta\nu = \frac{v^2}{N} \cdot \frac{\rho_f}{\rho} dx$$

其中 ρ_f 為蒸鍍物之密度， ρ 為石英體之密度， N 為周波數常數， dx 為膜厚。

(4) 反射式高能電子繞射儀 (RHEED)

其基本工作原理乃利用約 20 kV 左右的高能量電子以低角度（小於 3°）的方式直接入射於樣品表面。電子的波長可由德布洛伊關係式求出：

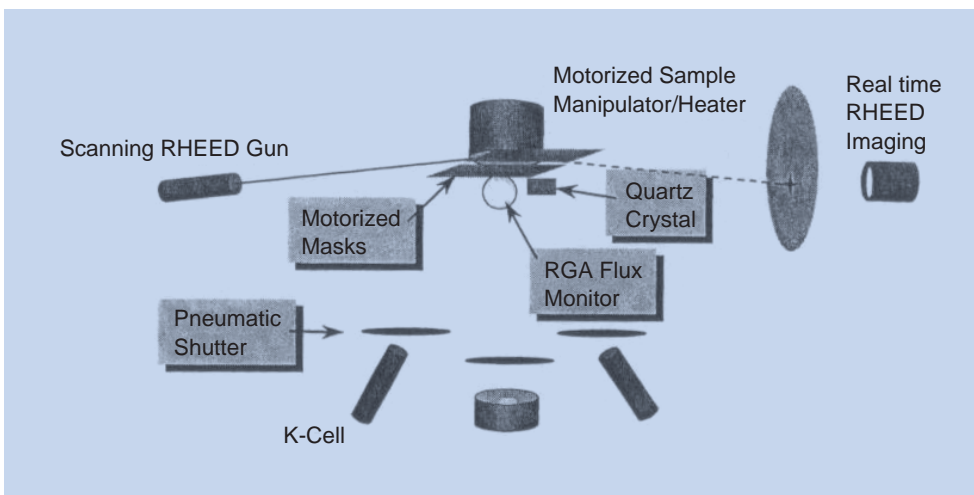


圖 4. 機械式或馬達帶動擋板，蒸鍍裝置與反射式高能電子繞射於分子束磊晶腔之示意圖。

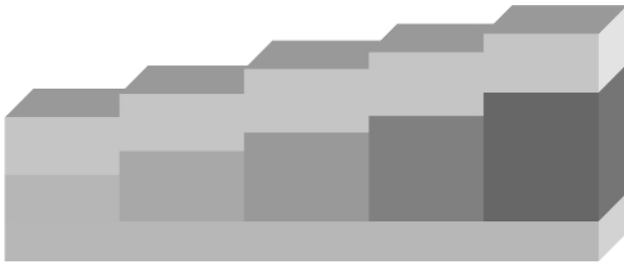


圖 5. 兩磁性層 (上下淺色部份) 透過中間楔形夾層 (深色部份) 可呈現鐵磁或反鐵磁之振盪耦合行為。

$$\lambda = \frac{h}{p} \cong \sqrt{\frac{150}{E}} \text{ \AA}$$

約為 0.08 Å 左右，故可對固體產生布拉格 (Bragg) 繞射，而投影至螢光幕上，如圖 3 所示。由於此高能量電子是以低角度方式入射，其穿透晶體的深度僅達幾個原子層的厚度，因此可以研究樣品之表面平整度與結構。

一般來說，由其繞射的圖案可判定薄膜是否為單晶結構。若薄膜表面平坦且為單晶結構時，其繞射結果為細線條紋狀。若薄膜為多晶結構時，其繞射結果則為環狀圖案。對於單晶結構的繞射圖形，通常可利用以下的關係式來得到薄膜晶面表面的晶格常數：

$$t = L \tan 2\theta$$

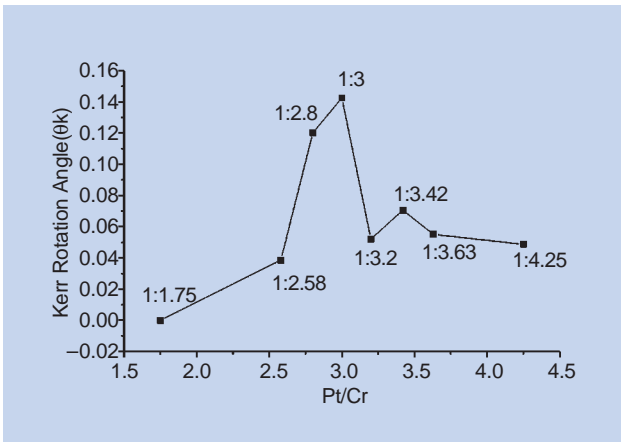


圖 6. 不同比例變化厚度楔 CrPt₃ 之柯爾旋轉角效應。

t 為繞射點間的寬度， L 為入射點至螢幕的距離。由布拉格繞射定理可得表面晶格數

$$a \cong \sqrt{h^2 + k^2} \lambda \frac{L}{t}$$

由上式可知表面晶格常數 a 反比於繞射點之間的距離。因此只要轉動晶體表面，找出各方向上的對稱繞射的圖案，得知樣品表面結構的對稱性，然後依此式計算出其表面晶格常數，便能得知此薄膜晶體的晶面與表面晶格常數。此外，由繞射點強度的變化 (RHEED oscillation) 可以得知薄膜的厚度⁽²⁾。另外，對粗糙表面亦可由繞射點的形狀得知表面粗糙度的資訊。

三、分子束磊晶技術之發展與應用

以下我們介紹一些分子束磊晶技術之最新發展，以及在磁性薄膜之研究與應用。

1. 厚度楔形 (Thickness Wedge) 及其應用

磁性多層膜之一重要研究課題是探討兩磁性層透過一非磁性夾層之耦合作用。兩磁性層透過一非磁性夾層之耦合作用可呈現鐵磁 (平行) 或反鐵磁 (反平行) 之振盪耦合，其關鍵在於非磁性夾層之厚度。實驗上可利用楔形夾層來研究兩磁性層透過一非磁性夾層之振盪耦合作用⁽³⁻⁶⁾。所謂楔形夾層利用機械式帶動擋板 (Mask, 如圖 4 所示)，在磊晶時使成長出來的夾層厚度呈階梯的形狀 (如圖 5 所示)。

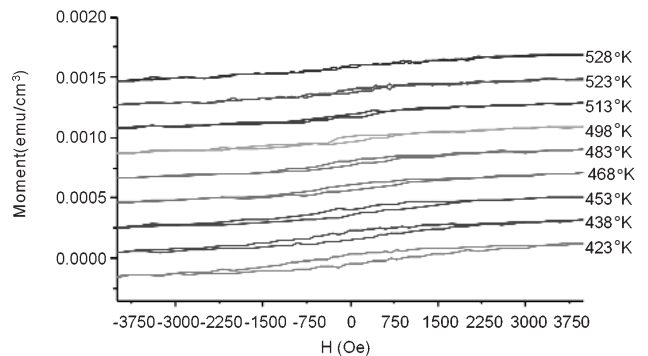


圖 7. 樣品振動磁量儀變溫量測 CrPt₃ 之磁滯曲線。

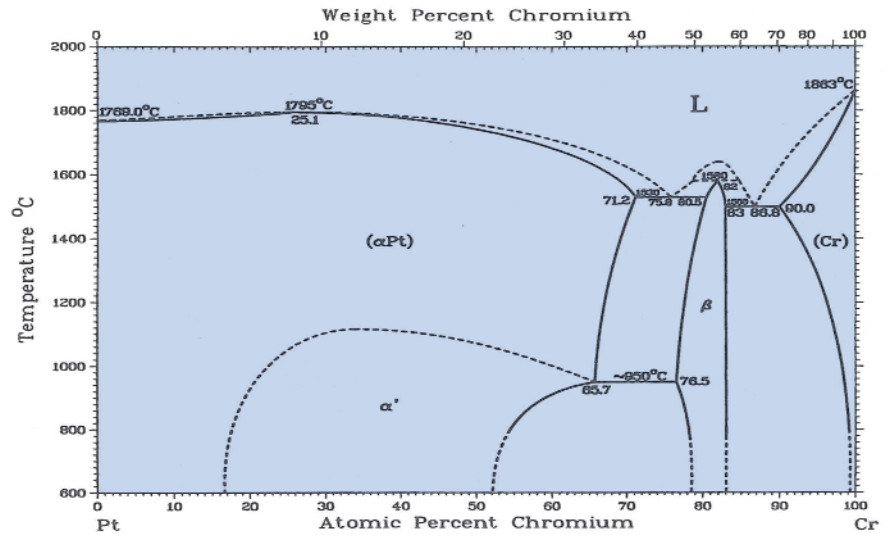


圖 8.
Cr-Pt 二元合金相圖。

如使用精密馬達帶動式擋板，並配合較低之磊晶速率，則可成長出厚度呈連續變化的楔形夾層。

上述楔形夾層之磊晶成長技術不但可大大簡化實驗之次數，更重要的是我們設計了一種能在同一次實驗中，固定在同一樣的生長條件下（其中只變化不同的夾層厚度）所成長出來的樣品，這樣的設計讓我們更能夠清清楚楚地了解到，不同的夾層厚度造成之磁性耦合或任何相關物理作用。

楔形夾層方法亦可應用至合金 (AB) 薄膜之成長，只要在高溫成長 ABA 三層膜（如圖 5）或成長三層膜後加高溫退火處理即可。中間夾層 (B) 厚度的變化恰可用來控制合金比例。利用這樣的設計我們能夠簡易而迅速地了解到不同比例的 CrPt_x 與其磁性的關係。

例如在溫度為 850°C 高溫下成長厚度為 55 \AA 的 Cr，Cr 上面再成長不同厚度的 Pt（如 $100 - 500 \text{ \AA}$ ），最後再成長 55 \AA 的 Cr。藉此我們可在一基板上得到不同比例 ($x = 1.75 - 4.25$) 的 CrPt_x 合金膜。

垂直磁光柯爾效應 (PMOKE) 量到的磁滯曲線（如圖 6）顯示當 Pt/Cr 薄膜比例在接近 3 時，有良好的垂直磁異向性與磁光柯爾效應，但在薄膜比例大於 3.42 或小於 2.58 時，其垂直磁異向性則明顯的變差。

由比例變化跟磁性關係之比較，我們得知比例 (x) 對 CrPt_x 這種系統影響是非常大的。同步輻射 X

光繞射⁽⁷⁾ 跟磁性關係之結果比較顯示只有在 Pt/Cr 的比例接近 3 時，薄膜結構才會形成接近有序的 $L1_2$ （亦即類似 Cu_3Au ）結構，薄膜之垂直異向性才會更好。由於樣品 $L1_2$ 序化參數與垂直磁異向性和磁光柯爾效應有密切關聯，故成長溫度是另外一個影響序化參數的因素，此點在下節中將詳細探討之。

樣品振動磁量儀 (vibrating sample magnetometer) 量測在不同溫度下 CrPt_3 薄膜的磁滯曲線（如圖 7），顯示 CrPt_3 薄膜的居禮溫度大約是落在 523 K 左右。這個溫度比商用 MO 磁碟片稍大些（居禮溫度稍高可使磁片上所儲存的資料不易受到外界溫度的影響，而改變其原本所儲存的資料），因此 CrPt_x 合金有應用於磁光記錄媒體材料的潛力。

2. 溫度楔形 (Temperature Wedge)

從 Cr-Pt 的合金相圖（如圖 8）得知，不僅是成分比例，還有成長溫度，對於是否能夠成長出有序的 $L1_2$ （相圖中之 α' 相）結構都是很重要的。因此在這一個部份我們將討論到在固定成分比例下 (CrPt_3)，比較不同成長溫度的 CrPt_3 薄膜其磁性是否會有明顯的差異。

溫度楔形之製作是將一長條狀的基板，以螺絲夾住一端，另一端懸空並與基座夾個適當角度 θ ($3^\circ - 8^\circ$)，利用陶瓷基板熱傳導較差（相較於金屬）

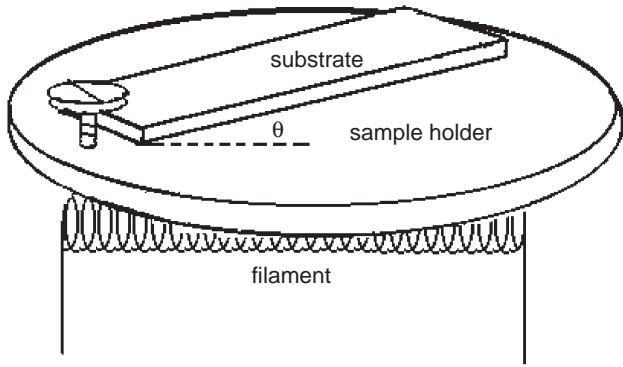


圖 9. 溫度楔之幾何示意圖。

的特性，使螺絲固定端成為高溫端，懸空端成為低溫端，成長 CrPt_3 溫度楔形 (如圖 9)。高溫端與低溫端之溫度可以用兩個獨立熱偶溫度計量測而得，溫度楔之溫差梯度可達 $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$ ($\theta = 7^\circ$)。因此我們將可以在一基板上成長出一系列不同成長溫度的 CrPt_3 薄膜。經由上述方法所成長出的溫度楔形 CrPt_3 薄膜之垂直磁光柯爾效應 (PMOKE) 磁滯曲線如圖 10 所示。

顯示當成長的溫度在接近 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上時，其磁性方面的特性，垂直磁異向性與磁光柯爾效應都有明顯的增加。溫度在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 左右時，其垂直磁異向性與磁光柯爾效應達到最好的表現。

當成長溫度越高時，Cr 與 Pt 的多層膜會彼此混合得較均勻，所以才容易形成 CrPt_3 的合金，而在適當的條件下此合金會形成 $L1_2$ 有序結構，因而得到較佳的垂直磁異向性。當成長溫度低於 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 時，我們發現 Cr 跟 Pt 的混合程度就沒有成長溫度 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 時來得好，其有序程度較差，所以其垂直磁異向性就比 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 來得差。至於為何當溫度大於 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 時，其垂直磁異向性反而變差？從 Cr 與 Pt 相圖中可以看到當塊材 CrPt_3 合金溫度大於 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右時， CrPt_3 的結構會從有序相變成無序相。但我們的樣品是薄膜的合金，所以其轉移的溫度會比塊材合金較低。我們推測其結構可能從

SA(001)Cr:110 Pt:350
T = $955\text{ }^\circ\text{C}$ – $605\text{ }^\circ\text{C}$

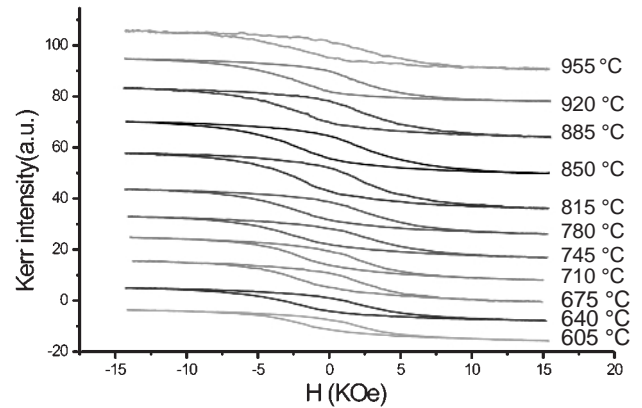


圖 10. 垂直磁光柯爾效應量測 CrPt_3 溫度楔之磁滯曲線圖。

有序結構，慢慢變成無序的結構，造成其有序程度比 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 還要差，因而垂直磁異向性變差。

四、結語

本文簡單介紹了分子束磊晶法及兩種技術發展 - 厚度楔形以及溫度楔形技術。這些新穎分子束磊晶技術在研究磁性多層膜與合金膜是非常有用的，除了在磁性薄膜之研究與應用外，相信亦可廣泛應用於半導體與陶瓷材料上。

參考文獻

1. M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, Berlin: Springer Inc. (1989).
2. P. K. Larsen and P. J. Dobson, *Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surface*, NATO ASI Inc. (1988).
3. M. N. Baibich, *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988).
4. B. Heinrich, *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 673 (1990).
5. W. R. Bennet, *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 3169 (1990).
6. S. S. P. Parkin, *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2304 (1990).
7. C. H. Lee, private communication.