

國立交通大學  
電子物理系  
碩士論文

正交與六角結構錳錒氧薄膜磁性與吸收光譜的  
各向異性

**Anisotropic physical properties of orthorhombic  
and hexagonal TbMnO<sub>3</sub> thin films**

研究生：郭怡君

指導教授：吳光雄 教授

中華民國九十七年七月

正交與六角結構鈹錳氧薄膜磁性與吸收光譜的  
各向異性

**Anisotropic physical properties of orthorhombic  
and hexagonal TbMnO<sub>3</sub> thin films**

研究生：郭怡君 Student：Yi-Chun Kuo

指導教授：吳光雄 Advisor：Kaung-Hsiung Wu



Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

# 正交與六角結構鈇錳氧薄膜 磁性與吸收光譜的各向異性

研究生：郭怡君

指導教授：吳光雄 教授

國立交通大學 電子物理學系碩士班

## 中文摘要

本研究係使用脈衝雷射蒸鍍系統分別在 YSZ(111)及 NGO(001)上成長出高純相之六角晶系結構及三軸分開的正交晶系結構的鈇錳氧薄膜。不同結構的鈇錳氧薄膜各自擁有其獨特的物理性質。我們利用 X 光近邊緣吸收結構來探究 o 相及 h 相的鈇錳氧薄膜中錳 3d 軌域之各向異性，從 O K-edge 及 Mn L-edge 吸收光譜顯示其強烈的極性相依。同時，也從磁性的量測中發現 h 相鈇錳氧薄膜在 24 K 及 44 K 有兩個有趣的相轉變溫度，初步推測其分別來自於磁彈性效應及  $Mn^{3+}$  自旋的再度轉向所導致。本論文對不同結構的鈇錳氧薄膜之極性相依的電子結構和磁性相轉變皆有詳細的研究。

# **Anisotropic physical properties of orthorhombic and hexagonal TbMnO<sub>3</sub> thin films**

Student : Yi-Chun Kuo

Adviser : Kaung-Hsiung Wu

## **Abstract**

Pure hexagonal and orthorhombic TbMnO<sub>3</sub> have been epitaxially deposited on YSZ(111) and NGO(001) substrates, respectively. Both hexagonal and orthorhombic films show their specific multiferroic signatures. We observed the anisotropic bonding of the Mn 3d valence states in both hexagonal and orthorhombic TbMnO<sub>3</sub> thin films by using x-ray absorption near edge structure(XANES). The polarized O K-edge and Mn L-edge x-ray absorption spectra show a strong polarization dependence. We also find interesting anomalies in the magnetic properties of the h-TbMnO<sub>3</sub> films at around 24 K and 44 K, which should be related with the magnetoelastic effect and the Mn<sup>3+</sup> spin reorientation. This thesis shows details of the anisotropic electronic structure and magnetic properties of h- and o- TbMnO<sub>3</sub> films.

## 致 謝

終於可以打到致謝啦！這幾天經過交大都會想要多看個幾眼，時間過的好快喔，快兩年了，每天都在匆匆忙忙的過，好像真的很少有機會，靜靜地看著這個兩年前我如此嚮往的學校和系所。感謝我的老闆，吳光雄老師，感謝他給了我這個機會來到交大電物所，跟著他學習。謝謝他在我的碩班生涯中，給了我很多方向，也給了我很多的支持。

感謝交大物研所林老師俊源，謝謝他花了那麼多的時間及耐性跟我一起討論我的實驗結果，謝謝他總是給了我好多聰明的不得了的實驗技巧。如果沒有老師，我就不可能完成這本論文的分析。

感謝 group 裡的老師們，謝謝總是把我當成他的固物助教的溫增明老師，謝謝莊老師振益，謝謝我們的大學長羅志偉老師。還有台大物理系傅昭銘教授及同步輻射徐嘉鴻老師，謝謝你們平時給予我的指導和幫助。

謝謝昌學長，在我毫無頭緒的時候給了我這本論文的題目；謝謝同步輻射的智凱和碧軒學長，謝謝你們總是能幫我爭取到一些時間來補 data，謝謝訓全學長，謝謝愛咻 data 的裕仁學長。謝謝阿福學長，在我是小碩一的時候對我的照顧

和指導，謝謝每天整我冤枉的彥宇大爺和邵瑛姐姐，還有我的同學們：家治、宗祐、育賢，跟你們一起在實驗室的生活真的會讓我很懷念。謝謝書瑩學姐每每當我感冒就會自動出現的舒跑，有你在的地方總是能讓我很自在。

最後要來謝謝我的家人，尤其是我的媽媽和弟弟，謝謝你們對我總是包容，對我總是支持及相信，或許你們不知道，但你們永遠都是我不斷向前的動力，愛你們。



# 目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
致謝	iii
目錄	v
第一章 緒論	1
1-1 研究動機	1
1-2 TbMnO <sub>3</sub> 簡介	5
1-2-1 o 相 TbMnO <sub>3</sub>	5
1-2-2 h 相 TbMnO <sub>3</sub>	13
第二章 薄膜樣品製備與基本特性量測	16
2-1 TbMnO <sub>3</sub> 薄膜製備	16
2-1-1 樣品晶格匹配(lattice match)	16
2-1-2 薄膜製程步驟	18
2-2 薄膜特性量測	22
2-2-1 X-ray 繞射	22
2-2-2 $\Phi$ scan	25
2-2-3 磁化率量測	30
2-2-4 X 光吸收光譜(XAS)	31

第三章 實驗結果與討論	36
3-1 磁化率	36
3-1-1 h-TbMnO <sub>3</sub> 的磁化率	36
3-1-2 o-TbMnO <sub>3</sub> 的磁化率	43
3-2 X 光近邊緣吸收結構	49
3-2-1 h-TbMnO <sub>3</sub> 薄膜的 X 光吸收光譜	49
3-2-2 o-TbMnO <sub>3</sub> 薄膜的 X 光吸收光譜	57
第四章 結論與未來工作	64
參考文獻	68



# 第一章

## 緒論

### 1-1 研究動機

Pierre Curie 首先在 1880 年提出了磁電效應(magnetolectric effect)：外加磁場可改變物質的極化率(polarization)，外加電場可改變物質的磁化率(susceptibility)。隨即引起廣大的注意，因為同時可用磁場或電場來控制物質的電性或磁性，在發展磁電元件或磁光元件上有著很大的潛力。然而同時擁有鐵電性及鐵磁性在同一個相(phase)的物質卻非常少，且兩者之間具有磁電耦合效應的更少。

稀土族錳氧化物(rare-earth manganites,  $\text{RMnO}_3$ )多鐵材料(multiferroic materials)具有奇特的自旋和電荷的耦合，這一系列的材 料因為半徑的大小而具有兩種不同的晶體結構：正交晶系結構( $\text{R}=\text{Bi}$  and  $\text{La-Dy}$ )和六角晶系結構( $\text{R}=\text{Sc}$ ,  $\text{Y}$ , and  $\text{Ho-Lu}$ )。正交晶系(orthorhombic, o-phase) $\text{RMnO}_3$ 具有非常強的磁電耦合(magnetolectric coupling)，但是，其鐵電性(ferroelectricity)和磁之有序排列的溫度卻很低，殘留極化強度(remnant polarization)也很小，故實用性不高；然而，在六角晶系(hexagonal, h-phase) $\text{RMnO}_3$ 的殘留極化強度相當大，鐵電性和磁之有序排列的溫度也相對於正交晶系的稀土族錳氧化物來得高。表一列舉了一些近來被認為有磁電效應的物質的相轉變溫

度。其中 h-YMnO<sub>3</sub> 就是一個傳統的多鐵材料，但其鐵電相產生的溫度(T<sub>FE</sub>)在 914 K，而反鐵磁相的轉變溫度(T<sub>N</sub>)卻在 76 K。不同於 h-YMnO<sub>3</sub> 其 T<sub>FE</sub> 與 T<sub>N</sub> 溫度相差那麼多，同樣具有多鐵性質的 o-TbMnO<sub>3</sub>，其 T<sub>FE</sub>、T<sub>N</sub> 分別在大約 27 K 及 42 K[1]，如此接近的溫度，大大增加了其磁電耦合的機會，而備受矚目。

material	T <sub>FE</sub> (K)	T <sub>N</sub> (K)	P(μC cm <sup>-2</sup> )
<b>BiFeO<sub>3</sub></b>	<b>1103</b>	<b>643</b>	<b>6.1</b>
<b>YMnO<sub>3</sub></b>	<b>914</b>	<b>76</b>	<b>5.5</b>
<b>HoMnO<sub>3</sub></b>	<b>875</b>	<b>72</b>	<b>5.6</b>
<b>TbMnO<sub>3</sub></b>	<b>27</b>	<b>42</b>	<b>0.06</b>
<b>TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>38</b>	<b>43</b>	<b>0.04</b>
<b>Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>	<b>6.3</b>	<b>9.1</b>	<b>0.01</b>

表一 數種多鐵材料的相轉變溫度。

錳錳氧(TbMnO<sub>3</sub>)在一般條件下，其塊材為正交晶系結構，但形成正交晶系結構與六角晶系結構所需的能量差值非常小，所以除了可製備 o 相的 TbMnO<sub>3</sub> 薄膜外，本研究群已利用基板(substrate)的匹配與應力(strain)效應，成長出不同相的 RMnO<sub>3</sub> 薄膜，如 o 相的 HoMnO<sub>3</sub>[17]、o 相的 YMnO<sub>3</sub> 及 h 相之 TbMnO<sub>3</sub> 薄膜，於是利用這些

不同相的  $\text{RMnO}_3$  薄膜，來探討其物理性質的差異。

因為結構的不同，讓  $\text{TbMnO}_3$  不論在鐵電性的來源、磁性、磁有序性的轉變溫度及電子結構都有很大的不同。就 h 相之  $\text{TbMnO}_3$  而言，本論文成功地找到適當的基板長出 c 軸垂直的 h 相  $\text{TbMnO}_3$  薄膜，其磁性的量測結果，也相對應了在文獻[7]中提及鐵電性突然大幅變化的原因，亦首次量測 h 相  $\text{TbMnO}_3$  的 x 光近邊緣吸收結構(X-ray absorption near edge structure ; XANES)。對 o 相  $\text{TbMnO}_3$  而言，從  $\Phi$  scan 之量測，初步證明了我們已成功長出了三軸分開有著單晶性質的 o 相  $\text{TbMnO}_3$  薄膜，並首次量測薄膜之極性相依 x 光近邊緣吸收結構，發現與單晶  $\text{TbMnO}_3$  之光譜圖幾乎完全吻合，且不同軸向光譜有顯著的差異；此外，若量測 a、b 平面之平均 x 光近邊緣吸收結構，則與多晶 o- $\text{DyMnO}_3$ [6]之量測光譜近似，進而指出其文中“o- $\text{DyMnO}_3$  和 o- $\text{LaMnO}_3$  之 c 軸和 ab 軸的量測光譜幾乎不具極性相依”的結論有待商榷。

在本論文中，第二章討論不同相薄膜樣品製備條件與基本特性量測方法：利用 X-ray 繞射及  $\Phi$  scan 來分析薄膜的晶格結構，利用超導量子干涉儀(SQUID)來了解薄膜磁的有序性，及利用極性相依同步輻射 x 光近邊緣吸收結構的光譜來分析不同相的  $\text{TbMnO}_3$  薄膜其電子結構的差異；第三章則將所有實驗結果呈現，並與文獻中的稀土族錳氧化

物  $\text{RMnO}_3$  之量測結果，做比較並討論之；最後在第四章，對 o 及 h 相的  $\text{TbMnO}_3$  薄膜的物理特性探討結果做一結論，並論及未來在此材料上可繼續研究的方向。



## 1-2 TbMnO<sub>3</sub> 簡介

### 1-2-1 o 相 TbMnO<sub>3</sub>

室溫下 TbMnO<sub>3</sub> 的原始晶體結構是正交扭曲的鈣鈦礦結構 (orthorhombically distorted perovskite structure)，如圖 1-2-1-1[3] 所示，一個 Mn<sup>3+</sup> 離子被周圍六個 O<sup>2-</sup> 離子包圍形成 MnO<sub>6</sub> 的結構。在此對稱結構下，鄰近離子電子雲的庫倫斥力達到最小的平衡狀態，所以理論上不應有自發極化值的產生。



圖 1-2-1-1[3] TbMnO<sub>3</sub> 正交晶系結構。

但在稀土族錳氧化物(RMnO<sub>3</sub>)正交晶系結構中，因為 MnO<sub>6</sub> 八面體結構會產生扭曲(GdFeO<sub>3</sub>-type 扭曲)，且隨著稀土族離子的離子半徑 ( $r_R$ ) 變小，扭曲就越大，即 Mn-O-Mn 鍵結的夾角  $\varphi$  越小，如圖 1-2-1-2[5]。

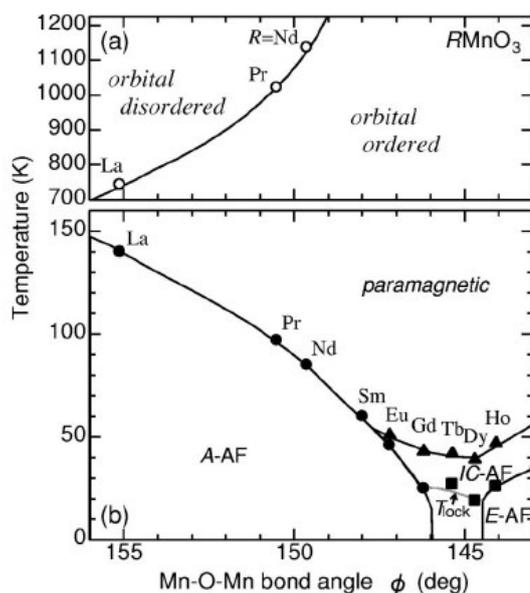


圖 1-2-1-2 (a)軌道及自旋的有序性及(b)平行膜面的 Mn-O-Mn 鍵角( $\psi$ )對溫度的關係圖[5]。

鈣鈦礦結構的  $TbMnO_3$ ，因為  $GdFeO_3$ -type 扭曲，如圖 1-2-1-3[1]，造成錳的次近臨超自旋互換作用(next-nearest-neighbor super exchange)，又因軌道有序排列(orbital ordering)，產生異方向性(anisotropic)，導致在 b 軸方向的交互作用的強度比在 a 軸方向的強。b 軸方向的兩個錳離子的填滿軌道狀態是相同的，所以經過超自旋互換後產生的反鐵磁(antiferromagnetic, AF)的相又會引起自旋阻挫(spin frustration)。以上的原因使得 o- $TbMnO_3$  在溫度 42 K 時，由於自旋阻挫而產生正弦的反鐵磁有序性(sinusoidal antiferromagnetic ordering)，如圖 1-2-1-4[1]。

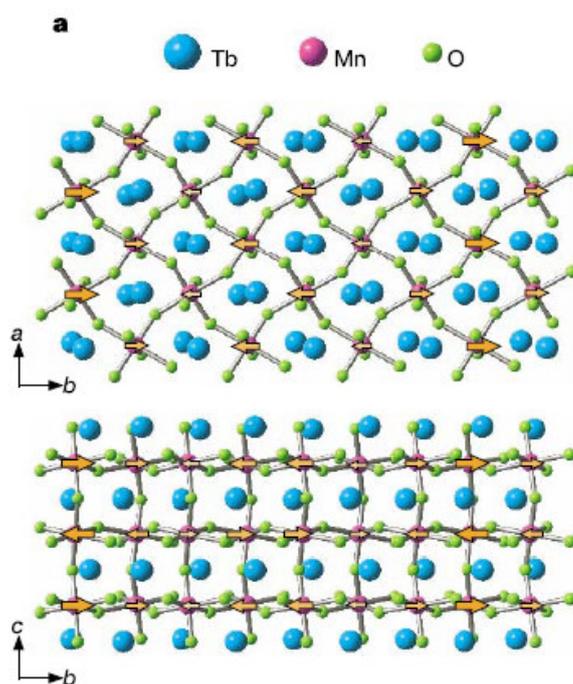


圖 1-2-1-3 室溫下  $\text{TbMnO}_3$  晶體結構示意圖[1]。

在 2003 年 T. Kimura 提出帶有磁性的原子會藉著改變它的位置來增加磁原子與磁原子之間的交換作用(exchange interaction)的能量[1]。在  $\text{o-TbMnO}_3$  中，當溫度在  $T_N$ (Neel temperature)以下， $\text{Mn}^{3+}$  會呈正弦波的形式調制，晶格也會隨之移動(lattice modulation)，而在空間中產生電的極化(electric polarization)；當溫度繼續降到  $T_{\text{lock}}$  以下，晶格調制的波向量會是一個定值，此時就會有一自發極化值(spontaneous polarization)存在，而產生鐵電相(ferroelectricity)，如圖 1-2-1-4[1]和 1-2-1-5[1]。

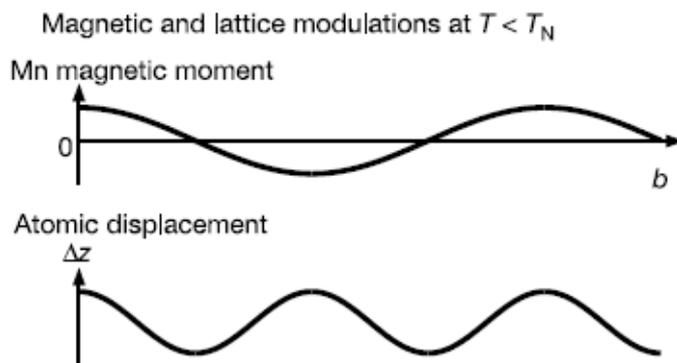


圖 1-2-1-4 在  $T_N$  以下，錳離子的磁矩和原子的位移沿  $b$  軸的空間變化情形[1]。

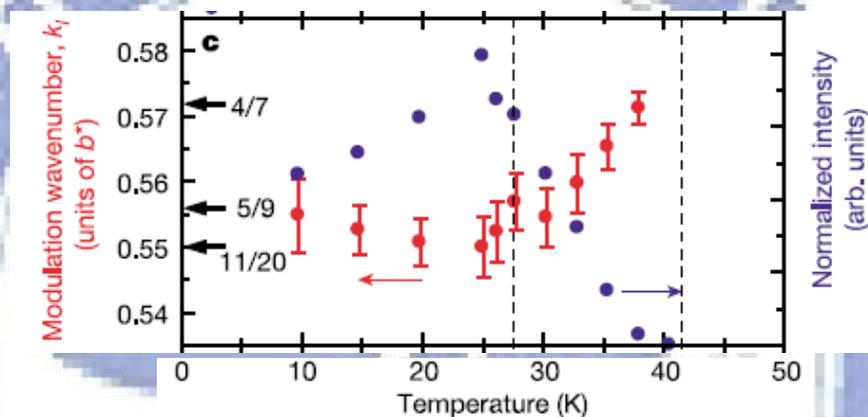


圖 1-2-1-5 晶格調制的波向量( $k_y$ )對溫度的變化情形[1]。

而在 2005 年 Katsura et al. 提出了一個新的 ME(magnetolectric) effect 機制[12]：預測自旋電流(spin current)會感應產生電的極化強度(polarization)。其假設有三個原子的模型，如圖 1-2-1-6[12]所示，透過氧原子連結兩個過渡金屬離子 M1 及 M2。 $\mathbf{e}_1$  和  $\mathbf{e}_2$  代表不共線的兩個磁矩的單位向量(unit vector)， $\mathbf{e}_j$  表示第  $j$  個位置(site)上磁矩的單位向量。每一個位置都會有兩個狀態  $|P\rangle_j$  及  $|AP\rangle_j$ ，分別表示第  $j$

個位置上的自旋磁矩與單位向量  $\mathbf{e}$  平行及反平行。因為有氧原子的存在，所以電子會在 Mn 的位置及 O 的位置間跳躍(hopping)，利用二階微擾理論可以得到電子轉移(electron transfer)的四個最低能態。

分別考慮 double exchange interaction 及 superexchange interaction 兩種機制來計算極化強度的期望值：在 double exchange interaction，我們只考慮將一個電洞(hole)放在利用二階微擾算出的基態(ground state)中，可以得到

$$\vec{P} \cong -\frac{eV}{3\Delta} I \frac{\vec{e}_{12} \times (\vec{e}_1 \times \vec{e}_2)}{|\cos \frac{\theta_{12}}{2}|} \quad \dots(1-1)$$

其中  $\mathbf{e}_{12}$  表示從 M1 到 M2 方向的單位向量， $\theta_{12}$  代表  $\mathbf{e}_1$  與  $\mathbf{e}_2$  的夾角。在這個例子下，自旋電流可以從自旋運算子  $\mathbf{S}_i$ (spin operator)推得為

$$\vec{j}_s \sim (V^2/\Delta)a_0(\vec{e}_1 \times \vec{e}_2)/\cos(\theta_{12}/2) \quad \dots(1-2)$$

代入(1-1)式可得

$$\vec{P} \sim (e/V)\vec{e}_{12} \times \vec{j}_s \quad \dots(1-3)$$

又在 superexchange interaction 的例子中，用 Hartree-Fock 理論假設將兩個電洞放至基態及第二激發態(the second low-lying state)，可以得到極化強度的期望值為

$$\vec{P} \cong -\frac{4e}{9} \left(\frac{V}{\Delta}\right)^3 I \vec{e}_{12} \times (\vec{e}_1 \times \vec{e}_2).$$

...(1-4)

利用交換作用(exchange interaction) $\mathbf{J}$ ， $\mathbf{J} \doteq V^4/\Delta^3$ ，代入(1-4)得

$$\vec{P} \sim -e(J/V)I \vec{e}_{12} \times (\vec{e}_1 \times \vec{e}_2)$$

...(1-5)

又因為  $\vec{j}_s \sim J \vec{e}_1 \times \vec{e}_2$

...(1-6)

因此極化強度  $\vec{P} \sim (e/V) \vec{e}_{12} \times \vec{j}_s$

...(1-7)

由(1-3)及(1-7)可得知，基於微觀電子的 Hamiltonian 計算，從兩種不同的交換機制都可得到不共線磁矩的自旋電流可以導致極化強度

$\vec{P} \propto \vec{e}_{ij} \times \vec{j}_s$ 。目前我們大都使用此理論來解釋 o-TbMnO<sub>3</sub> 不共線的自旋呈螺旋狀排列時產生自發極化值的現象。

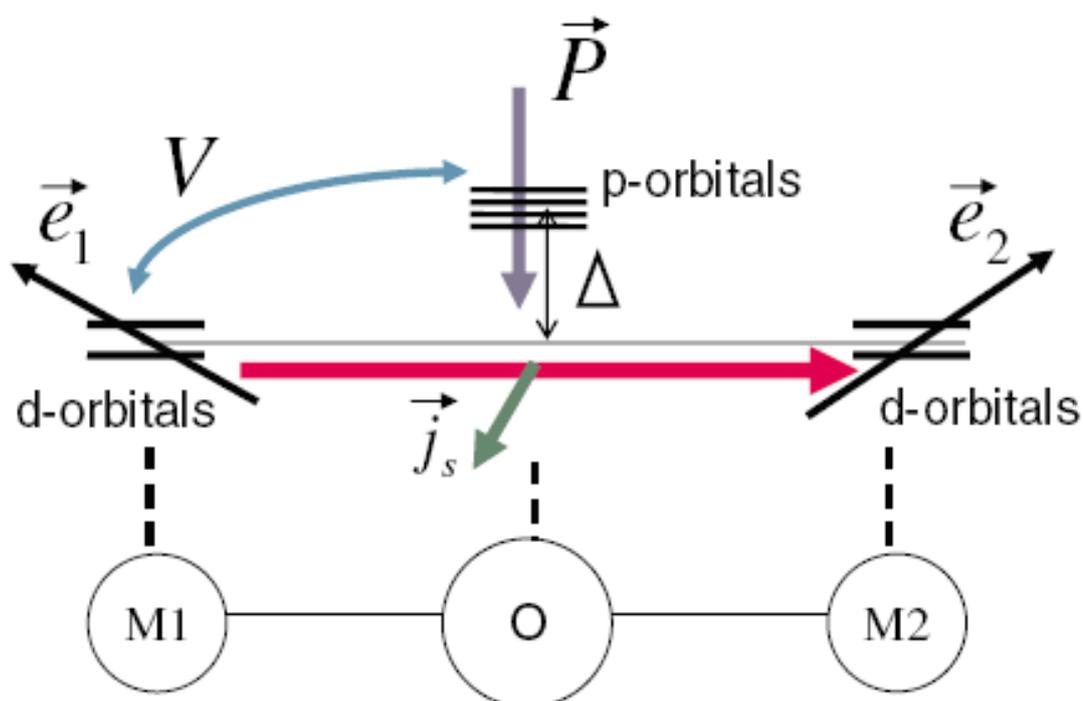


圖 1-2-1-6 氧原子連結過渡金屬離子 M1 及 M2 模型[12]。

對於單晶的  $\text{o-TbMnO}_3$  而言，從圖 1-2-1-7[1]可以看到物理量比熱/溫度(C/T)對溫度有三個峰，分別在 $\sim 7\text{K}$ 、 $\sim 27\text{K}$ 和 $\sim 42\text{K}$ ，其中  $7\text{K}$ 和 $42\text{K}$ 分別來自於  $\text{Tb}^{3+}$ 和  $\text{Mn}^{3+}$ 磁矩的有序排列，而在  $27\text{K}$ 的峰則是因為錳的自旋磁矩從共線排列而產生的順電(paraelectric)轉變成螺旋狀排列導致鐵電(ferroelectricity)形成的相轉變。圖 1-2-1-8[1]顯示了  $\text{o-TbMnO}_3$  在不同溫度下磁有序性和鐵電的相轉變圖。

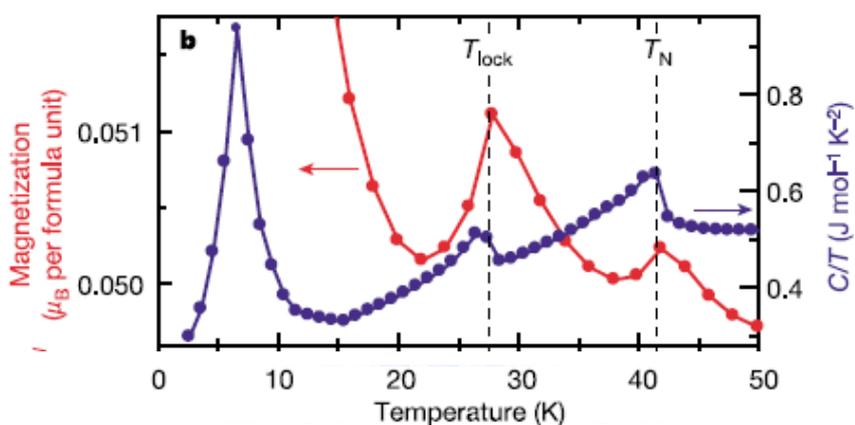


圖 1-2-1-7 磁化量(magnetization)與比熱/溫度( $C/T$ )對溫度的關係圖[1]。

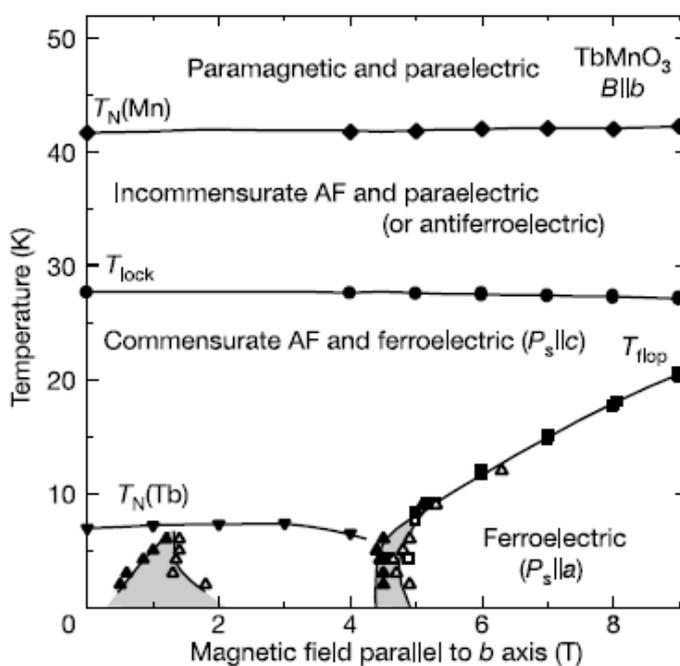


圖 1-2-1-8  $\text{o-TbMnO}_3$  溫度對沿著  $b$  軸的磁有序排列的相轉變圖[1]。

### 1-2-2 h 相 $\text{TbMnO}_3$

$\text{h-TbMnO}_3$  中具有  $\text{MnO}_5$  結構，如圖 1-2-2-1[6]，以相同結構的  $\text{h-YMnO}_3$  為例。其鐵電性來自於  $\text{MnO}_5$  傾斜，導致  $\text{Tb}^{3+}$  與  $\text{O}_p^{2-}$  ( $\text{O}_p^{2-}$  和 Mn 離子共平面) 距離改變，形成電偶極矩而具有自發極化值[2]。圖 1-2-2-2[7]指出， $\text{h-TbMnO}_3$  薄膜在 55 K 時有  $1.00 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  的殘餘極化強度，也有大約  $0.57 \text{ MV}/\text{cm}$  矯頑電場強度，是一個鐵電相；在 80 K 的時候則出現反鐵電的 PE 曲線。從圖上我們也可以看到  $\text{h-TbMnO}_3$  的自發極化值比  $\text{o-TbMnO}_3$  的值大約大了 20 倍，鐵電相的轉變溫度大約也大了一倍，所以應用價值更高。但是我們也在圖中發現了一個問題，即在大約 60 K 以下就進入了鐵電相，其殘留極化強度卻在大約 20 K 的地方突然下降了快一個數量級，因此我們推測在此應該還存在著一個相轉變。

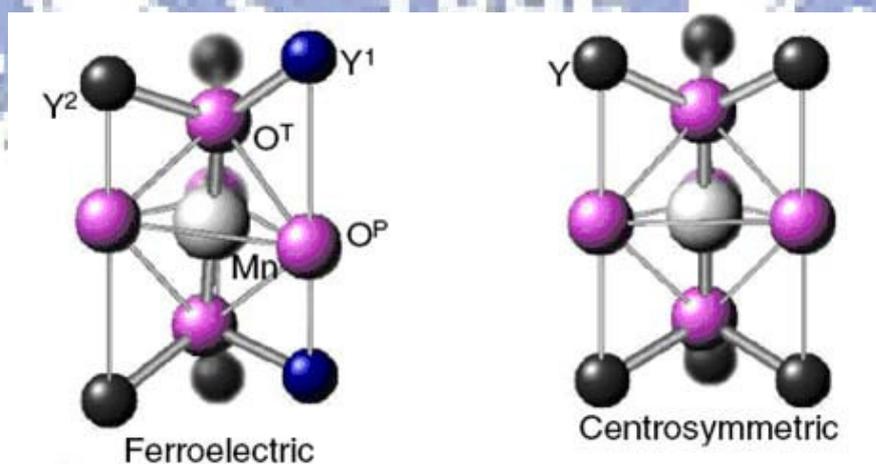


圖 1-2-2-1  $\text{h-YMnO}_3$  中  $\text{MnO}_5$  在鐵電相及中心對稱相中結構相關位置圖[6]。

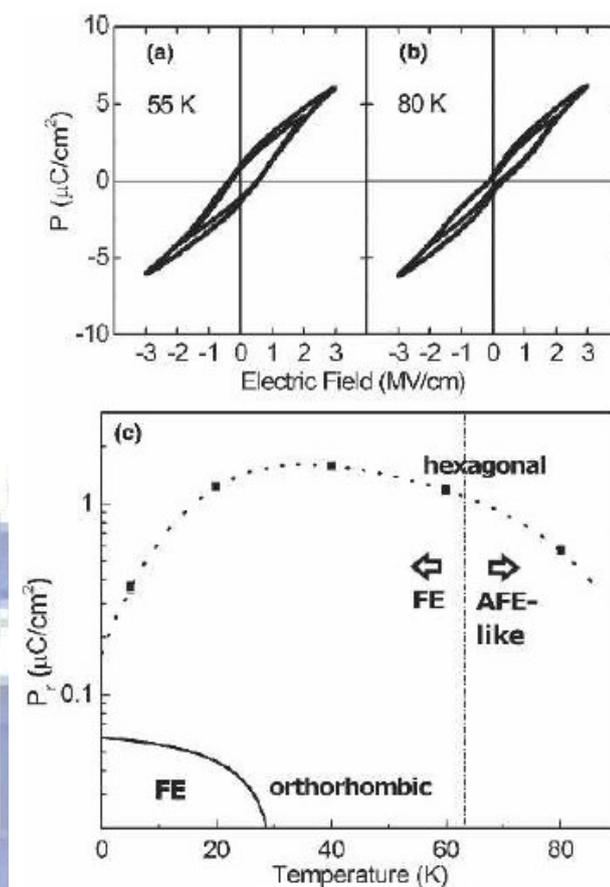


圖 1-2-2-2 h-TbMnO<sub>3</sub> 薄膜在不同溫度的鐵電性，(a) 55K，(b) 80 K，(c) 兩種不同相 TbMnO<sub>3</sub> 鐵電相的自發極化值與溫度的關係圖[7]。

典型的磁性質，如圖 1-2-2-3[7]所示，h-TbMnO<sub>3</sub> 薄膜在大約 70 K( $T_N$ )、45 K 和 7 K 都出現磁的相轉變。其中~7 K 和~70 K 分別來自於 Tb<sup>3+</sup> 自旋的有序排列形成鐵磁相(ferromagnetic phase)及因為六角晶系中三角形的子晶格排列，導致 Mn<sup>3+</sup> 自旋的幾何阻挫(geometric frustration)而形成反鐵磁相[3]。其中比較有趣的是在 45 K 的轉折。近來，Lottermoser[13]等人使用光學二倍頻現象(second harmonic generation, SHG)來研究 h-HoMnO<sub>3</sub> 單晶發現了自旋轉向(spinn)

reorientation)。在 37 K 的時候， $\text{HoMnO}_3$  單晶中的  $\text{Mn}^{3+}$  的自旋旋轉了  $90^\circ$ ，造成其磁的對稱排列改變，磁化率也跟著改變。因為 45 K 與單晶中的 37 K 非常接近，所以我們也將  $\text{h-TbMnO}_3$  在 45 K 的相轉變歸因於  $\text{Mn}^{3+}$  自旋的轉向。 $\text{Mn}^{3+}$  的自旋轉向與鐵電相變化之間是否有關連存在，是非常有趣之研究話題。

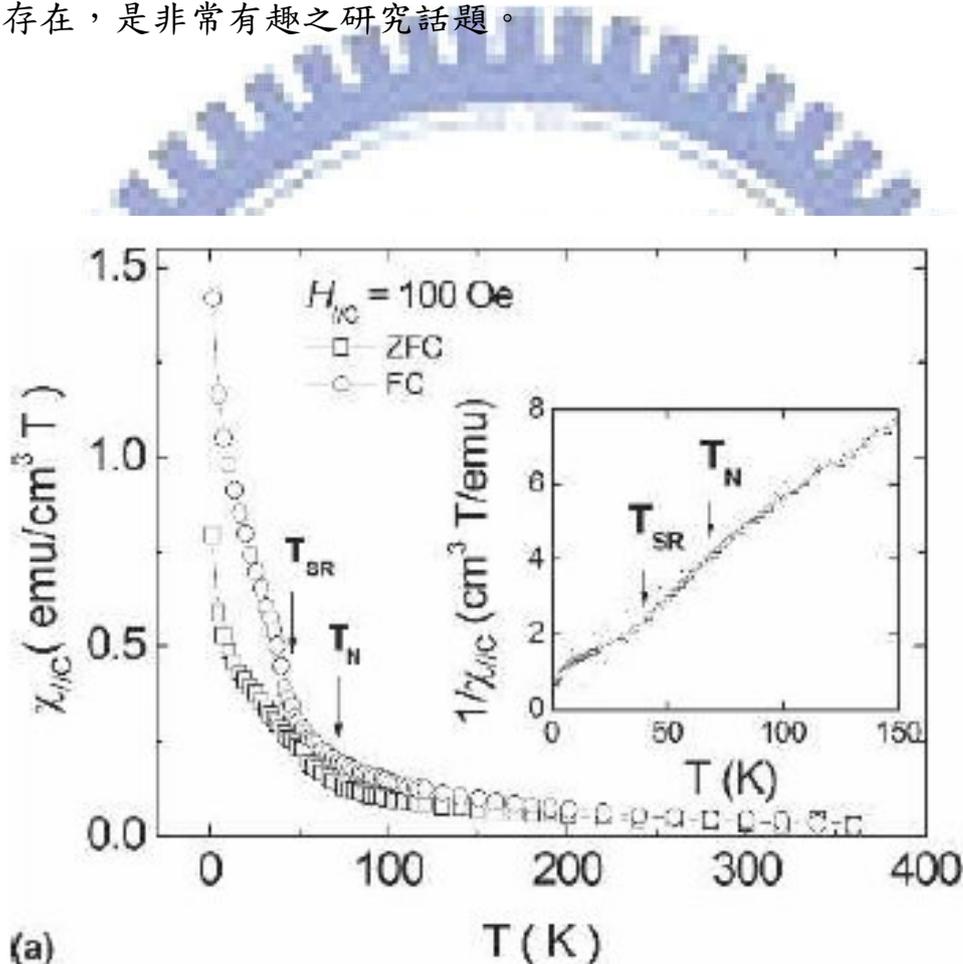


圖 1-2-2-3  $\text{h-TbMnO}_3$  薄膜的磁性質。(a) c 軸磁化率(susceptibility)與溫度的關係圖[7]。

## 第二章

### 薄膜樣品製備與基本特性量測方法

#### 2-1 $\text{TbMnO}_3$ 薄膜製備

##### 2-1-1 樣品晶格匹配(lattice match)

成長薄膜樣品，須先選擇一適當的基板(substrate)，讓基板的晶格常數與薄膜樣品的晶格常數大小差不多，如此他們之間的晶格不匹配(lattice mismatch)才會最小，長出的薄膜品質才會有較好的結構和品質。常常我們也會藉著基板與樣品的晶格常數匹配，應用基板的應力(strain)，來創造具有與樣品塊材原始結構(native structure)不同相(phase)的薄膜。表二提供了數種基板的晶格常數及不同相的  $\text{TbMnO}_3$  薄膜的晶格常數。

軸長(Å) 基板	a	b	c
YSZ(cubic)	5.147	5.147	5.147
MgO(cubic)	4.212	4.212	4.212
NGO(orthorhombic)	5.501	5.424	7.701
STO(cubic)	3.905	3.905	3.905
TbMnO <sub>3</sub> (hexagonal)	6.27		11.46
TbMnO <sub>3</sub> (orthorhombic)	5.296	5.837	7.404

表二 TbMnO<sub>3</sub> 薄膜與數種基板的晶格常數。

o-TbMnO<sub>3</sub> 的 a 軸對 SrTiO<sub>3</sub>(001)及 NdGaO<sub>3</sub>(001)基板的 a 軸的晶格不匹配分別為：4.101%及 3.736%。所以我們將在此兩種基板上，成長 c 軸垂直的正交晶系結構的 TbMnO<sub>3</sub> 薄膜。

另一方面因為 o-TbMnO<sub>3</sub> 就在 h-TbMnO<sub>3</sub> 的旁邊，所以成長正交晶系與六角晶系的 TbMnO<sub>3</sub> 的能量差值應該很小。我們期望找到合適的基板，藉著基板的應力，降低形成 h-TbMnO<sub>3</sub> 的 Gibbs 自由能，長出純的 h-TbMnO<sub>3</sub> 薄膜。我們使用 YSZ(111)(YSZ: yttria-stabilized zirconia)及 MgO(111)兩種基板，選擇前者是因為 YSZ 表面上的原子排列具有六方晶系的平面對稱；選擇後者則是因為 MgO 基板可以讓 THz 電磁波穿透，以便未來作兆赫波時域光譜(THz TDS)實驗用。

### 2-1-2 薄膜製程步驟

本實驗室所用的鍍膜方法為自行架設的脈衝雷射蒸鍍法(Pulse Laser Deposition, PLD)，雷射光源是使用 KrF 準分子雷射，光源波長 248 nm，脈衝寬度約為 20 ns 左右，雷射重複率為 5 Hz 與能量密度為 3~5 J/cm<sup>2</sup>。真空鍍膜系統如圖 2-1-2-1 所示，將雷射光源打到 TbMnO<sub>3</sub> 的靶材(target)上，再將靶材旋轉，雷射會從靶材表面均勻地將 TbMnO<sub>3</sub> 的蒸發物打出，蒸鍍到加熱的基板表面上。基板溫度可藉由加熱器加以控制，使得薄膜成長在我們所需要的條件。

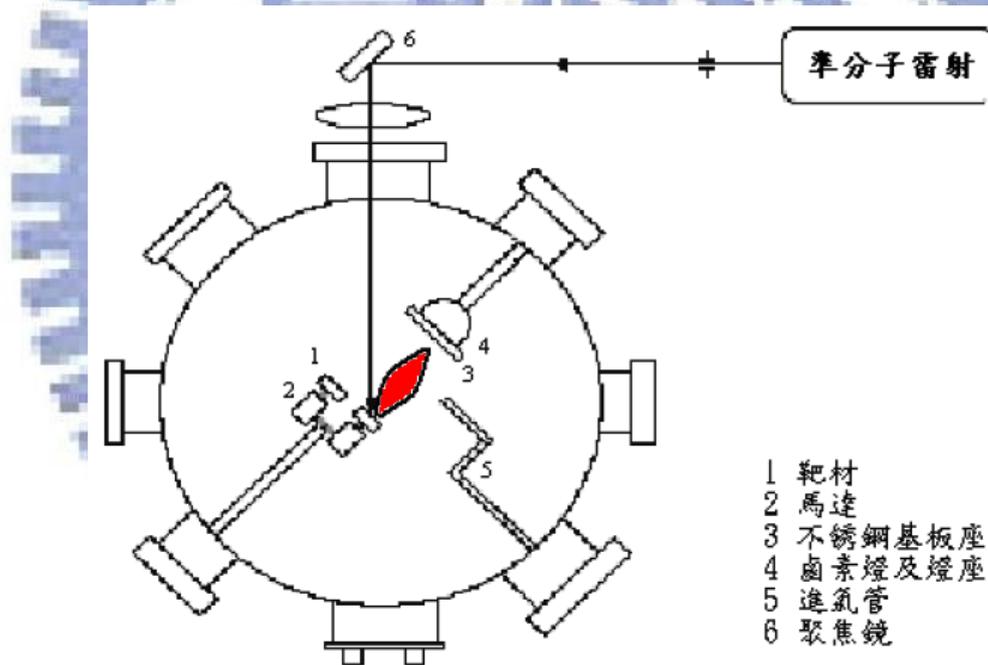


圖 2-1-2-1 雷射鍍膜系統裝置示意圖[10]。

製備薄膜首先必須將基板以丙酮、甲醇、去離子水清洗乾淨，以確保薄膜成長的品質。利用機械幫浦與渦輪分子幫浦將真空腔體的真空

度抽至  $5 \times 10^{-7}$  torr 以下(大約八小時)。開始將基板加熱至薄膜蒸鍍的溫度，並通氧氣至所需的氧壓到腔體內，等基板的溫度穩定後開始旋轉靶材。將雷射光源導至靶材上，此時雷射光會將靶材表面的分子撞擊出來，分子藉由擴散至基板上，等到雷射蒸鍍完成後，關閉加熱器及抽真空閥門，並視需要做後段退火(in-situ post annealing)製程，最後的降溫過程，是將大量的氧氣通入並不斷讓氧氣溢出真空腔體，以進行冷卻(quench)後，取出樣品完成樣品的製備。

在找鍍膜的最佳化條件時，我們通常是在一系列不同的溫度下鍍膜，然後去做 XRD (x-ray diffraction) 的量測，找到能長成最純的相及強度最大的薄膜的鍍膜溫度後，再利用在此溫度下，改變不同的氧壓去鍍膜，獲得最佳的鍍膜條件。其結果如下圖 2-1-2-2、圖 2-1-2-3 所示。以  $h\text{-TbMnO}_3$  鍍在 YSZ(111) 上為例，在溫度  $870^\circ\text{C}$ ，氧壓 0.1 torr 下薄膜品質最好。

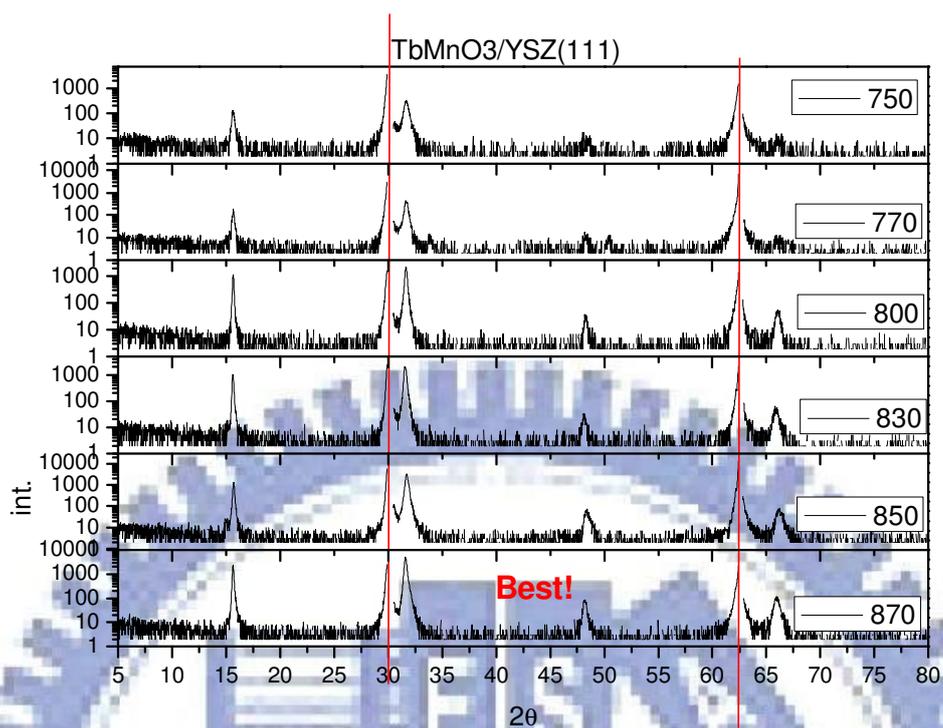


圖 2-1-2-2 h-TbMnO<sub>3</sub>/YSZ(111)對不同溫度的 XRD 圖。

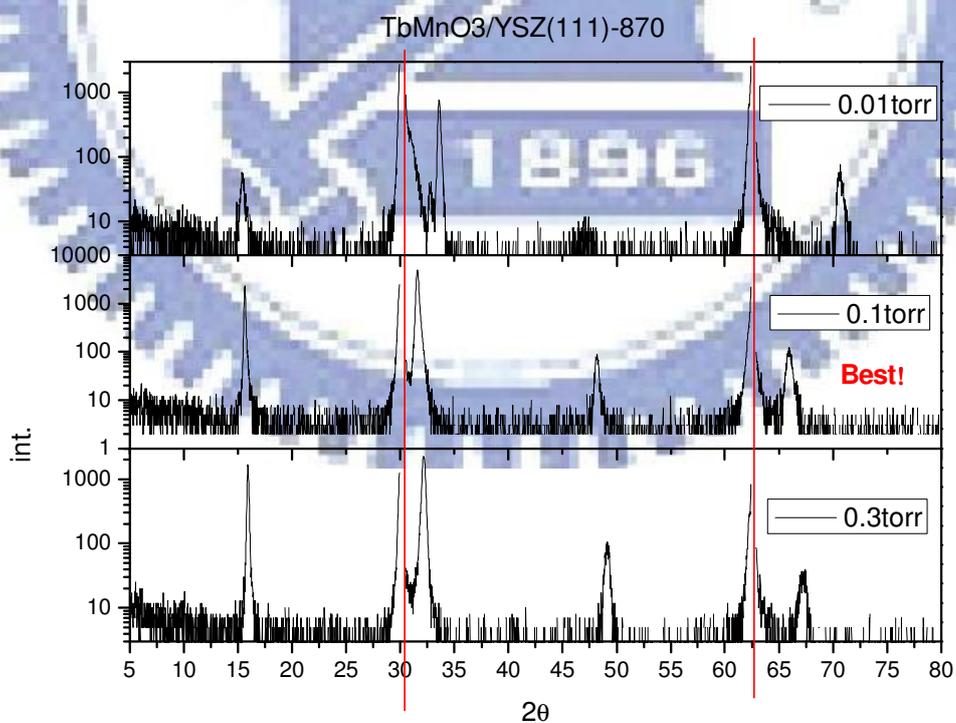


圖 2-1-2-3 h-TbMnO<sub>3</sub>/YSZ(111)對不同溫度的 XRD 圖。

用相同的方法我們找到了在各基板上成長不同相的最佳化鍍膜條件，如表三。

Phase/Substrate	溫度 (°C)	氧壓 (torr)	能量 (mJ)	pulse 數	靶距 (cm)	厚度(nm)
h-TMO/YSZ(111)	870	0.1	400	7500	5	60~100
h-TMO/MgO(111)	870	0.3	400	7500	5	60~100
o-TMO/STO(001)	850	0.1	400	7500	5	100~150
o-TMO/NGO(001)	770	0.1	400	7500	5	100~150

表三 不同相的  $\text{TbMnO}_3$  薄膜的最佳雷射鍍膜條件。



## 2-2 薄膜特性量測

### 2-2-1 X-ray 繞射

利用x-ray繞射(X-ray diffraction, XRD)可以檢視薄膜的軸向及計算出晶格常數。本實驗室的x-ray繞射分析儀是REGAKU®二環式薄膜繞射儀。當x-ray入射樣品時，會產生繞射，根據布拉格(Bragg)繞射條件：

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (2-1)$$

d：晶格平面間的距離。

$\theta$ ：入射光與樣品之間的夾角。

$\lambda$ ：入射光的波長。

n：正整數。

圖 2-2-1-1 到圖 2-2-1-4 是我們用最佳化的鍍膜條件長出的  $\text{TbMnO}_3$  薄膜 XRD 的對數圖(log scale)，從 XRD 的對數圖更能清楚的看到，我們已在 YSZ(111)及 MgO(111)上，長出純的 c 軸垂直的 h- $\text{TbMnO}_3$  薄膜；在 STO(001)及 NGO(001)上，長出純的 c 軸垂直的 o- $\text{TbMnO}_3$  薄膜。

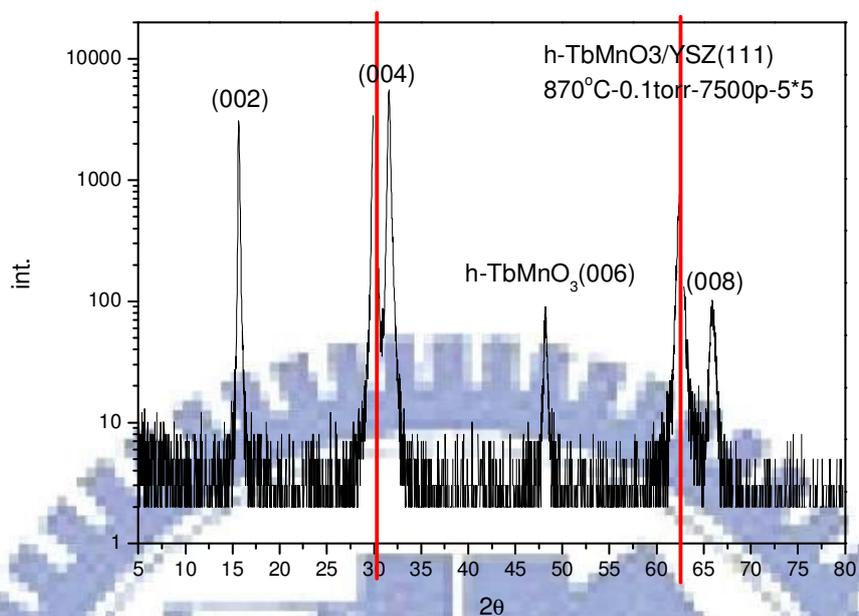


圖 2-2-1-1 h-TbMnO<sub>3</sub>/YSZ(111)的 XRD 對數圖，紅線為基板訊號的位置。

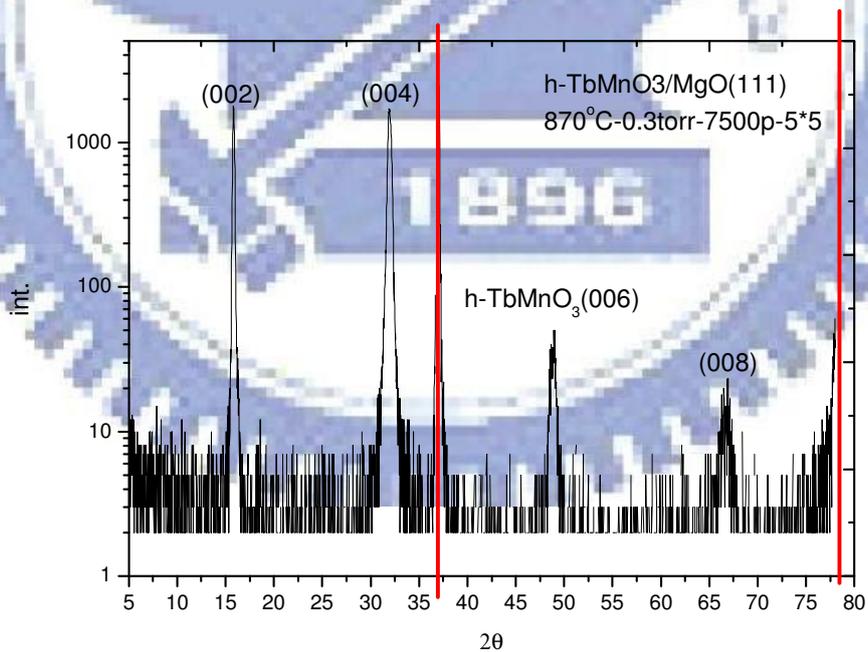


圖 2-2-1-2 h-TbMnO<sub>3</sub>/MgO(111)的 XRD 對數圖，紅線為基板訊號的位置。

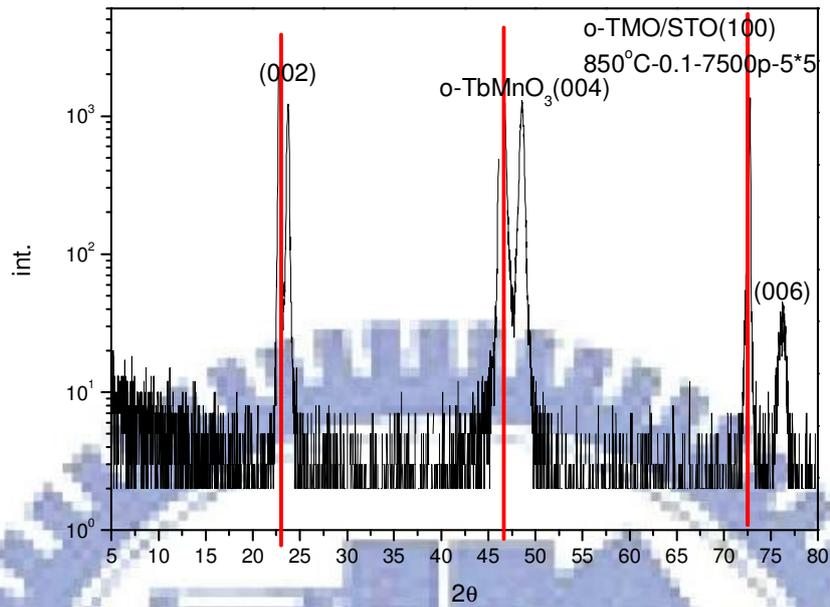


圖 2-2-1-3 o-TbMnO<sub>3</sub>/STO(001)的 XRD 對數圖，紅線為基板訊號的位置。

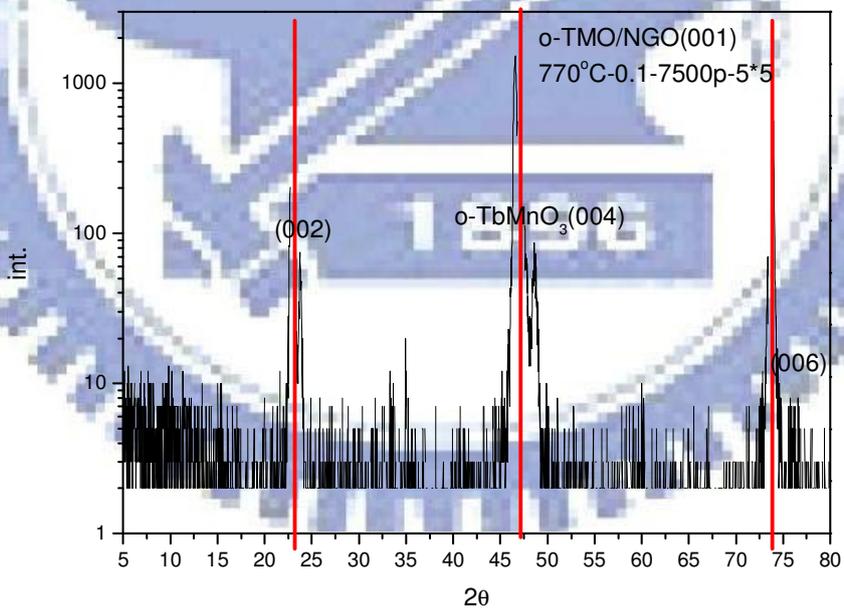


圖 2-2-1-4 o-TbMnO<sub>3</sub>/NGO(001)的 XRD 對數圖，紅線為基板訊號的位置。

### 2-2-2 $\Phi$ scan

為了更加確定 h-TbMnO<sub>3</sub> 的六角晶系結構，特別將薄膜拿至同步輻射中心用四環繞射儀做 x-ray  $\Phi$  scan 的量測來確定薄膜的六重對稱。此實驗要特別感謝同步輻射徐嘉鴻博士及其助理的指導。

布拉格繞射必須滿足反射定律，即入射角等於反射角，且光的入射線及反射線須與樣品的法線在同一平面上。在做薄膜的 x-ray 繞射來定結構時，在入射光固定的情形下，需使薄膜做任何立體角的轉動或移動，來讓待測面的法線調至入射光及反射光的平面上。薄膜可以  $\Theta$ 、 $\chi$ 、 $\Phi$  三個互相垂直的三環各做 360 度的自由度轉動來滿足反射定律，其中  $\Theta$ 、 $\chi$ 、 $\Phi$  及  $2\Theta$  四環即為四環繞射儀，如圖 2-2-2-1。

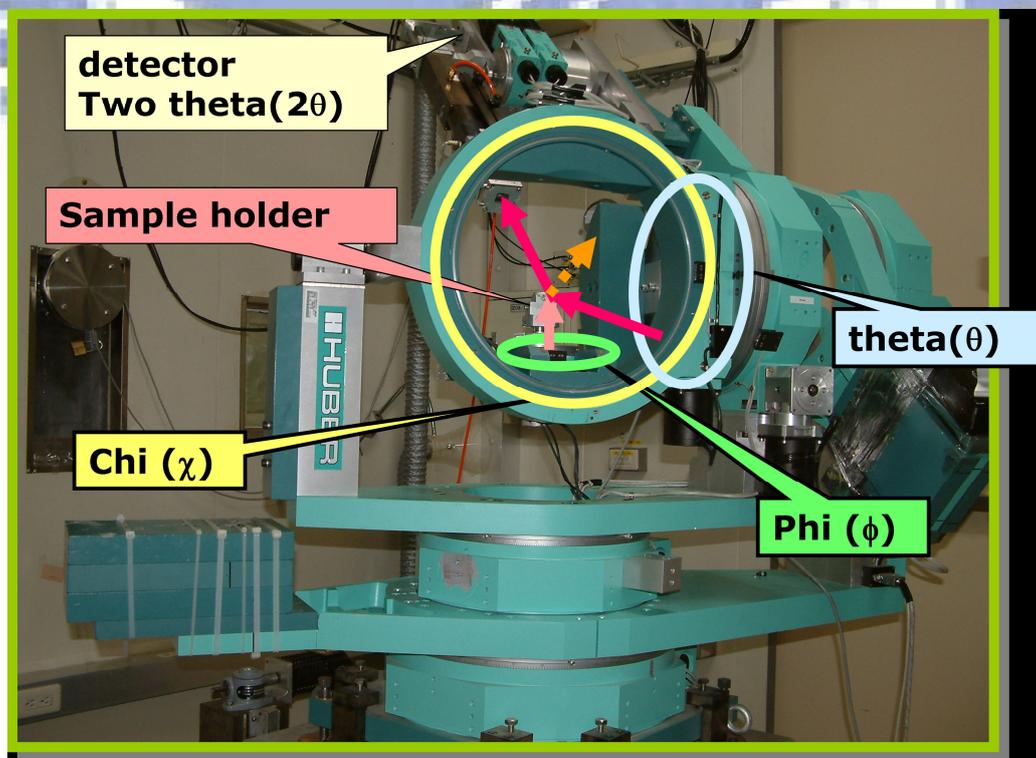


圖 2-2-2-1 四環繞射儀。

我們藉著轉動薄膜的  $\Phi$  角來測量薄膜平面的結構。繞著  $\text{TbMnO}_3$  (20-22),  $\text{YSZ}(220)$  做  $\Phi$  scan, 如圖 2-2-2-2 所示, 其中圖 2-2-2-2(b) 的  $\text{YSZ}(220)$   $\Phi$  scan 的圖形沒有很漂亮, 是因為在調光的時候沒有把樣品調平導致, 但這並不會影響到結構的對稱性。 $\Phi$  scan 的結果顯示  $c$  軸垂直的六方晶系結構的  $\text{TbMnO}_3$  呈現六重對稱。相同地在圖 2-2-2-3 中, 繞著  $\text{TbMnO}_3(11-22)$  與  $\text{MgO}(200)$  做的  $\Phi$  scan 也顯示出  $c$  軸垂直的六方晶系結構的  $\text{TbMnO}_3$  呈現六重對稱。圖 2-2-2-3(b) 的  $\text{MgO}(200)$   $\Phi$  scan 裡在大峰值旁左右 45 度都會伴隨著一組小峰值, 為了證明此現象我們特別拿了  $\text{MgO}(111)$  的空基板來繞著 (200) 重做一組  $\Phi$  scan, 如圖 2-2-2-3(b) 的插圖, 發現這些小峰值都是來自於  $\text{MgO}$  基板原本的結構, 不是來自於薄膜的雜相。

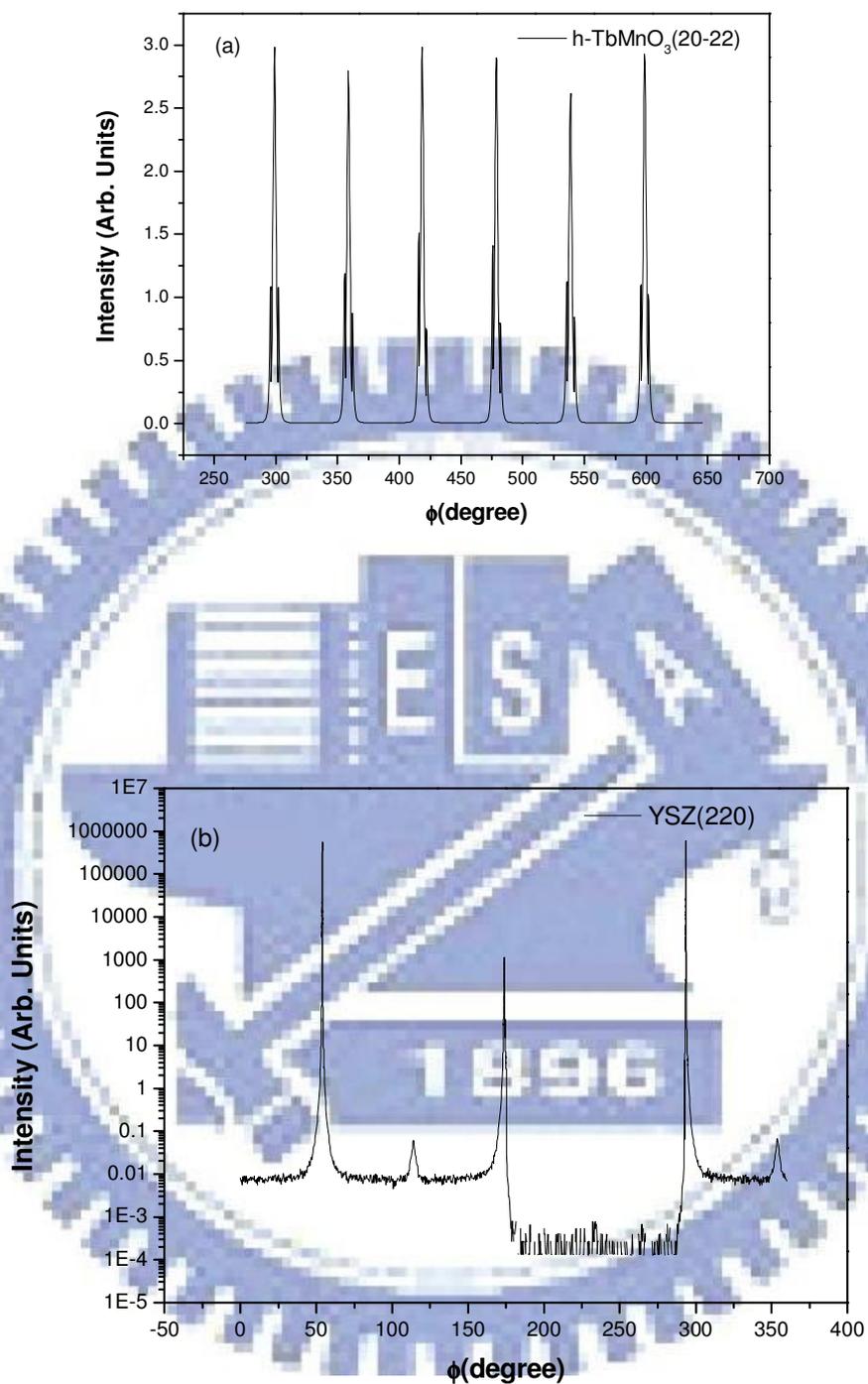


圖 2-2-2-2 (a) h-TbMnO<sub>3</sub> 薄膜(20-22)及(b) YSZ(220)的  $\Phi$  scan。

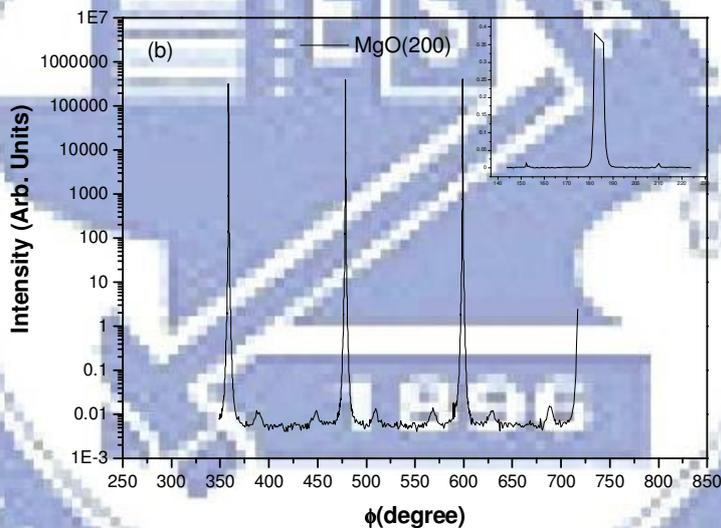
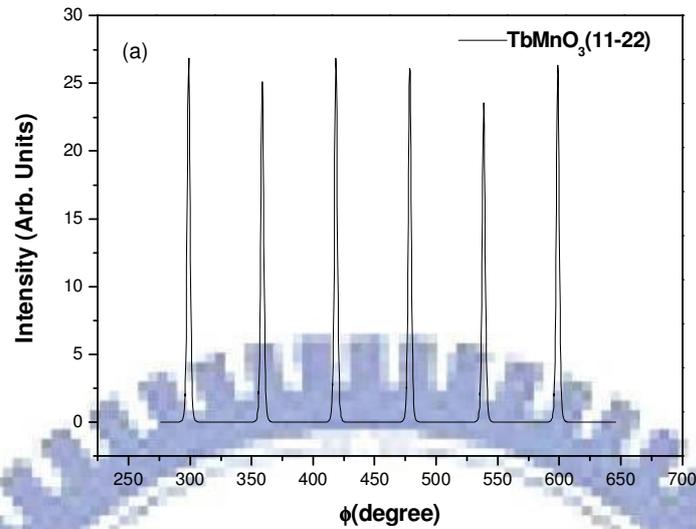


圖 2-2-2-3 (a) h-TbMnO<sub>3</sub> 薄膜(11-22)及(b) MgO (200)的  $\Phi$  scan。

我們也拿了 o-TbMnO<sub>3</sub> 鍍在 NGO(001)的薄膜來做  $\Phi$  scan 的量測，其量測結果如圖 2-2-2-4 所示。 $\Phi$  scan 的繞射結果出現二重對稱，為相當純的正交晶系結構，故 o-TbMnO<sub>3</sub>/NGO(001)c 軸垂直的薄膜在 in plane 上的 a、b 軸已經成功分開。

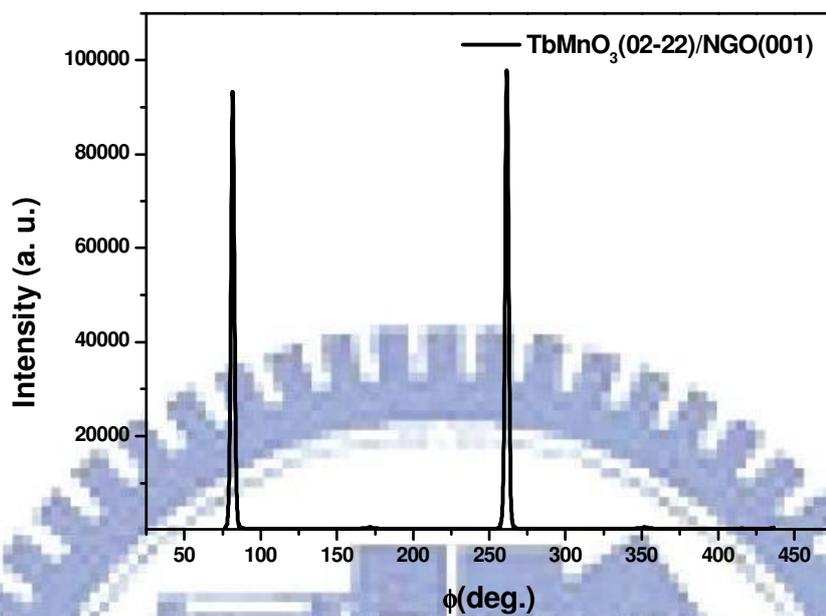


圖 2-2-2-4 o-TbMnO<sub>3</sub> 薄膜(02-22)的  $\Phi$  scan。

### 2-2-3 磁化率的量測

實驗室的磁化率量測是利用超導量子干涉元件 (Superconducting Quantum Interference Devices, SQUID)。SQUID 包含磁通量子化及約瑟芬(Josephson)穿隧效應兩個重要的物理現象。

磁通量子化是表示超導環內之磁通是量子化成  $\Phi_0=2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$  之整數倍；約瑟芬穿隧效應為超導電子對穿隧大約奈米厚的絕緣層的現象。SQUID 是由兩個約瑟芬接點超導電流環組成，能夠偵測極低磁場的感測器。當外界磁場變化時，兩個奈米級厚的絕緣層所隔開的超導環，因磁力線會穿過絕緣層進入超導環之中，並對超導環感應產生整數倍的超導電子對。由於電子對的電量與磁通量均極小，所以超導量子干涉儀成為能夠偵測極低磁場的感測器。

## 2-2-4 X 光吸收光譜(XAS)

一般而言在X光的能量區段中，能量愈高物質對其吸收度會越低，但在吸收對X光能量的曲線上仍會看到一些躍升峰值，那是因為進入物質的能量剛好足夠將某一元素的內層電子激發，而使吸收度大幅增加。在吸收邊緣附近的一些譜圖特徵統稱為X光吸收近邊緣結構，簡稱XANES。XANES可反映吸收原子的電子結構特性(如：氧化價數和d軌域的電子占有率)及吸收原子所處之晶位對稱性。測量XANES光譜有兩種方法：全電子產率(Total Electron Yield, TEY)與X光螢光產率(X-ray Fluorescence Yield, FY)。如圖2-2-4-1，X光照射樣品，會激發內層電子到激發態，光電子激發後留下的空軌域，會由較接近原子核的電子將之佔據而產生螢光。放出的螢光可能會再激發特定能階上的電子，稱為歐傑電子(Auger electron)。也有可能直接由光電子再碰撞出能階上的電子，此電子稱為二次電子。從全電子產率可得知樣品表面的特性，因為當X光照射樣品時會激發內部的光電子往樣品的表面移動，但由於電子與電子之間的庫倫作用力之牽制，會使得較深層的電子不容易到達表面被接收，只有接近表層的電子會被外加的偏壓吸引而被接收器接收，實驗上由電流計檢測其光電流，而知樣品表面的特性。相對於全電子產率，X光螢光產率是用來了解材料整體結構的特性分析。因為螢光是由光子所組成，所以不會受到庫倫作用力

的牽制，故可探測較深層的電子結構，因此實驗上常用X光螢光產率來做樣品整體結構的特性分析。

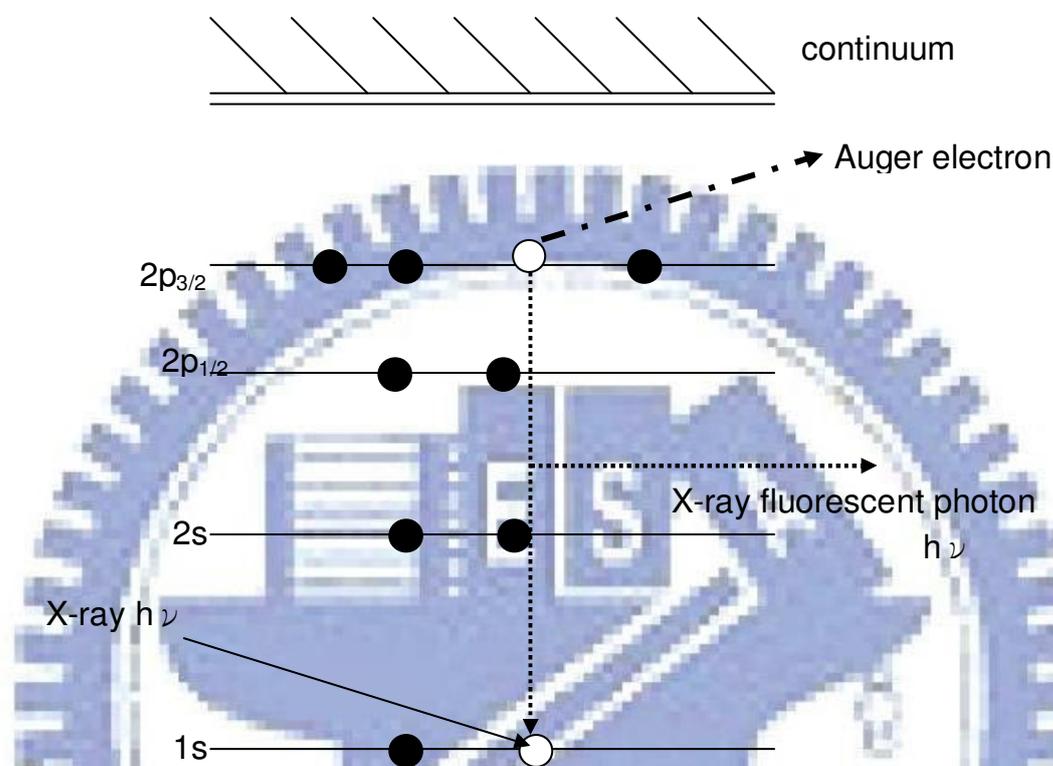


圖2-2-4-1 X光螢光產率原理圖

o-TbMnO<sub>3</sub>，一個Mn<sup>3+</sup>離子其周圍繞著六個O<sup>2-</sup>離子，構成MnO<sub>6</sub>八面體結構；h-TbMnO<sub>3</sub>，一個Mn<sup>3+</sup>離子其周圍繞著五個O<sup>2-</sup>離子，構成MnO<sub>5</sub>雙金字塔結構。對於稀土族錳氧化物而言，錳的3d軌域扮演很重要的角色。錳離子與鄰近的氧離子，即陽離子與陰離子所產生的電場，會使得錳3d軌域的簡併態被晶體場(crystal field)分裂成較高能的e<sub>g</sub>及較低能的t<sub>2g</sub>兩個能階，為了讓整體能量降低，晶格還會再扭曲，即所謂的Jahn-Teller distortion，如此又會將能階再次分裂。圖2-2-4-2 (a)顯示

o-TbMnO<sub>3</sub>的Mn 3d軌域分裂圖，因為Jahn-Teller distortion，三重態(triplet state)的 $t_{2g}$ 又分裂成yz，zx及xy；二重態(doublet state)的 $e_g$ 分裂成 $x^2-y^2$ 及 $3z^2-r^2$ 。因為o-TbMnO<sub>3</sub>的Jahn-Teller distortion是沿著z軸拉長，所以能階分裂後 $x^2-y^2$ 會比 $3z^2-r^2$ 高。圖2-2-4-2 (b)顯示h-TbMnO<sub>3</sub>的Mn 3d軌域分裂圖，三重態的 $t_{2g}$ 和二重態的 $e_g$ 分裂成 $a_{1g}(3z^2-r^2)$ ， $e_{2g}(xy, x^2-y^2)$ 及 $e_{1g}(yz, zx)$ ，但當稀土族原子的半徑越大，六角晶系c軸的晶格常數(lattice constant)不變的情況下， $3z^2-r^2$ 的能階還會上升[9]。



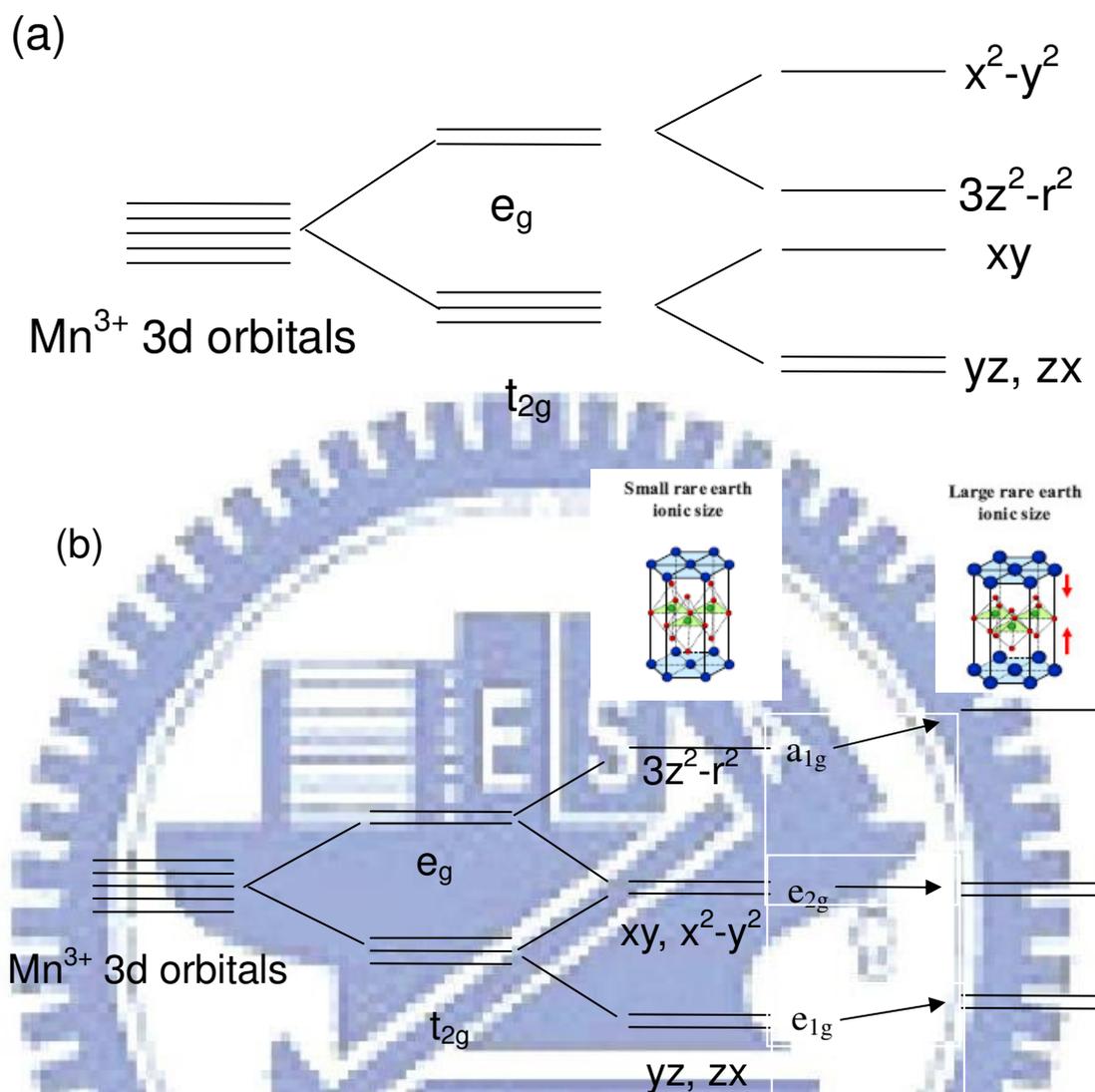


圖2-2-4-2  $\text{RMnO}_3$ 中 $\text{Mn}^{3+}$ 離子3d軌域分裂圖。(a) 正交晶系結構 $\text{MnO}_6$ 的 $\text{Mn}^{3+}$  3d軌域分裂圖。(b) 六角晶系結構 $\text{MnO}_5$ 的 $\text{Mn}^{3+}$  3d軌域分裂圖。

我們使用 x-ray 吸收光譜(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) O K-edge 來觀察未填滿導帶(unoccupied conduction band)的情形，得知材料的電子結構。若是入射樣品的 x 光能量恰好等於從內層的基態電子到圖 2-2-4-2 中未填滿軌域能階的能量差值時，則會在吸收光譜上出現吸收峰值。Mn 的 3d 軌域與 O 的 2p 軌域有混成(hybridization)，

所以藉由 O K-edge 的 XAS 可以得到 Mn 的 3d 軌域極性相依的性質。



## 第三章

### 實驗結果與討論

#### 3-1 磁化率

##### 3-1-1 h-TbMnO<sub>3</sub> 的磁化率

在第一章已提及，[7]文獻中的 h-TbMnO<sub>3</sub> 薄膜在 c 軸上磁性質發生了三次的相轉變，分別在 7 K、45 K 和 70 K，如圖 1-2-2-3[7]，其中 7 K 和 70 K 各來自於 Tb<sup>3+</sup> 自旋的鐵磁相轉變及 Mn<sup>3+</sup> 自旋的反鐵磁相轉變。在 h-HoMnO<sub>3</sub> 單晶的研究[16]顯示，Mn<sup>3+</sup> 的自旋在溫度  $T < T_N = 76$  K 時會在六方晶系結構中垂直 a、b 兩軸的方向呈不共線的排列，形成反鐵磁相，如圖 3-1-1-1(b)[16]所示，但因為晶格的應力(lattice strain)及磁彈性效應(magnetoelastic effect)，即自旋-晶格交互作用(spin-lattice interaction)會導致 Mn<sup>3+</sup> 的自旋在  $T < T_{SR} = 33$  K 時全部轉了 90 度，如圖 3-1-1-1(a)[16]所示，形成另一種磁的有序排列。因此推測 h-TbMnO<sub>3</sub> 薄膜在 45 K 的相轉變也是來自於 Mn<sup>3+</sup> 自旋的 90 度轉向。

在電性方面，從圖 1-2-2-2[7]可看到 h-TbMnO<sub>3</sub> 薄膜在 80 K 的地方即已出現反鐵電(anti-FE)相的鐵滯曲線特徵；在 ~62 K 的地方則有反鐵電-鐵電相的轉變；而在 20 K 左右，鐵電相的殘留極化強度急劇下降約一個數量級。

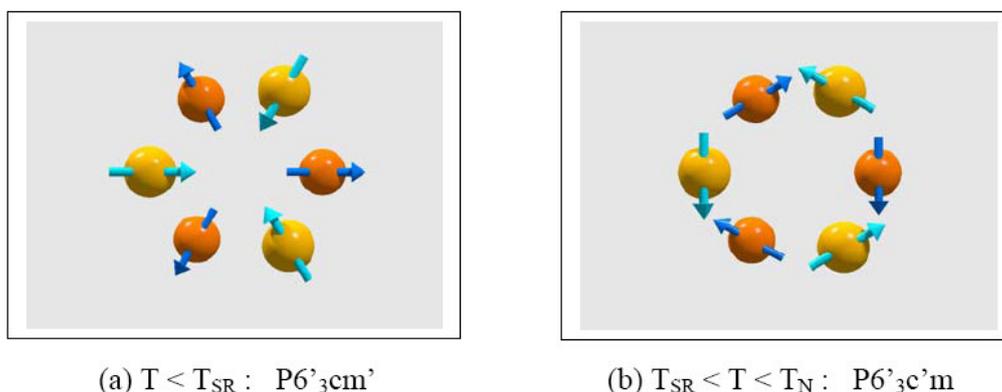
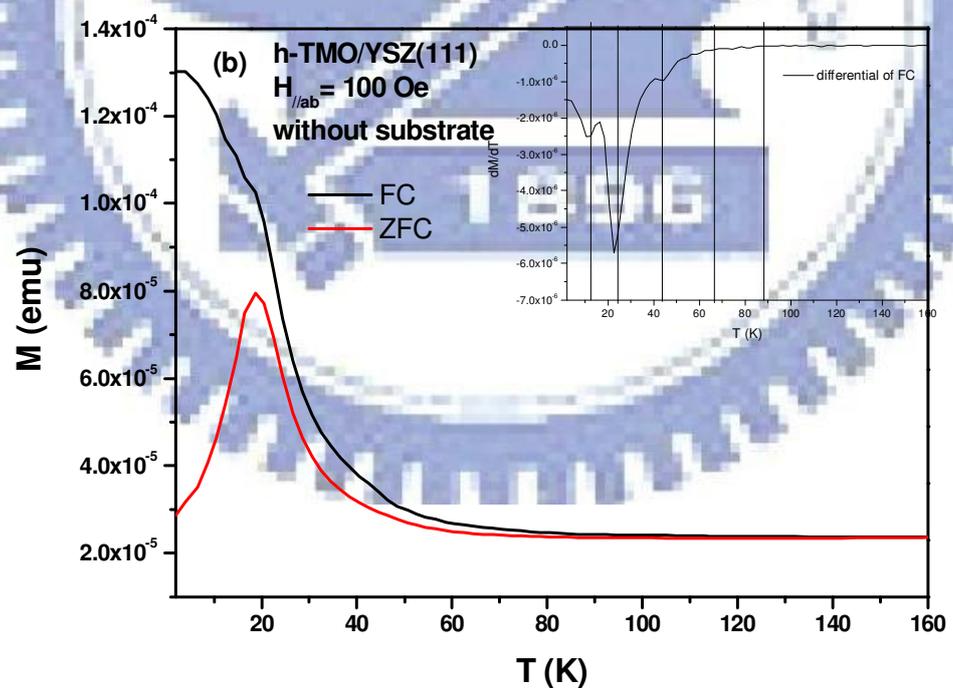
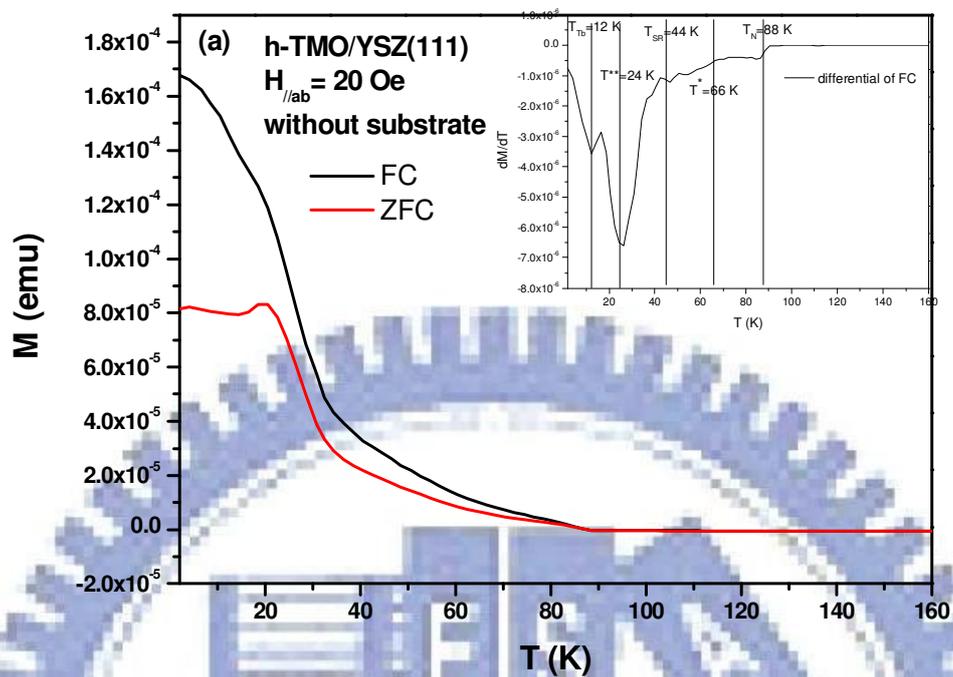


圖 3-1-1-1 自旋再度轉向溫度( $T_{SR}$ )以上及以下的  $Mn^{3+}$  自旋的磁結構示意圖。橘色與黃色代表不同層的自旋[16]。

我們用超導量子干涉儀(Superconducting Quantum Interference Devices, SQUID)來量測在 YSZ(111)的六角晶系結構 c 軸垂直的  $TbMnO_3$  薄膜的磁化率，分別加了 20 Oe、100 Oe 和 1000 Oe 的磁場於垂直膜面(out of plane,  $H_{//c}$ )及平行膜面(in plane,  $H_{//ab}$ )兩個方向，來觀測這兩個方向磁化率的變化，欲藉此得知樣品內磁結構及電結構的變化。圖 3-1-1-2 為 h- $TbMnO_3$ /YSZ(111)樣品施加一平行膜面的磁場，並測之 M-T 圖，磁場大小分別是 20 Oe、100 Oe 及 1000 Oe，我們亦將有施加磁場降溫(field cool, FC)的 M-T 關係圖對溫度作微分，顯示於插圖中，來幫助我們判斷相轉變的溫度。由圖我們可以清楚的看到五個相轉變的溫度，分別在 88 K、66 K、44 K、24 K 和 12 K。其中 88 K 是來自於  $Mn^{3+}$  自旋的反鐵磁相轉變，即為此樣品的 Neel

temperature( $T_N$ )。12 K 來自於  $Tb^{3+}$  自旋的鐵磁相轉變。對應已發表之文獻所提的相轉變溫度，推測 66 K 處是鐵電相開始發生的溫度( $T^*$ )。而在 44 K 的地方，與 h-HoMnO<sub>3</sub> 單晶相同，發生錳的自旋再度轉向 (spin reorientation) 的情形，造成磁的對稱排列再度改變，磁化率就跟著改變。在 24 K 處可以看到磁化率有相當大的改變，代表著在此溫度下，物質的磁結構產生相當大的變化。對應文獻[7]中，圖 1-2-2-2(c) 中顯示，在 20 K 左右，鐵電相的殘餘極化強度劇烈下降一個數量級的情形，顯然兩者間有著密切的關連性。因為從我們的實驗數據看來，在 24 K 處磁結構的確有一個很大的變化，這樣的變化直接地反映了物質在電的極化率會產生劇烈的變化。但兩者有序性關連之微機制，尚未完全清楚，很可能是磁相變時，產生磁應力效應[16]，致使晶格應力或位置產生變化，而導致鐵電極化強度的改變。



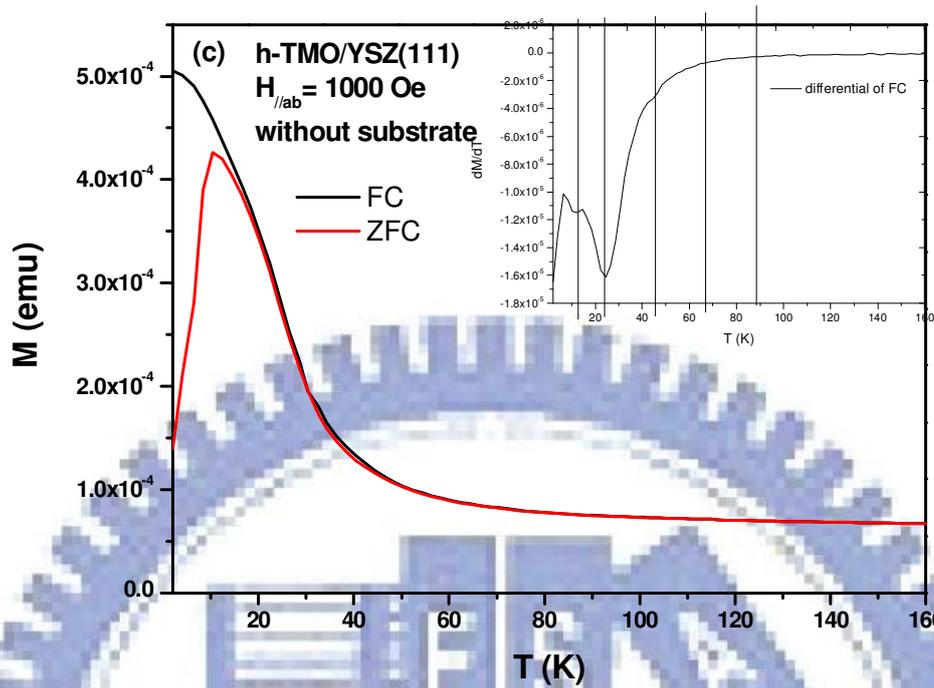
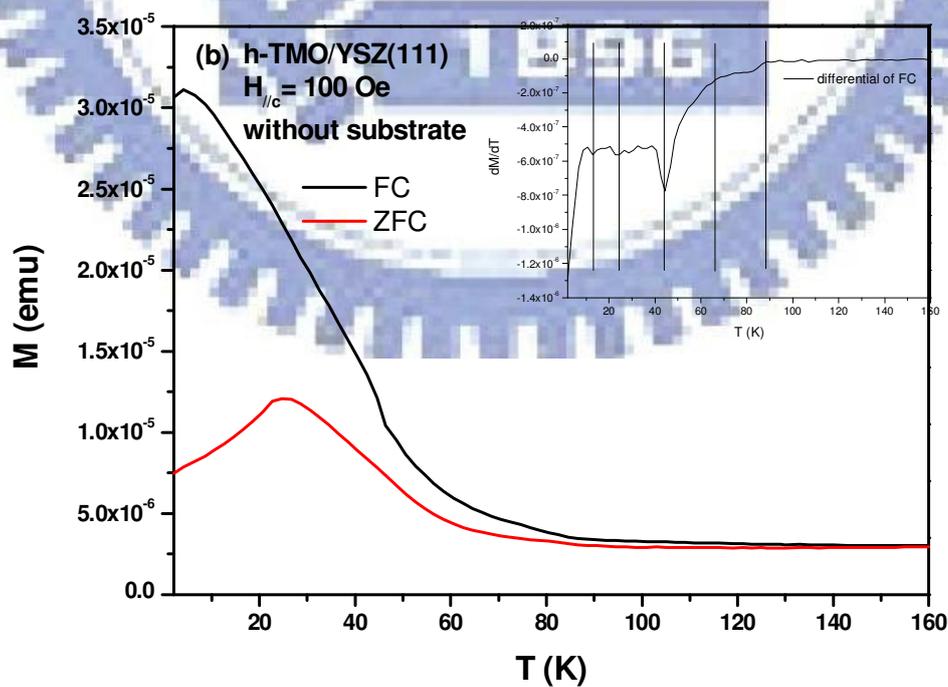
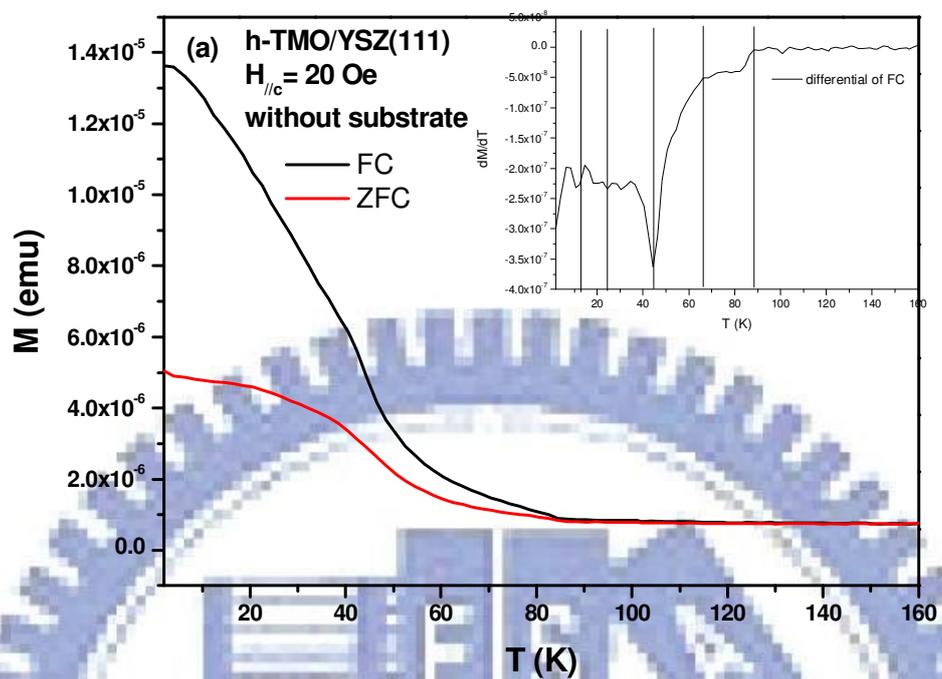


圖 3-1-1-2 h-TbMnO<sub>3</sub> 薄膜磁場平行膜面的 M-T 圖。(a) H=20 Oe, (b) H=100 Oe, (c) H=1000 Oe。

磁場垂直膜面的 M-T 圖，在磁場大小分別為 20 Oe、100 Oe 及 1000 Oe 下，仍然存在著 88 K、66 K、44 K、24 K 和 12 K 四個相轉變的溫度，如圖 3-1-1-3 所示。



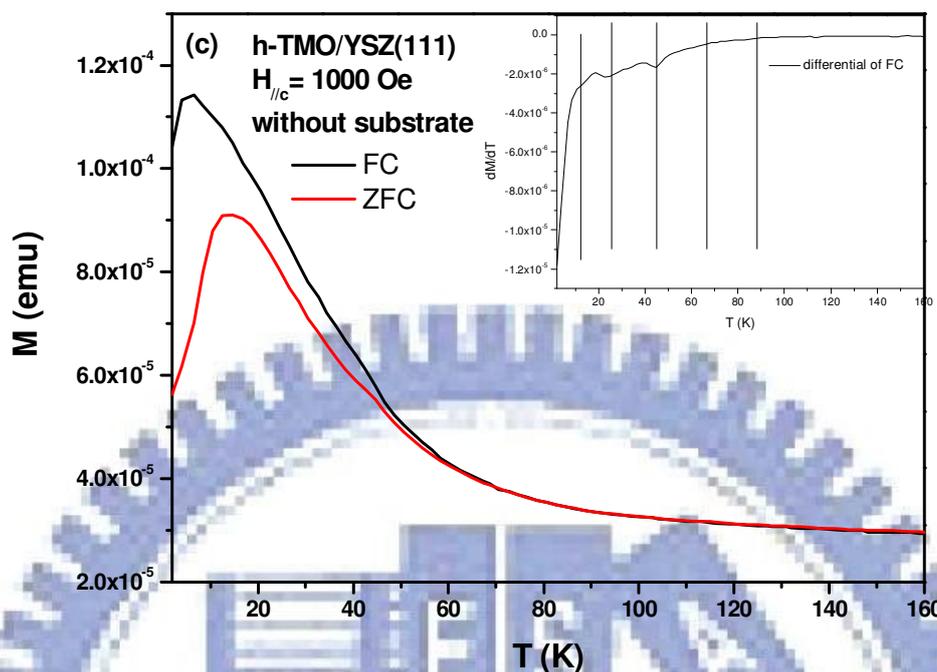


圖 3-1-1-3 h-TbMnO<sub>3</sub> 薄膜磁場垂直膜面的 M-T 圖。(a) H=20 Oe, (b) H=100 Oe, (c) H=1000 Oe。

值得注意的是，從施加磁場降溫(field cool, FC)的 M-T 關係圖對溫度作微分的結果可以看到，當  $H_{//ab}$  時，在 24 K 的地方會有很大的斜率變化；但當  $H_{//c}$  時，斜率產生劇烈的變化則是發生在 44 K。導致這樣差異的微機制，尚未清楚，但由 h-HoMO<sub>3</sub> 單晶的研究推測[16]， $Mn^{3+}$  的自旋再度轉向是發生在垂直六角晶系結構的 a、b 兩軸的方向，因此自旋轉向的相轉變( $T_{SR}=44$  K)主要是發生在 c 軸；而在 24 K 處的相轉變則是磁結構在 ab 平面上的有序排列發生變化。

### 3-1-2 o-TbMnO<sub>3</sub> 的磁化率

Kimura 等人在 2003 年對 TbMnO<sub>3</sub> 的單晶做了磁性質的探究，如圖 3-1-2-1[1]所示，可以看到原始結構為正交晶系的 TbMnO<sub>3</sub> 單晶，其磁化率分別在~7 K、~27 K 及~42 K 處有相轉變。7 K 及 42 K 處的相轉變分別來自於 Tb<sup>3+</sup> 離子自旋的鐵磁相轉變及鄰近 Mn<sup>3+</sup> 離子與次鄰近 Mn<sup>3+</sup> 離子的交換交互作用(exchange interaction)的競爭造成自旋阻挫(frustrated)而形成 Mn<sup>3+</sup> 的反鐵磁相轉變。一般將 42 K 定為 T<sub>N</sub>(Neel temperature)。特別的是在 27 K 的相轉變，在此溫度下錳離子的磁矩從正弦排列轉變成不共線的螺旋狀排列，因為磁電效應(magnetoelectric effect)所以造成鐵電相的發生，我們通常定此溫度為 T<sub>lock</sub>。

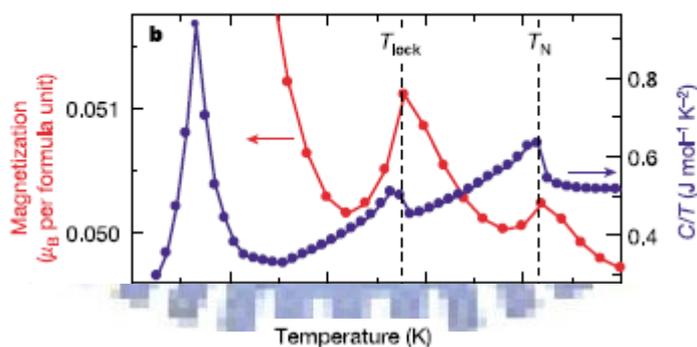
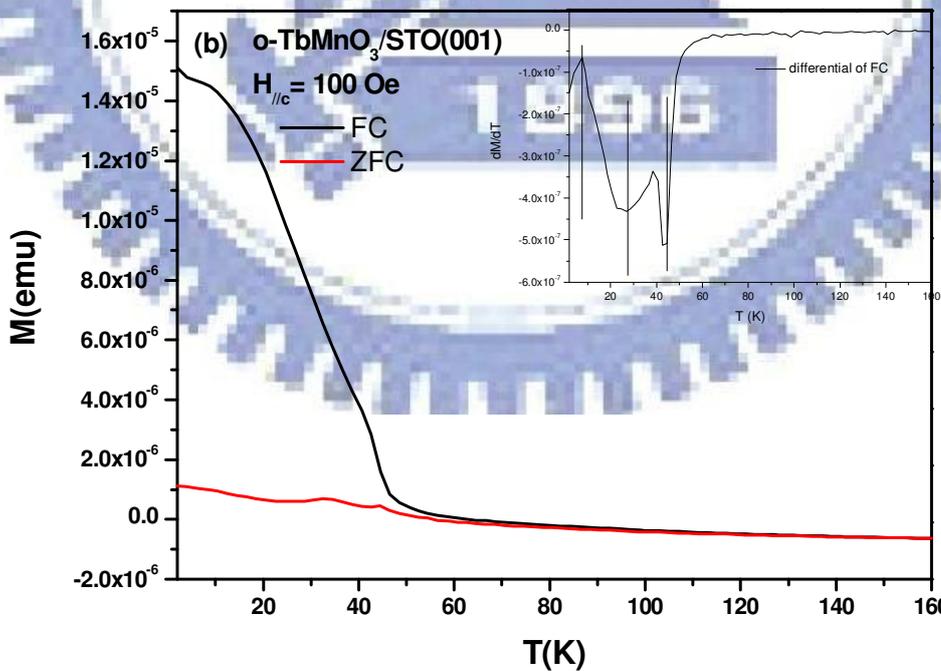
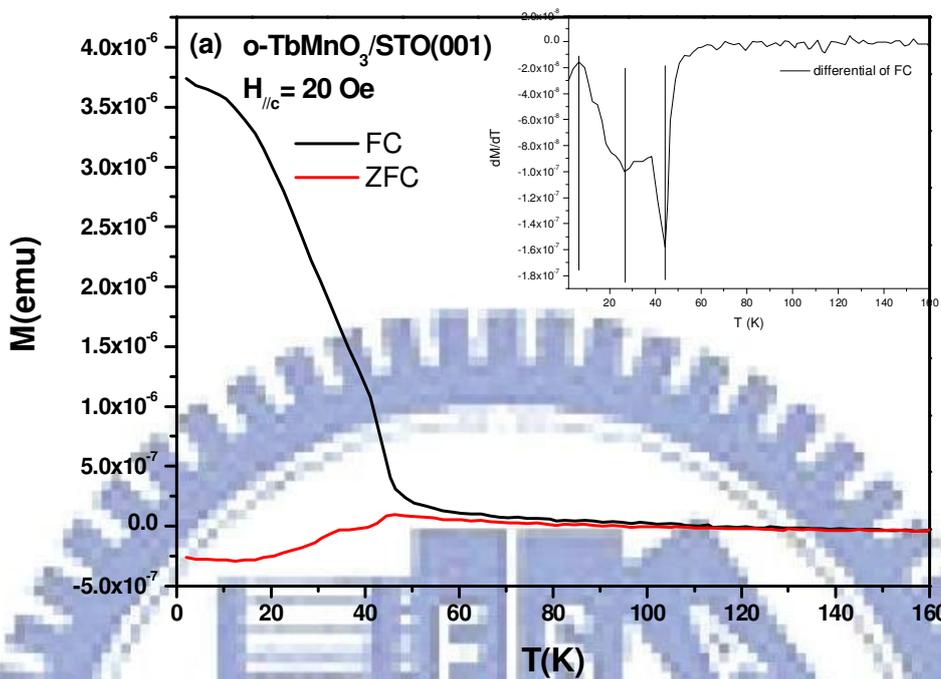


圖 3-1-2-1 (b) TbMnO<sub>3</sub> 單晶的磁化強度(magnetization)和比熱/溫度對溫度的關係圖[1]。

這樣的磁性質的相轉變溫度同樣地存在在我們的 o-TbMnO<sub>3</sub> 薄膜上。在圖 3-1-2-2 中，分別加了 20 Oe、100 Oe 及 1000 Oe 的磁場於垂直樣品膜面的方向上，我們可以看到長在 STO(001)上的 o-TbMnO<sub>3</sub> 薄膜的 M-T 圖，分別在 7 K、27 K 及 44 K 出現磁的相轉變。這樣的結果與單晶的相轉變溫度是相同的，只是可能因為 STO 基板應力的影響讓 Mn<sup>3+</sup> 離子自旋的反鐵磁相轉變溫度比單晶的高了一點點。圖 3-1-2-3 顯示加磁場於平行樣品膜面的結果，大致與 H<sub>//c</sub> 的結果相同。





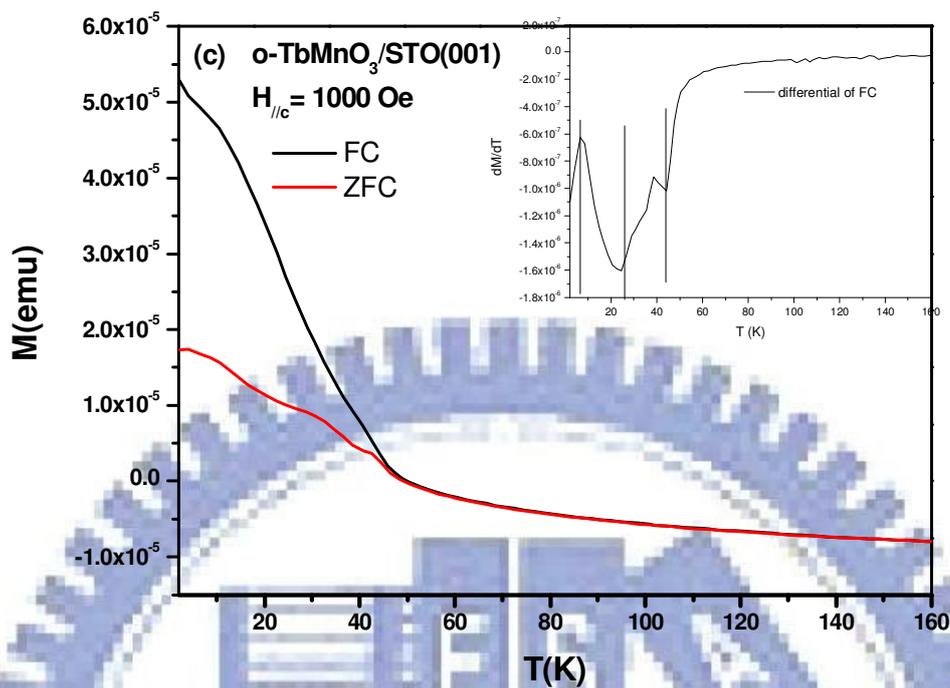
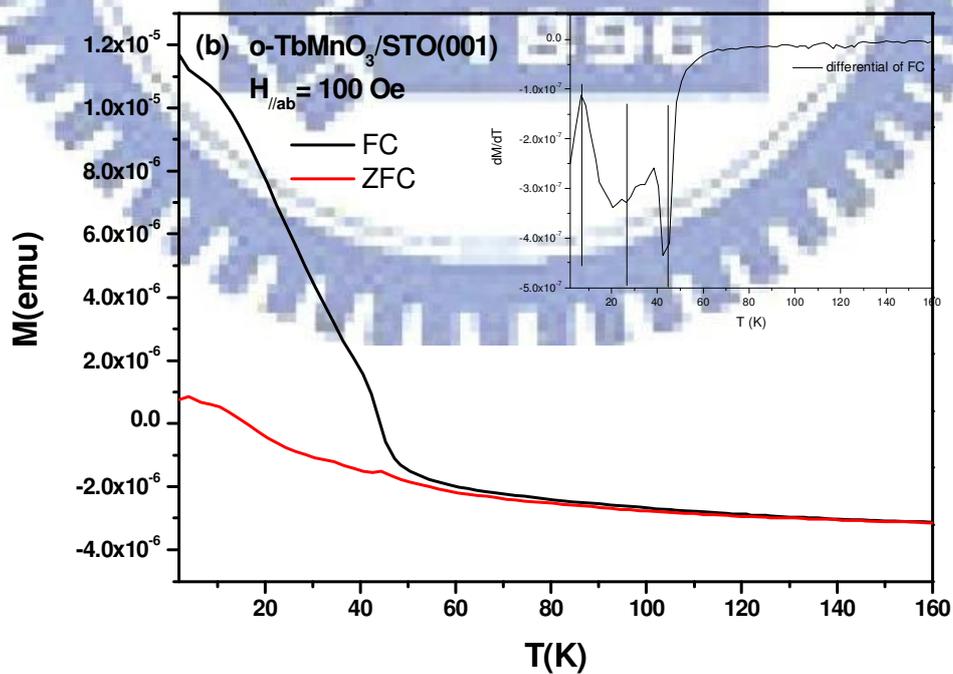
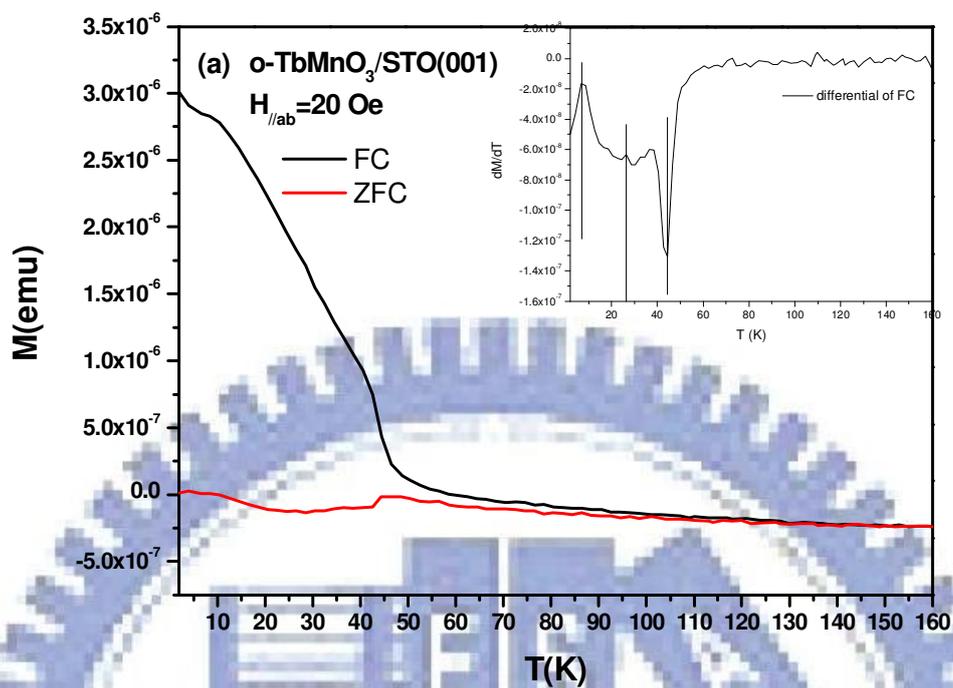


圖 3-1-2-2 o-TbMnO<sub>3</sub> 薄膜磁場垂直膜面的 M-T 圖。(a) H=20 Oe, (b) H=100 Oe, (c) H=1000 Oe。



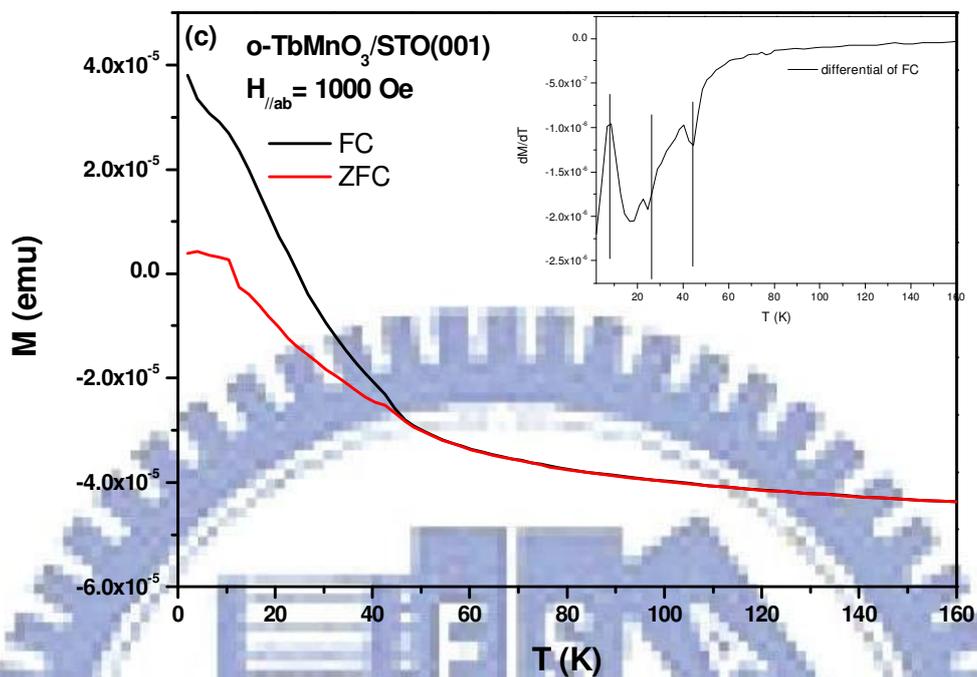


圖 3-1-2-3  $\text{o-TbMnO}_3$  薄膜磁場平行膜面的 M-T 圖。(a)  $H=20 \text{ Oe}$ , (b)  $H=100 \text{ Oe}$ ,  
 (c)  $H=1000 \text{ Oe}$ 。

## 3-2 X光近邊緣吸收結構

### 3-2-1 h-TbMnO<sub>3</sub>薄膜的X光吸收光譜

因為 h-TbMnO<sub>3</sub> 的能帶結構至今尚未有第一原理計算 (first-principles calculations) 的結果出來，所以無法與我們量測的X光吸收光譜對應比較。因此我們將拿文獻及謝志昌對同樣是六角晶系結構的YMnO<sub>3</sub>的第一原理計算及XANES實驗結果來與我們的h-TbMnO<sub>3</sub>/YSZ(111)薄膜的O K-edge及Mn L-edge的XAS光譜結果來相互對應和比較，試圖將在光譜上出現的特徵都標示出來，並嘗試解釋之。

從圖3-2-1-1[6]，可以看到h-YMnO<sub>3</sub>薄膜的O K-edge的XAS分布圖，從低能往高能，分別可以看到a<sub>1g</sub>(up)，e<sub>1g</sub>(down)，e<sub>2g</sub>(down)及a<sub>1g</sub>(down)四根特徵峰值。與謝志昌學長的實驗結果[15]是一致的，如圖3-2-1-2[15]。

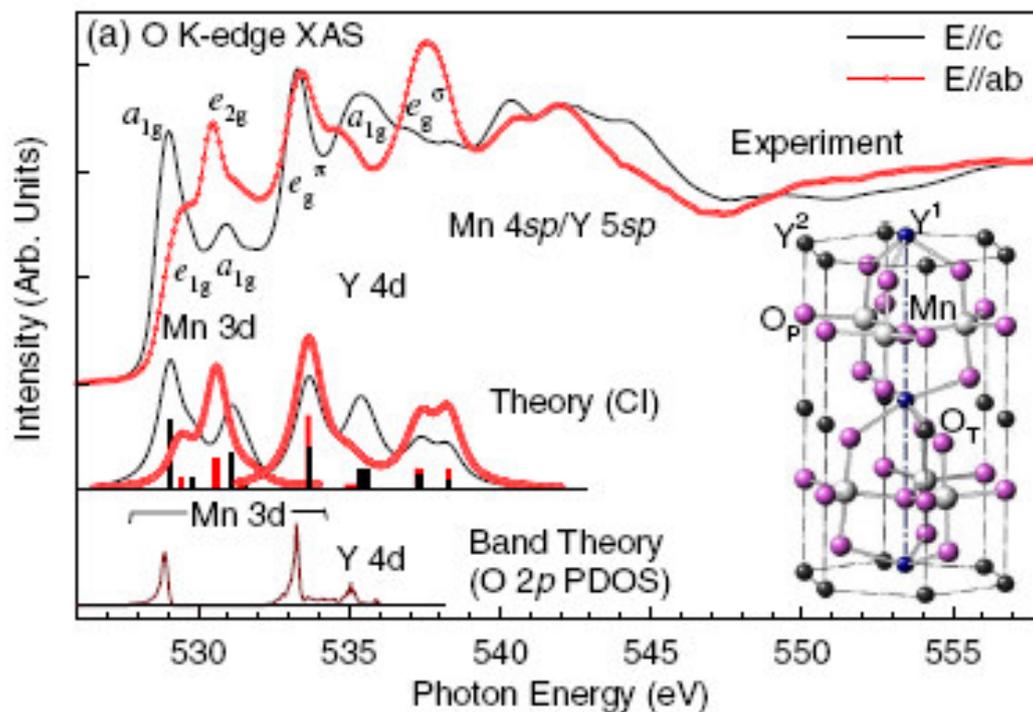


圖3-2-1-1 (a) h-YMnO<sub>3</sub> O K-edge XAS極性相依的光譜[6]。

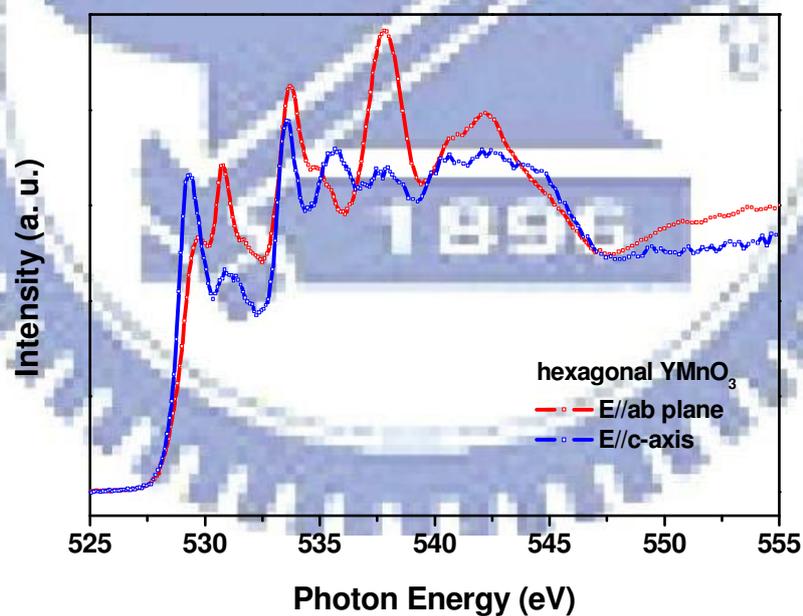


圖3-2-1-2 h-YMnO<sub>3</sub>薄膜O K-edge的XAS極性相依光譜[15]。

我們量測的 h-TbMnO<sub>3</sub>/YSZ(111) XAS 光譜如圖 3-2-1-3 所示，與 h-YMnO<sub>3</sub> 的 XAS 圖比較，其峰值位置有顯著差異，例如 h-TbMnO<sub>3</sub> 圖之 a<sub>1g</sub>(up)和 e<sub>2g</sub>(down)兩軌域的能量差為 1.3 eV，略低於 h-YMnO<sub>3</sub> 之 1.4 eV；h-TbMnO<sub>3</sub> 圖之 a<sub>1g</sub>(down)相對於 h-YMnO<sub>3</sub> 之 a<sub>1g</sub>(down)往高能移動了 2 eV。造成此差異的原因可以由稀土族元素的半徑大小的影響來探討。

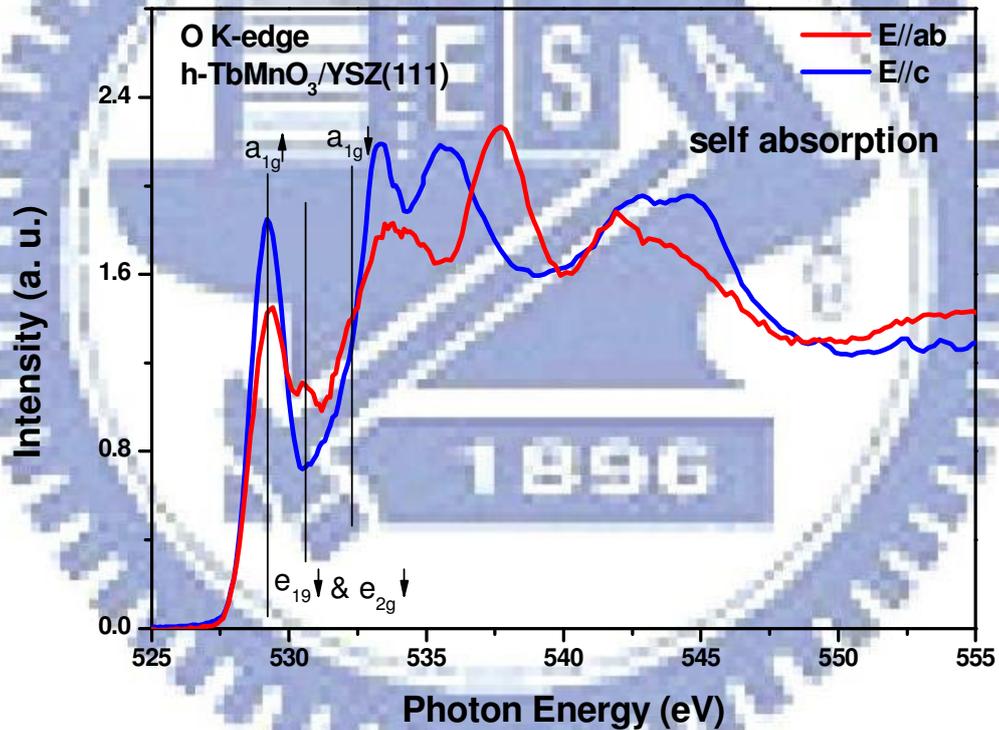


圖 3-2-1-3 h-TbMnO<sub>3</sub>/YSZ(111)薄膜的 O K-edge 的 XAS 光譜。

在  $h\text{-RMnO}_3$  中，隨著稀土族元素(R)的半徑變大，結構裡的  $\text{MnO}_5$  的雙金字塔結構會被壓縮，讓 O-Mn-O 的鍵長變短，如此會使得與 z 軸相關的能帶，如  $3z^2-r^2$ ，上升[9]，如圖 3-2-1-4[9]所示，而相對地， $xy$ ， $x^2-y^2$  等變化甚小，故其能量差會有 0.1 至 0.2 eV。由對應  $h\text{-RMnO}_3$  之光導率能譜圖可明顯看到此能量差，如圖 3-2-1-5[9]所示，光導峰值從  $h\text{-YMnO}_3$  之 1.6 eV 移到  $h\text{-TbMnO}_3$  之 1.7 eV。從光學的實驗中可以看到光的吸收峰值所在的能量從  $h\text{-YMnO}_3$  的 1.6 eV 移到  $h\text{-TbMnO}_3$  的 1.7 eV。若從能態密度(density of state, DOS)來看，如圖 3-2-1-6[9]所示， $d_{3z^2-r^2}(a_{1g})$ 軌域(orbitals)向高能移動，造成  $a_{1g}(\text{up})$  和  $e_{2g}(\text{down})$ 兩軌域的能量差值變小。

(a)  $\text{MnO}_5$  triangular bipyramid

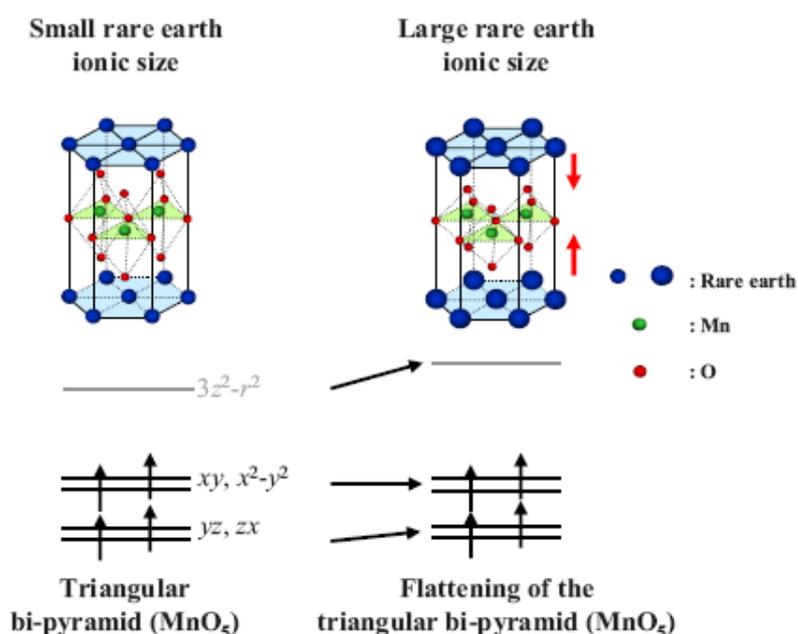


圖 3-2-1-4 因為  $\text{MnO}_5$  被壓縮造成晶格場分裂改變的示意圖[9]。

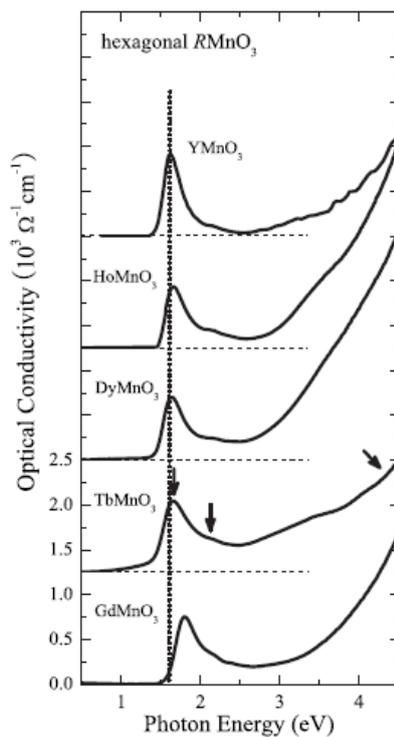


圖 3-2-1-5 h-HoMnO<sub>3</sub>、h-DyMnO<sub>3</sub>、h-TbMnO<sub>3</sub>和 h-GdMnO<sub>3</sub> 薄膜的光導光譜 [9]。

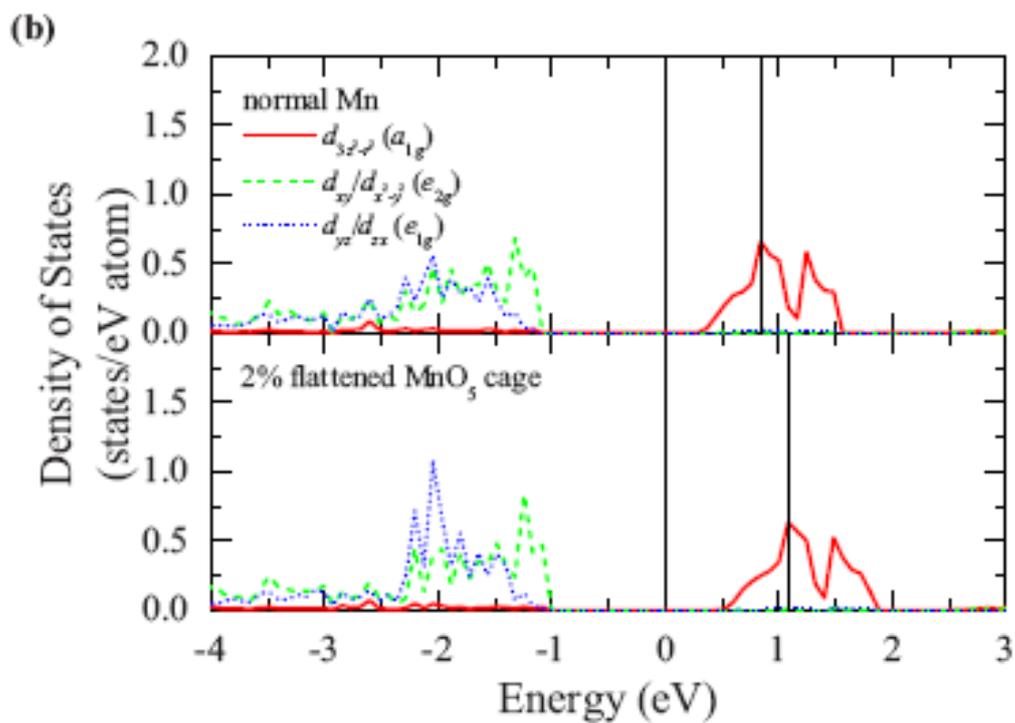


圖 3-2-1-6 h-YMnO<sub>3</sub> 錳軌域的能態密度的第一原理計算結果[9]。

由以上光學的佐證，及謝志昌學長之h-YMnO<sub>3</sub>薄膜O K-edge的實驗結果，其a<sub>1g</sub>(up)與e<sub>2g</sub>(down)的能量差為1.4 eV，可以推知在h-TbMnO<sub>3</sub>/YSZ(111)薄膜O K-edge的XAS光譜上前兩根能量差為1.3 eV的特徵峰即為a<sub>1g</sub>(up)與e<sub>2g</sub>(down)，如圖3-2-1-3。又因為e<sub>1g</sub>(down)和e<sub>2g</sub>(down)兩軌域的能量非常接近，如圖3-2-1-7[9]，在我們解析度為0.2 eV的XAS光譜中是沒辦法分開的，所以在光譜中e<sub>2g</sub>(down)的峰值也有e<sub>1g</sub>(down)軌域的貢獻。

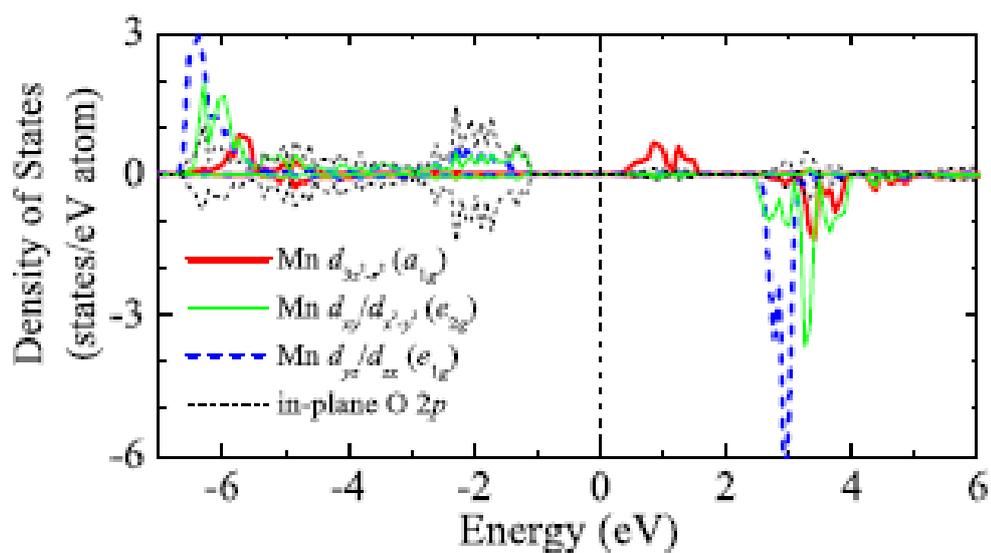


圖3-2-1-7 h-YMnO<sub>3</sub>的Mn 3d軌域和in-plane O 2p軌域的能態密度[9]。

另外，從圖3-2-1-3可以看到在h-TbMnO<sub>3</sub>的樣品中a<sub>1g</sub>(down)相對於h-YMnO<sub>3</sub>的a<sub>1g</sub>(down)向右移了2 eV，因為a<sub>1g</sub>軌域在z軸的貢獻，使得E//c在533.5 eV的峰值比原本因為e<sub>g</sub>軌域等方向性(isotropy)所以峰值大小相同的E//ab方向的峰值來得大。

至於在Mn L-edge吸收光譜方面，比較圖3-2-1-8[6]及圖3-2-1-9可以得到h-YMnO<sub>3</sub>與h-TbMnO<sub>3</sub>的Mn L-edge的吸收光譜特徵與理論的計算是一致的。

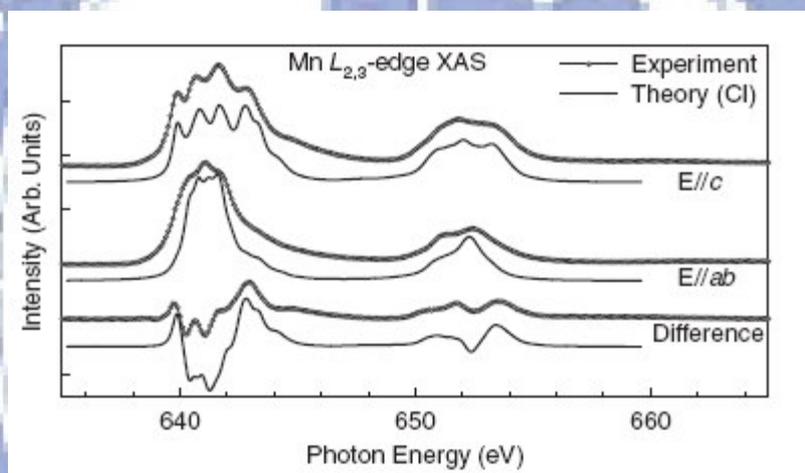


圖3-2-1-8 與CI模型理論計算相比的h-YMnO<sub>3</sub> Mn L-edge極性相依的XAS光譜 [6]。

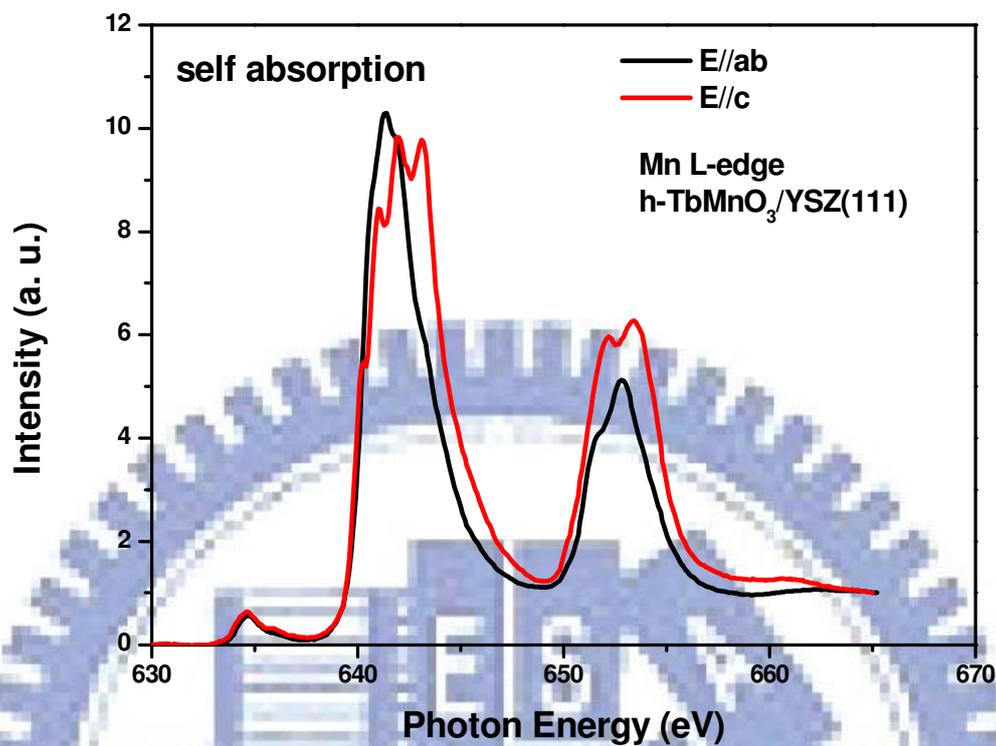


圖3-2-1-9 h-TbMnO<sub>3</sub>/YSZ(111)薄膜的Mn L-edge的XAS光譜。

從以上之h-TbMnO<sub>3</sub>量測結果，無論是O K-edge或是Mn L-edge之XAS分布圖，均得到極性相依的結果，即E//ab和E//c之結果有顯著的差異。

### 3-2-2 o-TbMnO<sub>3</sub>薄膜的X光吸收光譜

前節提及，h-TbMnO<sub>3</sub>和其它h-RMnO<sub>3</sub>之XAS分布圖均具極性相依。反之，在文獻[6](圖3-2-2-1)中顯示o相RMnO<sub>3</sub>之XAS分布圖似乎無極性相依，(即E//ab和E//c之情形相近)。但陳錦明博士研究群量測o-TbMnO<sub>3</sub>單晶之XAS光譜卻明顯地存在極性相依，如圖3-2-2-2所示，這樣的矛盾引起了我們研究的興趣。尤其重要的，我們在NGO基板上鍍o-TbMnO<sub>3</sub>薄膜時，可以得到平面軸向分開的薄膜，見前面第二章說明，故可以進行E//a、E//b及電場(E)與膜面法線夾60度的XANES光譜量測，進而得到E//a、E//b、E//c和E//ab(平均)之XAS分布圖，並和已知的分布圖做比較；另外，在STO基板上鍍o-TbMnO<sub>3</sub>薄膜，則ab軸不能分開，僅能得到E//ab和E//c的XAS分布圖。

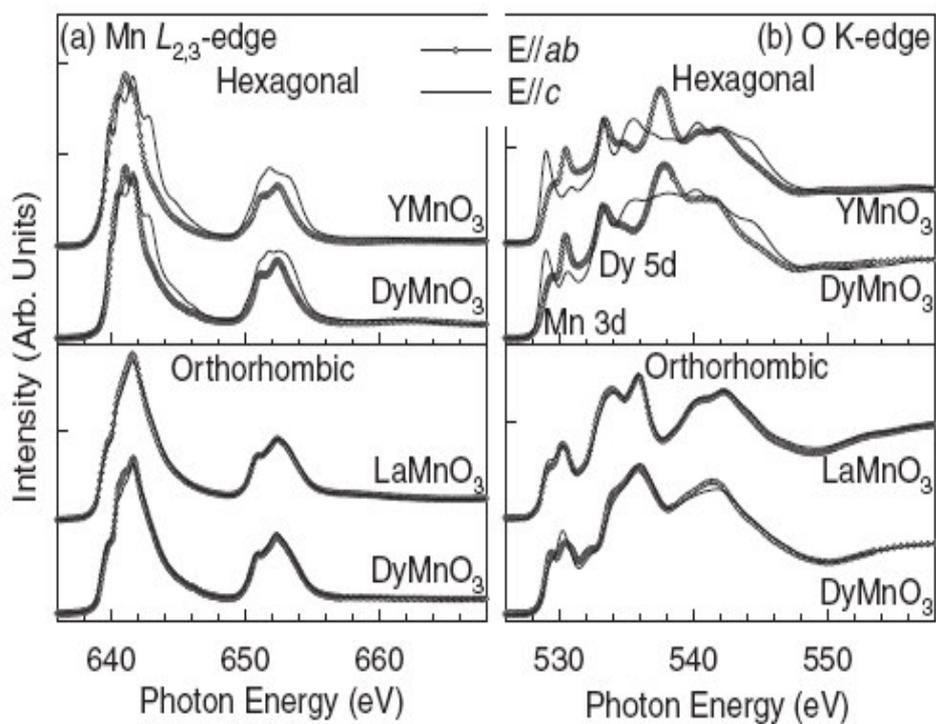


圖3-2-2-1 h-RMnO<sub>3</sub>與o-RMnO<sub>3</sub>極性相依的XAS光譜(a) Mn L<sub>2,3</sub>-edge , (b) O K-edge[6]。



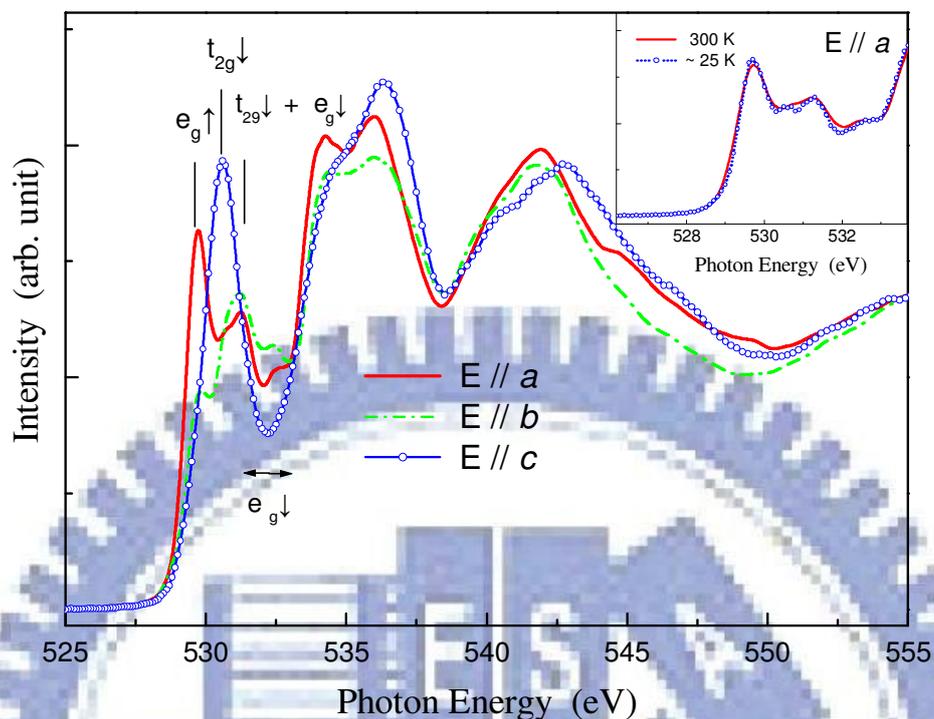


圖3-2-2-2 TbMnO<sub>3</sub>單晶O K-edge極性相依的XAS光譜[14]。

因為在NGO基板上我們已經成功的長出像單晶一樣三軸分開的o-TbMnO<sub>3</sub>薄膜，其三軸的O K-edge的XAS如圖3-2-2-3。很自然地就會想將此光譜與同步輻射陳錦明老師的TbMnO<sub>3</sub>單晶的O K-edge吸收光譜做比較，結果發現光譜完全相同。O K-edge的吸收光譜，由低能到高能的四根特徵峰，根據第一原理理論計算[14]，分別定為 $e_g(\text{up})$ ,  $t_{2g}(\text{down})$ ,  $t_{2g}(\text{down})+e_g(\text{down})$ 和 $e_g(\text{down})$ ，由其分布圖，很明顯的，具極性相依的特性，此結果明顯與文獻[6]之結果相異，但當我們將我們的結果，圖3-2-2-3中E//a和E//b之強度相加除以二，得到E//ab分布，

則發現與E//c相近，亦與文獻[6]之結果相同，依此結果推測

o-TbMnO<sub>3</sub>/STO(001)之XAS分布圖，應與文獻的分布圖相同，事實上

果真如此。

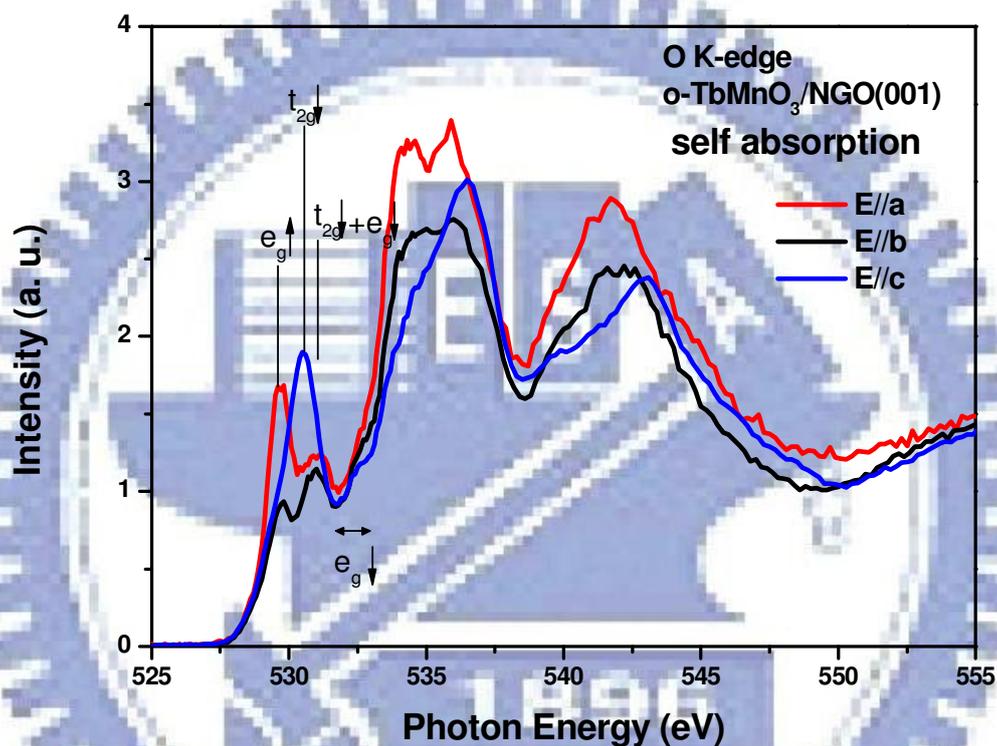


圖3-2-2-3 o-TbMnO<sub>3</sub>薄膜長在NGO(001)上的O K-edge極性相依的XAS光譜。

因為 $\text{o-TbMnO}_3$ 鍍在 $\text{STO}(001)$ 的薄膜在平行膜面上 $a$ 、 $b$ 軸沒有分開，其平行膜面及垂直膜面的 $\text{O K-edge}$ 的XAS光譜如圖3-2-2-4所示，其中 $E//ab$ 與 $E//c$ 的所有特徵峰都幾乎分別在相同能量的位置，此結果與圖3-2-2-1中同為 $\text{o-DyMnO}_3$ 薄膜 $\text{O K-edge}$ 的吸收光譜一致，近乎沒有極性相依的特性。

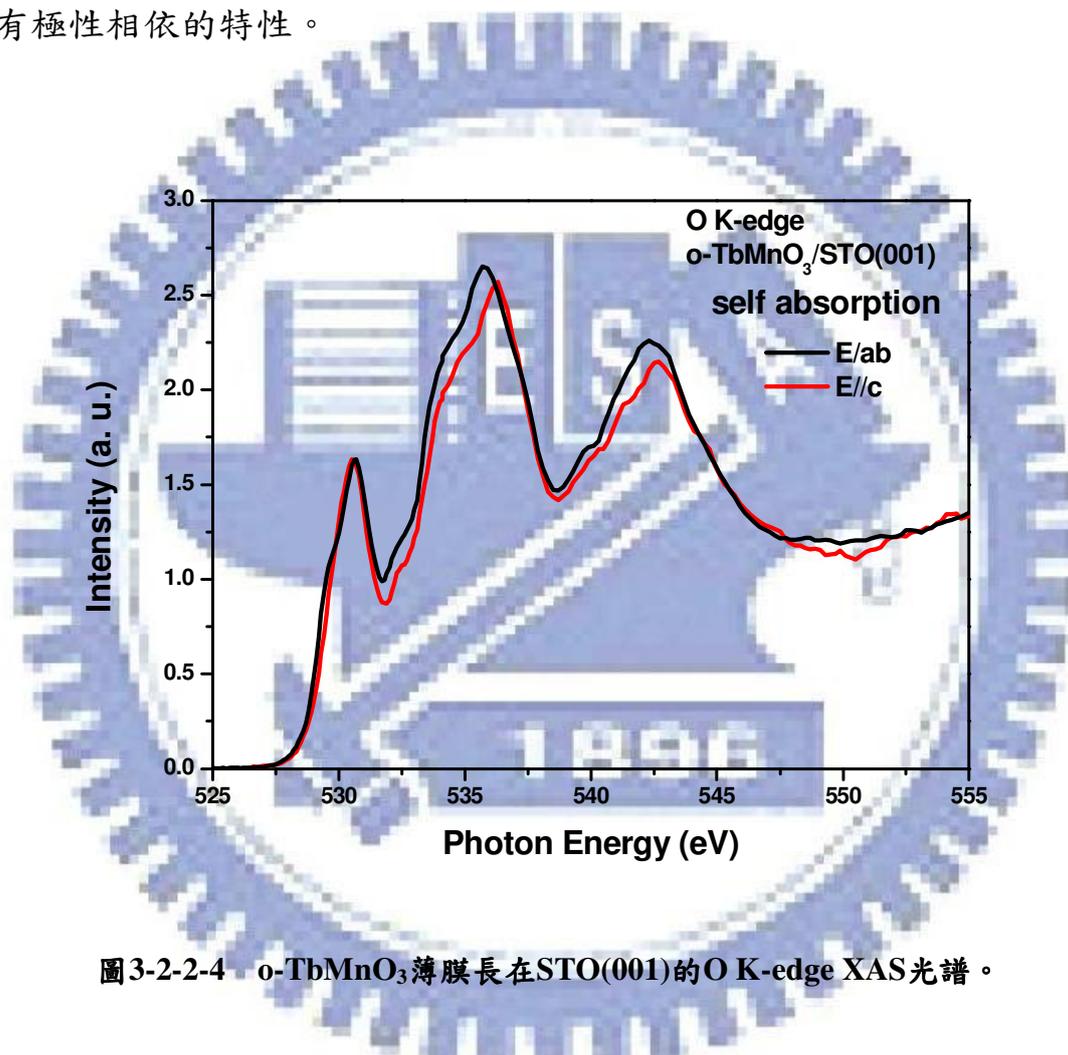


圖3-2-2-4  $\text{o-TbMnO}_3$ 薄膜長在 $\text{STO}(001)$ 的 $\text{O K-edge}$  XAS光譜。

我們亦量測 $\text{o-TbMnO}_3$ 薄膜的 $\text{Mn L-edge}$ 的吸收光譜。

$\text{o-TbMnO}_3/\text{NGO}(001)$ 之 $E//a$ 、 $E//b$ 及 $E//c$ 的 $\text{Mn L-edge}$ 的XAS的分布圖，如圖3-2-2-5所示，仍然存在著明顯的極性相依，現將圖中 $E//a$ 和 $E//b$ 之強度相加除以二，得到 $E//ab$ 分布與 $E//c$ 比較，如圖3-2-2-6所示，

發現與 $o\text{-TbMnO}_3/\text{STO}(001)$ 的Mn L-edge之 $E//ab$ 和 $E//c$ 的吸收光譜(如圖3-2-2-7)和文獻[6]之圖3-2-2-1的 $o\text{-DyMnO}_3/\text{STO}(001)$ 的結果相同，皆無極性相依。所以推論若在薄膜平面上 $a$ 、 $b$ 軸無法分開，因此 $a$ 、 $b$ 兩軸貢獻平均後所得的 $E//ab$ 與 $E//c$ 間的極性相依就會消失。

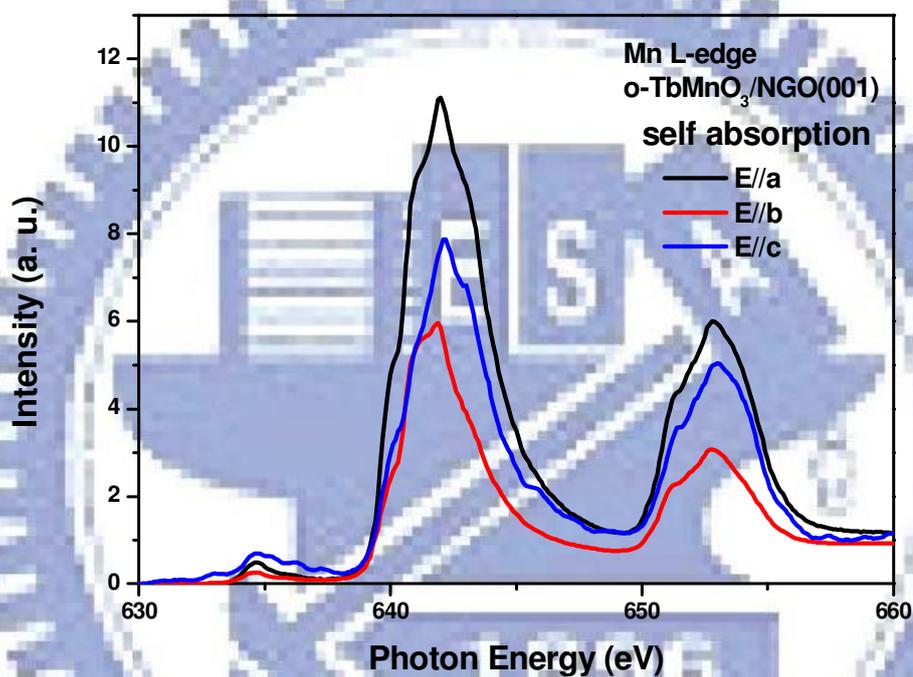


圖3-2-2-5  $o\text{-TbMnO}_3/\text{NGO}(001)$  薄膜 $E//a$ 、 $E//b$ 及 $E//c$  Mn L-edge之XAS光譜。

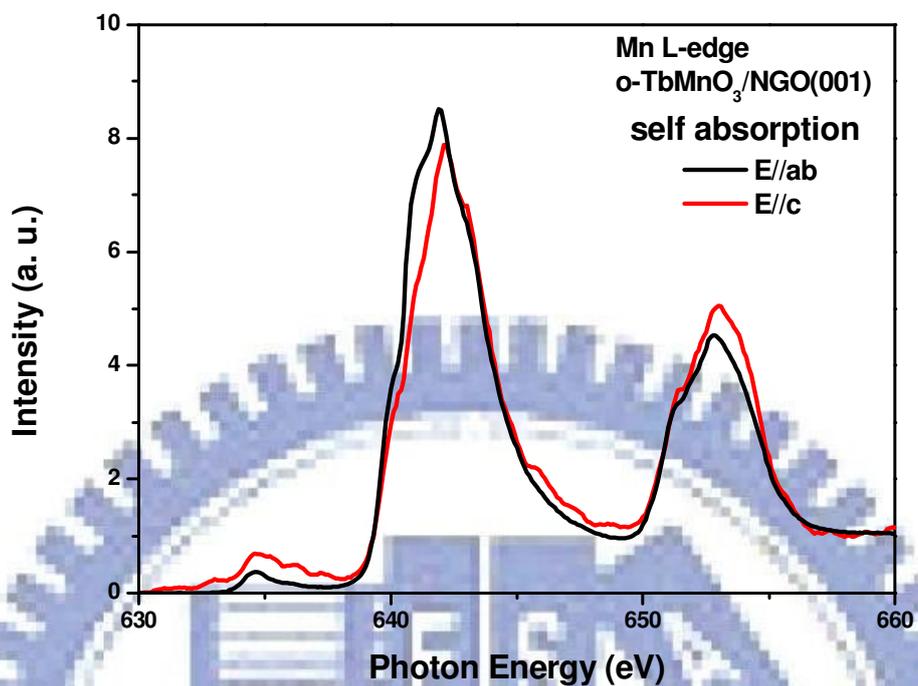


圖3-2-2-6 o-TbMnO<sub>3</sub>/NGO(001)薄膜E//ab及E//c Mn L-edge之XAS光譜。

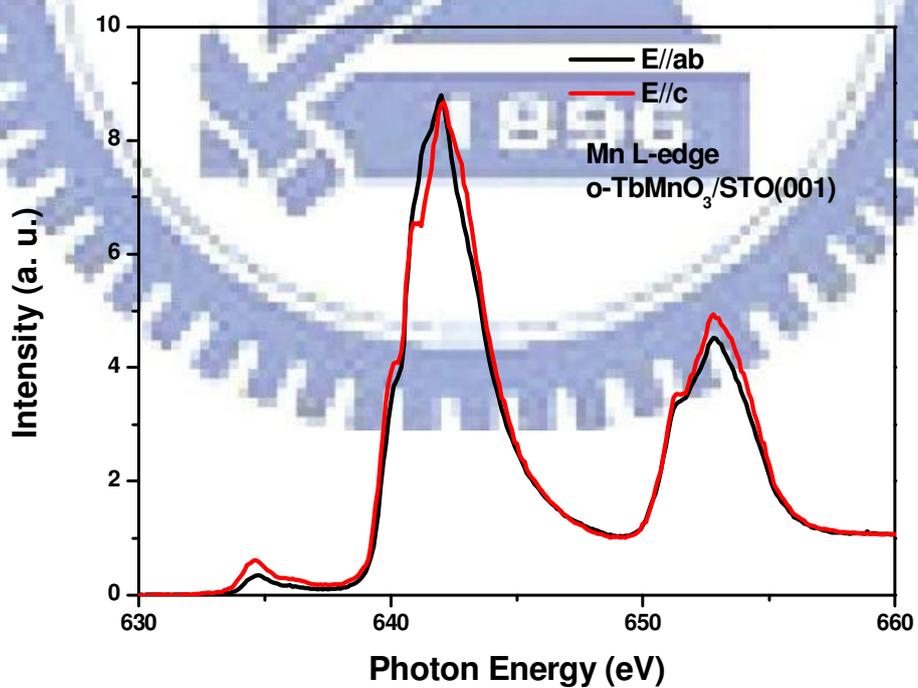


圖 3-2-2-7 o-TbMnO<sub>3</sub>/STO(001)薄膜 E//ab 及 E//c Mn L-edge 之 XAS 光譜。

## 第四章 結論與未來工作

### 結論：

1. 我們使用雷射鍍膜分別在 NGO(001)及 STO(001)長出 c 軸垂直正交晶系結構的 TbMnO<sub>3</sub> 薄膜。
2. 利用 x-ray 繞射法( $\Phi$  scan)及同步輻射 X 光近邊緣吸收光譜(XANES)的結果證實了在 NGO(001)上我們已成功地將 o-TbMnO<sub>3</sub> 之 a、b、c 三軸分開，其光譜性質與 TbMnO<sub>3</sub> 單晶完全相同。
3. 從磁性的 M-T 圖中可以得到 o-TbMnO<sub>3</sub> 薄膜分別在 7 K、27 K 和 44 K 出現三個相變；從 X 光近邊緣吸收光譜可以定出正交晶系結構的 TbMnO<sub>3</sub> 薄膜的 Mn 的 3d 軌域從低能到高能分別為： $e_g(\text{up})$ 、 $t_{2g}(\text{down})$ 、 $t_{2g}(\text{down})+e_g(\text{down})$ 及  $e_g(\text{down})$ 。
4. 利用基板與 TbMnO<sub>3</sub> 的晶格常數匹配，成功地運用基板的應力在 YSZ(111)及 MgO(111)成長出 c 軸垂直六方晶系結構的 TbMnO<sub>3</sub> 薄膜。
5. 從磁性的 M-T 圖中找到了 12 K、24 K、44 K、66 K 及 88 K 五個相轉變溫度，其中 24 K 磁的相轉變溫度可以直接解釋文獻中

h-TbMnO<sub>3</sub> 薄膜在大約 20 K 附近殘留極化強度突然大幅下降的原因。

6. 首次定出了 h-TbMnO<sub>3</sub> 之 X 光近邊緣吸收光譜。在 h-RMnO<sub>3</sub> 系列中隨著 R 的離子半徑變大而 c 軸晶格常數不變的假設下，也定出了 h-TbMnO<sub>3</sub> 中 Mn 的 3d 軌域從低能到高能分別為： $a_{1g}(\text{up})$ 、 $e_{1g}(\text{down})+e_{2g}(\text{down})$ 及  $a_{1g}(\text{down})$ ，其中  $a_{1g}(\text{down})$ 可能因為在 TbMnO<sub>3</sub> 中的交換能(exchange energy)比較大，所以相對於 h-YMnO<sub>3</sub> 的  $a_{1g}(\text{down})$ 往高能移了 2 eV。

#### 未來工作：

1. 因為 h-TbMnO<sub>3</sub> 薄膜的長成是利用基板的應力來改變它的原始正交晶系的結構，所以膜鍍的越厚基板的應力將越不夠改變其原始結構，而讓 h-TbMnO<sub>3</sub> 存有 o-TbMnO<sub>3</sub> 的雜相。所以繼續改變鍍膜條件來成長更厚的 h-TbMnO<sub>3</sub> 薄膜將是我們繼續努力的方向。
2. 我們已量測兩種不同相，共四片的 TbMnO<sub>3</sub> 薄膜的光激發-光探測結果，卻無法得到  $\Delta R/R$  的訊號，如圖 4-1 所示，在零點的位置，只有 artifact 之同調干涉訊號；在七、八個皮秒(picosecond, ps)的訊號亦是多重干涉的結果，其原因尚未清楚，我們懷疑與薄膜厚度(~60-120 nm)有關，亦可能與錳 d-d 躍遷所需光

子能量有關。由文獻[9]得知，隨著稀土族元素半徑的增大，稀土族錳氧化物(RMnO<sub>3</sub>)的  $e_{2g}(d_{xy}/d_{x^2-y^2})$  到  $a_{1g}(d_{3z^2-y^2})$  的能量差會愈大，因為  $a_{1g}(d_{3z^2-y^2})$  的 DOS(density of state) 由於結構的壓縮往高能量移動，如圖 4-2[9]，造成  $e_{2g}(d_{xy}/d_{x^2-y^2})$  到  $a_{1g}(d_{3z^2-y^2})$  的能量差由離子半徑小的 YMnO<sub>3</sub> 的 1.6 eV 隨著離子半徑增大到 GdMnO<sub>3</sub> 的 1.8 eV，h-TbMnO<sub>3</sub> 則平移到 1.7 eV，如圖 4-3 所示，更有趣的是這些分裂的能帶會隨著溫度而有很明顯的藍位移變化(0.15 ~ 0.2 eV)，因為實驗室的雷射輸出是 800 nm 的光，1.55 eV 不易將 RMnO<sub>3</sub> 薄膜的電子從錳的  $d_{xy}/d_{x^2-y^2}$  激發至  $d_{3z^2-y^2}$ ，加上因為薄膜不夠厚，很容易讓激發光打到基板後產生的反射光與探測光再造成多重的干涉。我們將繼續尋找問題所在並解決之。

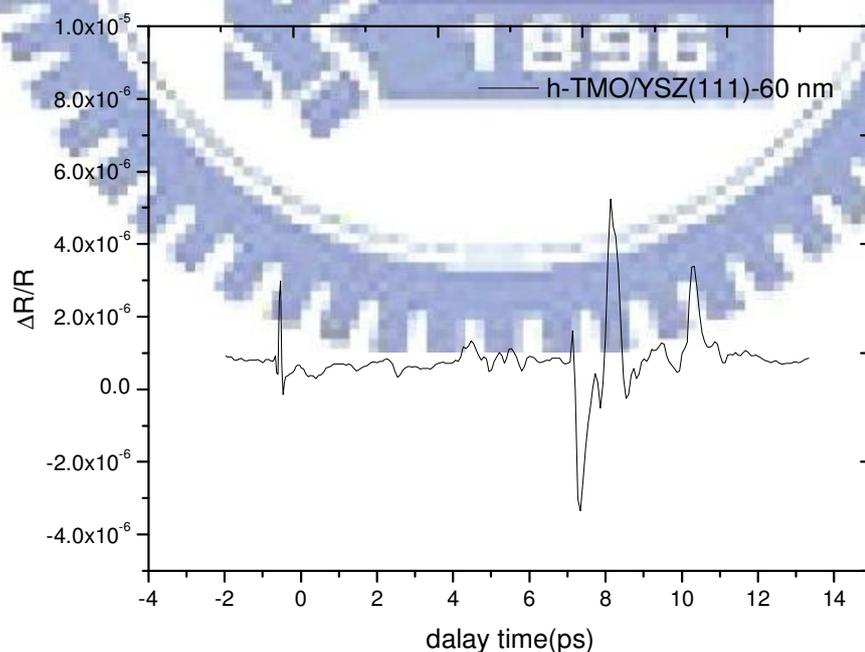


圖4-1 h-TbMnO<sub>3</sub>薄膜的 $\Delta R/R$ 在室溫的變化情形

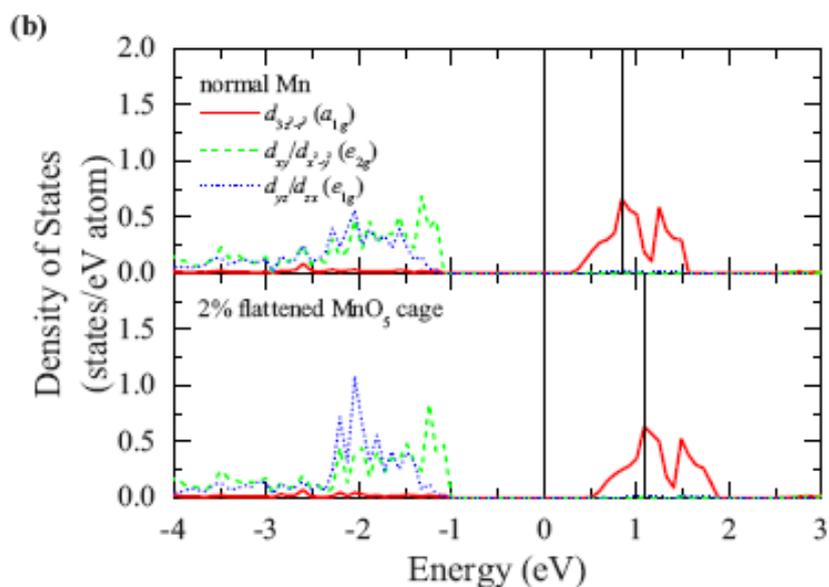


圖4-2 h-YMnO<sub>3</sub>錳軌域的能態密度的第一原理計算結果[9]。

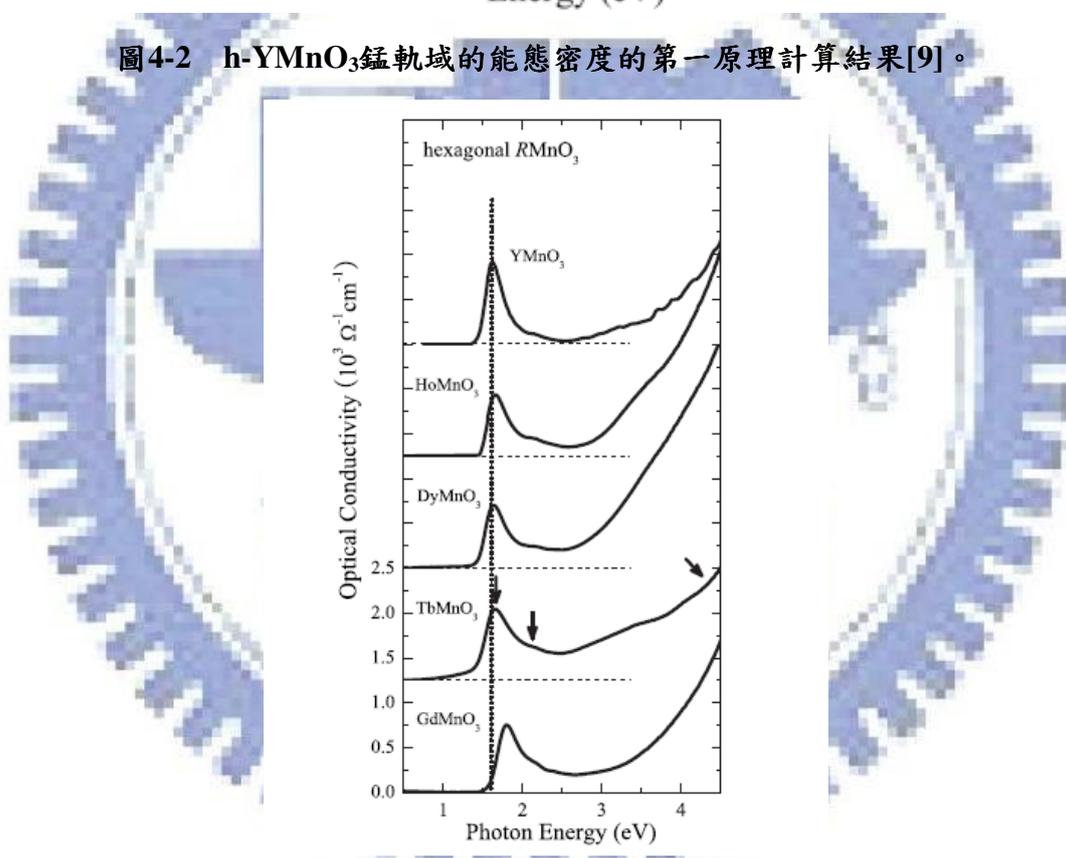


圖4-3 h-HoMnO<sub>3</sub>、h-DyMnO<sub>3</sub>、h-TbMnO<sub>3</sub>和h-GdMnO<sub>3</sub>薄膜的光導光譜[9]。

## 参考文献

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, *Nature*, 426, 55 (2003).
- [2] B. B. V. Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, N. A. Spaldin, *Nat. Mater.*, 3, 164 (2004).
- [3] J. H. Lee, P. Murugavel, H. Ryu, D. Lee, J. Y. Jo, J. W. Kim, H. J. Kim, K. H. Kim, Y. Jo, M. H. Jung, Y. H. Oh, Y. W. Kim, J. G. Yoon, J. S. Chung, and T. W. Noh, *Adv. Mater.*, 18, 3125-3129 (2006).
- [4] W. Prellier, M. P. Singh and P. Murugavel, *J. Phys. : Condens. Matter* 17 R803-R832 (2005).
- [5] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, 68, 060403 (2003).
- [6] D. Y. Cho, J. Y. Kim, B. G. Park, H. J. Noh, B. J. Kim, S. J. Oh, H. M. Park, J. S. Ahn, H. Ishibashi, S. W. Cheong, J. H. Lee, P. Murugavel, T. W. Noh, A. Tanaka, and T. Jo, *Phys. Rev. Lett.*, 98, 217601 (2007).
- [7] J. H. Lee, D. Lee, and T. Won Noh, *J. Mater. Res.*, 22, 2156-2162 (2007).
- [8] J. M. Chen, C. K. Chen, T. L. Chou, I. Jarrige, H. Ishii, K. T. Lu, Y. Q. Cai, and K. S. Liang, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 054108 (2007).
- [9] W. S. Choi, D. G. Kim, S. S. A. Seo, S. J. Moon, D. Lee, J. H. Lee, H. S. Lee, D. Y. Cho, Y. S. Lee, P. Murugavel, J. Yu, and T. W. Noh, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 045137 (2008).

- [10] 「龐磁阻錳氧化物表面與塊材電子結構之研究」，劉俐君，國立交通大學，2004年電子物理所碩士論文。
- [11] H. Katsura, A. V. Balatsky, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.*, 98, 027203 (2007).
- [12] H. Katsura, A. V. Balatsky, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.*, 95, 057205 (2005).
- [13] T. Lottermoser, T. LonKai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, and M. Fiebig, *Nature*, 430, 541 (2004).
- [14] J. M. Chen, J. M. Lee, S. W. Hung, H. T. Jeng, C. K. Chen, K. T. Lu, J. Y. Lin, T. J. Yang, R. S. Liu, K. S. Liang, and Z. Hu, (unpublished).
- [15] “Magnetic and electronic characteristics of substrate-stabilized hexagonal and orthorhombic structured multiferroic rare earth manganese oxide thin films,” 謝志昌，國立交通大學，2008年電子物理所博士論文。
- [16] B. Lorenz, C. R. dela Cruz, F. Yen, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, and C. W. Chu, *Proceedings ACERS Annual Meeting*, April 2005.
- [17] T. H. Lin, C. C. Hsieh, H. C. Shih, C. W. Luo, T. M. Uen, K. H. Wu, J. Y. Juang, J. Y. Lin, C. H. Hsu, and S. J. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 132503 (2008).