

第一章

緒論

多鐵材料(multiferroic material)因同時擁有許多有趣的物理特性：鐵電性(ferroelectricity)、鐵磁性(ferromagnetism)、鐵彈性(ferroelasticity)…等特性，在近年來先起廣泛的研究熱潮，由其是此類材料具有顯著的磁電效應(magnetoelectric effect)，即在外加電場或磁場時，磁極化率(magnetization)與電極化(polarization)會相對受到改變，在數據存儲系統和傳感器工業應用上，深具發展潛能，而深受研究者重視。

多鐵材料中的壓電性、焦電性在十八、十九世紀已被發現及研究，其中以 1880 年 J. Curie 和 P. Curie 的研究成果最具代表性。壓電性是指對一晶體施加電場時，晶體則會產生形變；反之若給予晶體壓力，則會改變材料電極化率的一種物理特性。若晶體電極化改變的同時會同時受到外在壓力和溫度的影響，則稱焦電性(pyroelectricity)。

傳統上，因形成鐵電性的物理機制和形成鐵磁或反鐵磁特性的物理機制常常是互不相容的，故自然界中同時具有兩種或兩種以上的磁與電的有序結構的材料並不多見。而一材料若在鐵電性與磁性之間存在有一定的相互作用，晶成為記錄儲存裝置的極佳候選材料。舉例而

言，若在施加一磁場，可在材料中誘發一高度可重複的電極化切換，即可發展為積體微電子元件，並應用於微促動感測器，與高介電電容等元件。近年來由於複合性氧化物製程技術的突破，使得人工的氧化物結構可達到奈米等級的精確度，更將多鐵材料的研究領域推廣至另一新的層級，不只研究上可合成更高品質的多鐵材料，亦可與其他功能氧化物如超導或磁性氧化物等整合，以發展新型的多功能材料與元件。

鈣鈦礦(perovskite)結構的 ReMnO_3 (Re為稀土族元素)，為最近極受矚目的一類多鐵材料。近年來在 TbMnO_3 發現極明顯的磁電效應而興起研究熱潮 [1]，鐳為鐳系元素中的最後一個，因離子半徑較小，其穩定的晶體結構是和 TbMnO_3 正交晶系(orthorhombic)不同的六角晶系(hexagonal)。在Dagoto等人在2006年的著作中預測 [2]，正交晶系的鈦錳氧因其磁有序結構為E-phase反鐵磁結構，在磁結構轉變時會同時誘發離子的位移所導致之電極化，會比 TbMnO_3 因自旋螺旋排列產生的電極化量大上數個數量級。2007年朱經武研究群以高溫高壓合成正交結構鈦錳氧塊材，並詳細研究其磁結構轉變與鐵磁性相關的特性，很遺憾其結果並未能直接驗證Dagoto等人的理論預測，本實驗室旋即以薄膜磊晶成長的方式備製了正交結構的鈦錳氧以及鈦錳氧薄膜 [3][4]，並利用不同基板的應力成功地成長出軸向明確的薄膜。

在不同基板應力條件下成長出的鈮錳氧薄膜，磁性特徵明顯地被應力導致的晶格扭曲所影響， T_N 和 T_{SR} 的轉折溫度會隨著基板不同而改變；而成長在LAO(110)基板上的鈮錳氧薄膜，則一如塊材的中子繞射結果， T_N 的轉折溫度出現在42K且只在c軸上出現了第二個相變溫度，並由實驗驗證第二個相變溫度即所謂的 T_L 。實驗室學長們的優異的研究成果讓我們更努力的想瞭解E-phase稀土錳氧化物的性質，正三價鎳離子在過渡系元素中是離子半徑最小，也是全無磁性的離子；既有著和鈮相同的全滿電子軌域特性，也和鈮一樣屬於E-phase的相，因此本實驗利用高溫燒結法製成鎳錳氧的靶材，並使用PLD成長出軸向明確的薄膜。並在薄膜的磁性對溫度的關係中發現，於b軸1000 Oe磁場下，33 K左右存在第二個相轉變 T_L ；並在a、c軸也在27 K出現第二個相轉變，此現象據推測應該是晶格扭曲所導致。

本論文中，第二章將討論稀土錳氧化物的特性；第三章為實驗系統和操作原理；第四章是結果討論與整理比較；第五章 結論與未來工作的展望；最後是參考資料。

第二章 理論與樣品特性簡介

2-1 磁性、電性的簡介

磁性：

物質的磁性來源，乃肇因於電子的自旋、電子對原子核的軌道角動量。永久磁矩的產生，是因為順磁物質中的單個原子或分子的電子總角動量不為零。無外加磁場時，由於熱擾動，原子或分子磁矩指向不同方向的機率相同，磁矩相互抵銷；而至低溫時，磁矩才會開始有序。而根據磁性物質磁化率的大小、方向和及其本身的磁矩結構，將磁性物質細分為以下幾種。



順磁性 (Paramagnetism)

物質在受到外加磁場H的影響下，會相對的感應出與原磁場H方向相同的一磁場，其磁化率 $\chi_d > 0$ ，但其數值很小，顯示微弱的磁性，這種材料稱為順磁性物質。在順磁性物質中，各原子的磁矩方向混亂，對外不顯示宏觀磁性(圖2-1)。在外加磁場H的影響下，感應出同方向的磁場強度，在室溫下約為 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ 數量級。而多數順磁物質的 χ 與溫度T有密切的關係，遵守的居禮定律(Curie Law)，

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{其中 } C \text{ 為 Curie constant}$$

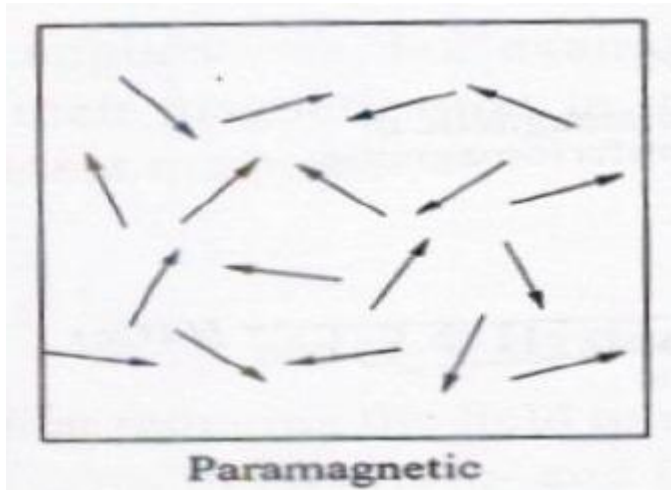


圖 2-1 順磁磁矩排列

反磁性(Diamagnetism)

當在外加磁場的作用下，物質感應出和外加磁場反向的磁矩，其磁化率 $\chi < 0$ 即稱反磁性物質，其磁化率的絕對值大小數量級約為 10^{-5} 。而外加磁場與溫度對磁化率皆無影響。反磁性一般起因於電子的軌道運動，而總合的結果恰為負的情形，例如各層電子填滿的惰性氣體。超導體則具備完全反磁的特性。

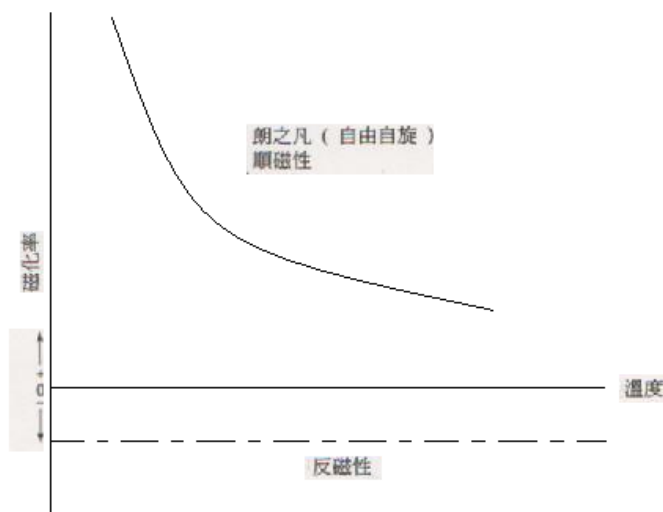


圖 2-2 順磁、反磁磁化率對溫度的作圖。

鐵磁性(Ferromagnetism)

鐵磁性物質在居理溫度 (T_c) 下之電子自旋經由量子效應而同向排列，在無外加磁場時也有磁偶極；而鄰近的磁矩也會互相產生影響，只要很小的磁場磁化強度即可飽和，磁化率約可大到 $10 \sim 10^6$ 數量級。鐵磁物質在反覆磁化下會有磁滯(hysteresis)現象的產生(圖 2-3)，即磁化強度隨磁場增加，當磁場降為 0 後極化強度不會為 0，此時的磁量值是殘存磁化強度，這種現象即為磁滯現象。。

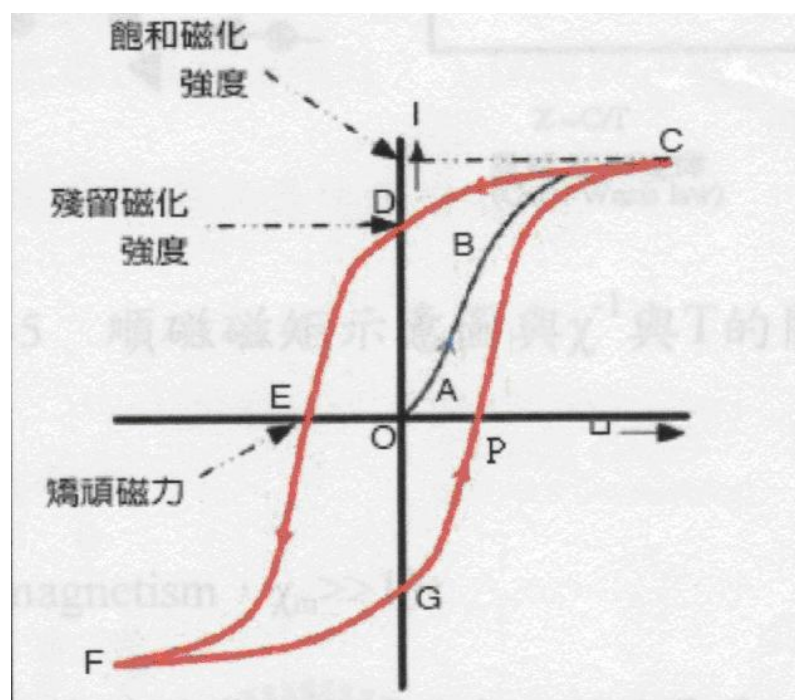


圖 2-3 磁滯曲線

反鐵磁(Anti-Ferromagnetism)

反鐵磁物質的相轉變溫度是 T_N (Neel Temperature)，在此溫度以

上是為順磁性，而在 T_N 處會有磁量的極大值，在 T_N 下磁量會降低而趨向穩定。此現象是因為其有序參數(order parameter)在某方向具有交替的反向排列，雖然排列有序，但淨磁矩在不受外場時為 0。此有序狀態稱為反鐵磁性。



圖 2-4 不同類型的鐵磁自旋排列狀態

圖 2-4 簡示不同類型的鐵磁自旋排列狀態，其中除簡單反鐵磁之外，其餘皆有自發磁矩，稱做飽和磁矩。

其中可順帶一提的，鈹錳氧($TbMnO_3$)在低溫是螺旋自旋排列，這種排列方法導致了鈹錳氧的鐵電極化現象，此種由磁矩所產生的電極化展現了明顯的磁電交互作用。

亞鐵磁 (Ferrimagnetic)

其宏觀性質與鐵磁相同，但是磁化率稍低，數量級約為 $10^0 \sim 10^3$ 內部磁矩結構和反鐵磁相同，但不同向的磁矩大小不相同。

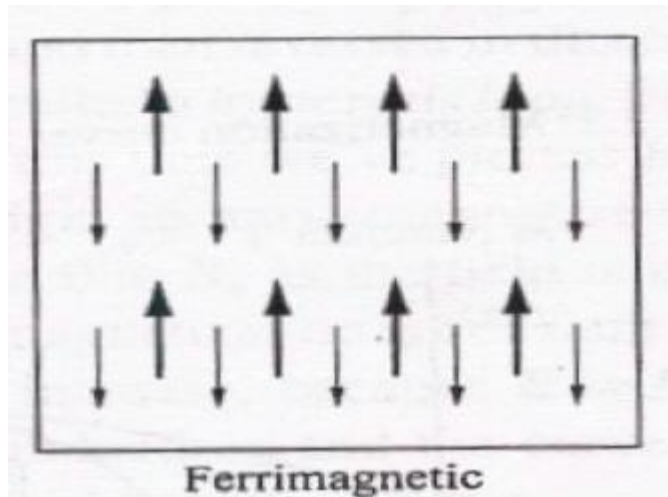


圖 2-5 亞鐵磁物質中的磁矩排列

2-1-2

電性可以和磁性做相當程度的比對，亦有順電、鐵電、反鐵電等性質。一物質在不外加電場時，會有自發性的極化現象，常見的原因是晶體內的原子由於不同的堆疊結構或應力，使得正負電荷產生相對位移，產生電偶極矩。

鈣鈦礦結構即為一例(圖 2-6)，在角落的 Ba^{2+} 離子相對於原始晶胞有位移，和 O^{2-} 離子產生電偶極。

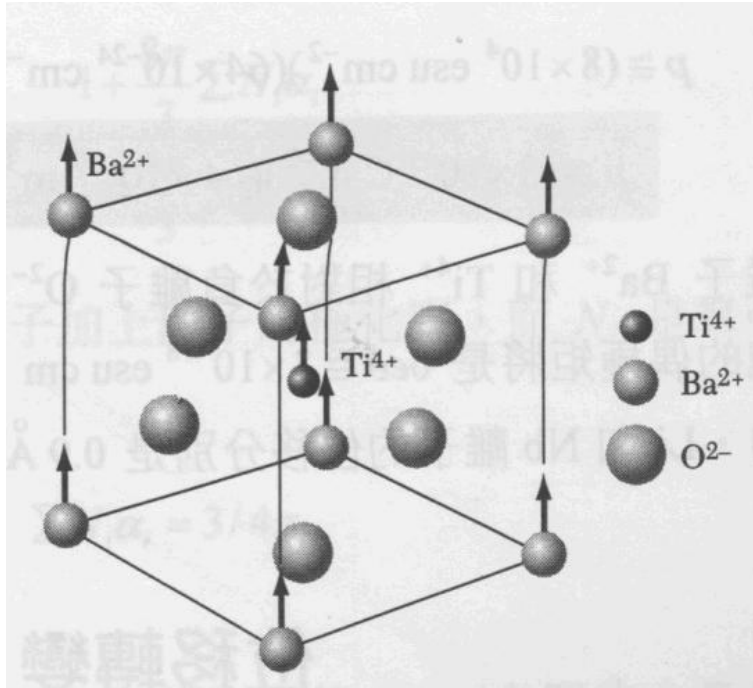


圖 2-6 鈣鈦礦結構
(鈦鈦氧)

其電偶極會被外加電場所重新定向，此一物質即稱鐵電物質。電滯曲線是鐵電的特徵，此 PE 曲線和磁滯曲線非常相似，只是外加電場感應出電偶極矩而已。

鐵電材料相對介電常數可定義為

$$\epsilon_r = 1 + (1/\epsilon_0)(dP/dE)$$

鐵電在某特定溫度以上會消失，在轉變溫度以上為順電狀態，此一溫度命名為 T_c (Curie temperature)。

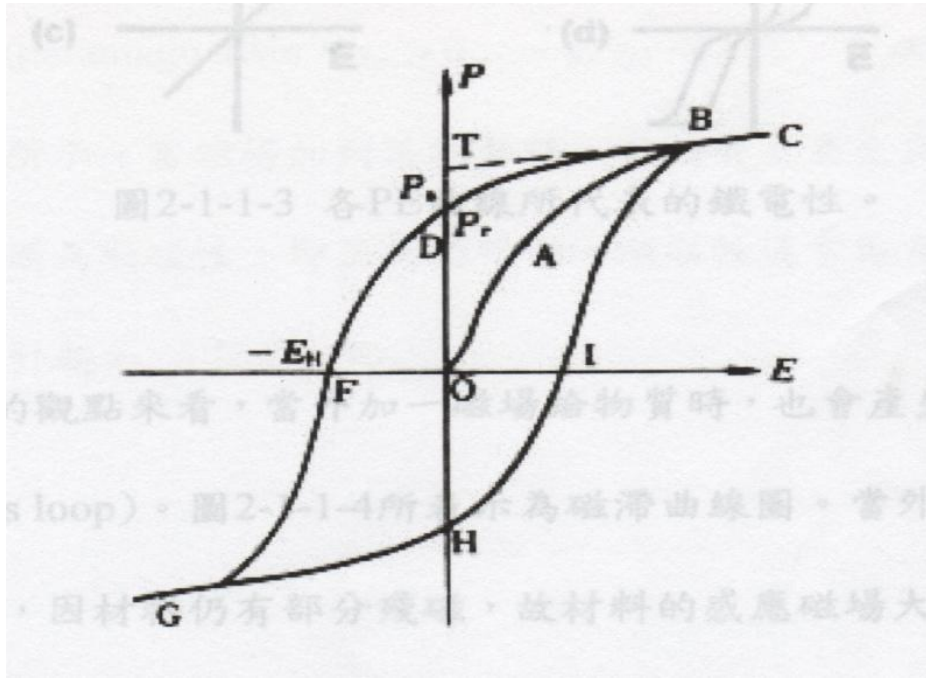


圖 2-7 鐵電 P-E 圖

圖 2-7 是在電場下的鐵電物質極化示意圖，開始加電場時即化強度沿著 A 線上升，到 C 點飽和，此時降下電場 P 卻沿著 BF 的線下降，電場降為 0 後還有殘留的極化強度 P_r 。而要加到負的場 EH 後 P 才會為 0，EH 定義為矯頑電場。此後沿著 GHI 到 C，為一電滯曲線。

2-2 ReMnO_3 之理論及物理特性

圖 2-8 為未變形的立方結構鈣鈦礦(如 LaMnO_3)，圖中紅色為氧，在面心位置；藍色為錳，在體心位置；藍綠色為稀土元素，位在八個角上。

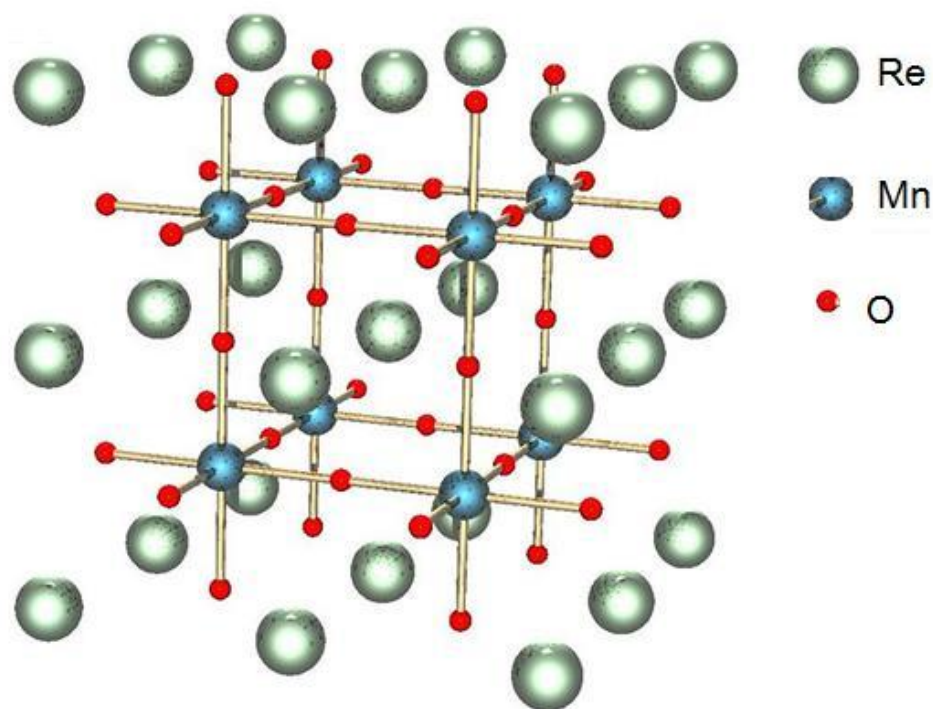


圖 2-8 perovskite 結構

稀土族錳氧化物會隨著 Re^{3+} 離子的大小，而在結構上有不同的變化，在鑷系元素收縮上，離子半徑比鐳(Dy)大的離子(La~Dy)，呈現正交結構(orthorhombic)，而離子半徑在 Y、Ho 以下(Ho~Lu)呈現六角結構(hexagonal)。圖 2-9 為不同離子半徑所對應的結構相圖。本實驗室進行的研究中，也不乏利用基板磊晶應力將正交晶系的材料製

備成六方晶系或將六方晶系的材料製備成正交晶系的研究，藉此了解此種材料不同結構的磁電特性及多鐵有序參數間的耦合效應，以期做更大的應用。

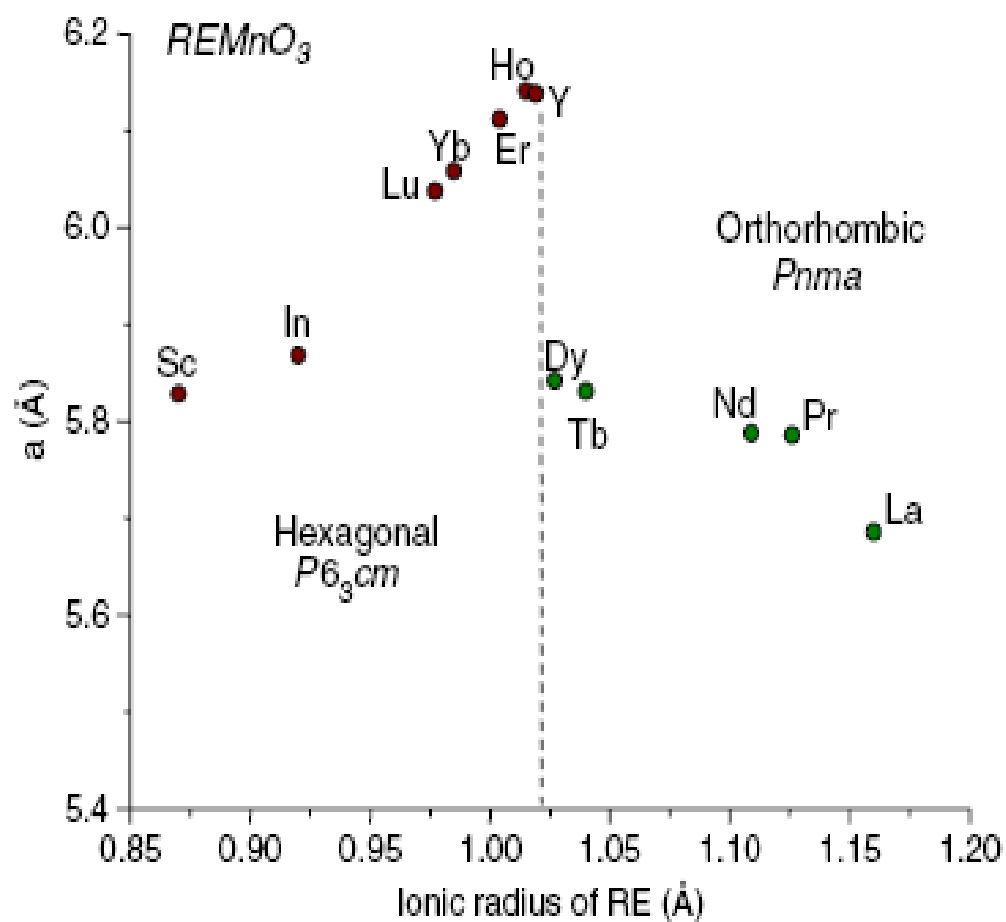


圖 2-9 不同離子半徑的稀土元素對應的結構相圖 [5]

超交換作用(super-exchange interaction)

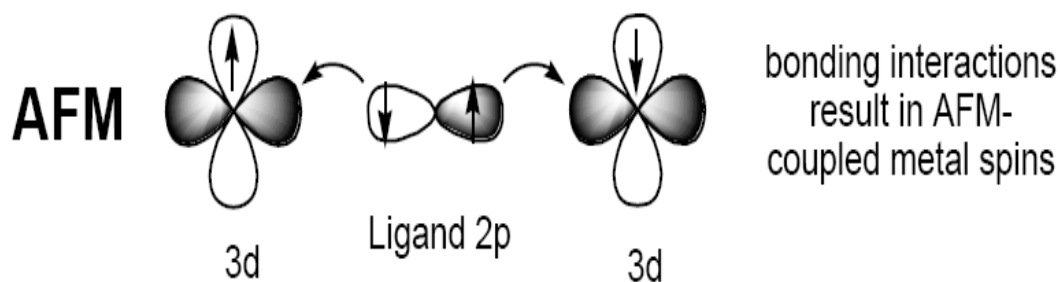


圖 2-10 超交換示意圖

超交換理論是在描述一種非直接的交互作用，會發生在兩個次鄰近的陽離子中間夾著一個不具磁性的陰離子。如在 MnO_6 結構中 O^{2-} 和 Mn^{2+} 間的電子躍遷行為，因為氧的 2p 和錳的 3d 軌域重疊，故當錳的電子遵守包立不相容原理時，氧離子跳到激發態，使得錳離子在氧媒介下呈現反鐵磁行為。簡言之可視為一種自旋狀態的交換。

雙交換理論(double exchange)

本質的鑷錳氧(LaMnO_3)是一種典型的A-type反鐵磁，反鐵磁轉變溫度 T_N 在140K。而在鑷錳氧摻雜二價離子取代鑷($\text{La}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_3$)的時候，摻雜的鑷錳氧會形成鐵磁相並伴隨著金屬-絕緣相變。Clarence Zener

將此一現象歸咎於雙交換的機制[6]，由於三價的鑷被替換成二價的摻雜離子，原本三價的錳會變成三、四價混成，錳 d 軌域的電子組態

會變成 $t_{2g}^3 e_g^1$ 和 $t_{2g}^3 e_g^0$ 的形式，而電子交換便發生在兩個不同價數錳離子上，電子會從氧離子先躍遷至四價錳離子，接著三價錳離子的電子再躍遷至氧離子上，如圖 2-11。這種非直接躍遷即是雙交換現象，會使材料具有一定程度的導電性，而過程中必須遵守 Hund's rule 使得自旋方向一致，材料因此同時為鐵磁態。而電子的跳躍容易與否，取決於兩邊的 t_{2g} 電子自旋方向的夾角，如圖 2-12。若兩邊 t_{2g} 電子自旋方向夾角為 0° 容易跳躍，若為 180° 則無法跳躍。

$$t_{\text{eff}} = t \cdot \cos(\theta / 2)$$

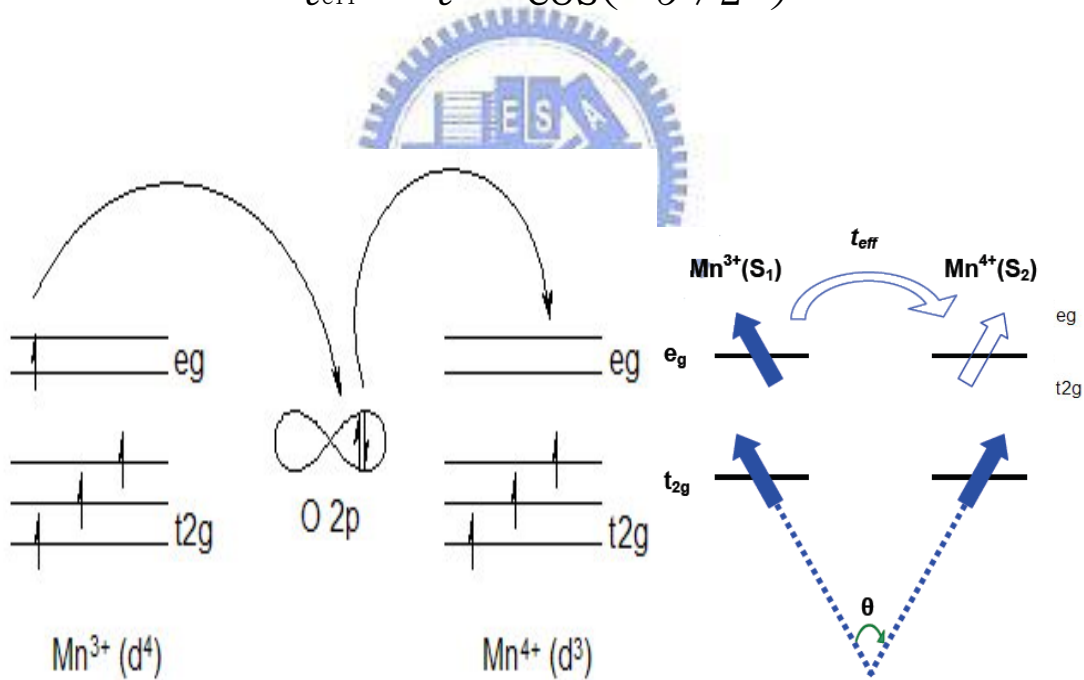


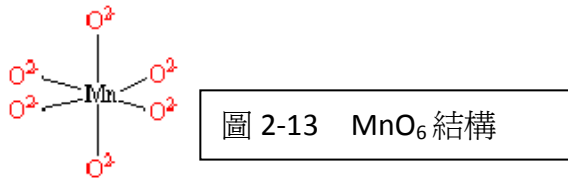
圖 2-11 雙交換示意圖(a)

圖 2-12 雙交換示意圖(b)

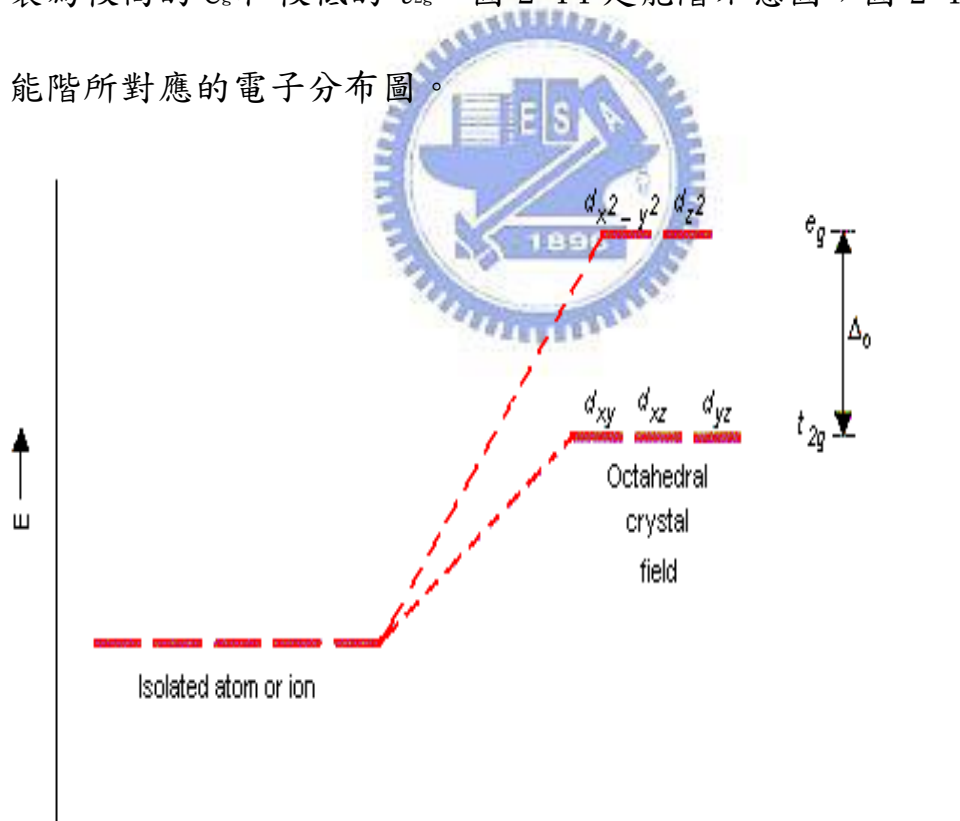
晶格場、Jahn-Teller distortion

在鈣鈦礦結構的稀土錳氧化物中，錳離子被六個氧離子所包圍，

如圖 2-13。



在其中錳離子的 3d 軌域電子扮演著很重要的角色，錳離子與附近氧離子的庫倫作用(crystal field)，造成錳的 3d 軌域簡併態被分裂為較高的 e_g 和較低的 t_{2g} ，圖 2-14 是能階示意圖；圖 2-15 是不同能階所對應的電子分布圖。



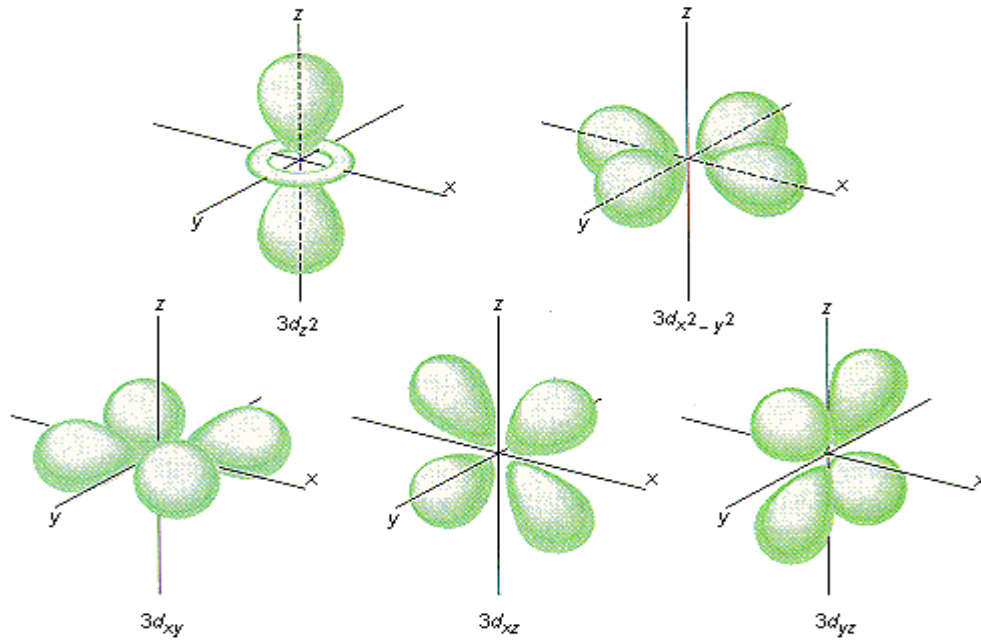


圖 2-15 不同軌域對應之電子雲分佈

而在此情形下系統為了趨近更低能量的狀態而產生了晶格扭曲，稱為 Jahn-Teller distortion，在此作用下 e_g 和 t_{2g} 更進一步的分裂開來 (圖 2-16)。

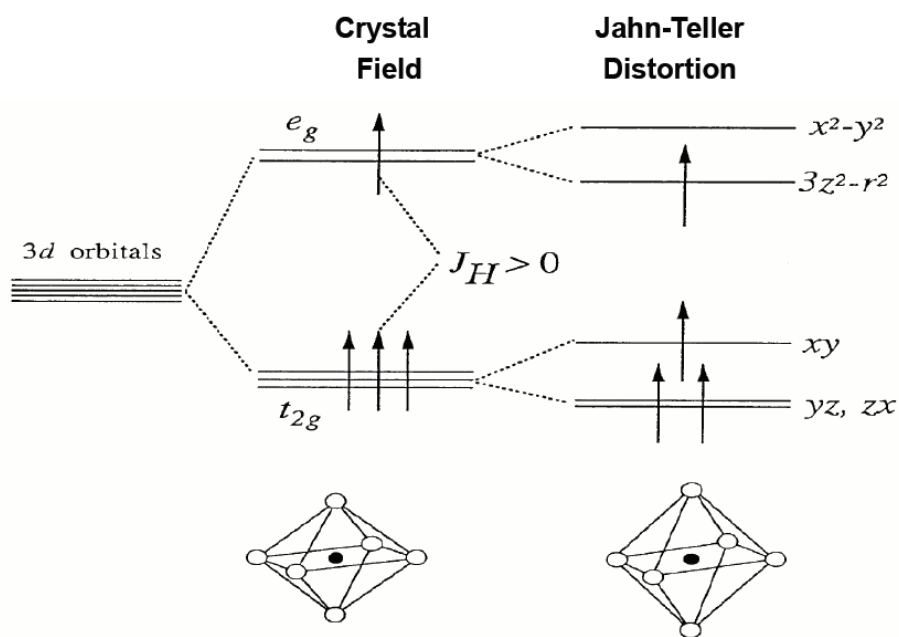


圖 2-16 Jahn-Teller Distortion 後的能階分裂情況

鈣鈦礦錳氧化物之磁特性

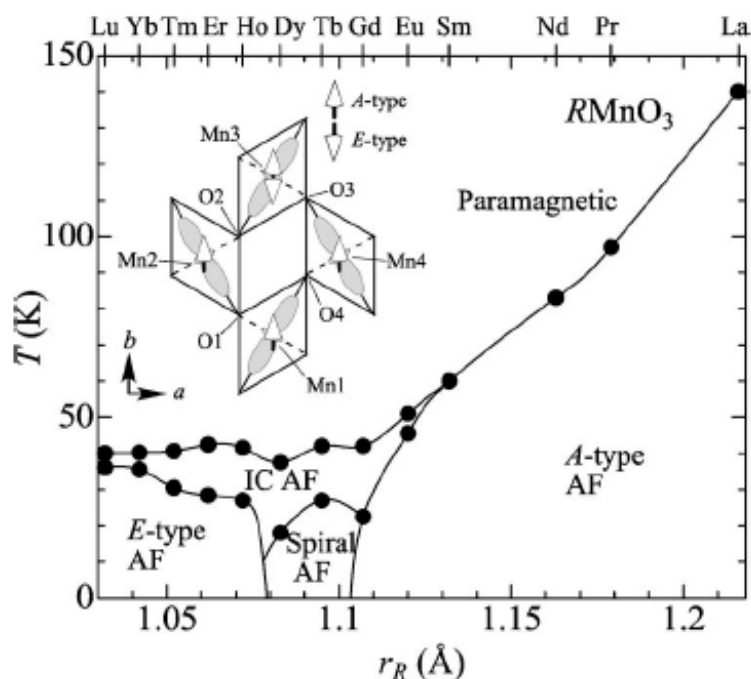


圖 2-17 鈣鈦礦 RMnO_3 隨著不同稀土的離子半徑繪成的結構相圖。〔7〕

鈣鈦礦結構的稀土錳氧化物隨著離子半徑的不同，會有不一樣的磁結構，如圖2-17。在La、Pr、Nd、Sm 這些元素中，在 T_N 以下會形成A-type的反鐵磁，是指一個自旋指向b軸且沿著c軸交錯排列的狀態。從Eu開始到Lu在 T_N 以下都會進入不相稱的狀態，而在第二個磁轉變溫度之後，Eu、Gd會變成A-type的反鐵磁；Tb、Dy會變成自旋排列的反鐵磁(圖2-4)，其自旋週期往b軸行進，並在a、c平面投影為橢圓的狀態；Ho到Lu會變成E-type的反鐵磁，自旋指向b軸，並在a、b平面交互排列，圖2-18為不同型態的磁結構示意圖。

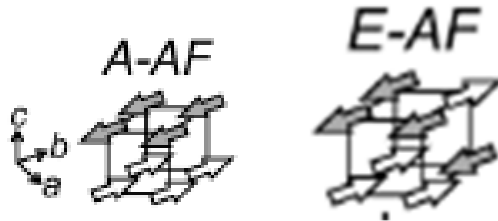
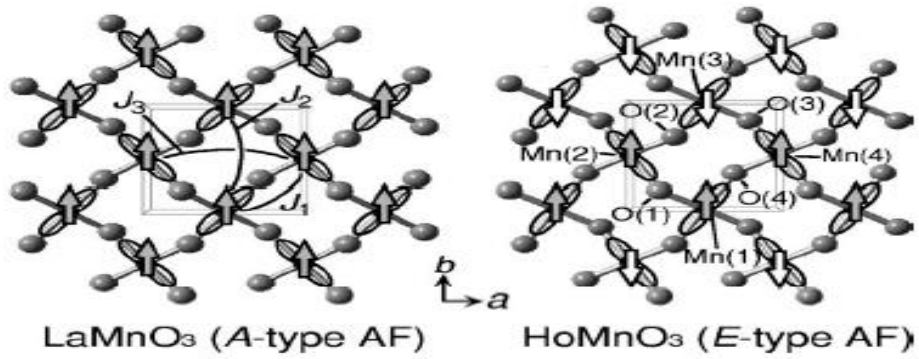


圖 2-18 A type 和 B type 反鐵磁結構型態

多鐵物質之磁電效應

如圖 2-10 所提，在不同離子半徑的稀土元素中，有兩種不同的穩定結構：六方晶系(hexagonal, small ions radius) RMnO₃ 的電極化強度相當大，電和磁之有序排列的溫度相對於正交晶系的稀土族錳氧化物來得高，但其磁電的交互作用相當不明顯；正交晶系的 RMnO₃ (orthorhombic, large ions radius) 雖其鐵電相的發生和磁有序排列的溫度很低，且極化強度很小，實用性不高，但因其鐵電形成的物理機制使其具有明顯磁電耦合現象。如今的研究方向在於找出有明顯磁電耦合的物質且同時具有大的介電常數。以下簡介磁電的耦合效應。表一各列舉了數種多鐵物質磁、電的相轉變溫度。

material	$T_{FE}(K)$	$T_N(K)$	$P(\mu C cm^{-2})$
$BiFeO_3$	1103	643	6.1
$YMnO_3$	914	76	5.5
$HoMnO_3$	875	72	5.6
$TbMnO_3$	27	42	0.06
$TbMn_2O_5$	38	43	0.04
$Ni_3V_2O_8$	6.3	9.1	0.01

表 2-1 數種多鐵材料的相轉變溫度。

h- $YMnO_3$ 是一個傳統的多鐵材料，鐵電相產生的溫度(T_{FE})在 914 K，而反鐵磁相的轉變溫度(T_N)卻在 76 K，兩者的轉變溫度相差很大，代表其鐵電和反鐵磁之間並無關連，即電的序和磁的序的來源沒有耦合現象，儘管兩者之間有磁電相互作用，其現象也不明顯。不同於 h- $YMnO_3$ ，o- $TbMnO_3$ 其 T_{FE} 、 T_N 分別在大約 27 K 及 42 K，而 27K 亦是 o- $TbMnO_3$ 由的錳離子排列由不相稱(incommensurate)-變為螺旋排列的溫度。圖 2-19 即對單晶的 o- $TbMnO_3$ 進行改變溫度和磁場下的介電質和電極化強度的變化。

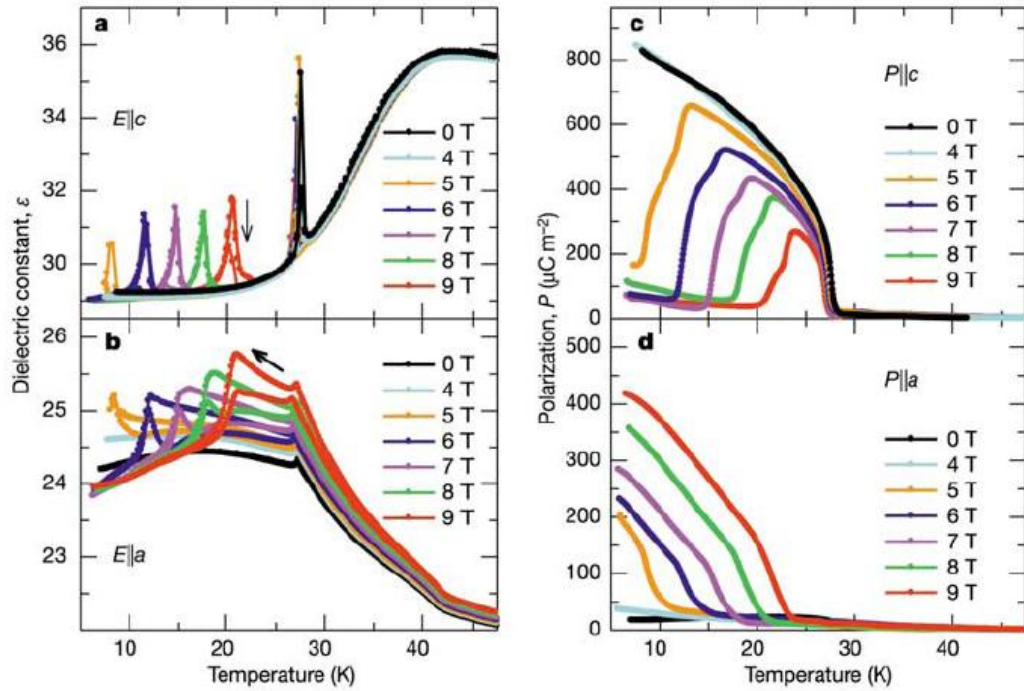


圖 2-19 TbMnO₃ 的磁電效應 [1]

圖2-19展示了o-TbMnO₃的磁電效應。此時外加了磁場在b軸，因為b軸正是TbMnO₃自旋週期調適(modulation)的方向，c軸和a軸的介電常數的變化分別為(a)圖和(b)圖。由(a)圖可發現，在加了一定的磁場後(5T)，c軸的介電值在低溫約9K的地方出現了劇烈的變化，而隨著磁場的增加，這個變化的溫度也變高，到9T時變化溫度已到了20K，作者將這個溫度定為 T_{flop} 。而有趣的是，a軸(b圖)在外加了5T的磁場以上，在 T_{flop} 和 T_L 間出現了電滯現象。而和介電常數密不可分的電極化強度(c)圖和(d)圖也出現了對應的現象，在加了夠大的磁場後(5T以上)，極化方向由本來的c軸轉慢慢轉變為a軸。b軸方向介電常數和電極化強度並無明顯變化。一切的磁電效應接在27K以下產

生，證實了此極化現象是由錳的自旋調適排列導致，也只有如此能解釋如此劇烈的磁電交互作用。

雖然 o-TbMnO_3 有顯著的磁電效應，但由於介電常數太小，無法在工業上做有效應用。然Ivan A. Sergienko 等人預測，由E-phase (Ho~Lu)反鐵磁結構所產生的鐵電極化，會比螺旋排列的磁結構(如 TbMnO_3)產生的鐵電極化還要大上百倍。〔2〕

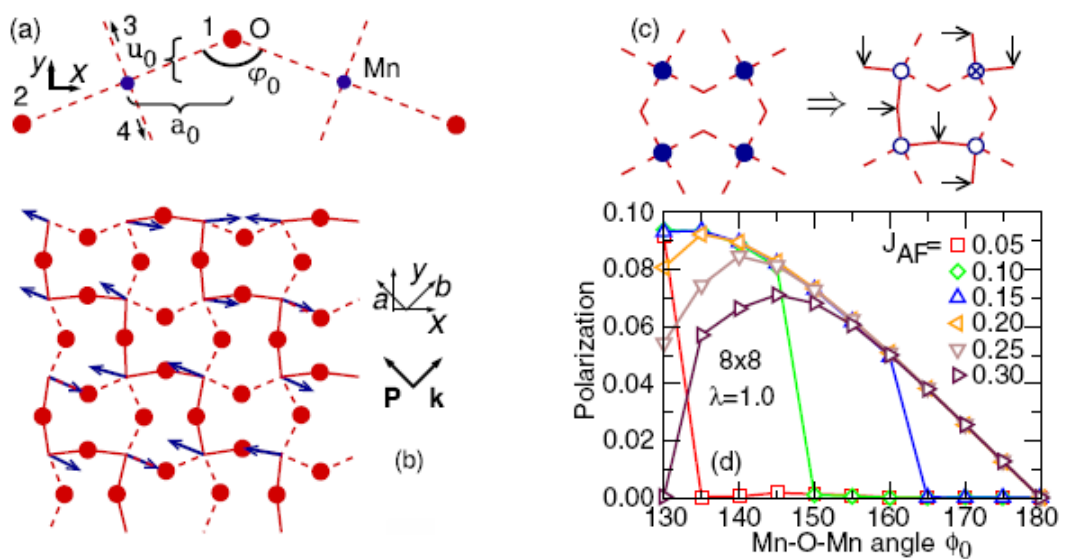


圖 2-20 E-phase 中鐵電成因的示意圖。〔2〕

R(Ho~Lu)MnO_3 在低溫進入 E-phase 後，鐵磁的 Z 型鏈就會沿著 a

軸成形，如圖 2-20(b)圖。但在鐵電態中扮演著重要角色的雙交換機制(double exchange)會讓系統中的氧原子位移，使得 2-20(c)圖中的 ϕ 角趨向 180° ，當角度變大後，電子從錳 \rightarrow 氧 \rightarrow 錳之間躍遷需要的能量會變小，此種作用會產生一個扭曲晶格的彈力能，讓系統能量加大。最後 ϕ 角會自動趨向一個會讓系統能量最小的角度。而在 a 軸會出現由於氧位移造成晶格扭曲(lattice distorted)而顯現的鐵電性。

理論上 E-phase 的稀土錳氧化物的磁電相依性很強，也同時具有較大的電極化，此為研究此材料的動機，實驗上我們以製程鎳錳氧薄膜來了解其磁特性。



第三章 實驗系統和操作原理

本章介紹製備薄膜樣品以及樣品量測的方法及儀器。包括靶材燒結製作、脈衝雷射濺鍍系統、XRD(X-ray Diffraction)、超導量子干涉儀 (Superconducting Quantum Interference Device)等的操作原理。

3-1 LuMnO₃ 薄膜製備

3-1-1 靶材製作

在元件製程中靶材對薄膜性質具決定性的影響，因此靶材的製作實為重要。本實驗使用脈衝雷射沉積法來製備薄膜，脈衝雷射沉積法主要是利用雷射光點在照射製靶材上時瞬間將靶材汽化，同時將靶材上的物質帶離並沉積在基板上，因此其優點之一是所製成的薄膜基本上保持了靶材的成分比例；亦即，若靶材的比例是Lu:Mn:O的成分比為1:1:3，則薄膜的成分比也會是1:1:3。本實驗使用兩種氧化物材料：Lu₂O₃、MnCO₃來做合成。並以固態燒結法(solid state reaction method)使其反應並形成LuMnO₃。本節詳述靶材製作過程，然後描述如何使用靶材進行薄膜沉積。

根據希望獲得之生成物LuMnO₃計算出各成份反應物(Lu₂O₃、MnCO₃)所需之莫耳數，燒結過程在空氣中，因此不會有氧缺乏的情況。

以下為靶材製造步驟

1. 將高純度(99.99%)之反應物粉末以微量天秤取得所需之量倒入瑪瑙研鉢中，研磨40~60分鐘,使其混合均勻。
2. 將已混合均勻之粉末倒在氧化鋁板上，置入高溫爐中以1200°C進行燒結24小時。
3. 在高溫中反應一段時間後取出，重複將混合物置入瑪瑙研鉢中研磨30分鐘，以確保均勻反應，此步驟約重複2~3次至反應完全為止。
4. 將合成物置於模具中形成塊材，置於氧化鋁板上，送入高溫爐中，以1200°C進行燒結24小時。
5. 將燒結後之塊材取出，將其磨碎成粉末後重複步驟4。
6. 重複步驟5. 兩次。



最後，從燒結好的靶材，刮取一些粉末，然後把粉再用研鉢磨細；以XRD 量測燒結所形成的結構，確定我們做出的靶材是正確的相和組成。

實際的反應及燒結條件會隨著設備及成份而略有不同。重複壓塊燒結是為了讓靶材密度、強度變強，且經之前研究發現，如此反覆加壓燒結的結果，會和同時加壓加溫有相同的效果。

3-1-2 脈衝雷射沉積簡介：

脈衝雷射沉積(Pulse Laser Deposition PLD)系統是利用雷射光束聚焦，打破材料表面數個層級的原子或分子結合能，瞬間將物質昇華剝離；由於雷射為脈衝形式，只有材料表面會產生反應，能保持靶材（多半為壓製成形後燒結的陶瓷塊材）之原子或分子成份，因此可蒸鍍化合物而不破壞其組織成份，具有蒸鍍速率高、蒸鍍薄膜和靶材的組成非常接近，品質良好且純淨、系統架設簡易、不需額外電源即可產生電漿環境等優點。多年來在製備高超導薄膜、金屬氧化物薄膜等實驗樣品，已有了非常廣泛的應用。本實驗室的薄膜樣品皆是以本實驗室的PLD 系統沉積製備。



系統介紹：

系統所使用的脈衝雷射光源，為波長248nm 的KrF 準分子雷射，脈衝寬度為12ns。每一個脈衝最高輸出能量為500mJ，雷射出光頻率可從1Hz 調整至100Hz。由於雷射輸出波長屬於紫外光波段，無法以肉眼直接看出，所以另外採用一肉眼可見的光源來作為校準用；此校準光系統為Nd-YAG 雷射，可產生一綠色可見光作為視認校準，使KrF 準分子雷射能準確打在靶材表面我們所希望的位置上。而雷射出光後，由於其能量並非均勻分佈，所以先利用一個長方形的限光器，以

擷取中央雷射能量較均勻的部分；經過限光器的光束再經過一反射鏡，將光源引向真空腔的方向，並經過一個焦距40cm 的抗反射覆膜透鏡聚焦，控制雷射轟擊靶材表面的能量密度。經過反射聚焦後，雷射光束與靶材表面夾角約 45° ，光束聚焦在靶材表面的面積約 4mm^2 。進行薄膜沉積的真空腔體為一內直徑約25公分、高約25公分的不鏽鋼圓柱體結構；而真空系統利用機械幫浦(rotary pump)及渦輪分子幫浦(turbo pump)可將真空度提升至 10^{-6} torr 以下。圖3-1、3-2是PLD系統與真空腔內部的俯視圖和示意圖。

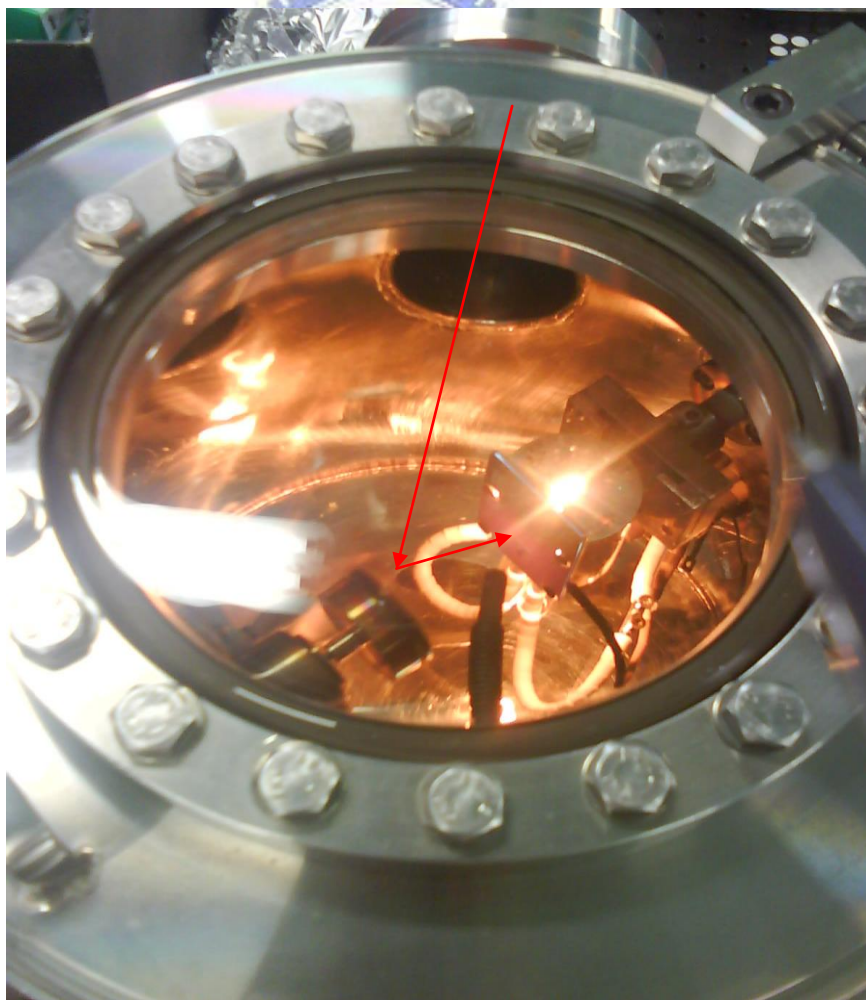


圖 3-1 真空腔內部分實體照片

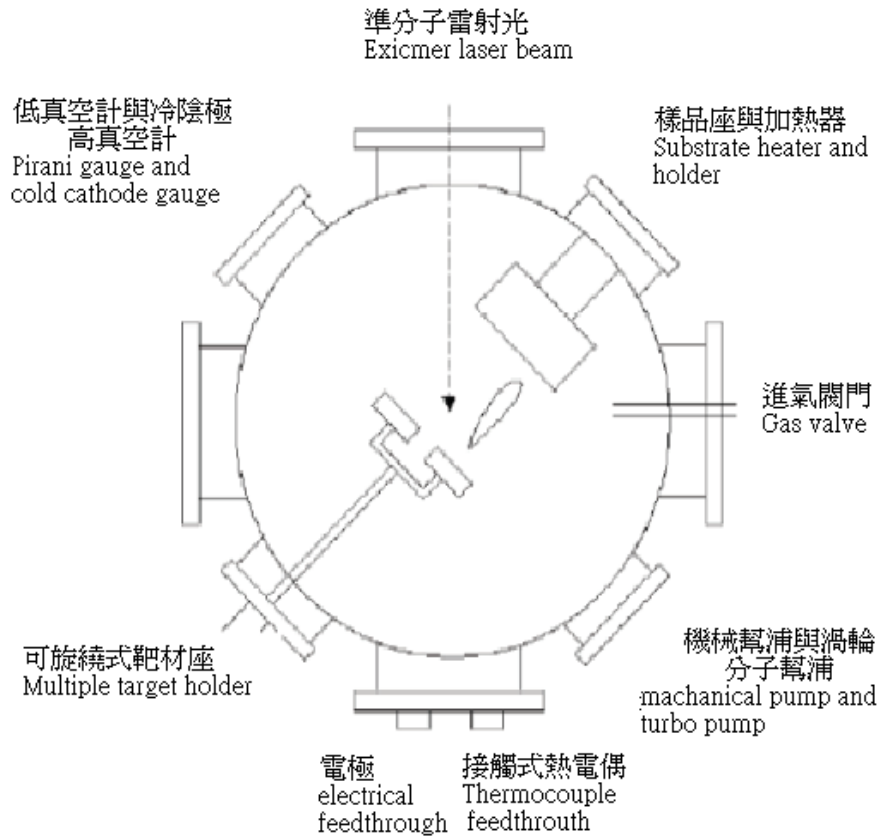


圖 3-2 真空腔示意圖

透鏡將雷射光導引並聚焦於靶材之上，雷射脈衝將瞬間游離出部份靶材物質，並將之噴發至基板之上。我們使用加熱器以及溫控裝置，準確控制薄膜成長時基板的溫度、氧氣壓力，使薄膜成長在我們所需要之條件，所使用的基板為(110)軸向之 LaAlO_3 單晶[LAO(110)]。

鍍膜前基板的清潔與、雷射的能量及頻率和真空室中的氧壓，以及靶材之間的距離和靶材的轉速，都將對成長薄膜品質有影響。實驗步驟如下：

基板清洗：

基板的清潔程度與表面的狀況，與成長的薄膜品質有絕對的關係，清洗的步驟如下：

1. 基板置於丙酮(Acetone)中，以超音波震盪器震盪五分鐘，去除基板表面油質、灰塵及殘留物。
2. 基板置於甲醇(Methyl alcohol)中，以超音波震盪器震盪五分鐘，去除上一步驟中，丙酮於基板表面的殘留。
3. 基板置於去離子水(D. I. water)中，以超音波震盪器震盪五分鐘，去除表面甲醇的殘留，最後用氮氣槍將基板吹乾。



鍍膜步驟.

1. 將清洗好的基板以銀膠黏在基座(Holder)上，烤乾(約10 min)後將其固定在真空腔內的固定架上，先以倍頻Nd:YAG雷射光檢視準分子雷射出光的路徑及聚焦於把材上之位置。
2. 開Rotary Pump，至壓力小於 2×10^{-2} torr之後，關Rotary Pump閥門，開Turbo Pump，使壓力抽至 2×10^{-6} torr以下。
3. 加熱基板使其升溫至鍍膜溫度。
4. 待達到鍍膜溫度後，關閉高真空計，切換至低真空計，將渦輪幫浦閥門關小，再放入高純氧到預定鍍膜之氧壓，等預定溫度與氧

壓穩定後，啟動雷射開始鍍膜。

5. 待鍍膜完成，關掉渦輪幫浦閥門、加熱器和電源、高純氧管線，並於真空室通入氧氣，進行淬冷(quench)，當溫度降到室溫時即可拿出樣品。

3-2 薄膜基本特性量測與分析

當完成樣品後，我們使用 XRD 量測膜的成相(phase)；使用 α step 量測膜的厚度；使用 Φ scan 檢驗膜的平面對稱性，膜和基板磊晶關係以及方向的相對位置，同時決定膜的 a、b、c 軸晶格常數；最後使用 SQUID 量測樣品的磁性。

3-2-1 X-ray diffraction

X-ray 繞射可得到薄膜的晶格常數及其軸向性，本實驗室所用的 X-ray 繞射分析儀是 REGAKU 二環式薄膜繞射儀，其放置樣品固定座的垂直軸和 X-ray 入射線夾角 θ 是可以改變的，而且偵測器可以隨著 θ 角的轉度，作 2θ 角的變動。當 X-ray 入射樣品時，會產生繞射，根據布拉格(Bragg)繞射條件：

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

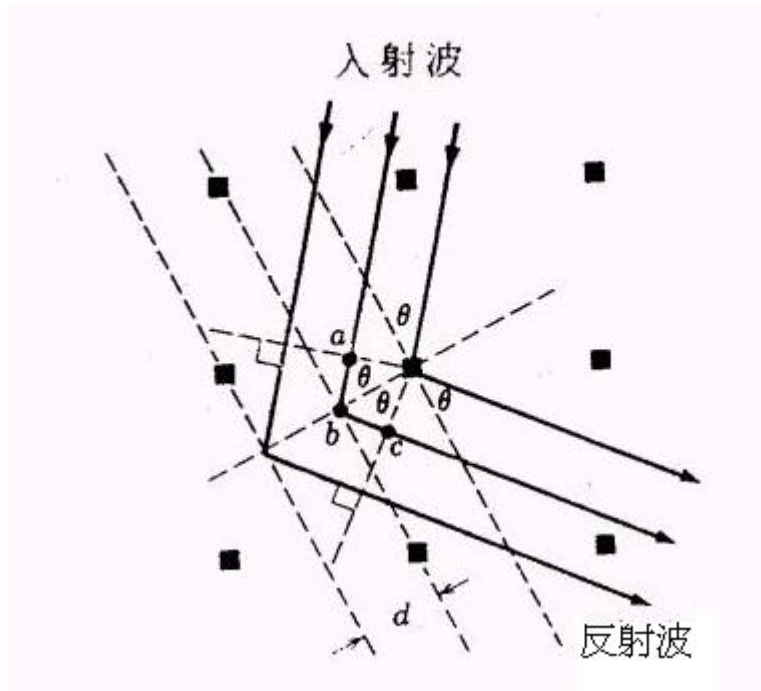


圖 3-3 布拉格繞射

其中

d 為晶格平面間的距離

θ 為樣品和入射光之間的夾角

λ 為入射光的波長

n 為正整數

實驗室的X-ray系統使用銅靶， $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ 。

系統入射光的角度(θ)，可由 0° 掃到 45° ，而偵測器的角度(2θ)則可由 0° 掃到 90° ，再由所偵測到的強度(I)對角度(2θ)的關係圖，便可查資料庫得知此類材料在不同角度所對應的 Miller indices。這樣不僅可知道膜的結晶性，也可知道有無雜相混合在其中。

3-2-2 膜厚測量 (α step)

本實驗用基板與薄膜之間的應力來穩定特定的結晶型態，因此若膜鍍得太厚，則會因薄膜中累積應力以形成結構缺陷方式獲得釋放而失去以基板穩定某一結構的效用。且若想要得知單位體積的磁化量，知道膜成長多厚是很必要的。 α -step 是施加一力在膜上，使其感測膜的高低差。圖 3-4 是機器基座的示意圖。

量測步驟

- 一. 樣品黏在基座上，否則當施力在膜上時可能會造成整塊膜翹起。
- 二. 調平基板，使其放置盡量水平，減少可能出現的誤差。
- 三. 使探針橫掃高低膜面，取標準段落，靠著段落的斜率對所有掃過的段落斜率做歸一，並記錄掃出的高低差。
- 四. 重覆以上的動作數次，從不同位置掃過，取其平均值。

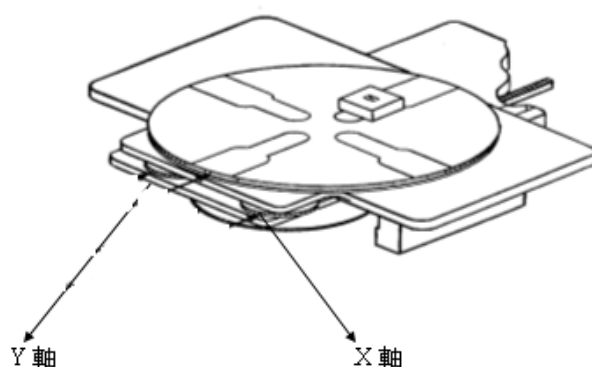


圖 3-4 α -step 機器基座示意圖

而有兩個方法可以造成膜的高低差，一種是使用酸蝕刻；另一種是在鍍膜的時候，在部分基板的上方遮上另一面基板。雖然第二種方法較費時，且就算兩次鍍膜條件都相同，還是有可能有無法避免的誤差，但第一種方法會造成膜的損傷，故本實驗使用第二種方法多製備一片膜。

3-2-3 四環繞射 (Φ scan)

為了更加確定 α - LuMnO_3 的正交晶系結構、並找出其 a、c 軸對應的方向，借用了同步輻射中心的四環繞射儀做 x-ray Φ scan 的量測來檢驗薄膜的平面對稱性。

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 Θ 、 χ 、 Φ 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 Θ 、 χ 、 Φ 及 2Θ 四環即為四環繞射儀，圖 3-5 為所使用四環繞射儀的部分實體照片。

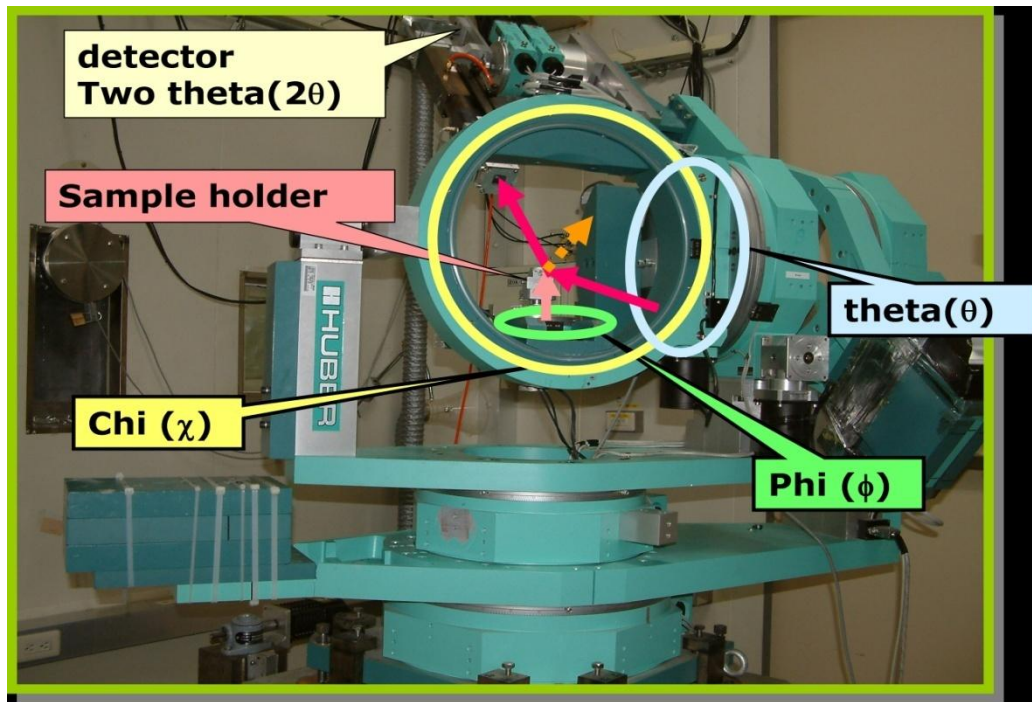


圖 3-5 四環繞射儀。

我們藉著轉動薄膜的 Φ 角來測量薄膜平面結構的對稱。

如此我們可以知道在 Φ 角上的對稱性為何，進而知道樣品在平面是否被穩定為單一軸向結構；也可知道膜的軸相對於基板的軸的位置。可藉由這些資料來推算出晶格常數。

3-2-4 SQUID (superconducting quantum interference device)

1962 年，B. D. Josephson 發現約瑟芬效應，Ford Research Labs 在1964 年利用約瑟芬超導元件，並結合電子、低溫、真空等技術開發成超導量干涉磁量儀(Superconducting Quantum Interference Device Magnetometer, SQUID Magnetometer)。本實驗室使用之超導量子干涉儀在0.1T磁場下的靈敏度可到達 10^{-8} emu。

約瑟芬效應及約瑟芬界面

(Josephson effect and Josephson junctions)

約瑟芬界面(圖3-6)則是在兩個超導材料中夾入一個極薄 ($\sim 1 \text{ nm}$) 的絕緣層來形成能量位障，超導電子對仍可穿過此層而形成超導電流。而在約瑟芬界面的情形可由圖3-7的等效電路圖來模擬，流過約瑟芬界面的總電流 I 是由電容所產生的位移電流(I_d)、正常電流(I_n)、及約瑟芬電流(I_s)所組成。當庫柏電子對以無電阻的形式從超導體穿隧絕緣層導另一邊超導體的過程我們稱之為直流約瑟芬效應。

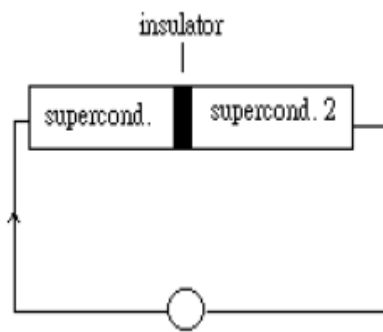


圖 3-6 約瑟芬界面示意

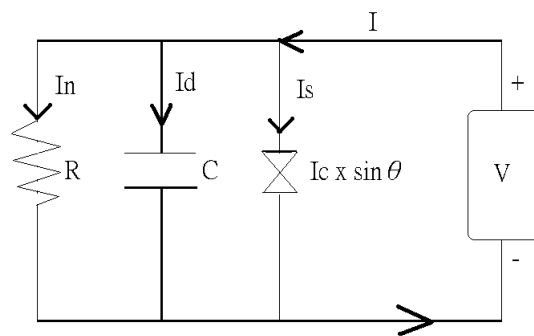


圖 3-7 約瑟芬等效電路圖

超導量子干涉儀

直流式量子超導干涉元件(dc SQUID)是目前應用在測量微小磁場的元件，由兩個並聯的約瑟芬界面組合而成。因在其內部微小磁通量的改變會造成元件電壓的振盪，而經過環的磁通量總和是外來通量 ϕ_e 和環表面流動的超導電流所產生的通量 ϕ_s 的和。將電壓值讀出後換算成磁通量則可測到其磁場的變化。

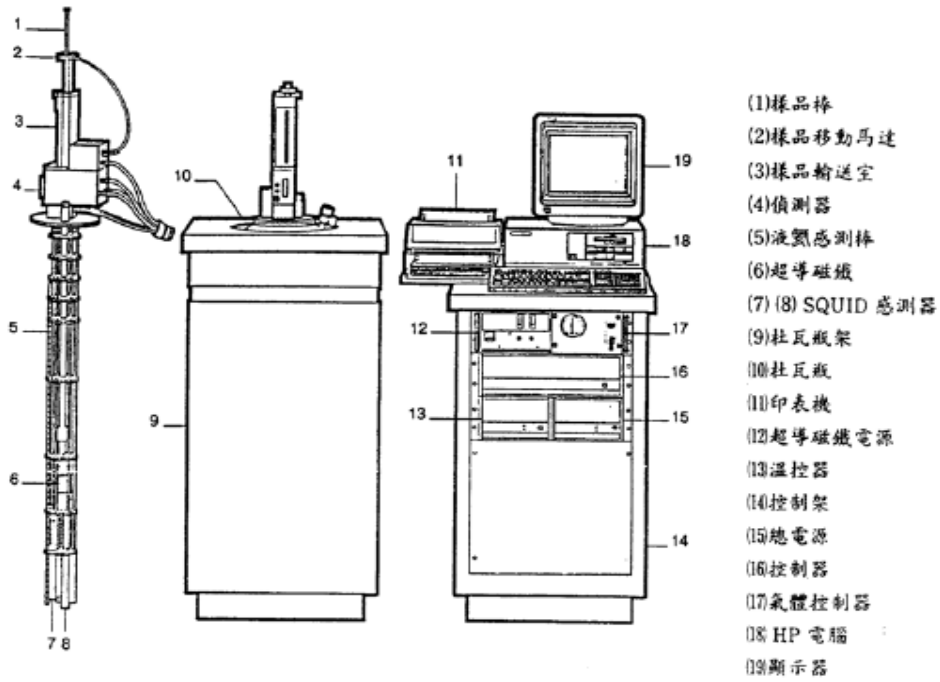
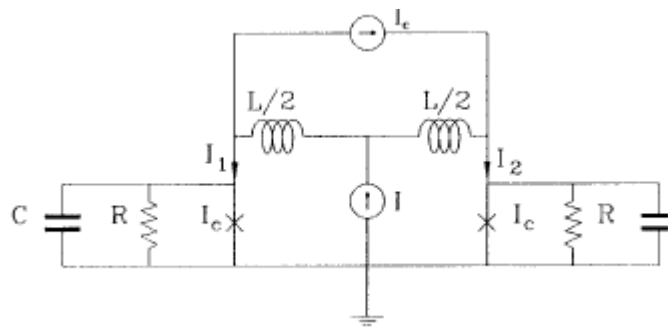


圖 3-8 SQUID 示意圖

第四章 結果與討論

4-1 鎳錳氧靶材之性質

以固態燒結法製備 LuMnO_3 靶材之 XRD 及 χ/T 圖。

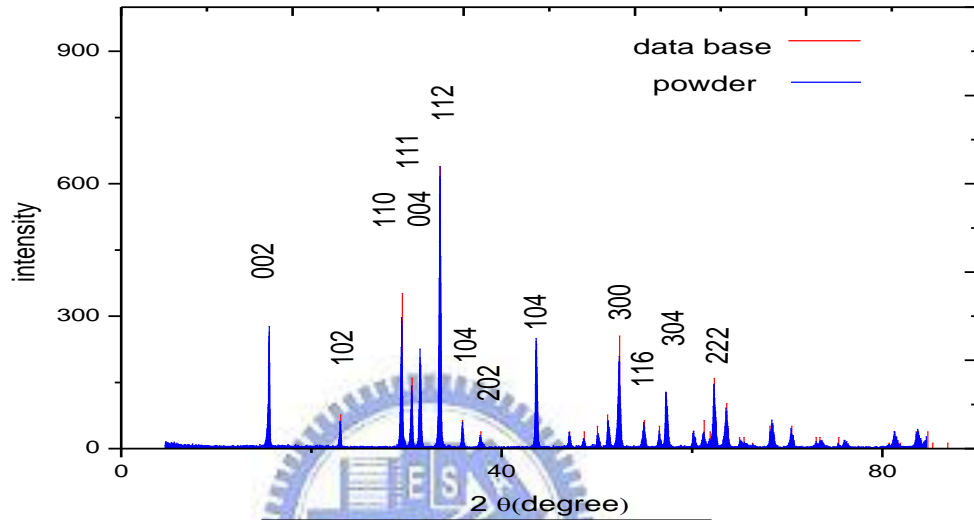


圖 4-1 LuMnO_3 靶材之 XRD

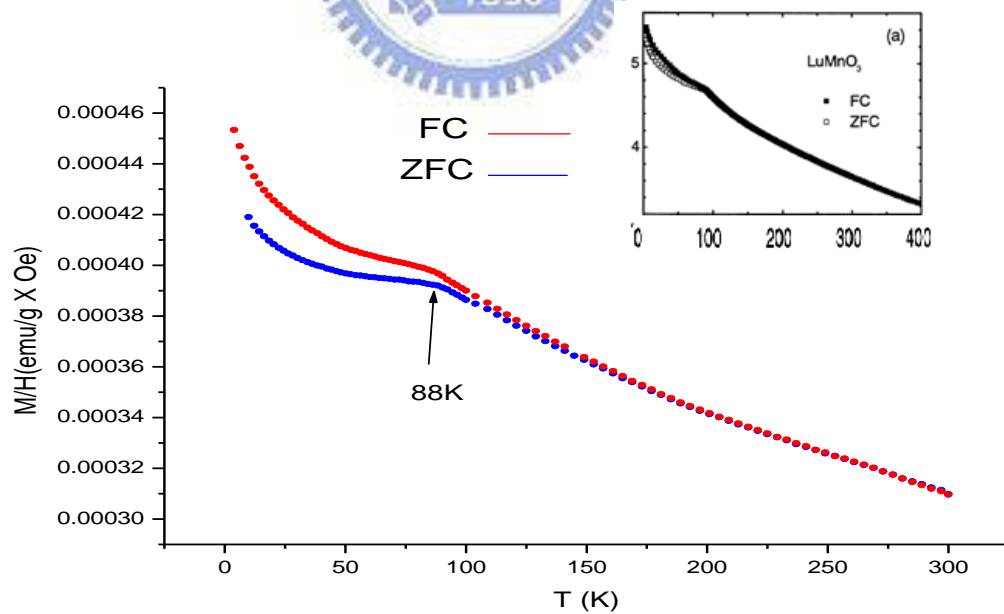


圖 4-2 LuMnO_3 靶材之 χ/T

圖4-1所示為以固態燒結法製備的靶材的X-光繞射(XRD)圖譜，比較實驗結果(藍色圖譜)和X光繞射資料庫中鎳錳氧六方晶系的繞射圖譜(紅色)可以明顯看出，以固態燒結法製備的靶材應是六方晶系(hexagonal)的鎳錳氧化合物，而非正交晶系(orthorhombic)結構。圖4-1的結果，同時顯示繞射峰的反射角度和強度比例均與文獻中報導的結果相當吻合，可知本實驗製備之塊材應為晶體結構極佳的純相六方晶系鎳錳氧化合物；靶材的 χ/T 圖也映證了這點(圖4-2)，和K. Yoshii [8]以固態燒結法製成的樣品 χ/T 圖一致(圖4-2右上)，唯一一個轉折點 T_N 位於88 K左右的位置。

PLD製程的特性之一是可以將靶材成分完全反應在薄膜上，故可使用此種比例(1:1:3)的鎳錳氧做為靶材，並結合使用的基板成長具相同化學劑量(stoichiometry)但不同結晶結構的鎳錳氧化合物薄膜。

基板的選擇對成長薄膜有非常重要的影響，當基板和薄膜結構或維度相似時，薄膜和基板介面上的原子排列會有同調(coherent)或半同調(semi-coherent)的現象，此時雖然薄膜中可能因晶格常數不匹配而導致應力，但介面需要的能量遠比非同調(incoherent)介面小，

因為系統總是習慣偏向自由能較小的平衡狀態，因此介面原子排列形式有依附基板晶面構造堆疊的趨勢，以減少介面能。這種現象稱為「磊晶穩定」(epitaxial stabilization)。

由於鎳的離子半徑限制，多晶(poly-crystal)的正交晶系鎳錳氧結構只能在某些特殊製程下合成，例如高溫或高壓，並且至今無人製造出單晶結構的鎳錳氧，本研究為了更深入的研究鎳錳氧的物理性質，便嘗試著將鎳錳氧鍍成薄膜。為了穩定正交結構鎳錳氧薄膜，必須尋找適當的基板使得樣品介面能量小，即晶格不匹配程度小的基板。

A. A. Bosak [9] 等在2001年使用了MOCVD的鍍膜技術，曾在鋁氧(LaAlO₃)(100)基板上成長了鎳錳氧(101)方向的薄膜。但這種成果無法徹底了解鎳錳氧單向的磁特性；並且鎳錳氧的電極化現象也是在不同軸向顯現出不同特質。因此經過晶格匹配程度的比較，最後在實驗中選擇了鋁氧(110)軸向的基板，希望可在垂直基板的方向成長出單一軸向的b軸薄膜。

	a 軸晶格常數	b 軸晶格常數	c 軸晶格常數
鎳錳氧靶材 (Orthorhombic)	5.205	5.79	7.31
LAO 基板 (cubic)	3.789	3.789	3.789
LAO(110)基板 相對於薄膜方向的 晶格長度	5.358		7.578

表 4-1 LuMnO_3 薄膜與 LAO 基板的晶格常數。

LaAlO_3 (110) 的基板在 $[1\bar{1}0]$ 和 $[001]$ 方向的晶格常數分別為 5.358 Å 和 7.578 Å，和 LuMnO_3 的 a、c 軸較為吻合，對於 a、b 軸長相距不多的鎳錳氧而言，有將較適配的 a 軸固定在基板面上的效果。沿著 $[1\bar{1}0]$ 和 $[001]$ 軸的不匹配程度 (mismatch) 分別是 2.85% 及 3.54%，

4-2 鍍膜結果

選擇了LAO(110)軸向基板後，我們利用鍍膜條件的控制來克服薄膜和基板晶格常數的不匹配，穩定其結構。

以下比較本實驗所試驗的一些鍍膜條件所得薄膜的XRD。由於每個樣品的面積不同，X-ray反射強度的絕對量值不能當作參考。因此，將每片樣品基板的訊號歸一，此時膜訊號的強度才有可以比較的價值。同時XRD中有沒有不應該出現的訊號、峰值的半高寬、峰值出現的位置等，都是據以判斷薄膜結構品質的重要指標參數。對於o-LMO而言，經過大範圍的溫度、氧壓和厚度變化，所得到的結論：800 °C、氧壓0.1 Torr、膜厚100 nm(濺鍍12000下)，為最佳的鍍膜條件。

而實驗中也嘗試鍍完膜後在高溫持溫一段時間再行降溫，即所謂的退火(anneal)，一般而言是改善薄膜品質的製程；但發現在退火後，薄膜會出現六角晶系(hexagonal)的相，推測應該是高溫時，退火會讓原子進行重新排列的時間增長，以基板的應力穩定正交結構的效果減弱之故。因此退火製程應不太適用在此種利用基板改變薄膜結構的實驗，故實驗中鍍膜結束後馬上加入氧氣使其快速降溫，以避免在冷卻過程中發生自發退火的效應。

PS. 以下出現的 orthorhombic 是用 Pbnm group， hexagonal 是用 P₆3cm group。

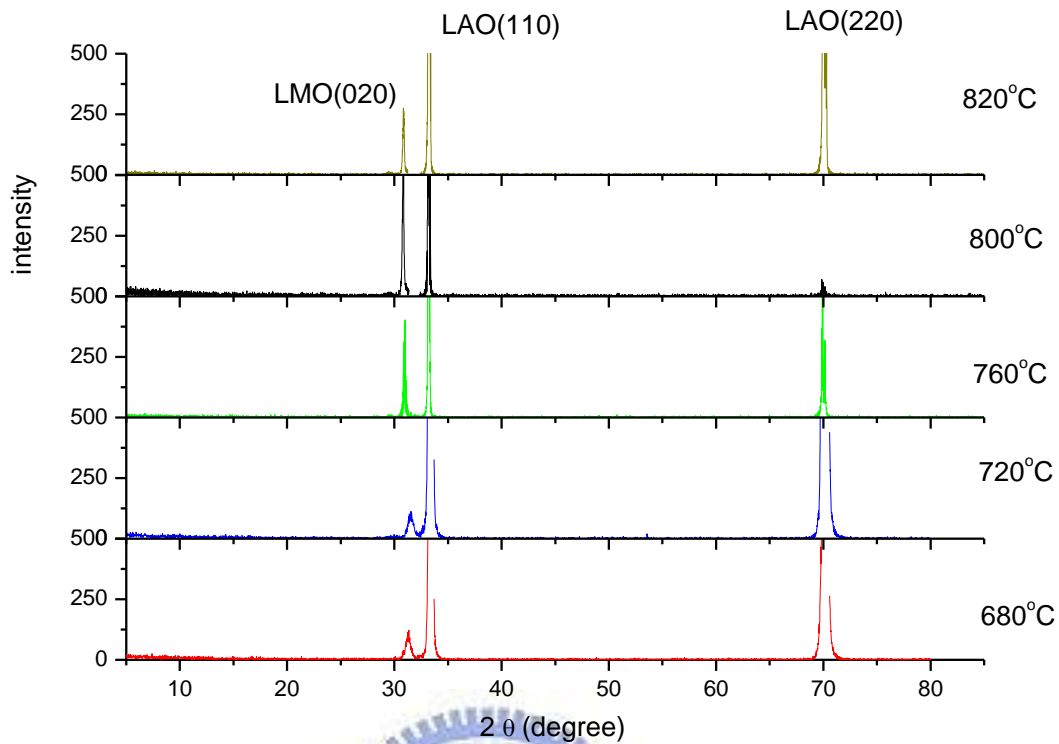


圖 4-3 不同成長溫度下薄膜之 XRD 圖譜，顯示薄膜的結晶狀況在 800 °C 成長時最佳

實驗中首先研究成長溫度對薄膜結晶構造的影響。圖 4-3 是不同溫度下、0.1 torr 氧壓、80 nm(9000 pulse)所得的薄膜之結晶狀態比較。

圖中所示之縱軸是接受到反射光的強度，橫軸是繞射角 2θ 。可以發現在 $2\theta = 34^\circ$ 、 70° 附近是基板訊號； $2\theta = 31^\circ$ 是鎳錳氧(020)的訊號。在 800 °C 的時候，反射光的強度最強，顯示成長的薄膜之結晶性較佳；並且從 720 °C 到 760 °C 間可以看到(020)繞射峰明顯向左偏移，也愈吻合資料庫中塊材所顯示的 LMO(020)的繞射角位置；其半高寬也較窄。故實驗選擇 800 °C 是最佳鍍膜溫度。

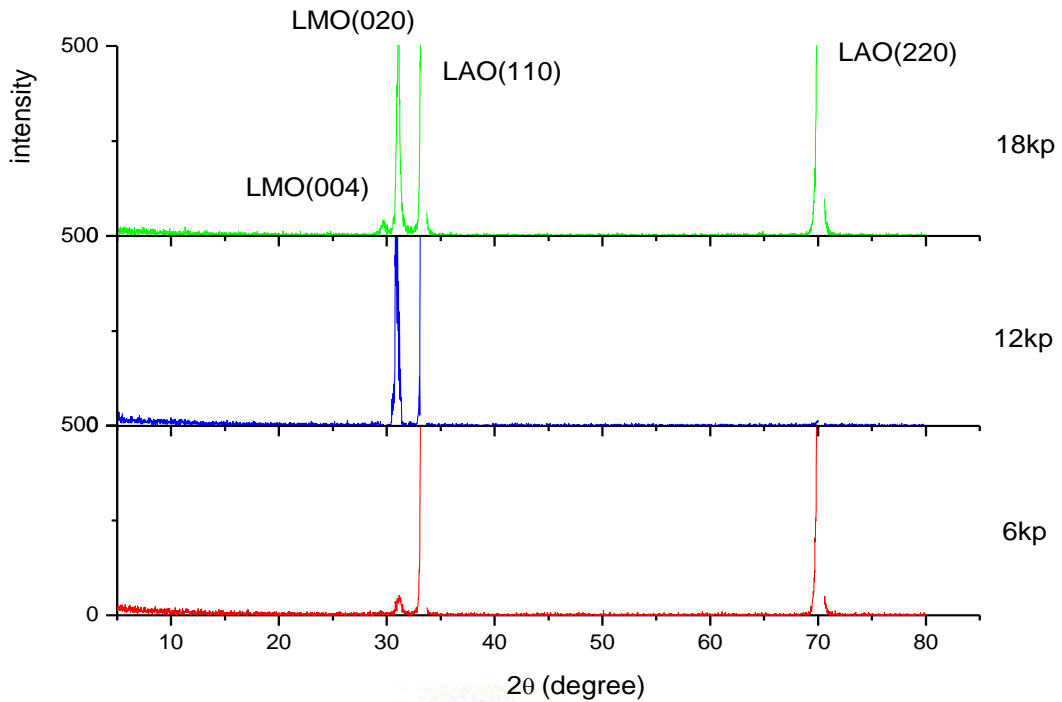


圖 4-4 不同厚度下薄膜之 XRD 圖譜，顯示薄膜的結晶狀況在 100nm(12kp)成長時最佳

接著比較在 800°C 、0.1 torr 氧壓下改變薄膜厚度對薄膜結晶狀態的影響。

由圖 4-4 可以明顯看到在膜後在 150 nm(18kp)時，在 $2\theta = 29^\circ$ 附近開始出現對應於六角晶系的(004)的繞射峰，繞射峰顯示有雜相生成。並且隨著膜厚的增加，鎳錳氧(020)峰值的位置向左偏移，顯示鎳錳氧 b 軸的晶格常數隨著膜厚的增加而增加，可能是因為膜厚增加後，基板磊晶應力的效用減弱，致使部分區域無法完全維持正交結構。在 50 nm(6kp)時，因製備出的膜太薄、不利於後續磁性極其他特性的量測，故本實驗選擇 100 nm(12kp)為最佳鍍膜條件。

膜愈厚不僅減少了基板應力的效果，且因雷射入射的次數愈多，讓樣品必須在高溫維持比較久的時間，難以避免的出現一些類似退火的效應，故鍍膜頻率也是個值得重視的因素。故本實驗以雷射脈衝重覆頻率為 10Hz，做為鍍膜條件之一。

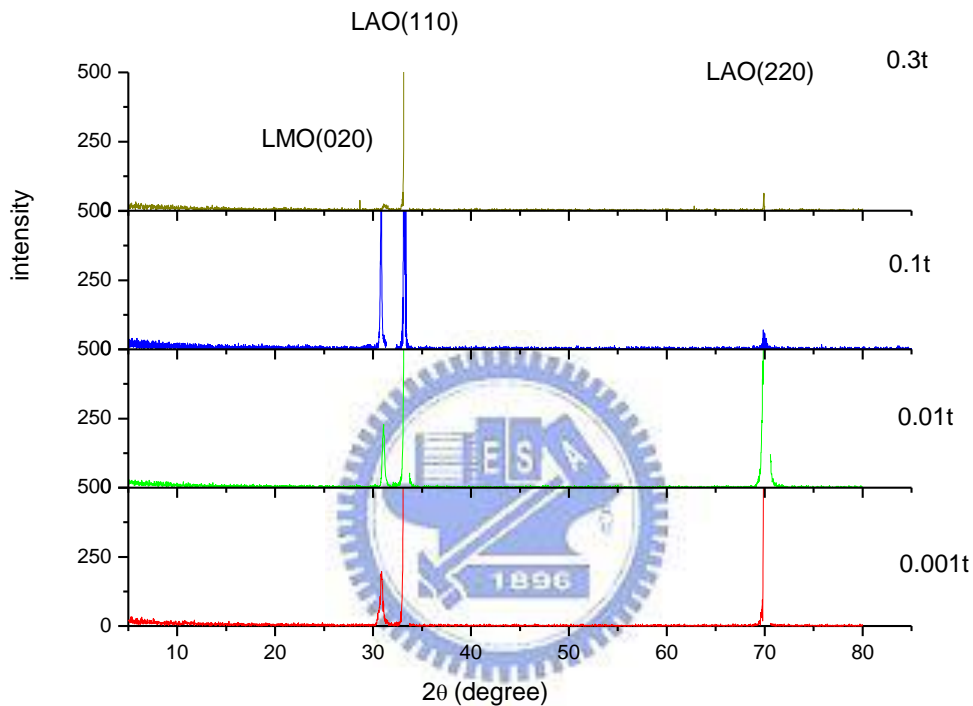


圖 4-5 不同氧壓下薄膜之 XRD 圖譜，顯示薄膜的結晶狀況在 0.1 torr 氧壓成長時最佳

最後，比較鍍膜時氧壓對薄膜結晶性的影響。氧壓是個比較難控制的變因，因為在變換氧壓時薄膜的厚度也會隨著氧壓的變小而增加。由圖 4-5 所見，薄膜(020)繞射峰的反射強度在氧壓為 0.1 torr 下最強；且儘管在低氧壓時薄膜並無出現六角晶系的訊號，但(020)位置的峰值半高寬明顯比氧壓為 0.1torr 時的大。故本實驗中選擇

0.1 torr 為最佳鍍膜氧壓。

至此為不同條件下的最佳製程，但為了避免不同條件耦合下可能會有更好結果，在 800°C、100nm、0.1 torr 氧壓附近做地毯式搜索，最後發現在這個條件組合為成長 b 軸薄膜的最佳條件組合。

4-3 Φ Scan 量測

為確定所製備的鎳錳氧薄膜的結晶品質及晶軸取向，所有樣品均以同步輻射研究中心的四環繞射儀作 Φ -scan 的量測，以測定薄膜在平面上的軸向排列和定位。

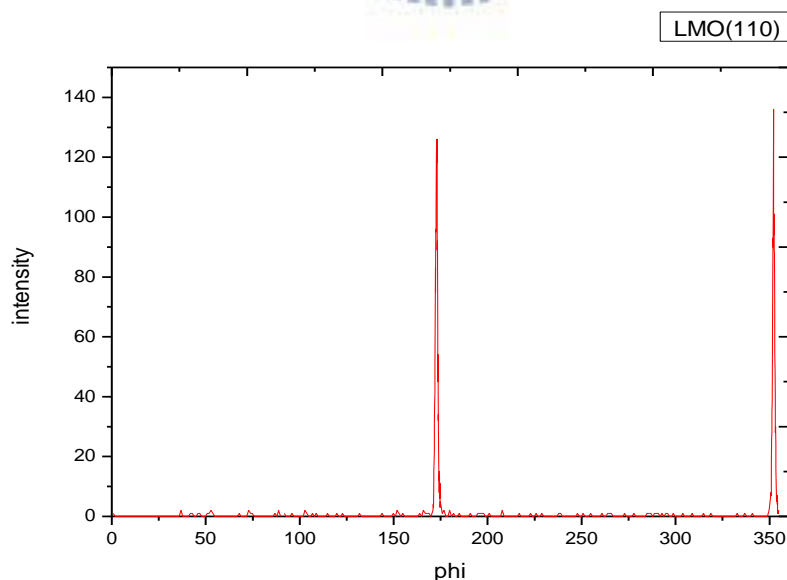


圖 4-6 薄膜 Φ Scan 圖

圖 4-6 顯示薄膜(110)軸在 Φ 角上的對稱性。(110)的鎳錳氧僅在約 172° 和 352° 左右出現訊號，其角度相差 180° ；由於垂直於膜面是 b 軸，可知(100)是二重對稱。在這種基板晶格常數的條件下，若(100)在這兩個角度為二重對稱，(001)會出現在 86° 和 266° ，亦為二重對稱；即在平面上的 a、c 軸已分開，比預期中只有 b 軸定向的薄膜還要好，因此我們得到近似於單晶的樣品，可研究其物理特性各向異性(anisotropy)。

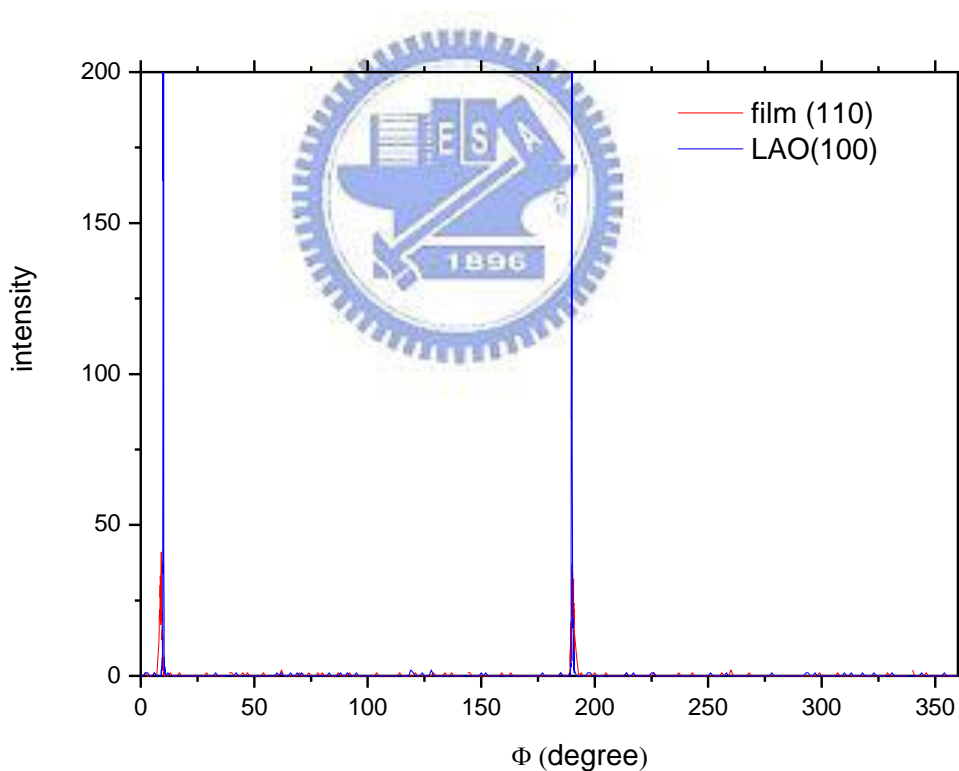
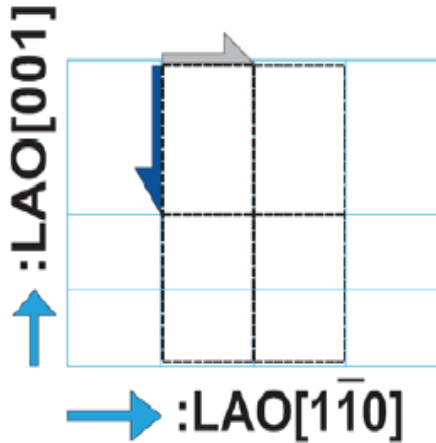


圖 4-7 薄膜相對基板關係

基板和薄膜角度的相對關係也是另一個要重視的地方。圖 4-7 顯示 LAO 基板的 $[1\bar{1}0]$ 軸和薄膜的 $[100]$ 幾乎完全重合，和實驗最初預期的相同。



實驗中也利用四環繞射計算出 α - LuMnO_3 薄膜的晶格常數(表 2)。a、c 軸在基板的應力下拉長了 0.47% 和 1.68%；b 軸因為 a、c 軸拉長的關係，為了維持單位體積大小，使晶格扭曲產生的能量變小，內縮了 0.82%。單位晶胞體積相較靶材膨脹了 1.32%。其中 c 軸較 a 軸容易拉長，則是因為其正交結構的特性所致。

	a axis	b axis	c axis
Data base	5.199	5.789	7.297
Sample Lattice constant	5.223	5.741	7.420
Expansion	+0.47%	-0.82%	+1.68%

表 4-2
由四環繞射校正出的薄膜晶格常數和扭曲程度

4-4 磁性分析

得到軸向明確的鎳錳氧薄膜後，使用了超導量子干涉儀來量測樣品在不同軸向的磁特性。由於膜厚的限制，太小的磁場無法準確的量測樣品的磁訊號，因此使用了 0.1 Tesla 量測磁導率相對於溫度的變化($\chi-T$)。在 SQUID 的量測過程，先在 4 K 時取到樣品訊息最好的位置，而後量測場冷(field cool)FC 和零場冷(zero field cool)ZFC 的磁訊號，接著我們將它減去以相同鍍膜步驟所處理後的基板，以求薄膜的真實訊號。



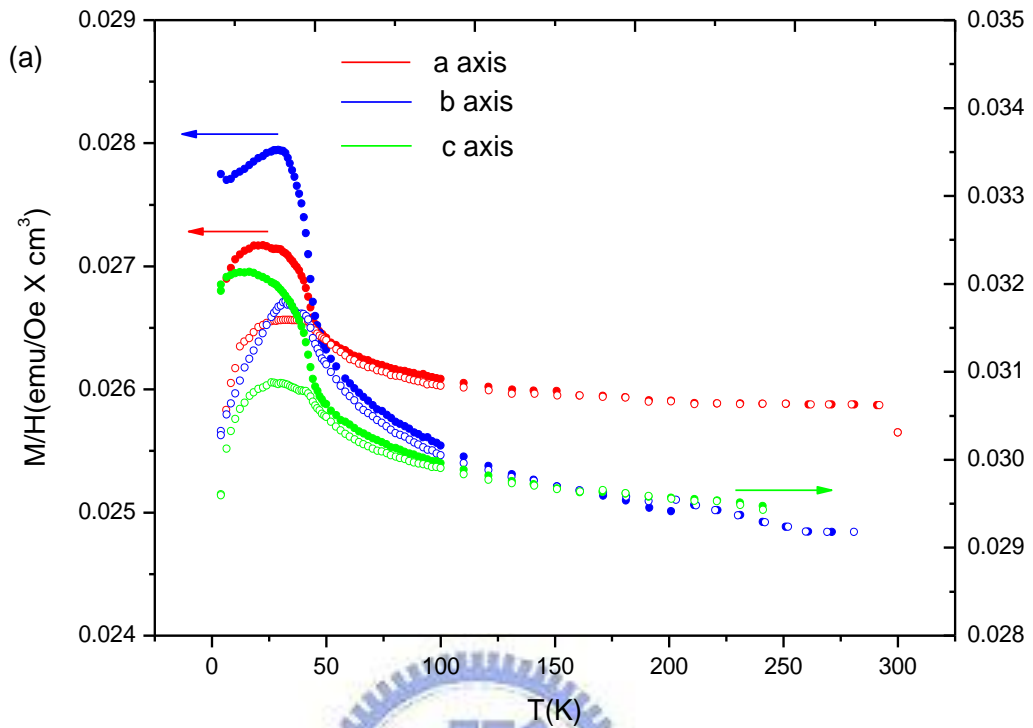


圖 4-8 不同軸向的 χ/T 圖

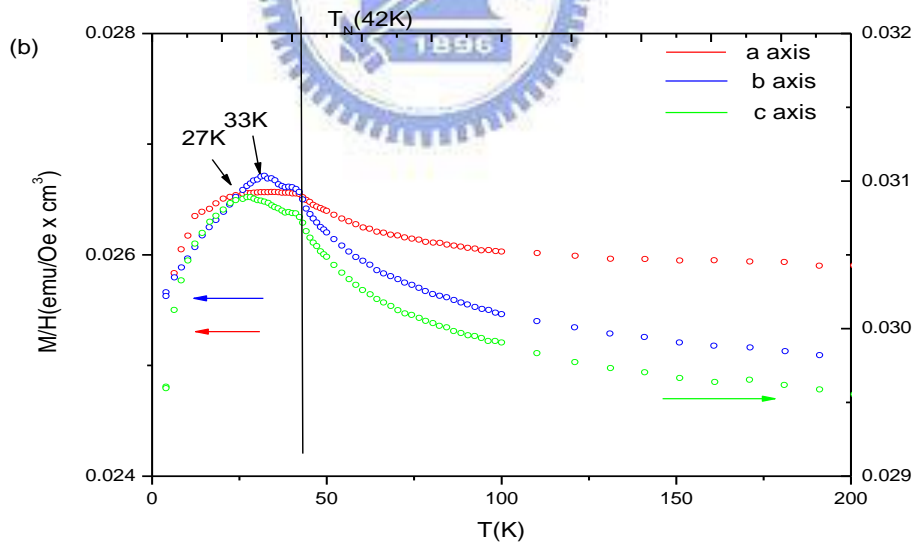


圖 4-8(a)是膜的不同軸向減去基板訊號的的 $\chi-T$ 圖，紅、藍、綠分別對應 a、b、c 軸，實心、空心分別是場冷和零場冷訊號。4-8(b)是零場冷訊號的比較。

首先注意b軸的訊號，這個方向很明顯的看出除了在43K的地方有一個錳磁矩的相轉變溫度 T_N 外，在接近33 K的地方有第二個相變特徵。從圖2-18的由比熱量測繪製的磁有序相圖預測， LuMnO_3 在30 K~50 K的地方有兩個相轉變，但無法由比熱量測判斷相變的原因；現在可從b軸的 χ -T圖知道這個相變可能是由於磁有序(ordering)的轉變而來，且從E-phase反鐵磁的結構看來，很有可能是系統由磁態由不相稱-相稱反鐵磁的相變。

在a、c軸在43 K時是由順磁轉變為反鐵磁的轉換溫度 T_N ，此後磁量仍慢慢上升，分別在26 K ~ 27 K上也出現了第二個較不明顯的轉折，此溫度以下磁量變陡降，a、c軸二次轉折溫度出現的位置無法對應b軸上的第二個相變溫度，而磁性上出現的行為也大有不同，不禁令人懷疑鎳錳氧正交結構是否有第三個相變出現的可能。

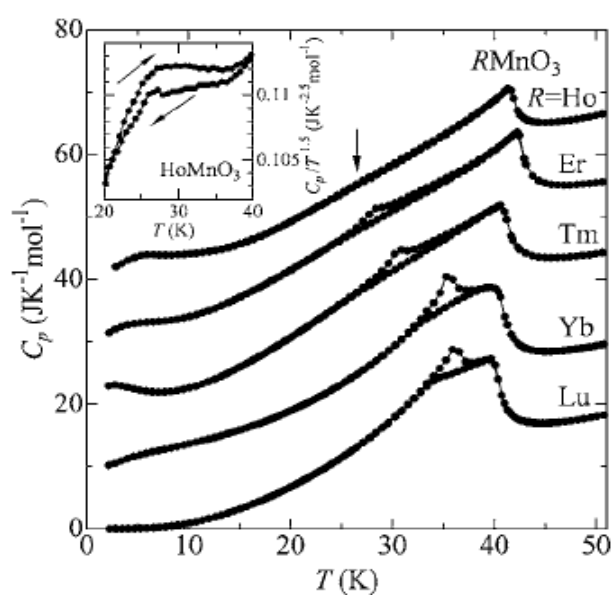


圖 4-9 RMnO_3 之比熱-溫度圖 [7]

圖4-9為正交晶系 RMnO_3 之比熱量測，雖然在文獻中作者認為鎳錳氧在40K左右有兩個相轉變，但從圖型來判斷在42K、37K和33K可能有三個相變，第二和第三個相變分別在降溫和升溫上的時候出現，這個現象似乎和我們鎳錳氧薄膜的各向異性質有相互對應的關係。

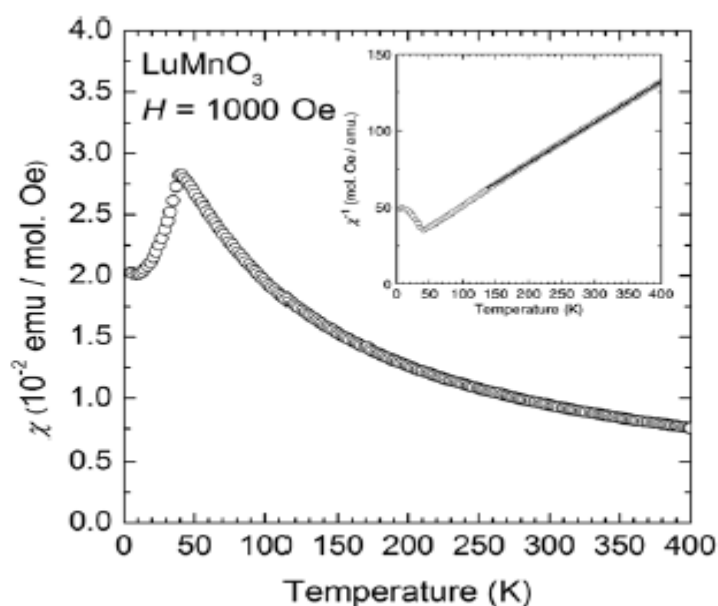


圖 4-10
多晶鎳錳氧磁訊號
〔10〕

圖 4-10 是 H. Okamoto 等人利用高溫高壓製成鎳錳氧的多晶所量測得的磁訊號〔10〕：由於樣品是多晶，三種軸向的磁特性都對訊號有貢獻， T_N 出現在 43 K，但卻無 T_L 轉折的出現，可能是此種製程方法會破壞 T_L 的特性，抑或是根本就不應該有第二個相變。因此我們需對實驗中出現的第二個相變做驗證。

此外低溫時磁量下降，是因鎳雖為內過渡元素，但正三價的鎳為全滿的軌域離子，讓訊號中沒有順磁的貢獻，因此現象較單純。

我們在不同軸向量測不同磁場的磁特徵，檢驗第二個轉折溫度的

特性。

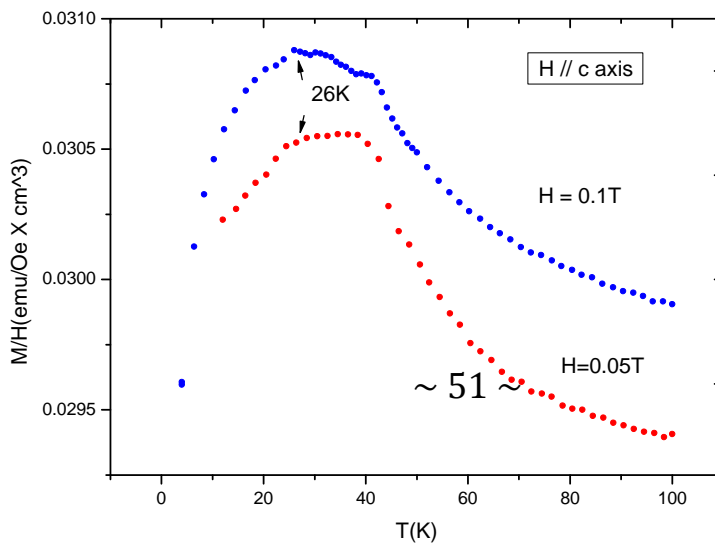
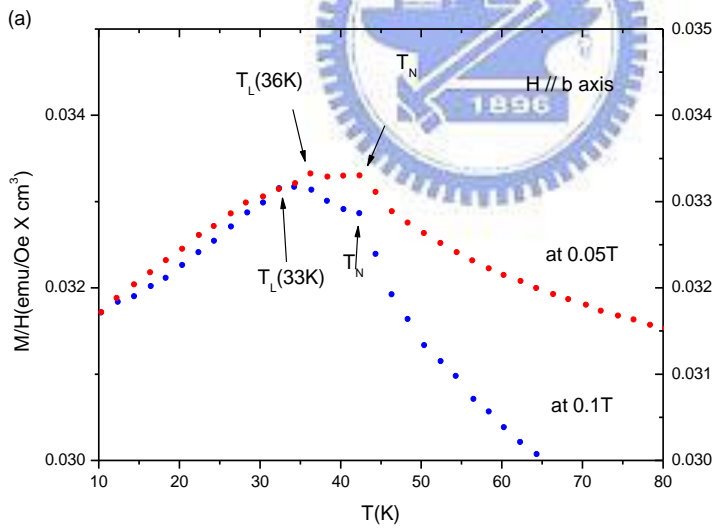
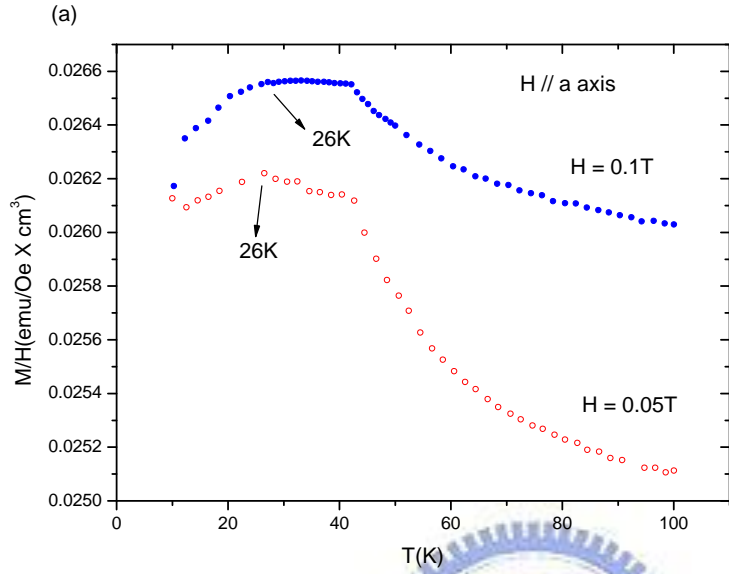


圖 4-11

(a) 圖為不同磁場平行 a 軸

(b) 圖為不同磁場平行 b 軸

(c) 圖為不同磁場平行 c 軸

圖 4-11 是在 500 Oe、1000 Oe 磁場分別於 a、b、c 軸的 ZFC 量測，可以看出在 b 軸第二個轉折溫度在高磁場的時候往低溫偏移了約三度。第一個轉折溫度 T_N 並沒有明顯的變化；相較之下，第二個相變溫度對磁場的感應力比較強，這種行為只在 b 軸上看得出來。無獨有偶，另一篇由本實驗室林宗漢學長 2008 年於 APL 發表的論文〔4〕，亦在同是 E-phase 欽錳氧的第二轉折點發現轉折溫度對外加磁場改變的現象，儘管外磁場會降低 T_L 溫度的現象已被發現〔14〕，但磁場僅改變 0.05 Oe 即有那麼大的溫度變化則是聞所未聞，此種有趣的現象由於證據不夠完全而無法解釋，不過若系統在沒有磁場狀態下的 T_L 溫度，則可能比 36K 更高，會和比熱量測出的溫度一致約 37K(圖 2-18)。

而在 a、c 軸上在外加了 500 Oe 磁場後第二個轉折溫度相較原本 1000 Oe 磁場下並無差別，此一現象更為 a、c 軸上的第二個轉折訊號和在 b 軸出現的第二個轉折訊號無關的證據。

雖說過往文獻中，中子繞射沒有找出 T_L ，但在我們實驗樣品上出現在 b 軸的第二個較為明顯且劇烈的相變可能是 T_L 。在理論上的預期，自旋週期調適的確是沿著 b 軸發生，因此接下來的工作應該是再做一次中子繞射來驗證其二次轉折是否為所謂的 T_L ，及其所出現的溫度和方向。

4-5 比較及討論

(a) 鐵電極化的預測

圖 2-9 是稀土錳氧化物鈣鈦礦結構的理想圖形，但由於 Re-O 和 Mn-O 鍵長的不匹配，在某種程度上會使得 MnO_6 的八隅體產生型變，造成 Mn-O-Mn 的鍵角偏離 180° ，如圖 4-12(a)。綠色是稀土元素、藍色是錳、紅色是氧。

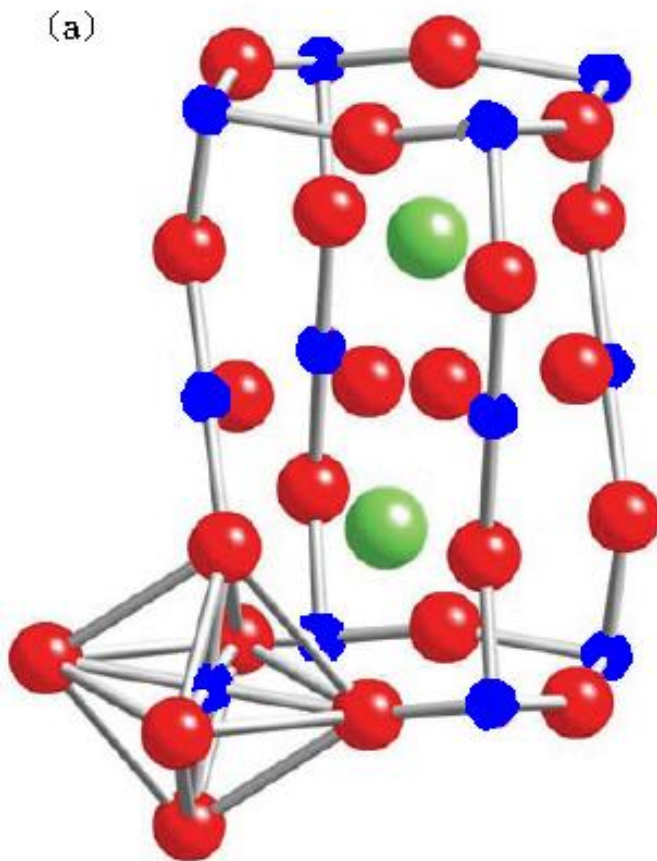


圖 4-12 [13][2]
(a) 真實的錳錳氧結構
(b) 錳-氧-錳 鍵角示意圖

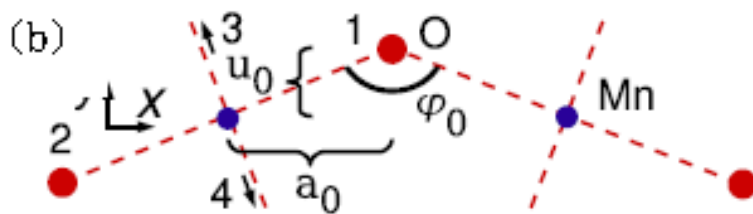


圖 4-13 是不同離子半徑的稀土錳氧化物相變圖 [7]。在離子半徑小於鈦(Ho)離子的錳氧化物中，以鈦錳氧為例第一個轉折溫度約出現在 42K，這個反鐵磁訊號為鄰近 Mn^{3+} 離子與次鄰近 Mn^{3+} 離子的交換交互作用(exchange interaction)的競爭造成自旋阻挫(frustrated)而形成 Mn^{3+} 的反鐵磁相轉變，一般將這個轉折溫度定義為 T_N (Neel temperature)。

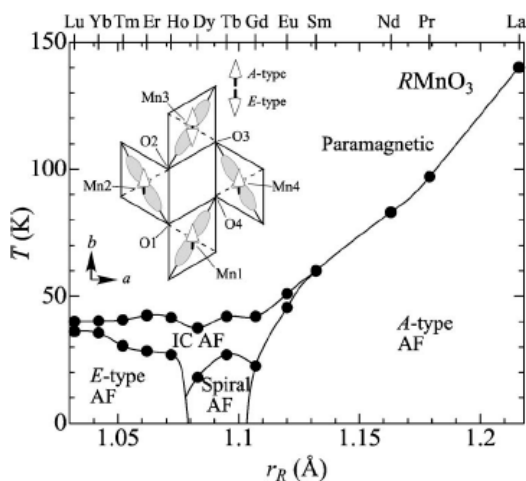


圖 4-13
鈦鈦礦 $RMnO_3$ 之 離子半徑-結構相圖 [7]

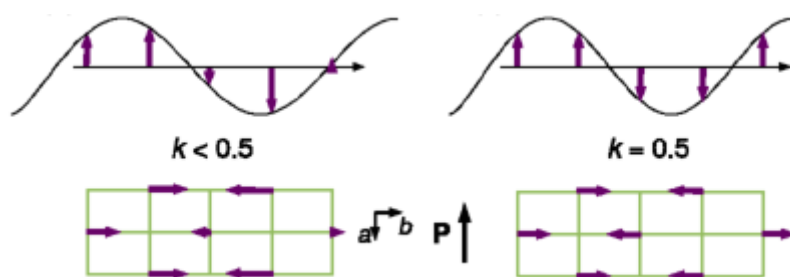


圖 4-14 不相稱 -> 相稱

隨著溫度更下降，系統會進入一個不相稱(incommensurate)的狀態，圖 4-14 可大致說明這種現象。當晶格週期和自旋週期(向 b 軸行進($0, k_b, 0$))的比例為無理數，稱之為 ICM 狀態(圖左)，在這段溫度自旋週期會隨著溫度改變；當溫度到 34K 左右時，晶格週期和自旋週期的比例即被固定住，成為一個不隨溫度改變的值，此為 CM(commensurate)狀態，此溫度即為 T_L 。比鈹小的稀土元素在 T_L 以下系統將呈現一個 E 型的反鐵磁狀態。

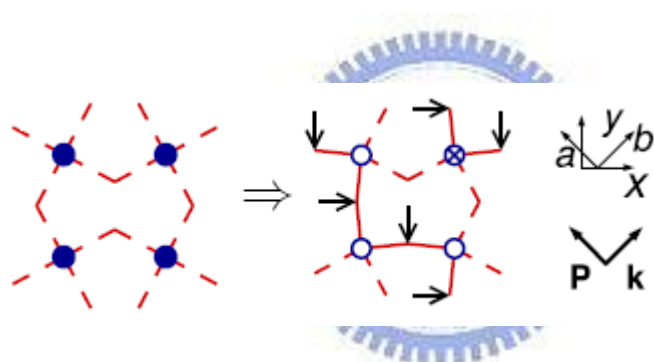


圖 4-15 雙交換下氧的位移

在雙交換(double exchange)的機制下，若材料是呈現 E 型的反鐵磁，為了使得電子間跳躍的能量減小，晶格會再一次的產生型變，Mn-O-Mn 的鍵角會趨向 180° ，即氧離子開始位移，如圖 4-15，自旋同向的錳中間的氧會有位移，而自旋反向錳中間的氧則否；如此地壓縮晶格，使得彈力位能上升，系統最後會傾向使得總能最小的角度穩定。而此時晶胞中氧位移不會對稱，最終會在 a 軸產生電極化 [2]。圖 4-16 是不同離子半徑的 RMnO_3 對應之 Mn-O-Mn 的鍵角角度。鐳錳氧的錳-氧-錳鍵角是 155° ，而鎳錳氧由於鎳的離子半徑小，角度會變成 140°

左右。

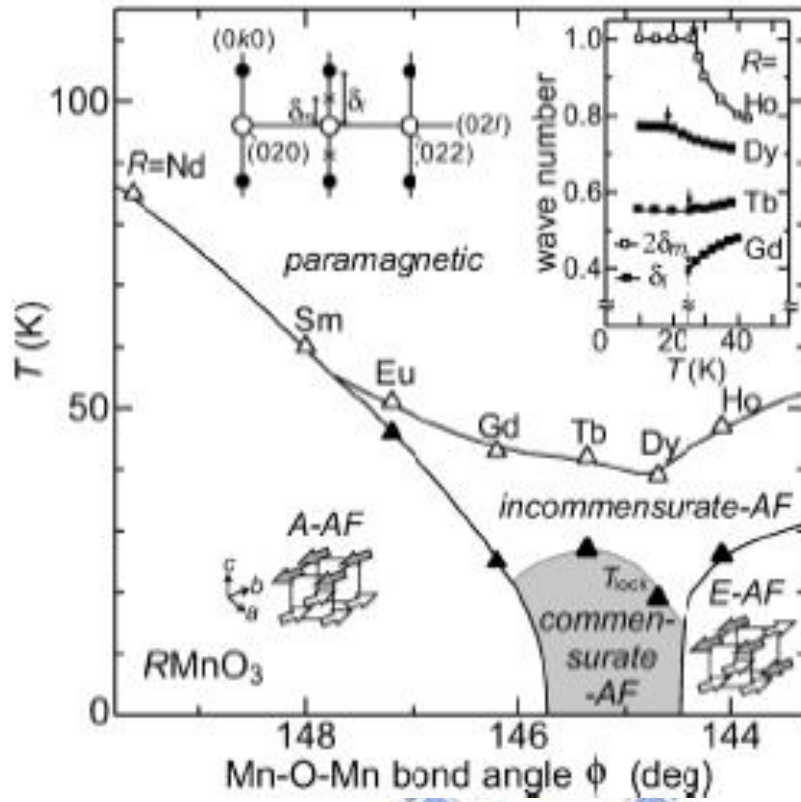


圖4-16
不同離子半徑的
 $RMnO_3$ 對應之錳氧錳
夾角 [12]

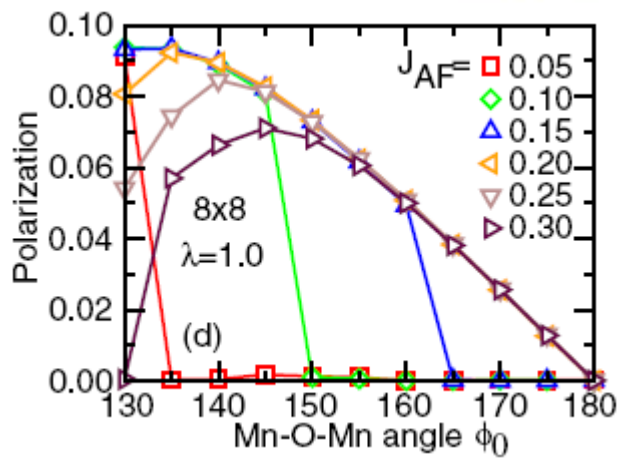
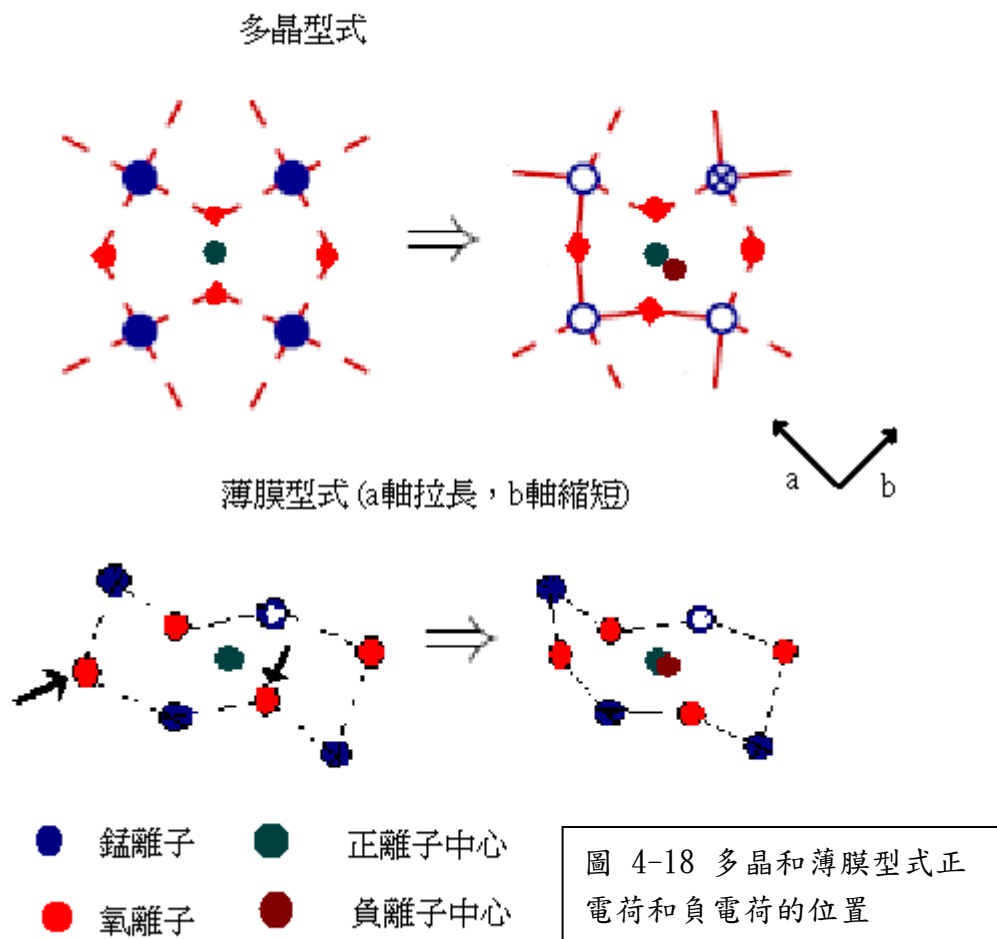


圖 4-17 不同鍵角時的電極化大小 [2]

圖 4-17 為錳氧錳在不同鍵角時的電極化大小。

由於鎳錳氧薄膜是由基板應力使其固定，因此 b 軸被稍微縮短了 0.8%、a 軸被稍微拉長了 0.4%，使得 a、b 軸的長度逐漸靠近(圖 4-18)。假設晶格的扭曲只在 a、b 平面上，在這個情況下，氧離子的位移將會出現在 y 方向上對稱的分量，因此負離子的電荷中心(暗紅色)會較無扭曲的晶格稍靠近正離子的電荷中心(藍綠色)，導致極化值會較多晶的小。此種晶格扭曲導致電極化大小改變的預測，有待往後將薄膜鍍在導電基板上量測其電性來驗證。



(b) 鎳錳氧、鈮錳氧、鈹錳氧的磁性比較

本實驗室在稀土錳氧化物中做了一系列的研究，有稀土離子半徑大的鈮錳氧 [3] 和亦是 E-phase 結構的鈹錳氧 [4]。我們將對三種材料鍍於 LAO(110) 基板上所形成的晶格扭曲程度做比較。接著和同為 E-phase 的材料鈹錳氧做磁性比較 [3]。

表 3 是鎳錳氧、鈮錳氧、鈹錳氧成長在 LAO (110) 上對於基板應力產生的行為。

	RE 離子半徑	a-axis extension	b-axis extension	c-axis extension	Volume Expansion
LuMnO ₃	0.99	0.47%	-0.82%	1.68%	1.32%
製程條件：800°C、0.1 torr 氧壓、100nm					
YMnO ₃	1.06A	0.26%	-1.22%	0.77%	-0.2%
製程條件：880°C、0.1 torr 氧壓、180nm					
HoMnO ₃	1.05A	0.38%	-0.68%	2.03%	1.72%
製程條件：850°C、0.1 torr 氧壓、180nm					

表 4-3 鎳錳氧、鈮錳氧、鈹錳氧成長在 LAO(110) 基板上的晶格扭曲程度比較。

從表 4-3 可知，LAO(110) 基板的應力在這三種材料上並沒有一致的行為，並不由於在哪種材料上的不匹配程度較大而具有較大的形變，這種結果很有可能是來自鍍膜條件和環境不同所致。

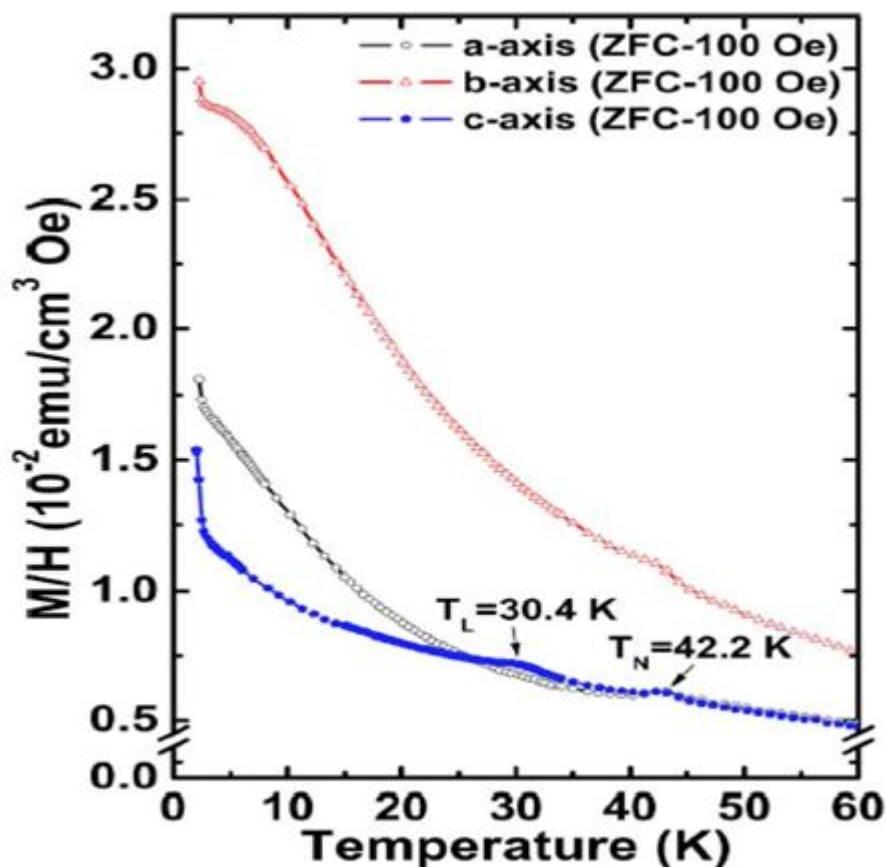


圖 4-19 鈦錳氧 χ/T

4-19 為鈦錳氧的 χ/T 圖，鈦錳氧在 E-phase 稀土錳氧化物中離子半徑最大並且鈦本身是個磁性很強的元素；其 Mn-O-Mn 鍵角約是 146° 。

同是在 a、b 平面的 E-phase 材料，磁性現象卻大不相同，鈦錳氧在 100 Oe 磁場下各方向的 $\chi-T$ 圖。第一個相變溫度 T_N 出現在 42 K，在 42 K 以下的順磁訊號是由鈦所貢獻；而在 30.4 K 的第二個相變沒有出現在 b 軸，而只出現在 c 軸。在 Lin 等人的論文 [4] 中把這個現象歸咎於由基板應力所造成的晶格形變有關，作者認為在 b 軸壓縮

的過程中，可能將原本 Mn 的磁矩排列轉為偏向 c 軸，以致在 c 軸出現第二個相變，也就是 T_L ；這種磁性行為也跟用高溫高壓製成的多晶 (bulk) 鈦錳氧的中子繞射資訊一致。

鈦錳氧 T_L 發生在 c 軸的現象在僅有的線索下無法清楚解釋，高溫高壓製成的多晶和基板穩定的薄膜皆有可能在某種程度上改變了鈦錳氧理論上的型態，而產生磁矩轉向行為；但若拿鈦錳氧薄膜和鎳錳氧薄膜做比較，兩者都有所謂的晶格型變，且鎳錳氧在 b 軸的壓縮甚至比鈦錳氧來得大，然卻仍在 b 軸有第二個，並且是最明顯的相轉變溫度，兩者的行為並無法用上述的理論來解釋。也許我們可以用鈦和鎳兩離子的差別來切入，也就是長程有序的鈦雖然在 30 K 左右尚未進入有序的狀態(約 11 K-15 K)，但是其磁性已經足夠改變錳的行為，使在 b 軸反平行排列的磁矩改變方向；而鎳是沒有磁性的離子，所以不會對原本在 b 軸排列好的磁矩造成影響。

若要驗證這種說法，可將鈦到鎳間的鉕(Er)、銩(Tm)鍍成薄膜來量測其磁性行為，因兩者皆有磁性，則我們可對 E-phase 的 ReMnO_3 的各向異性行為有更全面的瞭解。

4-6 樣品的重現性

鎳錳氧是這種材料尚未探知的領域，證明薄膜的成長和性質有可重複性是必要的。因此我們以相同鍍膜條件重新做了一次實驗，並對照結果。

Sample 2 XRD & Φ scan

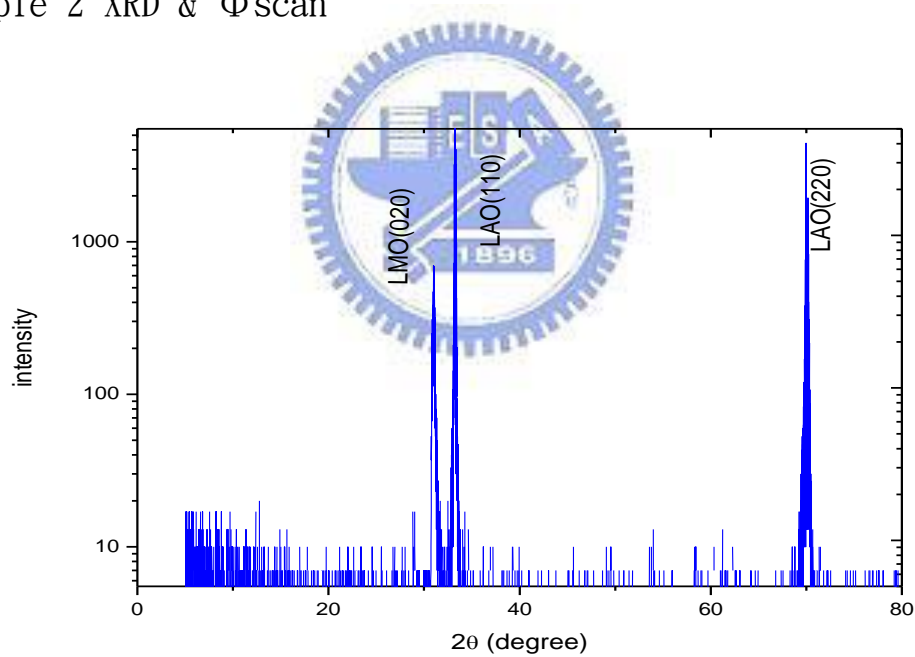


圖 4-20
新樣品 XRD

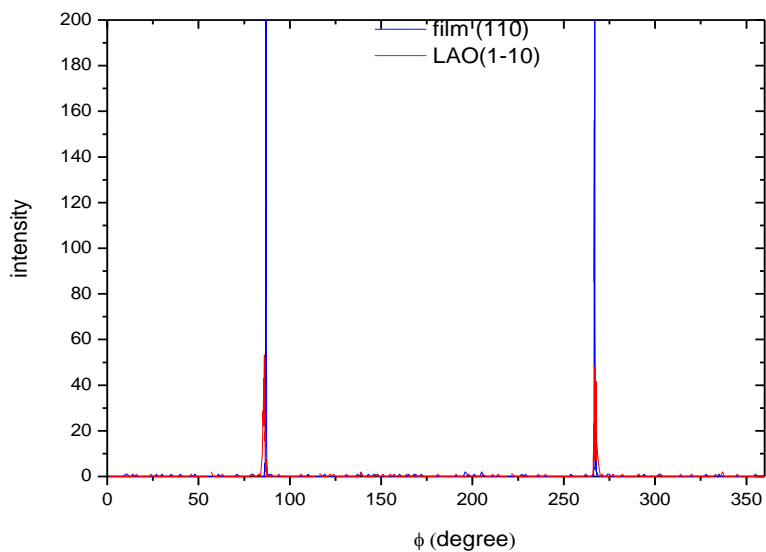


圖 4-21 新樣品的對稱性

圖 4-20、4-21 為新樣品的 XRD 和 Φ scan 圖。由圖比較可知，可以由相同製成條件做出良好的薄膜樣品。



新舊樣品磁性比較

a axis

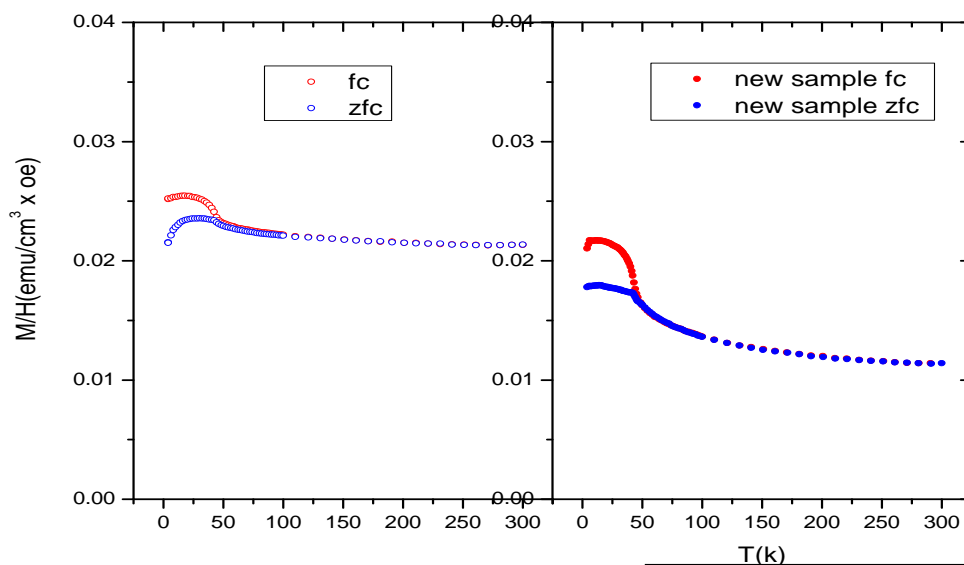


圖 4-22 新舊樣品 a 軸磁性比較

b axis

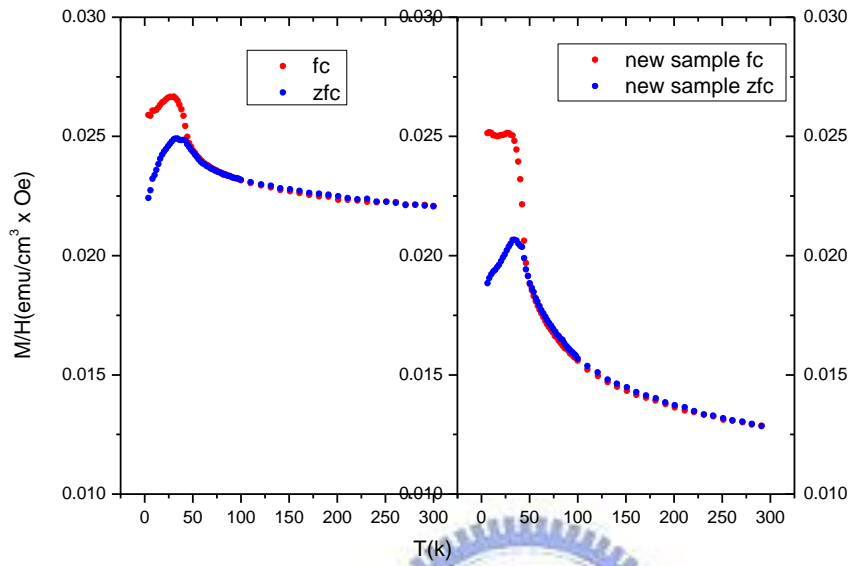


圖 4-23 新舊樣品 b 軸磁性比較

c axis

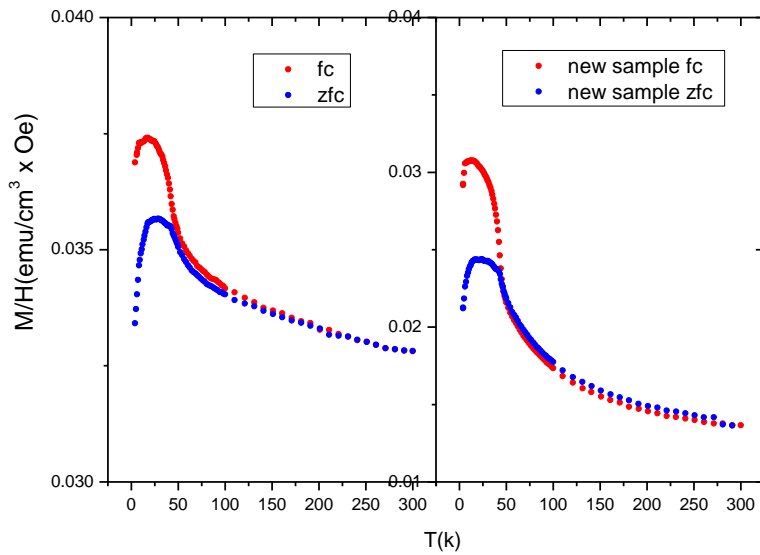


圖 4-24 新舊樣品 c 軸磁性比較

圖 22、23、24 分別是新舊樣品 a、b、c 軸的 χ -T 圖。

新樣品的製程條件和舊樣品一樣是 800°C、0.1 torr、膜厚為 100nm。由以上的量測分析，新舊樣品的 T_N 、 T_L 溫度結果一樣，且 T_L 在三軸的行為頗為一致，也代表我們可藉由這種製程方法來重現鎳錳氧薄膜。



第五章 結論與展望

我們使用雷射鍍膜技術在 LAO(110) 基板上製備出垂直正交晶系結構的鎳錳氧薄膜。並且使用同步輻射四環繞射(Φ scan)證實了在 LAO(110) 基板上將正交晶系鎳錳氧薄膜之 a、b、c 三軸分開。

在薄膜的 χ -T 圖可以得到 o-LuMnO₃ 薄膜的 b 軸分別在 43K、33K 出現磁性相變，第二個轉變溫度有可能為鎳錳氧的 T_L。而出現在 a、c 軸的第二個相變和比熱量測比較後，發現鎳錳氧可能有三個相變，且第三個相變只沿著 a、c 軸發生。

下一個目標是和 neutron 繞射做詳細的對照，並驗證對鎳錳氧薄膜的研究。並且嘗試將樣品鍍在導電基板上，量測其電極化現象。



參考文獻

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura, *Nature* **426** (2003) 55.
- [2] I.A. Sergienko, C. Sen and E. Dagotto, *Physical Review Letters* **97** (2006) 227204.
- [3] "Magnetic and electronic characteristics of substrate-stabilized hexagonal and orthorhombic multiferroic rare earth manganite thin film" 謝志昌 國立交通大學，2008電子物理所博士論文。
- [4] 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, *Applied Physics Letters* **92** (2008) 132503.
- [5] W. Prellier, M.P. Singh and P. Murugavel, *Journal of Physics-Condensed Matter* **17** (2005) R803.
- [6] C. Zener, *Physical Review* **82** (1951) 403.
- [7] M. Tachibana, T. Shimoyama, H. Kawaji, T. Atake and E. Takayama-Muromachi, *Physical Review* **75** (2007) 144425.
- [8] K. Yoshii and H. Abe, *Journal of Solid State Chemistry* **165** (2002) 131.
- [9] A.A. Bosak, A.A. Kamenev, I.E. Graboy and S.V. Antonov, *Thin Solid Films* **400** (2001) 149.
- [10] H. Okamoto, N. Imamura, B.C. Hauback, M. Karppinen, H. Yamauchi and H. Fjellvåg, *Solid State Communications* **146** (2008) 152.
- [11] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K.T. Takahashi, K. Ishizaka and Y. Tokura, *Physical Review B* **68** (2003) 060403(R).
- [12] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez and Y. Tokura, *Physics Review*

Letters **92** (2004) 257201.

[13] S. Satpathy, Z.S. Popovic and F.R. Vukajlovic, Physical Review Letters **76** (1996) 960.

[14] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura and A.P. Ramirez, Physical Review B **71** (2005) 224425.

