

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

鍍膜氧壓對多鐵材料銩錳氧薄膜磁性的影響

**Effect of oxygen partial pressure on the magnetic
properties of multiferroic $TmMnO_3$ thin films**



研究生：吳宗叡

指導教授：莊振益 教授

中華民國九十八年七月

鍍膜氧壓對多鐵材料鈹錳氧薄膜磁性的影響

Effect of oxygen partial pressure on the magnetic properties of
multiferroic TmMnO_3 thin films

研究生：吳宗叡

Student : Zong-Ray Wu

指導教授：莊振益 教授

Advisor : Jenh-Yih Juang

國立交通大學

電子物理系



A Thesis

Submitted to Institute of Electrophysics
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master
in
Electrophysics
July 2009
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

鍍膜氧壓對多鐵材料鈹錳氧薄膜磁性的影響

研究生：吳宗叡

指導教授：莊振益 教授

國立交通大學 電子物理學系碩士班

中文摘要



本實驗使用脈衝雷射濺鍍系統在不同鍍膜氧壓下成長正交結構鈹錳氧薄膜於 LAO(110) 基板上。我們使用超導量子干涉儀量測不同鍍膜氧壓下薄膜磁化率與溫度關係時觀察到其磁性有一些變化，並將量測結果與薄膜 XRD 圖譜(020)繞射峰半高寬比較，認為在本實驗的樣品中，氧壓在 0.05 torr 下所成長的薄膜其磁結構較其它樣品較佳。

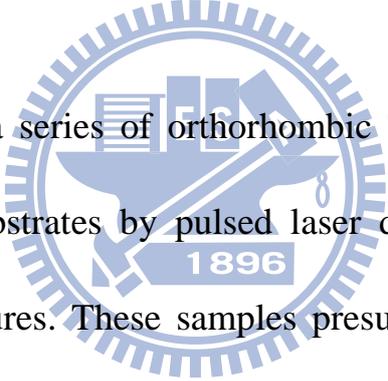
Effect of oxygen partial pressure on the magnetic properties of multiferroic TmMnO_3 thin films

student : Zong-Ray Wu

Advisor : Jenh-Yih Juang

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

The logo of National Chiao Tung University is a circular emblem. It features a gear-like outer border. Inside, there is a stylized representation of a building or structure, and a banner at the bottom with the year '1896'.

We have deposited a series of orthorhombic TmMnO_3 thin films on $\text{LaAlO}_3(\text{LAO})(110)$ substrates by pulsed laser deposition (PLD) under different oxygen pressures. These samples presumably will allow us to study how the magnetic properties of this multiferroic material vary with any structural variance induced by oxygen. In addition, it is also expected to give important implications in terms of considering device application. Our results show that the films deposited at $P_{\text{O}_2}=0.05$ torr appeared to display better crystalline quality and well-defined magnetic structure transition.

致謝

首先感謝我的指導老師－莊振益教授在這兩年對我的指導，令我收穫良多；感謝林老師在實驗上的許多幫助；感謝固態實驗室的溫老師、吳老師及羅老師。

感謝昌學長告訴我可以做鈹錳氧這個材料，感謝家宏學長、宗漢學長、裕仁學長在我有問題時候的教導與幫助，感謝培源學長及韋呈學長的陪伴。感謝竣揚、大砲、宗祐、家志、好正好正的蝦撲撲、彥宇、怡君等學長姐們的幫助與教導。感謝一起打拼的阿牛、凱婷、崇真、佩茹、書瑩、家權、宣毅、書楷、東穎，我會想念你們的。感謝家彬、俊宇、柏全、嘉偉、昱廷、耀宗、小趴、雅卿的陪伴，感謝彥智幫了我許多事情。

最後也最感謝的是一直支持與陪伴我的父母家人以及米鵝，謝謝你們。

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	IV
圖目錄	VI
表目錄	IX
第一章 序論	1
第二章 背景簡介與文獻回顧	3
第三章 實驗系統和操作原理	10
3-1 TmMnO_3 薄膜製備	10
3-1-1 靶材製作	10
3-1-2 脈衝雷射沉積簡介	12
3-1-3 鍍膜步驟	15
3-2 薄膜基本特性量測與分析	17
3-2-1 X-ray diffraction	17
3-2-2 膜厚測量 (α step)	18
3-2-3 四環繞射 (Φ scan)	20
3-2-4 XANES 原理簡介	21
3-2-5 SQUID	23

第四章 結果與討論	25
4-1 銦錳氧靶材	25
4-2 薄膜特性分析	28
4-3 Φ Scan 量測	35
4-4 X 光近邊緣吸收光譜	38
4-5 磁性量測結果與討論	41
第五章 結論與展望	56
參考資料	57



圖目錄

圖 2-1	perovskite 結構示意圖	3
圖 2-2	不同離子半徑的稀土元素對應的結構相圖	4
圖 2-3	鈣鈦礦 RMnO_3 隨著不同稀土的離子半徑繪成的結構相圖...	5
圖 2-4	A type 和 E type 反鐵磁結構型態	6
圖 2-5	TbMnO_3 溫度在 T_{lock} 以下成螺旋狀的自旋排列	6
圖 2-6	E-phase 中鐵電成因的示意圖	7
圖 2-7	多晶正交結構鈣錳氧之鐵電極化	9
圖 3-1	進行薄膜沉積的真空腔體	13
圖 3-2	真空腔內部實體照片	13
圖 3-3	真空腔示意圖	14
圖 3-4	布拉格繞射	17
圖 3-5	α -step 機器基座示意圖	19
圖 3-6	四環繞射儀	20
圖 3-7	X 光吸收光譜之電子及螢光產率原理示意圖	22
圖 3-8	約瑟芬界面示意圖	23
圖 3-9	約瑟芬等效電路圖	23
圖 3-10	SQUID 示意圖	24
圖 4-1	TmMnO_3 靶材之 XRD 圖	25

圖 4-2	TmMnO ₃ 靶材之 χ -T 圖	25
圖 4-3	h-TmMnO ₃ 與 h-YbMnO ₃ 之 χ -T 圖	27
圖 4-4	不同成長溫度下薄膜之 XRD 圖譜	29
圖 4-5	不同鍍膜氧壓下薄膜之 XRD 圖	31
圖 4-6	0.1 torr 與 0.03 torr 氧壓下鍍膜的火焰形狀	33
圖 4-7	0.1 torr、雷射脈衝重覆次數 12k 及 24 k 下樣品與 0.03 torr 樣品之 X-ray 繞射圖譜	34
圖 4-8	薄膜與基板 Φ Scan 圖	35
圖 4-9	TmMnO ₃ 薄膜在 LAO(110) 基板上生長的示意圖	36
圖 4-10	TbMnO ₃ 單晶的 O K-edge 吸收光譜	39
圖 4-11	0.1 torr 薄膜的 O K-edge 吸收光譜	39
圖 4-12	0.03 torr 薄膜的 O K-edge 吸收光譜	40
圖 4-13	0.1 torr、0.03 torr 薄膜 Mn L-edge 的吸收光譜	40
圖 4-14	0.3 torr 樣品外加磁場 500 Oe 不同軸向 χ -T 圖	42
圖 4-15	0.3 torr 樣品外加磁場 100 Oe 不同軸向 χ -T 圖	42
圖 4-16	0.1 torr 樣品外加磁場 500 Oe 不同軸向 χ -T 圖	43
圖 4-17	0.1 torr 樣品外加磁場 100 Oe 不同軸向 χ -T 圖	43
圖 4-18	0.05 torr 樣品外加磁場 500 Oe 不同軸向 χ -T 圖	44
圖 4-19	0.05 torr 樣品外加磁場 100 Oe 不同軸向 χ -T 圖	44

圖 4-20	0.03 torr 樣品外加磁場 500 Oe 不同軸向 χ -T 圖45
圖 4-21	0.03 torr 樣品外加磁場 100 Oe 不同軸向 χ -T 圖45
圖 4-22	0.001 torr 樣品外加磁場 500 Oe 不同軸向 χ -T 圖46
圖 4-23	0.001 torr 樣品外加磁場 100 Oe 不同軸向 χ -T 圖46
圖 4-24	0.3 torr、0.1 torr 與 0.05 torr 樣品外加磁場 500 Oe 平行 b 軸方向 χ -T 圖49
圖 4-25	反鐵磁物質的 χ -T 圖49
圖 4-26	0.3 torr 至 0.03 torr 樣品之 XRD 繞射圖譜50
圖 4-27	0.03 torr 樣品 c 軸 500 Oe 之 χ -T 圖與 $d\chi/dT$ 圖52
圖 4-28	0.03 torr 樣品 c 軸 100 Oe 之 χ -T 圖與 $d\chi/dT$ 圖52
圖 4-29	欽錳氧之 χ -T 圖53
圖 4-30	0.05 torr 與 0.001 torr 樣品 100 Oe ZFC 之 χ -T 圖54

表目錄

表 4-1	正交結構 TmMnO_3 與 LAO 基板的晶格常數	28
表 4-2	不同鍍膜溫度下 TmMnO_3 薄膜(020)繞射峰半高寬與相對 強度比.....	29
表 4-3	不同鍍膜氧壓下 TmMnO_3 薄膜(020)繞射峰半高寬比較 ...	31
表 4-4	0.1 torr 薄膜樣品之晶格常數	37
表 4-5	0.3 ~ 0.03 torr 薄膜樣品與塊材之 b 軸長度比較.....	51



第一章

緒論

多鐵材料是指同時擁有兩種或兩種以上有序參數(order parameter)的材料。前述有序參數可以是材料中的磁矩、電荷甚或晶格排列的有序相轉變。由於同時擁有鐵磁與鐵電性質的材料極為少見，所以一般人均廣泛地將反鐵磁或亞鐵磁與鐵電共存的材料也定義為多鐵材料。

部分多鐵材料擁有顯著的磁電效應(magnetoelectric effect)，即在外加磁場或電場時，該材料的電極化(polarization)與磁化率(magnetization)會相對受到改變，此一現象在數據儲存系統與感測器應用上深具應用潛力，因此深受研究者重視。

鈣鈦礦(perovskite)結構的 ReMnO_3 (Re 為稀土族元素)為近年來很受矚目的一類材料，其中的 TbMnO_3 被發現它螺旋狀反鐵磁結構可造成極明顯的磁電效應[1]，更是興起研究熱潮。2006年 Sergienko 等人[2]發表論文指出鈣鈦礦結構的 ReMnO_3 化合物，若是其磁有序結構呈現 E-type 反鐵磁結構時，磁相變所導致的鐵電性，比起由螺旋狀反鐵磁結構造成的鐵電性質，其極化強度可以增加 100 倍以上。2006年 Zhou 等人[3]提出了 RMnO_3 (R = Ho、Er、Tm、Yb、Lu)的鈣鈦礦錳氧化物，當溫度低於所謂 lock-in temperature (T_{lock})時，其磁有序結構有可能為 E-type 反鐵磁結構。

在一般物理條件之下 RMnO_3 (R = Ho、Er、Tm、Yb、Lu) 為六角晶系

結構，若要使其轉變成為正交晶系結構則必須外加極大的壓力，或是將 RMnO_3 在基板上成長為薄膜，藉由基板與薄膜間的磊晶應力(epitaxial stress)將薄膜拉成正交晶系結構。

本實驗室的薄膜樣品皆是以本實驗室的脈衝雷射沉積(Pulse Laser Deposition PLD)系統沉積製備。以脈衝雷射成長氧化物薄膜的過程中，鍍膜環境通入的氧氣壓力是影響薄膜成長的重要因素之一，其影響了薄膜成長速率、薄膜氧含量、薄膜中晶粒大小……等；過去實驗室學長姐鮮少對不同鍍膜氧壓成長的錳氧化物薄膜磁性作較有系統的研究，因此本實驗主要將針對此一參數做深入的探討。本研究將使用脈衝雷射蒸鍍系統在不同氧壓下成長 TmMnO_3 正交晶系鈣鈦礦結構薄膜，並對其做磁性的量測與分析，觀察在不同鍍膜氧壓下成長的薄膜在其磁性結構的相變有無發生變化，並希望能對此類多鐵材料中，各種有序參數間的耦合機制和強度有進一步的了解。

第二章

背景簡介與文獻回顧

鈣鈦礦結構

圖2-1 為正交晶系鈣鈦礦結構(如 LaMnO_3)示意圖，圖中紅色小球為氧，在立方結構之邊上；綠色球為稀土元素，在體心位置；藍色球為錳，位在八個角上。在這種結構中，具有磁矩的錳離子與六個氧離子形成八面體結構，並因錳3d軌域電子與氧離子的2P軌域電子之間作用力大小有方向性，故電荷、自旋與晶格間具有極強的耦合作用，而衍生出許多有趣的物理現象。故這類化合物被認為是最具代表性的強關聯電子系統。

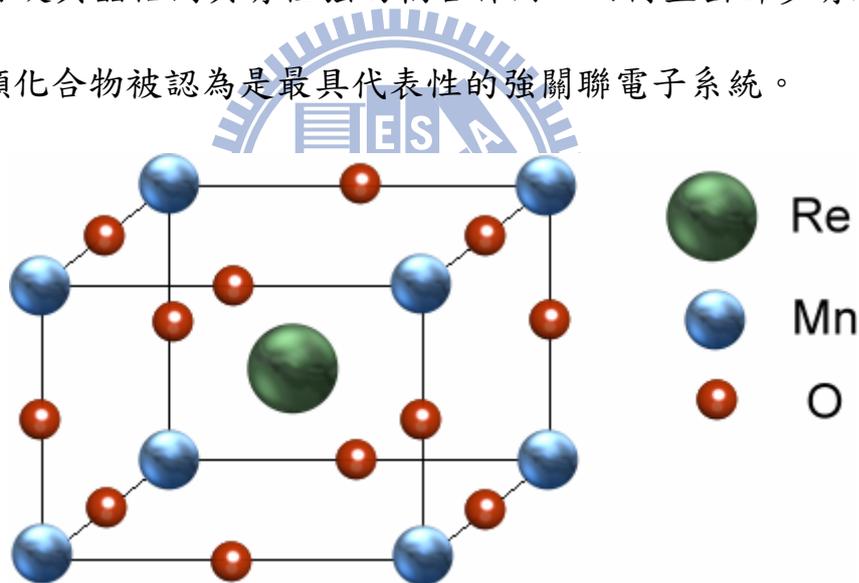


圖 2-1 perovskite 結構示意圖。

稀土族錳氧化物之結構

稀土族錳氧化物 $RE\text{MnO}_3$ ($RE=\text{La}\sim\text{Dy}$) 會隨著稀土族離子的大小，在結構上有不同的變化。當稀土族離子半徑比 Dy^{3+} 大時 ($\text{La}^{3+}\sim\text{Dy}^{3+}$)，稀土族錳氧化物呈現正交結構(orthorhombic)，而離子半徑在 Ho^{3+} 以下 ($\text{Ho}^{3+}\sim\text{Lu}^{3+}$) 則呈現六方結構(hexagonal)。圖2-2為不同離子半徑所對應的結構與晶格常數相圖。

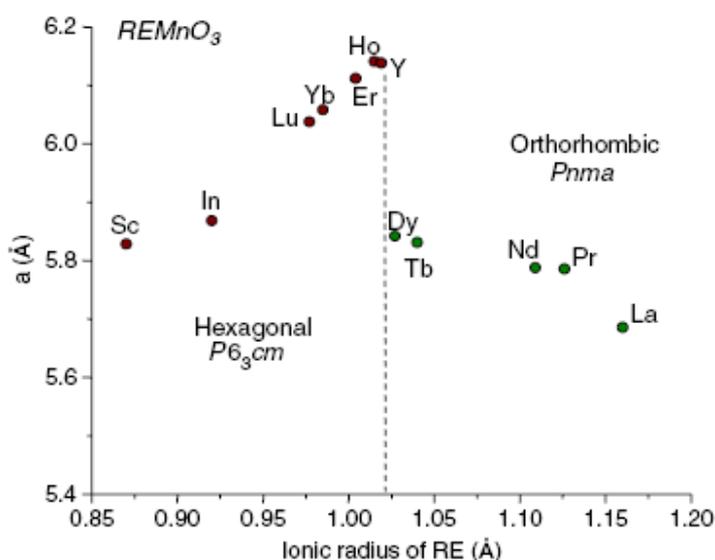


圖 2-2 不同離子半徑的稀土元素對應的結構與晶格常數相圖 [4]

六方晶系結構之稀土族錳氧化物可利用基板與磊晶應力製備成正交晶系結構；反之正交晶系之稀土族錳氧化物亦可利用同樣方法製備成六方晶系結構。本實驗室近年來進行的實驗中不乏此類的研究，如謝志昌學長與林宗漢學長分別將六方晶系結構之釷錳氧及鈦錳氧以脈衝雷射鍍膜的方式在基板上成長為正交結構[5][6]，藉此了解各種材料不同結構的磁特性。

鈣鈦礦稀土錳氧化物之磁特性

鈣鈦礦結構的稀土錳氧化物隨著稀土離子半徑的不同，會呈現不一樣的磁結構。圖2-3顯示稀土族錳氧化物豐富的磁結構相變[來源]，而這些不同的磁結構成分亦是衍生多鐵特性的原因。在Re為La、Pr、Nd、Sm的錳氧化物中， T_N 以下會形成A-type的反鐵磁；此一類型的反鐵磁結構特徵為磁矩呈現指向b軸且沿著c軸交錯排列的狀態(圖2-4)。從Re為Eu開始到Lu等一系列化合物；溫度在 T_N 以下時其磁結構都會先進入 incommensurate 反鐵磁狀態，此為一種磁結構與晶格結構不相稱的狀態；在第二個磁轉變溫度之後，Re為Eu、Gd的錳氧化物會轉變為A-type的反鐵磁；Re為Tb、Dy時則會變成螺旋狀排列的反鐵磁(圖2-5)；而Re為Ho到Lu時，其低溫磁結構則會變成E-type的反鐵磁(圖2-4)。

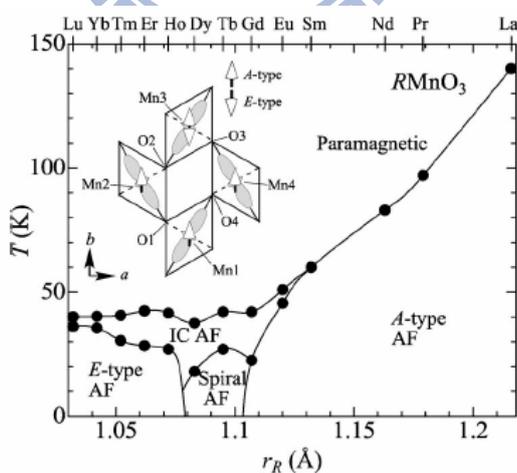


圖2-3 鈣鈦礦 $RMnO_3$ 中磁結構和其相關之轉變溫度與稀土離子半徑之關係圖。[7]

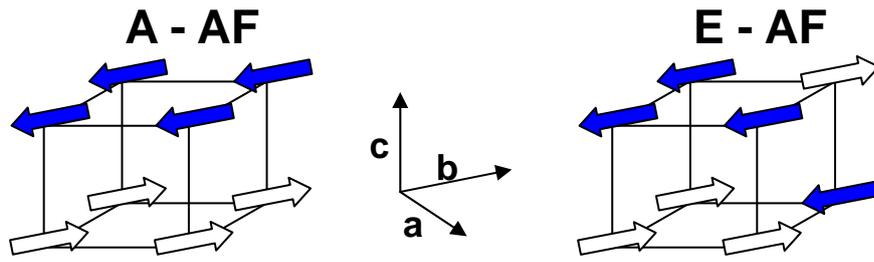


圖 2-4 A type 和 E type 反鐵磁結構型態示意圖。

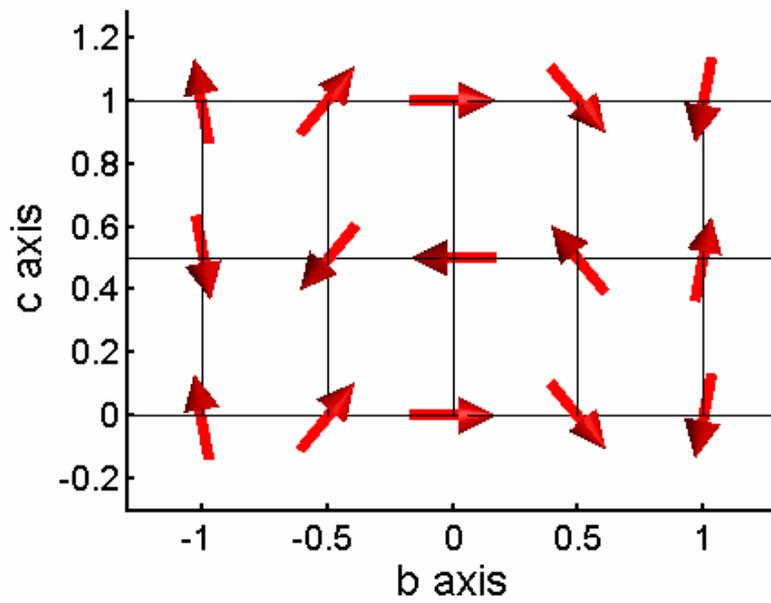


圖 2-5 $TbMnO_3$ 溫度在 T_{lock} 以下成螺旋狀的自旋排列示意圖[8]。

E-phase反鐵磁結構產生的鐵電極化

Sergienko 等人[2]發表論文預測，鈣鈦礦結構的 ReMnO_3 由E-phase反鐵磁結構($\text{Re}=\text{Ho}\sim\text{Lu}$)相變所誘發產生的鐵電極化，會比由螺旋排列的反鐵磁結構(如 TbMnO_3)相變時所誘發產生的鐵電極化大兩個數量級以上。

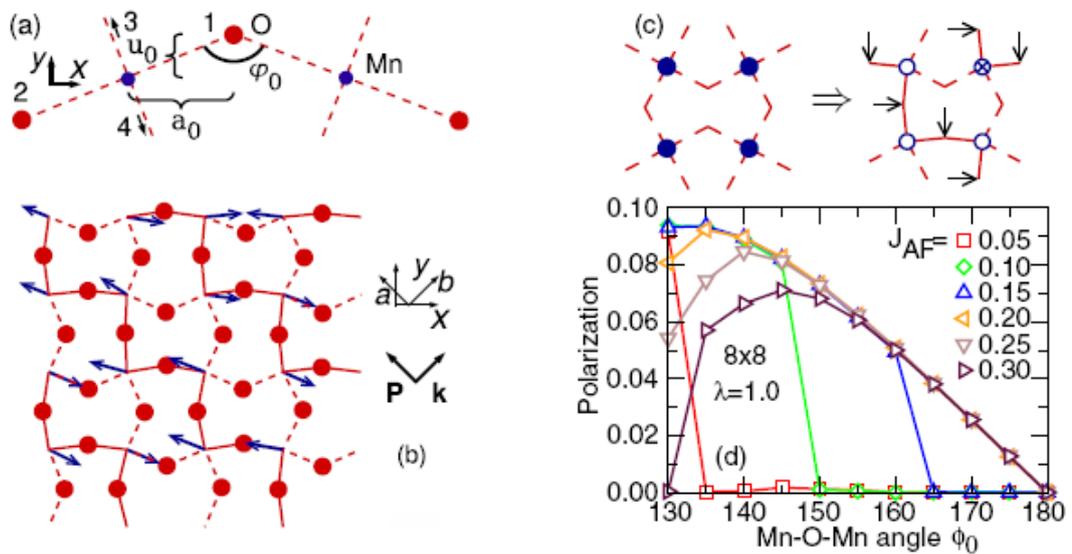


圖 2-6 E-phase 中鐵電成因的示意圖。[2]

ReMnO_3 ($\text{Re}=\text{Ho}\sim\text{Lu}$) 在低溫進入 E-phase 反鐵磁結構後，鐵磁的 Z 型鏈沿著 a 軸成形，如圖 2-6(b) 中實線所示。由於鐵磁有序的產生是經由雙交換機制(double exchange)使系統的能量降低而來。此一作用同時也會造成氧離子位移，使得圖 2-6(c) 中的 ϕ 角趨向 180° 。當角度變大後，電子在錳-氧-錳間躍遷所需要的能量會變小。然而 ϕ 角變大會產生一個扭曲晶格的彈力能，讓系統能量加大，因此 ϕ 角最後將自動趨向一個會讓系統總體能量

最小的角度。而由於氧位移造成晶格扭曲(lattice distortion)而顯現的鐵電性質會在 a 軸出現。

多晶正交結構鈹錳氧塊材之特性

過去關於正交結構鈹錳氧之相關研究相當少，其反鐵磁狀態之磁結構是也僅有理論預測而無實際上實驗的證明。2009 年 Pomjakushin 等人[9]使用高溫高壓的方法製備多晶的正交結構鈹錳氧，並對其量測鐵電性質與使用中子繞射作磁性分析。中子繞射的結果證實了正交結構鈹錳氧的錳離子磁矩在 42 K 會進入 incommensurate 反鐵磁狀態，並在 32 K 進入 E-type 反鐵磁狀態，而鈹離子磁矩會在 4 K 的時產生有序排列。

而正交結構鈹錳氧由 E-type 反鐵磁排列的錳離子磁矩所造成的鐵電極化被量測到高達 $1500 \mu\text{C m}^{-2}$ (圖 2-7)，這個值是正交結構鈹錳氧的 15 倍，因此正交結構鈹錳氧是很有研究價值的。

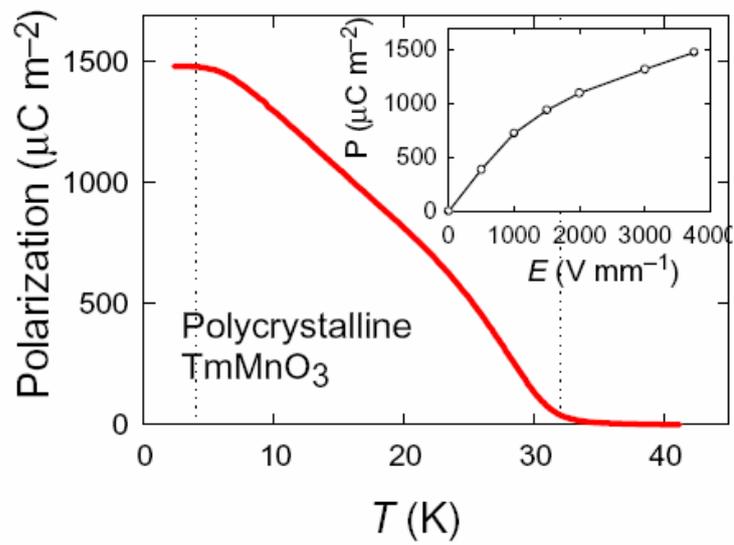


圖 2-7 多晶正交結構鈹錳氧之鐵電極化[9]。

然而這種方式製備的正交結構鈹錳氧必須在維持在高溫高壓下進行，樣品亦為多晶粉末，難以做進一步的應用。因此我們將利用基板對薄膜的拉力將原為六方結構之鈹錳氧轉變為正交結構，並對其作磁性的量測，以利將來更進一步之研究工作。

第三章

實驗系統和操作原理

本章介紹樣品的製備方法以及量測樣品物性所使用之儀器。以下將介紹燒結製作靶材之步驟流程、脈衝雷射濺鍍系統 (Pulsed Laser Deposition system)、X-ray diffraction (XRD)、X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES) 原理、以及超導量子干涉儀 (Superconducting Quantum Interference Device)等的操作原理。

3-1 TmMnO_3 薄膜製備

3-1-1 靶材製作



靶材製作使用兩種材料： Tm_2O_3 、 MnCO_3 以1:2的比例來做合成。並以固態燒結法(solid state reaction method)使其反應並形成 TmMnO_3 。由於燒結過程在空氣中，因此不會有氧缺乏的情況。本節詳述靶材製作過程。

以下為靶材製造步驟

1. 將高純度(99.99%)之反應物(Tm_2O_3 、 MnCO_3)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16小時。
3. 將燒結過後的產物取出，置入瑪瑙研鉢中研磨30分鐘，以確保均

勻反應，之後再置入高溫爐中以 1200°C 進行燒結16小時。

4. 將燒結過後的產物取出，置入瑪瑙研鉢中研磨30分鐘後，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18小時。
5. 將燒結後之塊材取出，將其磨碎成粉末後重複步驟，燒結時間延長為36小時。
6. 最後從燒結好的靶材刮下一些粉末，以XRD 量測所形成的結構，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增加，並促使反應更加完全，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

系統介紹：

本實驗室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10Hz。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Nd-YAG 雷射光源來作為校準用；Nd-YAG 雷射為綠色可見光雷射，利用此一光源校準，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，我們先利用一個長方形的限光器擷取中央雷射能量較均勻的部分，再經過一反射鏡，將光源引向真空腔的方向，並由一個焦距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4mm²。進行薄膜沉積的真空腔體為不鏽鋼圓柱體結構；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、3-3是PLD系統的真空腔體、真空腔內部的俯視圖與示意圖。



圖 3-1 進行薄膜沉積的真空腔體

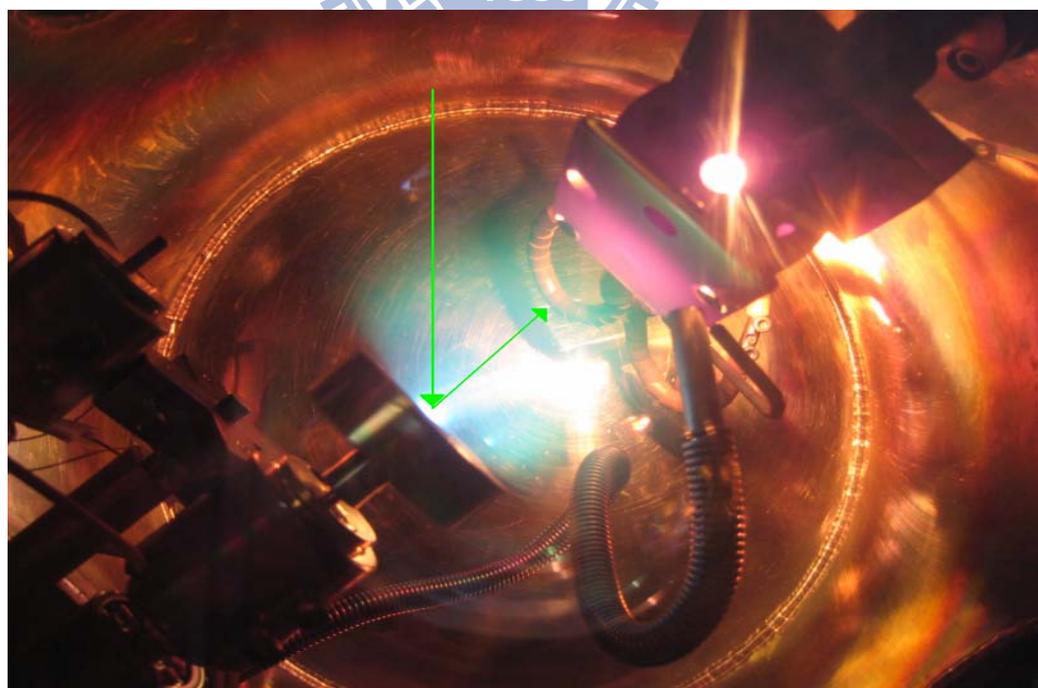


圖 3-2 真空腔內部實體照片

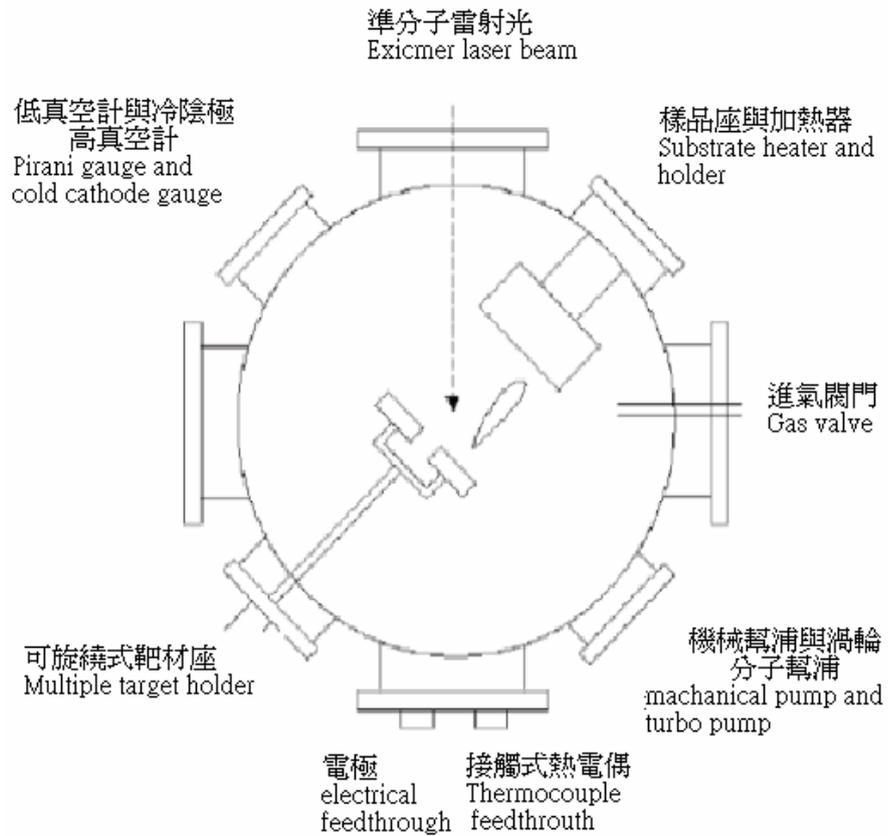


圖 3-3 真空腔示意圖

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。藉由透鏡將雷射光導引並聚焦於靶材之上，使雷射脈衝將瞬間游離出部份靶材物質，並噴發至基板之上。

3-1-3 鍍膜實驗步驟

基板清洗：

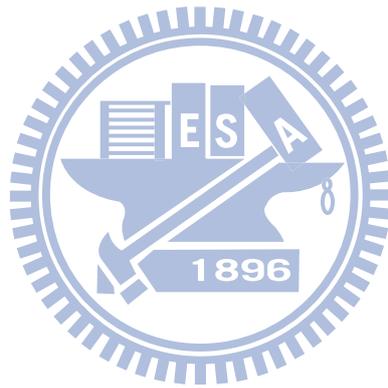
基板的清潔程度與表面的狀況，與成長的薄膜品質有絕對的關係，清洗的步驟如下：

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
4. 重複步驟1~3，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鋼板上，放至加熱器上以150°C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Scroll Pump，至壓力小於 1×10^{-2} torr之後，關Scroll Pump閥門，開Turbo Pump，使壓力抽至 1×10^{-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Turbo Pump閥門關小，再通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Turbo Pump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；使用 X 光吸收光譜確認電子結構；最後使用 SQUID 量測樣品的磁性。

3-2-1 X-ray diffraction

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 角的轉動，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

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

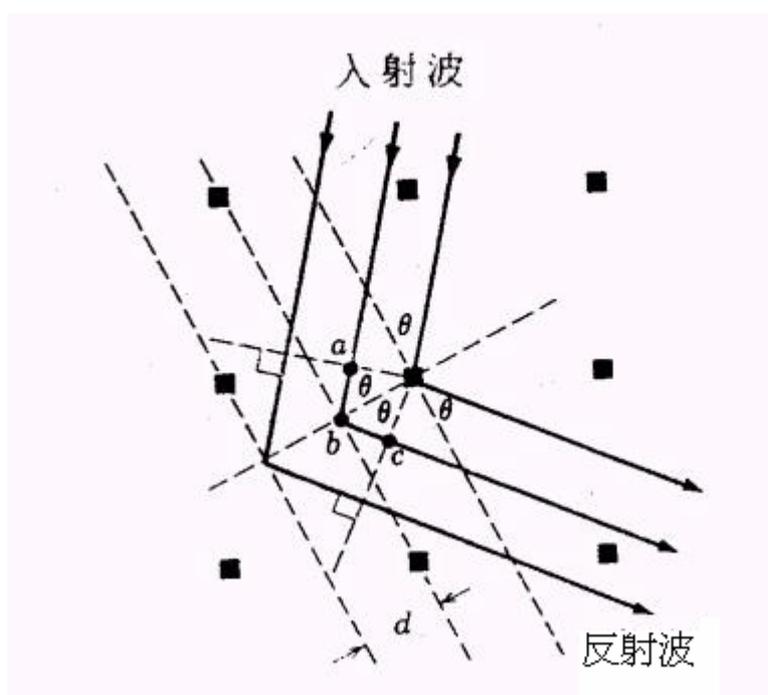


圖 3-4 布拉格繞射

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° ，偵測到的強度(I)對角度(2θ)的關係圖，再依據Pcpdfwin資料庫中所擁有的資料與實驗結果進行比對，得到樣品在不同角度所對應的結晶相及每一繞射峯的 Miller indices。從XRD的結果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)

α -step 的量測方法是施加一力在膜上，使其感測膜的高低差。實務上有兩個方法可以造成膜的高低差，並利用高低差來測量膜厚；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，但可以用以蝕刻本實驗所生成之薄膜之酸蝕刻液會腐蝕基板(氫氟酸)，也會造成膜厚極大的誤差，或是無法找到可以良好的遮蔽部分薄膜的

物質，故本實驗使用第二種方法多製備一片膜。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。

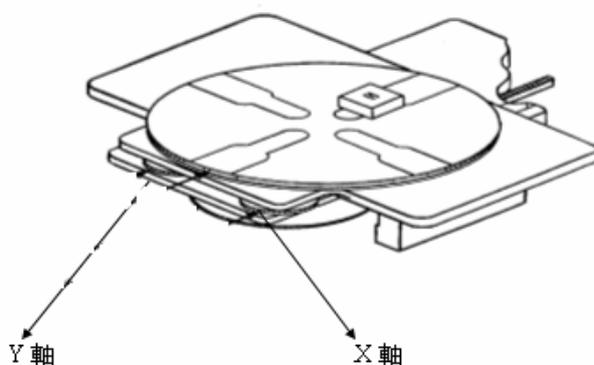


圖 3-5 α -step 機器基座示意圖

3-2-3 四環繞射 (Φ scan)

為了確定 o-TmMnO_3 的正交晶系結構、並找出其 a、c 軸對應的方向，我們借用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。

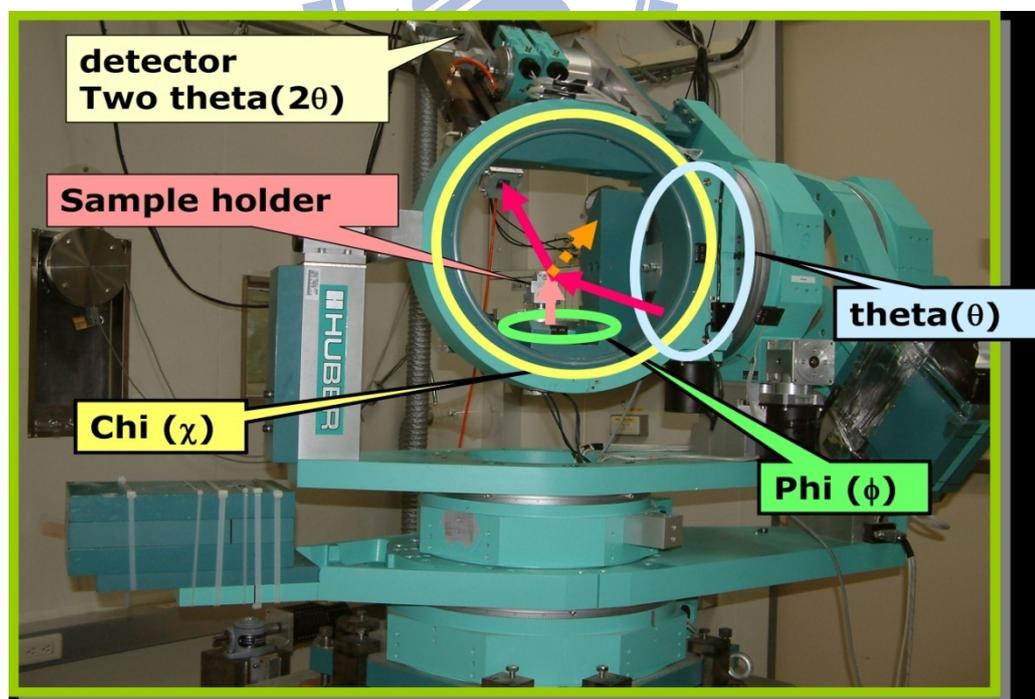


圖 3-6 四環繞射儀。

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與基板是否有良好取向對準(orientation alignment)，甚或長出具有單一軸向晶體結構的薄膜；此一量測技術不僅可知道膜的軸相對於基板的軸的位置，亦可藉由這些資料來推算出薄膜的實際晶格常數，並將之與塊材數據比較，了解薄膜中可能存在的應力狀態。

3-2-4 XANES 原理簡介

XANES 是分析複雜材料的空軌域電子組態（電洞）之極佳工具。從 XANES 光譜分析中可量測兩種數據：全電子產率 (Total electron yield) 與 X 光螢光產率 (x -ray fluorescence yield)。當 X -ray 照射樣品會激發內部的光電子往樣品的表面移動，但由於電子的平均自由路徑之牽制，會使得較深層的電子不容易到達樣品表面，故全電子產率較適合作樣品表面特性之量測。而 X 光螢光產率是用來對樣品的整體結構作特性分析。當 X 光將光電子激發後會留下空軌域，較高能階的電子將會佔據此空軌域而放出光子產生螢光。因為螢光是由光子所組成，故並不會受到庫倫作用力的牽制。這也就是為何 X 光螢光產率是用來作樣品整體結構的特性分析（如圖 3-7）。

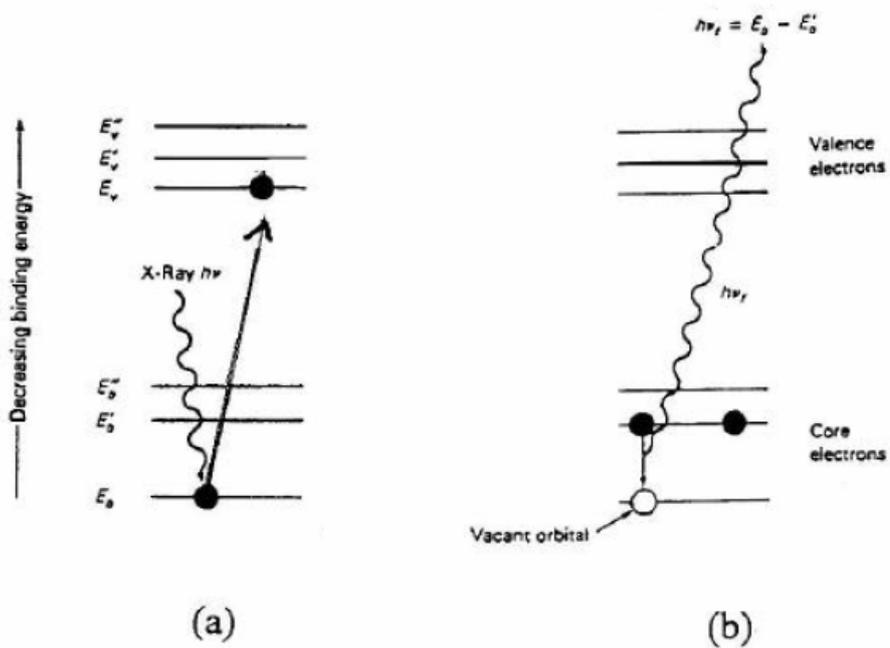
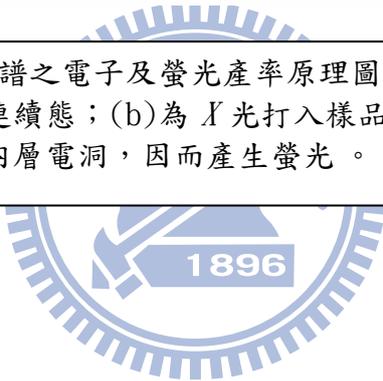


圖 3-7 X光吸收光譜之電子及螢光產率原理圖：(a)為 X 光打入樣品激發電子躍遷使電子至連續態；(b)為 X 光打入樣品激發內層電子躍遷至空軌域，外層電子掉至內層電洞，因而產生螢光。



3-2-5 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子干涉磁量儀(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3-7)則是在兩個超導材料中夾入一個極薄 (~ 1 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3-8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。

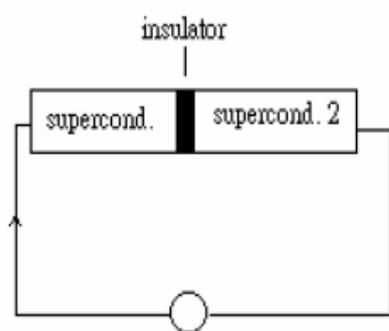


圖 3-8 約瑟芬界面示意

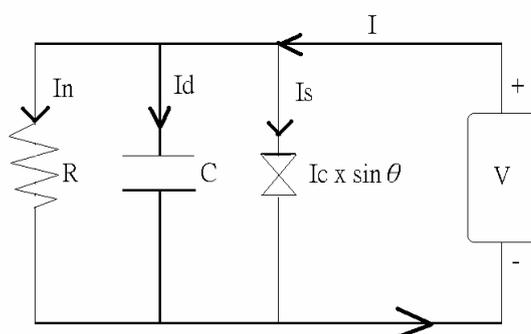


圖 3-9 約瑟芬等效電路圖

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接面組合而成。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_0 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。

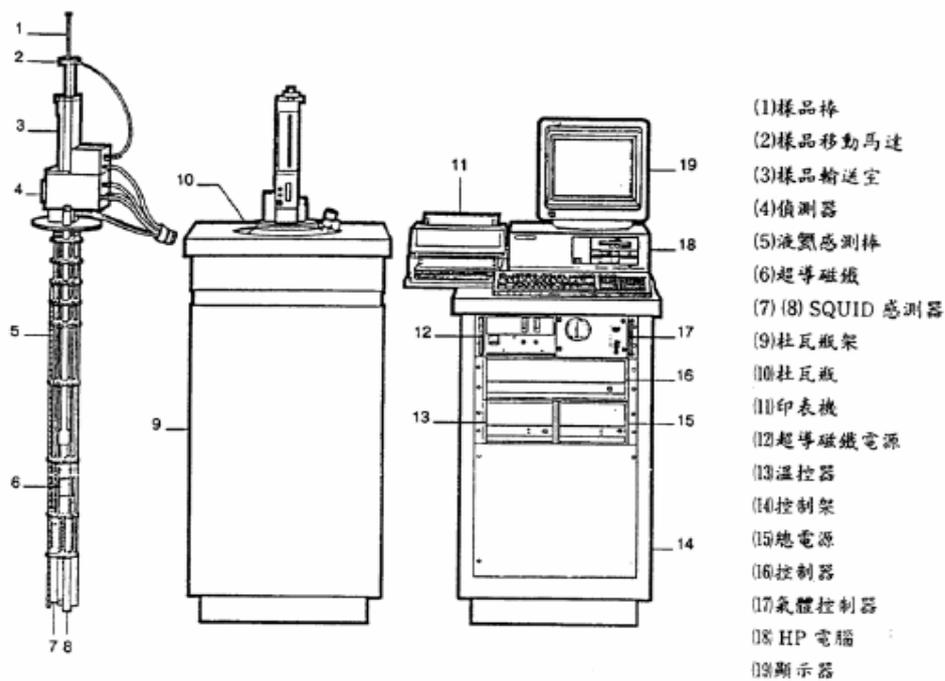


圖 3-10 SQUID 示意圖

第四章 結果與討論

4-1 鈹錳氧靶材

圖 4-1 與圖 4-2 是以固態燒結法製備 TmMnO_3 靶材之 XRD 圖與 χ -T 圖。

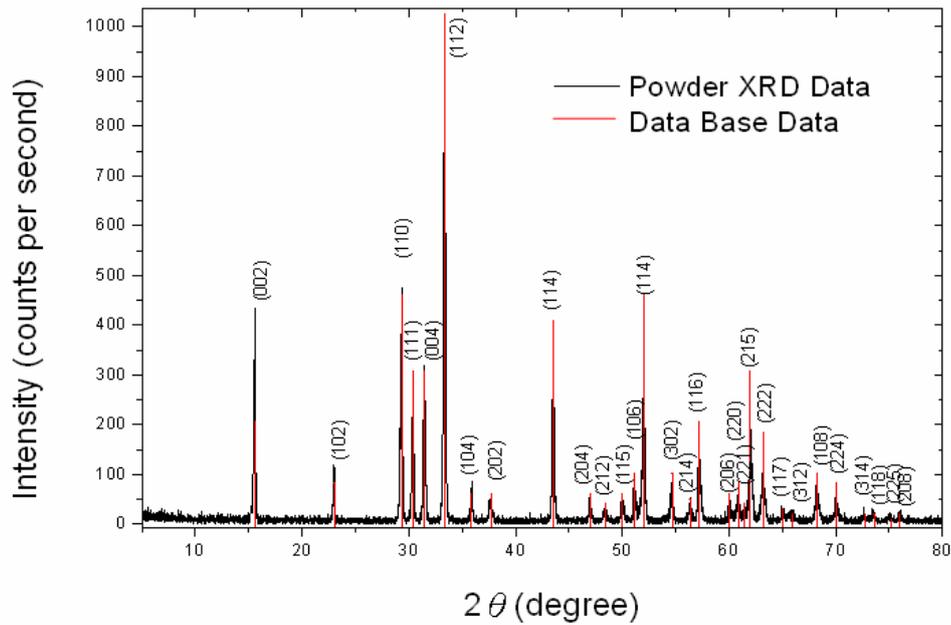


圖 4-1 TmMnO_3 靶材之 XRD 圖。

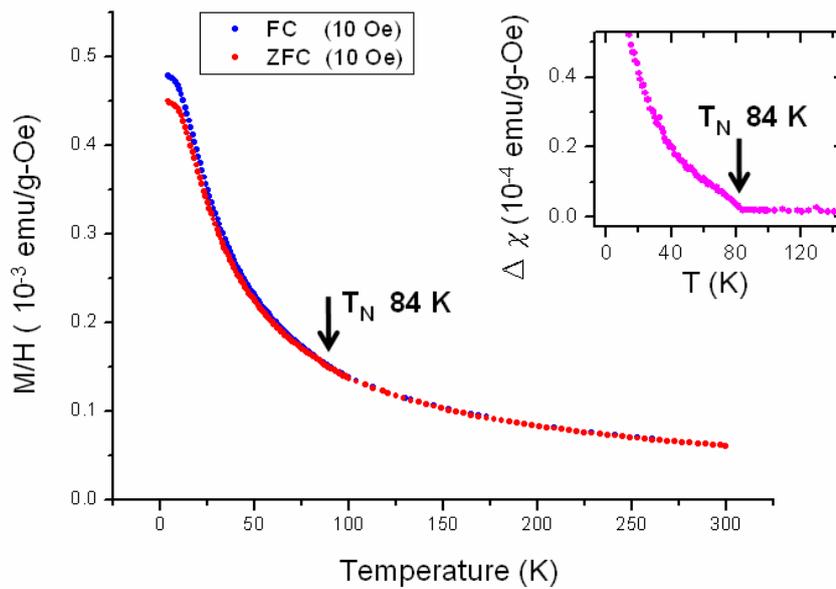


圖 4-2 TmMnO_3 靶材之 χ -T 圖。

為了方便討論，以下出現的正交晶系結構均使用 $Pbnm$ 空間群(space group)，六方晶系結構則以 $P63cm$ 空間群(space group)對稱性表示。

圖 4-1 為 $TmMnO_3$ 靶材的 X-光繞射(XRD)圖譜，X 光光源波長為 1.45056 \AA ；黑色繞射圖樣為靶材刮下的粉末所得到的 X-光繞射圖譜，紅色圖樣則為 X 光繞射資料庫中鈹錳氧六方晶系的繞射圖譜。經過比較後可以發現，靶材的繞射圖譜中所出現的繞射峰及其反射角均與 X 光繞射資料庫內的資料相當吻合。故知以前述固態反應法製備的靶材粉末，應是六方晶系的結構的 $TmMnO_3$ ，這也符合在常態下，這也符合在常態下，穩定的 $TmMnO_3$ 結構為六方晶系結構的預期。

圖 4-2 $TmMnO_3$ 為靶材的 $\chi-T$ 圖與場冷訊號減零場冷訊號(右上角)的圖，可以發現場冷與零場冷訊號在 84 K 時開始分開，我們認為這是由於錳離子磁矩的反鐵磁相轉變造成的，這與過去文獻上報導有關此一材料的反鐵磁相轉變溫度相近[10][11]，另外低溫下磁化率的轉折亦曾在過去的文獻上被報導(圖 4-3)，且被認為可能與鈹離子的磁矩相變有關。此再度印證本實驗燒結過程所形成的產物，應是結晶構造品質極佳的純相六方晶系鈹錳氧化合物。

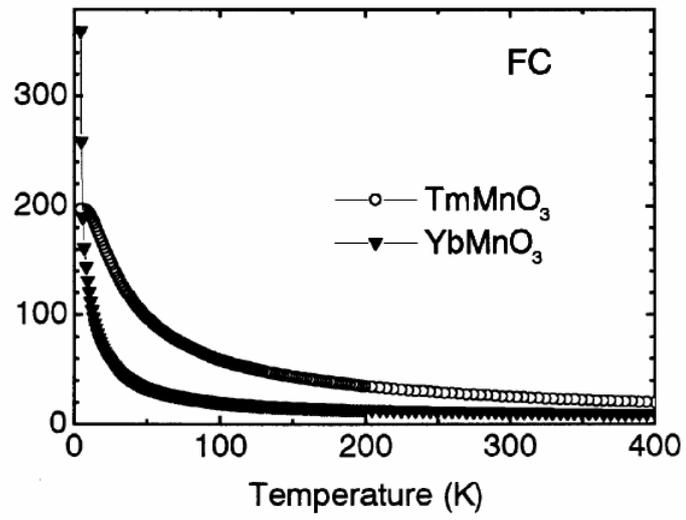


圖 4-3 h-TmMnO₃與 h-YbMnO₃之 χ -T 圖[10]。



4-2 薄膜特性分析

鈹錳氧受到稀土族離子鈹半徑的影響，在自然情況下為六方結構(hexagonal)，而多晶(poly-crystal)的正交結構鈹錳氧只能在高溫或高壓下合成。過去本實驗室學長做過的優異研究當中，有將原為六方結構的鈮錳氧、鈦錳氧以及鎳錳氧在鏽鋁氧(110)軸向的基板上成功的成長為三軸分立的正交晶系結構；而正交晶系鈹錳氧之晶格常數與鈮錳氧、鈦錳氧以及鎳錳氧相近，因此在本實驗中選擇了鏽鋁氧(110)軸向的基板，預期將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(Å)	b 軸晶格常數(Å)	c 軸晶格常數(Å)
正交晶系鈹錳氧 (Orthorhombic)	5.2277 (1)	5.8085 (1)	7.3175 (2)
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	2.679	7.578

表 4-1 正交結構 $TmMnO_3[7]$ 與 LAO 基板的晶格常數。

實驗中首先研究成長溫度對薄膜結晶構造的影響。圖 4-3 與表 4-4 是不同溫度下、0.1 torr 氧壓、12000 pulse (膜厚約 120 nm) 所得的薄膜之結晶狀態比較。圖 4-4 中所示之縱軸表示繞射峰的強度，橫軸表示繞射角 2θ 。在 $2\theta = 34^\circ$ 、 70° 附近的繞射峰是來自基板的繞射訊號；而 $2\theta = 31^\circ$ 是來自鈹錳氧(020)繞射晶面的訊號。

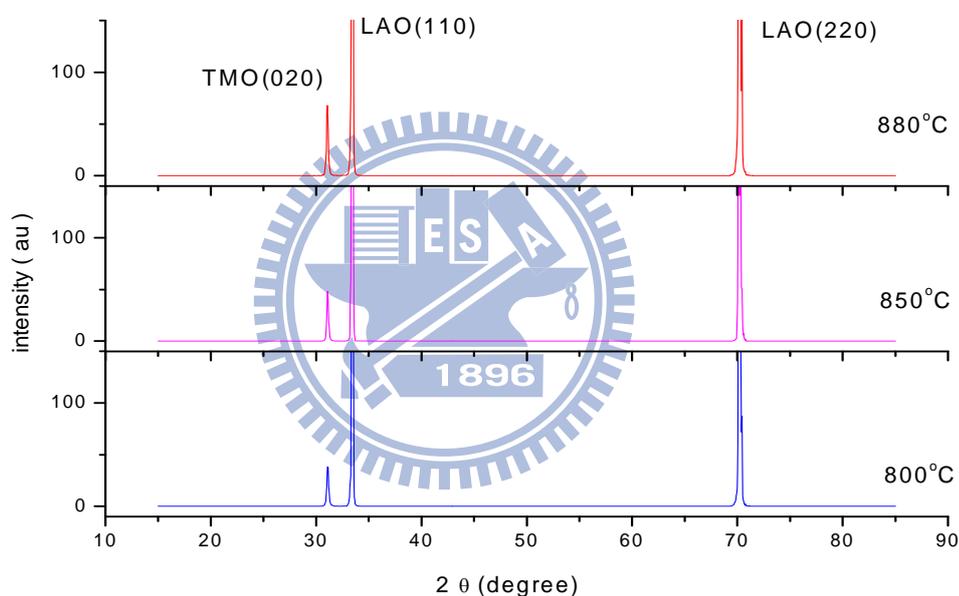


圖 4-4 不同成長溫度下薄膜之 XRD 圖譜。

鍍膜溫度	o-TmMnO ₃ (020) 半高寬 (degree)	o-TmMnO ₃ (020) 相對強度(au)
880°C	0.186	67.8
850°C	0.182	48.1
800°C	0.202	38.0

表 4-2 改變鍍膜溫度之 TmMnO₃ 薄膜(020)繞射峰半高寬與相對強度。

先比較薄膜的 X-ray 繞射峰半高寬，在 880°C 與 850°C 下成長的薄膜繞射峰半高寬相近，且均較 800°C 下成長的薄膜小，可知在溫度 880°C 與 850°C 條件下薄膜結構較好。接著將每片樣品對基板的訊號歸一，並比較(020)繞射峰強度，可看到 880°C 成長的薄膜(020)繞射峰強度較 850°C 的薄膜強(表 4-2)，故本實驗選擇 880°C 為最佳鍍膜溫度。

在以脈衝雷射製備氧化物薄膜的過程中，在鍍膜環境通入的氧氣壓力也是影響薄膜成長的重要因素，因其影響鍍膜速率、薄膜氧含量、薄膜生成晶粒大小……等因素，對於薄膜的結構與性質都會有重大的影響。為討論不同鍍膜氧壓下薄膜的磁性變化，本實驗固定其他鍍膜參數，如靶材與基板距離(50 mm)、鍍膜溫度(880°C)、雷射能量(400 mJ，約 2-5 J cm⁻²)、雷射脈衝重覆頻率(10 Hz)、雷射脈衝重覆次數(12000 pulse)等條件，僅改變鍍膜氧壓作為實驗變數。本實驗選擇通入 0.3 torr、0.1 torr、0.05 torr、0.03 torr、0.01 torr、0.003 torr、0.001 torr 氧壓來製備薄膜。圖 4-5 與表 4-3 是在不同氧壓下所得的薄膜之 XRD 結果，可以看出氧壓在 0.03 torr 以下時，TmMnO₃ 的(020)繞射峰位置有明顯偏移至較低 2θ 角之現象。表 4-3 列出 o-TmMnO₃ (020)的 2θ 位置，其判定方法是取 X-ray 反射強度最強的點定為 o-TmMnO₃ (020)繞射峰所在角度，而 X-ray 圖譜量測時 2θ 為每分鐘測量 2 度，0.04 度取一個點。

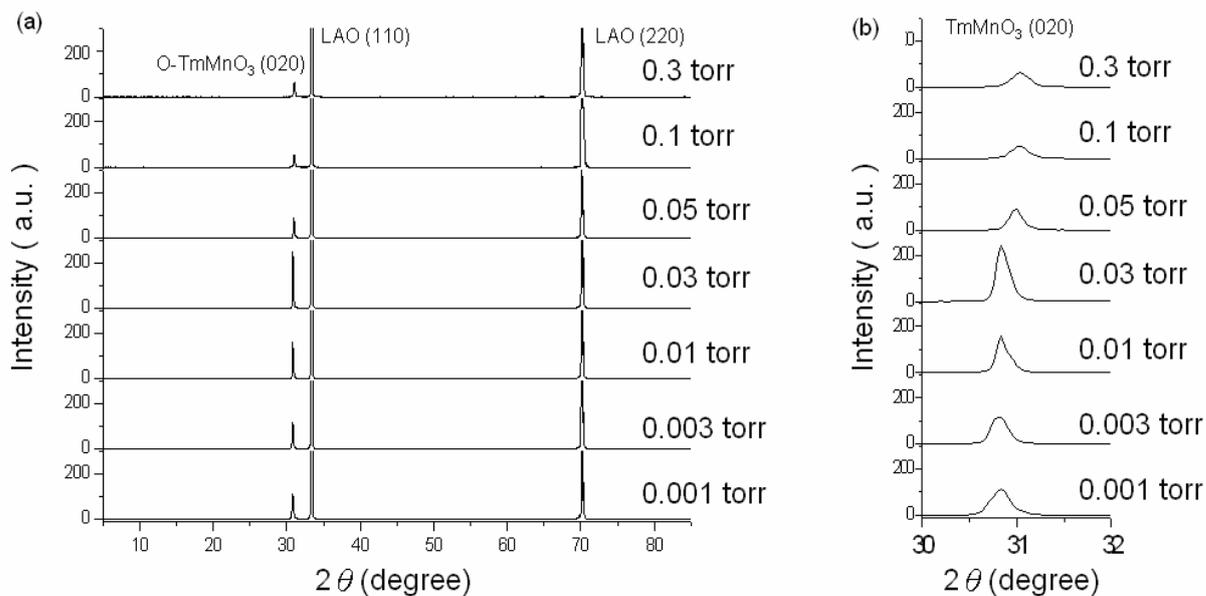


圖 4-5 (a)不同鍍膜氧壓下薄膜之 XRD 圖 (b)圖(a) 30 度至 32 度位置放大圖

	o-TmMnO ₃ (020) FWHM (degree)	o-TmMnO ₃ (020) position (degree)
0.3 torr	0.203	31.04
0.1 torr	0.198	31.00
0.05 torr	0.158	31.00
0.03 torr	0.160	30.84
0.01 torr	0.146	30.84
0.003 torr	0.220	30.80
0.001 torr	0.244	30.84

表 4-3 不同鍍膜氧壓下 TmMnO₃ 薄膜(020)繞射峰半高寬比較。

從表 4-2 可以發現隨著鍍膜氧壓的降低， α -TmMnO₃ (020)繞射峰在 0.03 torr 開始往左偏移了約 0.2 度。此外在鍍膜過程中，我們發現氧壓小於 0.03 torr 時，鍍膜火燄無法聚焦而呈現擴散的現象(如圖 4-6 (b))，這可能影響薄膜的成長速率，進而造成結構上的差異。因此我們將樣品區分為兩部分，一為鍍膜氧壓在 0.05 torr 以上，另一部份為鍍膜氧壓在 0.03 torr 以下，並假設這兩部份薄膜各自的晶粒大小與膜厚是相近的。我們以 α -step 量測薄膜厚度，氧壓 0.1 torr 的薄膜膜厚約 120 nm，0.03 torr 的薄膜膜厚約 170 nm，故以下討論我們均假設這兩部份薄膜膜厚分別為 120 nm 與 170 nm。

接著比較 α -TmMnO₃ (020)繞射峰的半高寬。可以發現氧壓在 0.05 torr 以上的薄膜 α -TmMnO₃ (020)半高寬隨著鍍膜氧壓降低而減小，而 0.03 torr 以下薄膜(020)半高寬則隨著鍍膜氧壓降低而增加。顯示在低氧壓的環境下，因成長速率較快，也導致薄膜結晶性有劣化的現象，這也說明在低氧壓下成長的薄膜因基板的磊晶性較差，故原來在 b 軸的壓縮應力有減弱的趨勢，也直接造成(020)繞射峰往左偏移的事實。

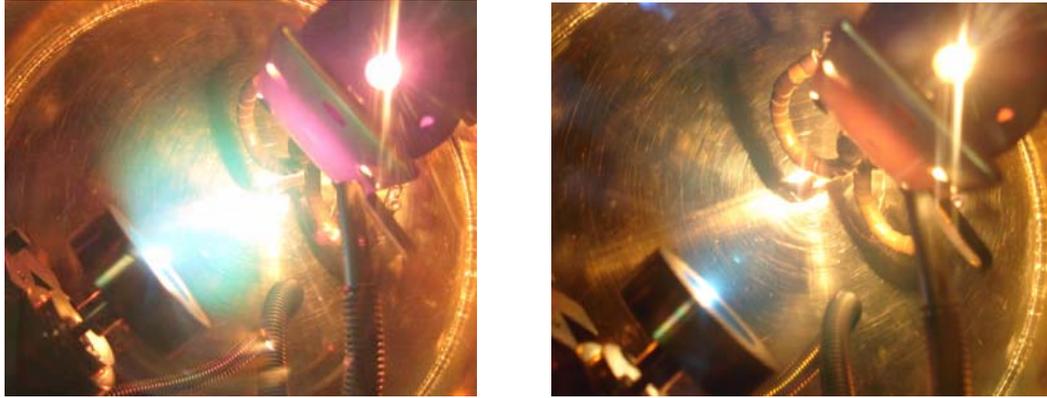


圖 4-6 左圖與右圖分別是 0.1 torr 與 0.03 torr 氧壓下鍍膜的火焰形狀。

為了確認鍍膜氧壓在 0.03 torr 以下 o-TmMnO_3 (020) 繞射峰往左偏移為鍍膜速率增加所造成，而非膜厚增加導致磊晶應力不足所造成，我們以鍍膜氧壓 0.1 torr、雷射脈衝重覆次數 24000 pulse，其餘鍍膜參數相同的環境成長了一片薄膜。該薄膜以 α -step 量測薄膜厚度約為 200 nm，並且做 X-ray 繞射分析，其 o-TmMnO_3 (020) X-ray 繞射峰強度最強的點為 30.96 度。我們將其 X-ray 繞射結果與雷射脈衝重覆次數 12000 pulse、鍍膜氧壓 0.1 torr 與 0.03 torr 之樣品比較，結果如圖 4-7 所示。鍍膜氧壓 0.1 torr、雷射脈衝重覆次數 24000 pulse 的薄膜，其 o-TmMnO_3 (020) 繞射峰比雷射脈衝重覆次數為 12000 pulse 的薄膜往左偏移約 0.04 度，其偏移程度較鍍膜氧壓 0.03 torr、雷射脈衝重覆次數 12000 pulse 的薄膜小，顯示鍍膜氧壓 0.03 torr 的薄膜 o-TmMnO_3 (020) 繞射峰往左偏移約 0.2 度的現象確實是因為薄膜成長速率較快所造成的，而非膜厚增加所造成。

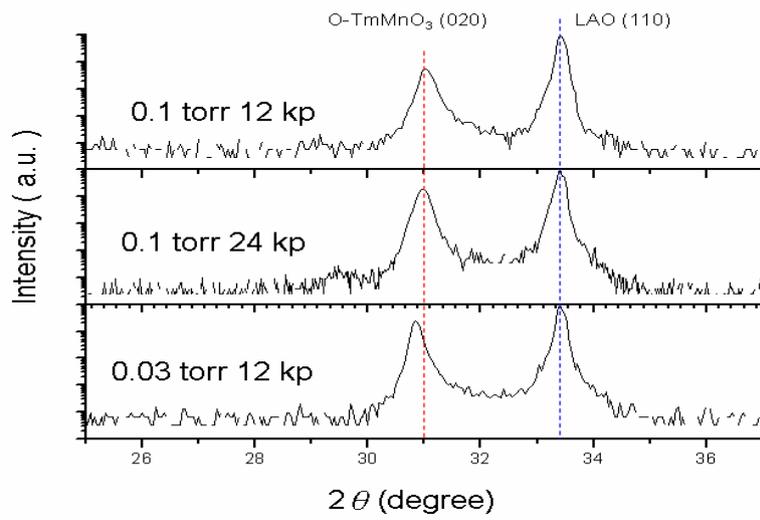


圖 4-7 鍍膜氧壓 0.1 torr、雷射脈衝重覆次數 12000 及 24000 pulse 與鍍膜氧壓 0.03 torr、雷射脈衝重覆次數 12000 pulse 之 X-ray 繞射圖譜比較。



4-3 Φ Scan 量測

為確定所製備的鈹錳氧薄膜的晶軸取向，本實驗針對 0.1 torr 與 0.03 torr 鍍膜氧壓的樣品以同步輻射研究中心的四環繞射儀作 Φ -scan 的量測，以測定薄膜在基板平面上的軸向排列和定位。

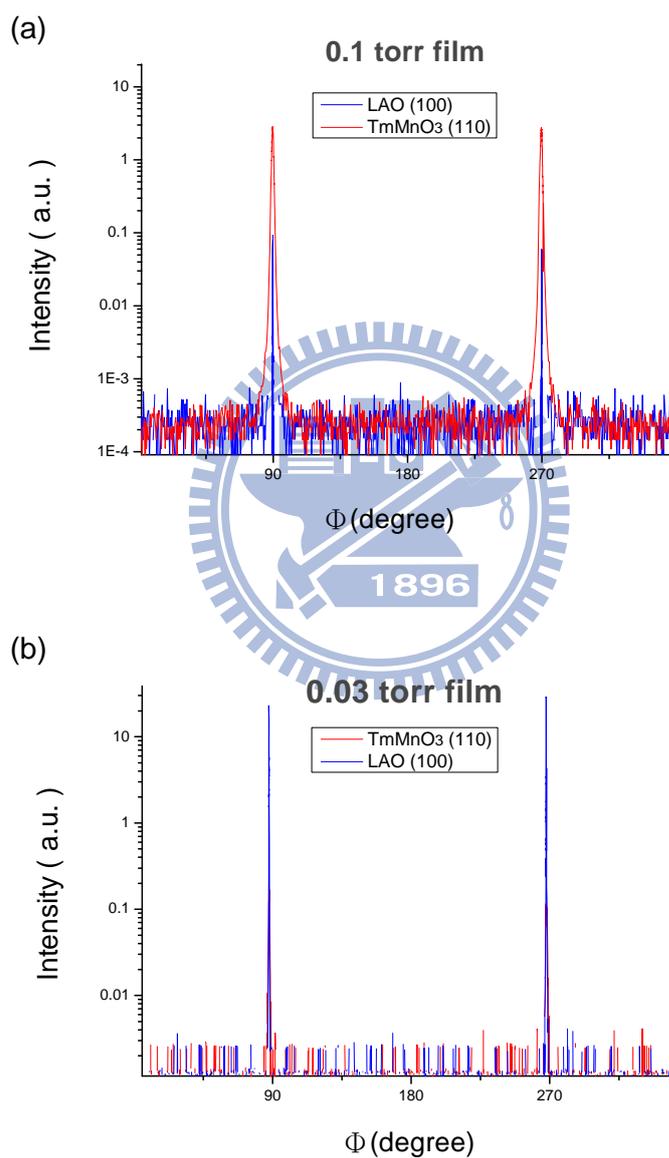


圖 4-8 (a)與(b)分別是 0.1 torr 與 0.03 torr 薄膜與基板 Φ Scan 圖。

圖 4-8 顯示鈹錳氧薄膜的(110)繞射峰(紅色部分)僅在 90° 與 270° 出現，代表薄膜[110]軸向有良好的二重對稱性。由於垂直於膜面是 b 軸，因此薄膜[110]軸向的二重對稱性代表在平面上薄膜的 a、c 軸亦具有極佳之方向性。圖 4-4 亦顯示 LAO 基板的(100)繞射峰和薄膜的(110)繞射峰幾乎完全重合，代表鈹錳氧薄膜的 a、c 軸分別沿基板的 LAO 基板的 $[1\bar{1}0]$ 軸和 $[001]$ 軸向生長，如圖 4-9。實驗中也利用四環繞射計算出 0.1 torr 薄膜樣品的晶格常數，其結果如表 4-4 所顯示。

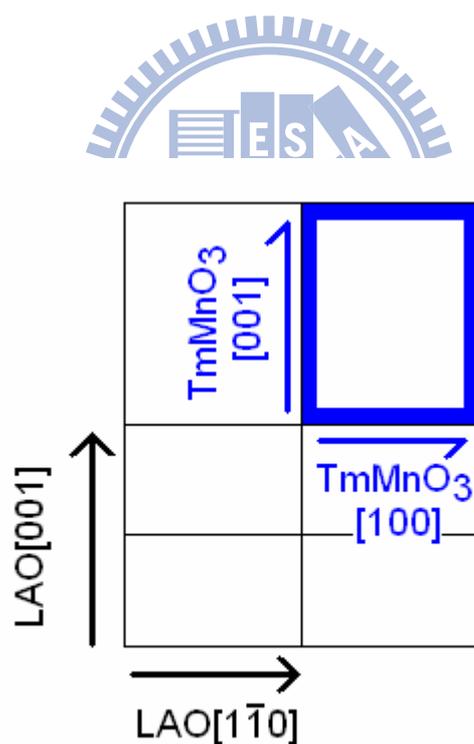
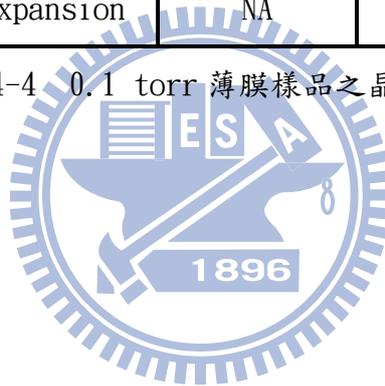


圖 4-9 TmMnO₃ 薄膜在 LAO(110)基板上生長的示意圖。

	Bulk	0.1 torr film
a-axis (Å)	5.2277	5.24368
a-axis extension	NA	0.31%
b-axis (Å)	5.8085	5.75981
b-axis extension	NA	-0.84%
c-axis (Å)	7.3175	7.46898
c-axis extension	NA	2.07%
Volume (Å ³)	222.20	225.58
Volume Expansion	NA	1.52%

表 4-4 0.1 torr 薄膜樣品之晶格常數。



4-4 X 光近邊緣吸收光譜

為了進一步確定鈹錳氧薄膜之結構，本實驗使用同步輻射中心 x-ray 近邊緣吸收光譜(X-ray absorption near edge spectroscopy, XANES)來觀察 O K-edge 未填滿導帶(unoccupied conduction band)的電子結構。由於 o-TmMnO₃ 的能帶結構尚未有第一原理計算，因此本實驗將文獻上同樣是正交晶系結構的 TbMnO₃ 單晶的 XANES 實驗結果[12]與我們樣品的 O K-edge 吸收光譜結果做比對，以分析鈹錳氧薄膜之電子結構。本實驗針對 0.1 torr 與 0.03 torr 鍍膜氧壓的樣品做 x-ray 近邊緣吸收光譜量測。

圖 4-10 為 TbMnO₃ 單晶 O K-edge 的吸收光譜，在光子能量 525 電子伏特 532 電子伏特區段的吸收光譜特徵是由 Jahn-Teller distortion 所造成的鈣鈦礦結構錳氧化物特有的行為，而這樣的特徵亦在 0.1 torr 與 0.03 torr 樣品的 O K-edge 吸收光譜上觀察到(圖 4-11、4-12)，因此我們可以認定我們的樣品確實為鈣鈦礦結構，且各軸向的電子結構特徵亦與其他鈣鈦礦錳氧化物相近。

本實驗亦對樣品的 Mn L-edge 做全電子產率量測，全電子產率量測可得知樣品表面的特性。量測結果與 MnO、Mn₂O₃、MnO₂ 比較後顯示樣品錳離子的價數為正三價，如圖 4-13。

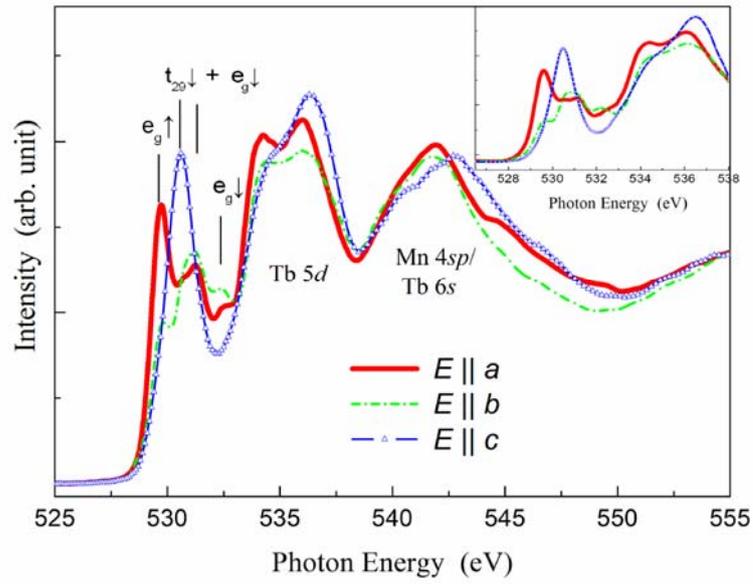


圖 4-10 TbMnO₃單晶的 O K-edge 吸收光譜[12]。

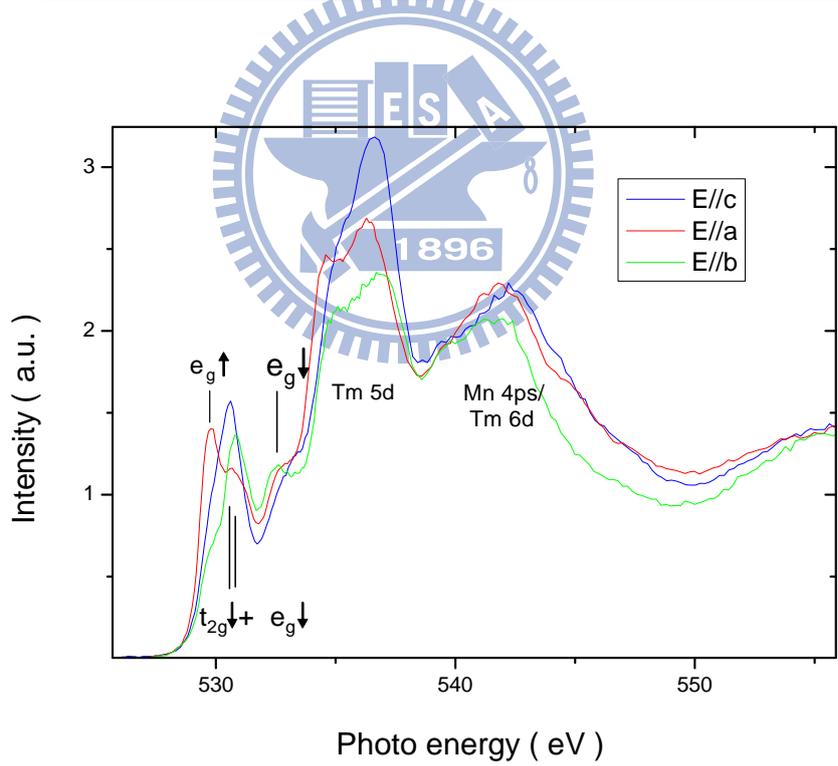


圖 4-11 0.1 torr 薄膜的 O K-edge 吸收光譜。

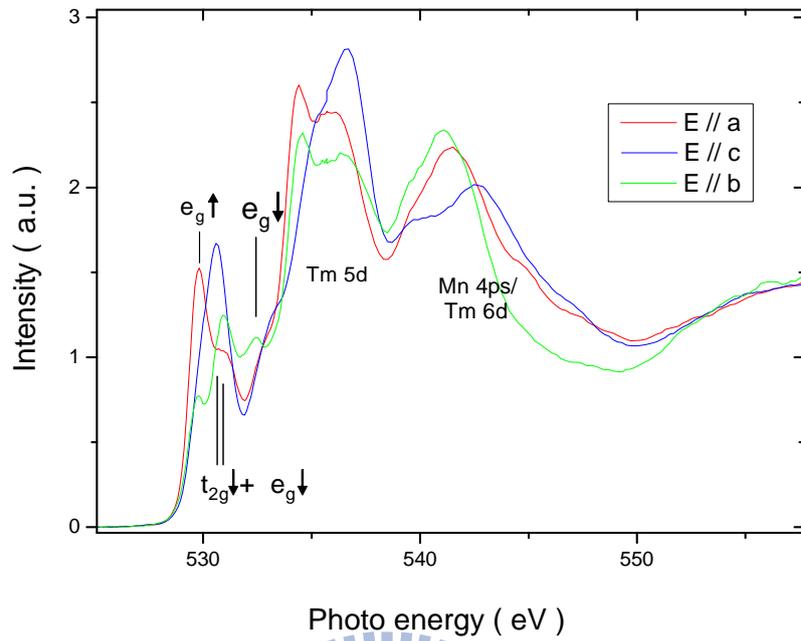


圖 4-12 0.03 torr 薄膜的 0 K-edge 吸收光譜。

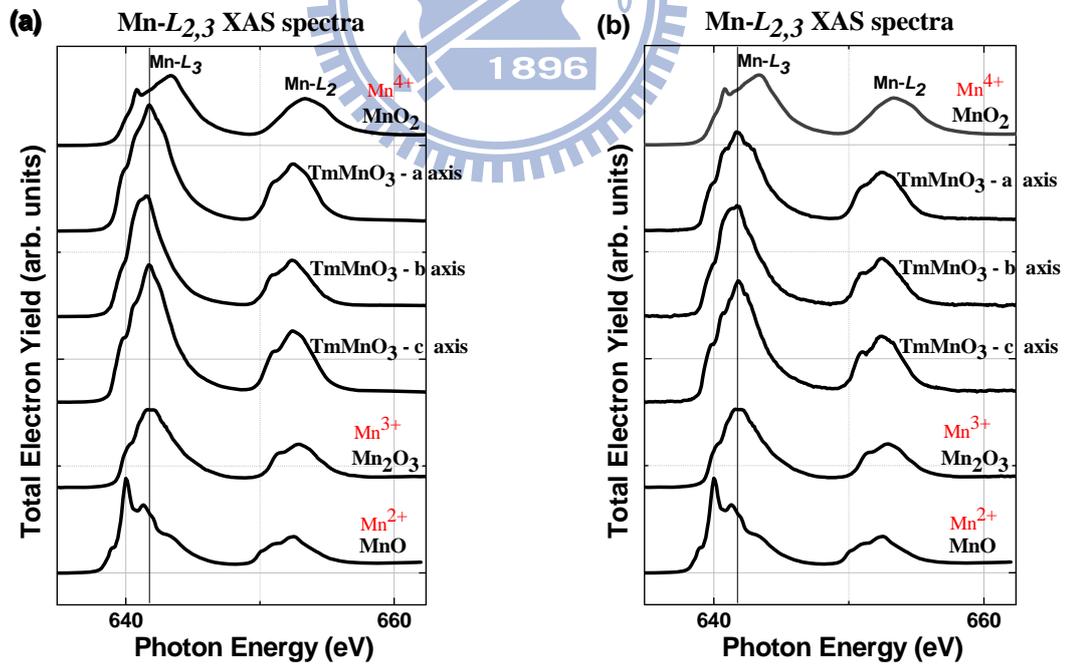


圖 4-13 (a)(b)分別為 0.1 torr、0.03 torr 薄膜 Mn L-edge 的吸收光譜。

4-5 磁性量測結果與討論

由前面四環繞射與吸收光譜的量測結果推論本實驗之銦錳氧薄膜應為軸向分立的正交晶系鈣鈦礦結構，接著我們使用超導量子干涉儀對樣品作磁性的量測與分析。量測過程中，本實驗先對樣品外加一磁場以取得樣品訊號最好的位置，得到訊號最佳位置後對樣品進行消磁，而後分別以外加磁場 100 Oe 與 500 Oe 量測零場冷(zero field cool, ZFC)和場冷(field cool, FC)的磁訊號。接著我們將樣品量測得到結果減去以相同鍍膜步驟所處理後的基板所得的訊號，以求薄膜的真實訊號。為了探討不同鍍膜氧壓對薄膜的磁性特徵可能造成的影響，本實驗在不同鍍膜氧壓下(即 $P_{O_2} = 0.3$ torr、0.1 torr、0.05 torr、0.03 torr、0.001 torr)製備樣品，並對這些樣品在不同軸向上進行磁性量測。量測結果如圖 4-14 至圖 4-23 所顯示。

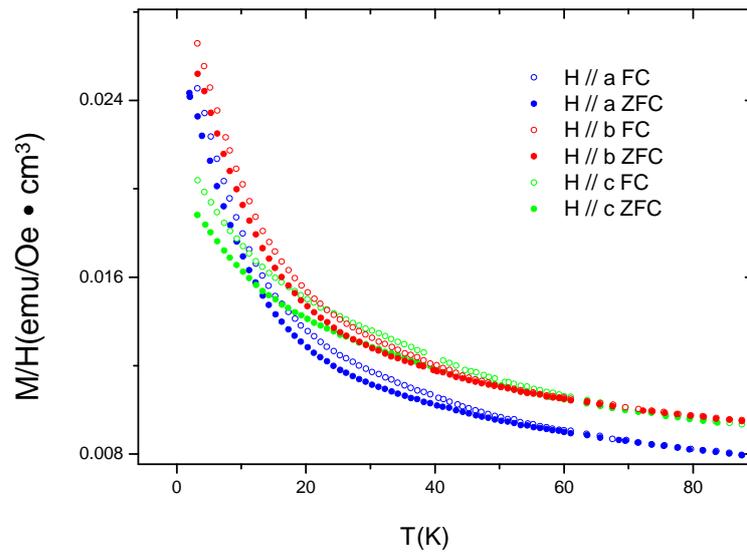


圖 4-14 0.3 torr 樣品外加磁場 500 Oe 不同軸向 χ -T 圖。

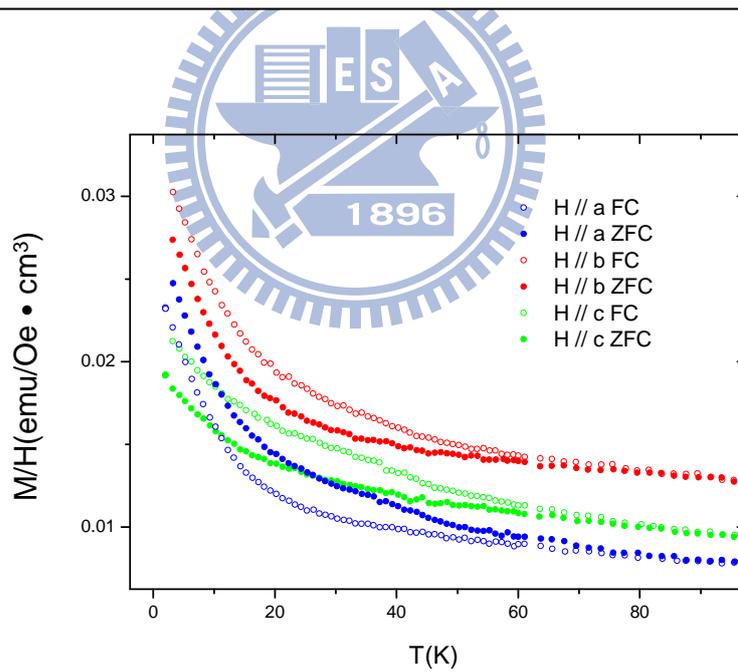


圖 4-15 0.3 torr 樣品外加磁場 100 Oe 不同軸向 χ -T 圖。

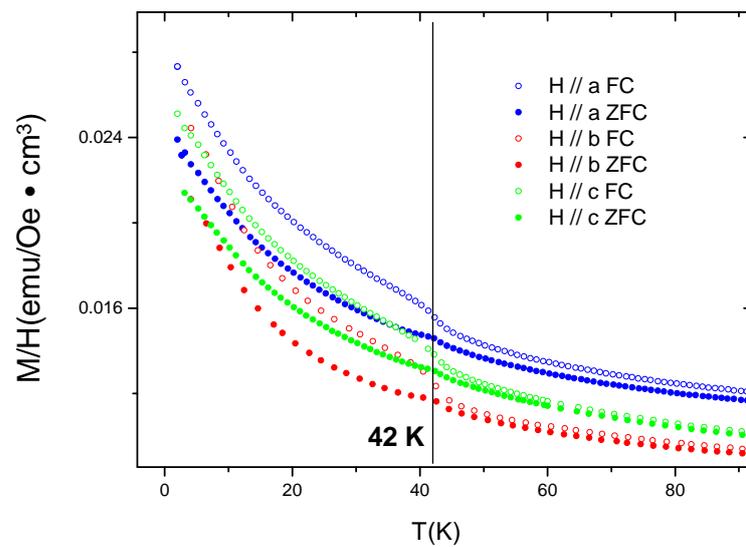


圖 4-16 0.1 torr 樣品外加磁場 500 Oe 不同軸向 χ -T 圖。

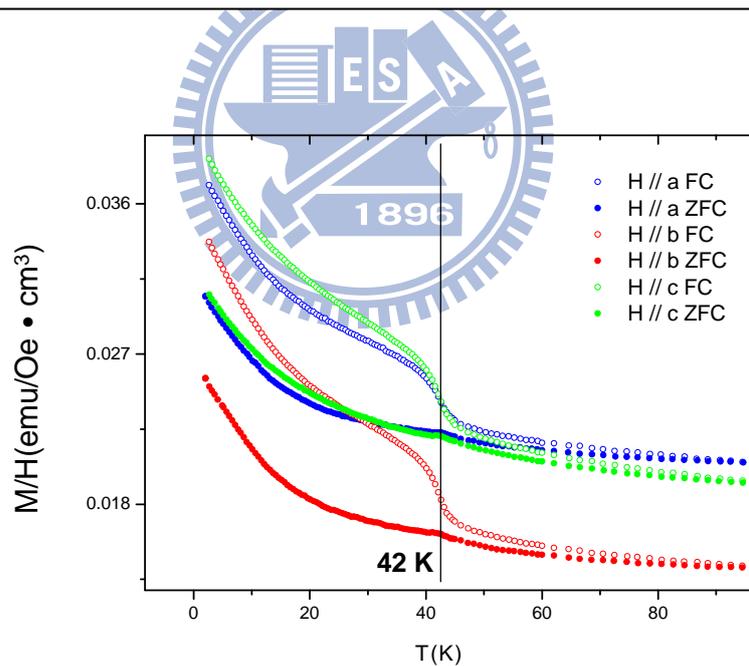


圖 4-17 0.1 torr 樣品外加磁場 100 Oe 不同軸向 χ -T 圖。

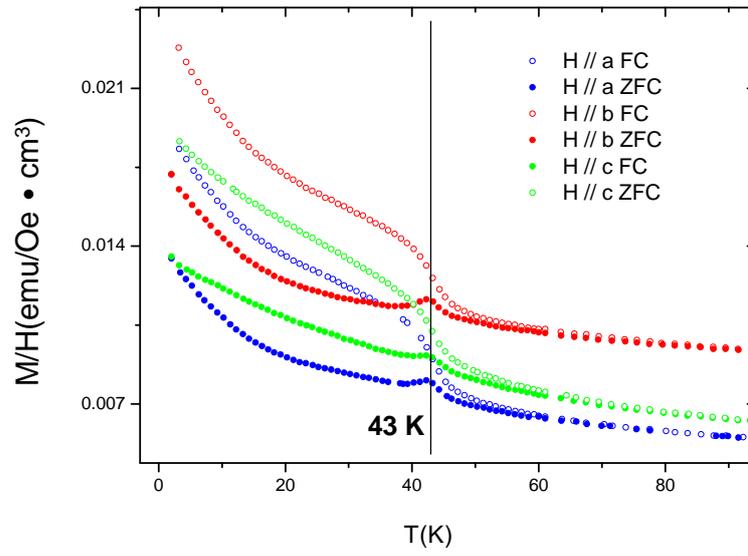


圖 4-18 0.05 torr 樣品外加磁場 500 Oe 不同軸向 χ -T 圖。

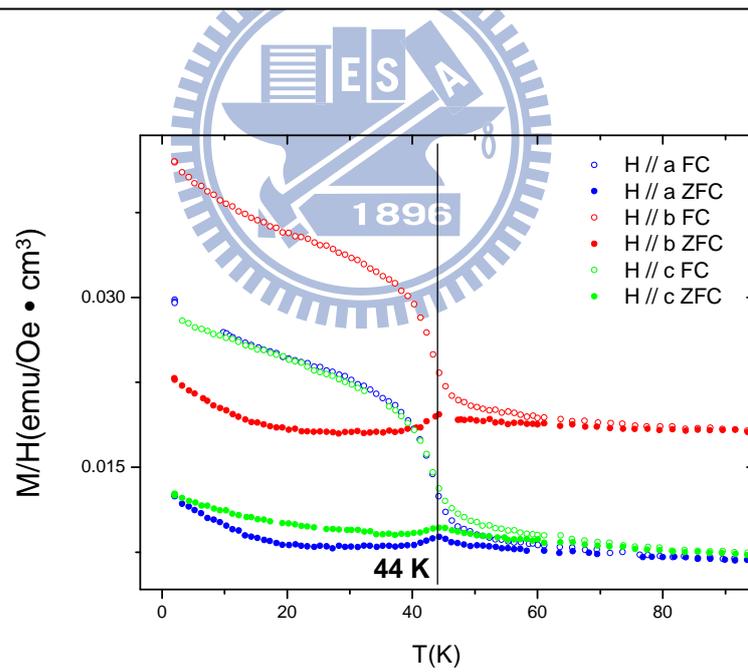


圖 4-19 0.05 torr 樣品外加磁場 100 Oe 不同軸向 χ -T 圖。

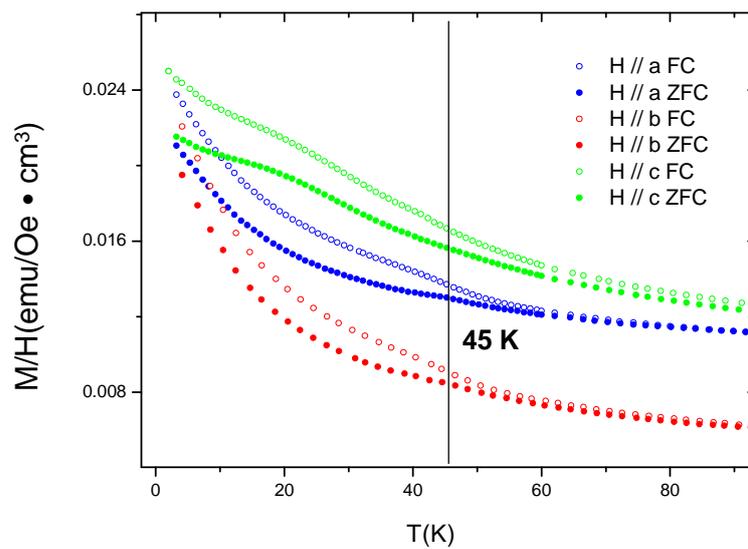


圖 4-20 0.03 torr 樣品外加磁場 500 Oe 不同軸向 χ -T 圖。

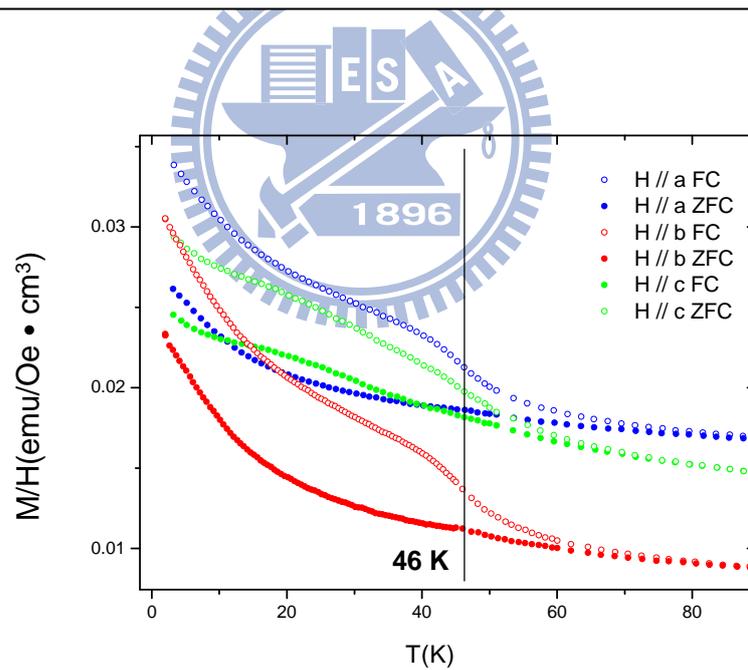


圖 4-21 0.03 torr 樣品外加磁場 100 Oe 不同軸向 χ -T 圖。

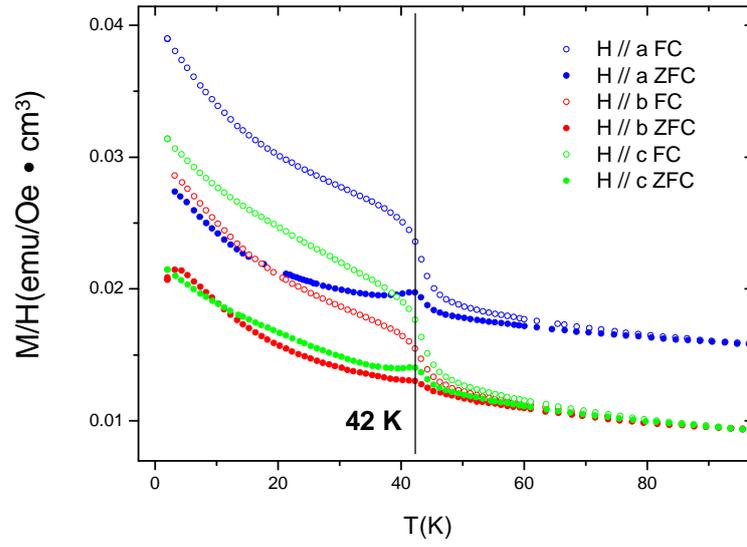


圖 4-22 0.001 torr 樣品外加磁場 500 Oe 不同軸向 χ -T 圖。

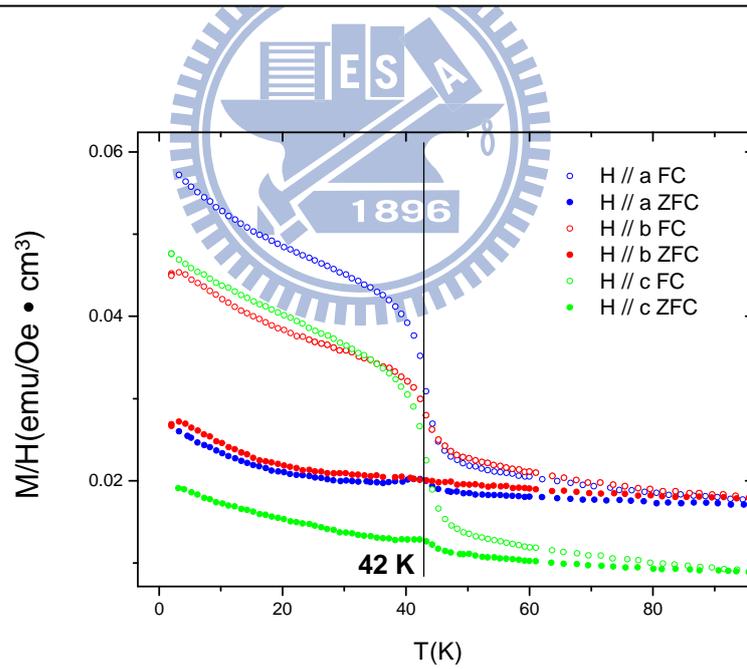


圖 4-23 0.001 torr 樣品外加磁場 100 Oe 不同軸向 χ -T 圖。

量測結果顯示 0.3 torr 的樣品零場冷下的磁化率在 40 K 左右並無明顯的轉折點，而 0.1 torr、0.05 torr、0.03 torr、0.001 torr 的樣品在零場冷磁化率訊號對溫度變化的量測上分別在 42 K、43 K、45 K 與 42 K 出現轉折點，此一轉折點與 Pomjakushin 等人[9]對正交結構錳錳氧作中子繞射實驗時，觀察到的錳磁矩從順磁狀態進入反鐵磁狀態的 Néel temperature (T_N)相近，因此我們認為此一轉折點應該對應於錳磁矩的反鐵磁有序相變，故該轉折點所在的溫度以下討論通稱 T_N 。

若是從結構上來探究為何反鐵磁有序相變在高鍍膜氧壓的條件下製備的薄膜有被壓抑或鈍化，我們發現鍍膜氧壓為 0.3 torr 的樣品其 001 (020)繞射峰半高寬最寬，表示在氧壓 0.3 torr 下鍍膜其薄膜結構可能為較細的晶粒所組成，或結晶性較差。但由於高氧壓條件下薄膜成長速率較低，故前者似乎可能性較小。因此 0.3 torr 薄膜磁有序相變不明顯的原因，可能由薄膜中的缺陷所造成。而結構上的缺陷導致錳離子磁矩間的交互作用力無法形成長程有序的反鐵磁相，故不易在磁化率對溫度的量測上觀察到明確的相變溫度。反之，0.1 torr 氧壓下成長的樣品，其 001 (020)繞射峰半高寬較 0.3 torr 樣品小，在零場冷磁化率量測上也看見了 T_N 的轉折點，顯示 0.1 torr 的樣品錳離子磁矩間的交互作用力是比較強的；而零場冷磁化率量測上顯示當溫度小於 T_N 時，磁化率出現了上升的行為(如圖 4-16 與

4-17)，代表樣品在溫度小於 T_N 時有微弱的鐵磁性，可能是反鐵磁排列的磁矩發生了傾斜(canting)的現象。

0.05 torr 的樣品(020)繞射峰半高寬是最小的，且零場冷磁化率量測上 T_N 轉折點較 0.1 torr 的樣品更明顯，顯示 0.05 torr 薄膜結構的缺陷是較少的，使錳離子磁矩間的交互作用力較前兩個氧壓的樣品高。當溫度低於 T_N 時，以外加磁場 100 Oe 量測的零場冷磁化率(圖 4-19)有些微下降的情形(反鐵磁狀態有小部分溫度的磁化率低於順磁狀態)；而圖 4-24 是以外加磁場平行 b 軸方向 500 Oe 量測氧壓 0.3~0.05 torr 的樣品結果作比較，0.05 torr 的樣品溫度低於 T_N 時磁化率較 0.3 torr 與 0.1 torr 樣品小。由於反鐵磁物質的磁化率在尼爾溫度以下是要呈現下降的行為(如圖 4-25)，因此這樣的結果更進一步證明 0.05 torr 的樣品 T_N 以下錳磁矩的反鐵磁結構比 0.3 torr 與 0.1 torr 樣品更好。

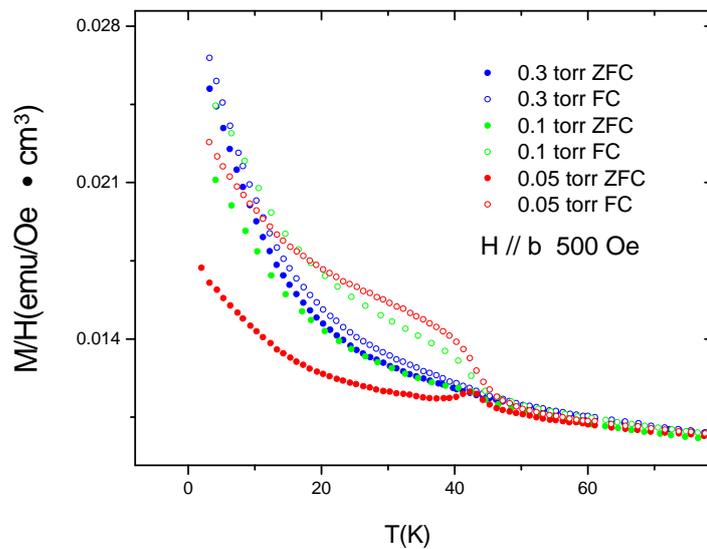


圖 4-24 0.3 torr、0.1 torr 與 0.05 torr 樣品外加磁場 500 Oe 平行 b 軸方向 χ -T 圖。

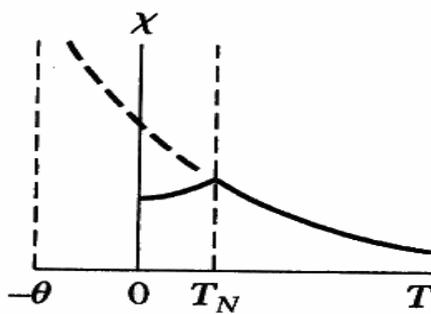


圖 4-25 反鐵磁物質的 χ -T 圖。

由於 E-type 反鐵磁結構錳離子磁矩指向 b 軸方向，因此 b 軸長度的變化對薄膜磁性有著重大的影響。圖 4-25 為 0.3 torr 至 0.05 torr 薄膜樣品 $\text{o-TmMnO}_3(020)$ 繞射峰附近的角度的 XRD 繞射圖譜，發現 $\text{o-TmMnO}_3(020)$ 繞射峰有些微的往左偏移的現象，可能是由於度膜氧壓降低使得薄膜成長速率增加所造成的影響。我們取繞射峰的中間位置作為繞射峰所在的 2θ 角度，計算出薄膜 b 軸的長度並與多晶正交結構錳錳氧塊材的 b 軸長度作比較(表 4-5)，發現 0.3 torr 氧壓下成長的薄膜 b 軸被壓縮的程度是最大的，而 0.05 torr 的樣品 b 軸被壓縮的程度是最小的。因此鍍膜氧壓為 0.3 torr 的磁化率對溫度的量測上無法觀察到明確的相變溫度，可能是因 b 軸被壓縮的程度較大而造成錳離子磁矩間的交互作用力下降所造成。

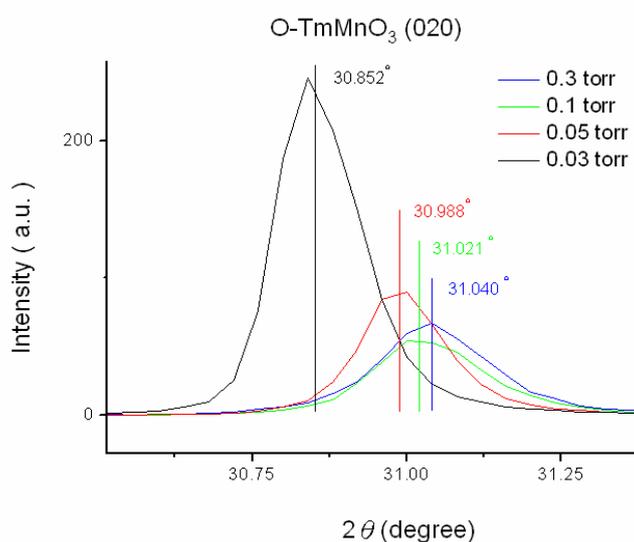


圖 4-26 0.3 torr 至 0.03 torr 薄膜樣品在 $\text{o-TmMnO}_3(020)$ 繞射峰附近之 XRD 繞射圖譜。

	bulk	0.3 torr	0.1 torr	0.05 torr	0.03 torr
b-axis (Å)	5.8085	5.7575	5.7609	5.7669	5.7921
b-axis extension		-0.88 %	-0.82 %	-0.72 %	-0.28 %

表 4-5 0.3 torr、0.1 torr、0.05 torr 與 0.03 torr 薄膜
樣品與塊材之 b 軸長度比較。

而 0.03 torr 的樣品(020)繞射峰比 0.05 torr 的樣品往左偏移了 0.2 度左右，且鍍膜火焰呈現擴散的現象；磁性的量測上 0.03 torr 薄膜零場冷的 T_N 轉折點在 46 K 左右，較 0.05 torr 的樣品高，但轉折點較不明顯；另外 0.03 torr 薄膜的 c 軸在 20 K 左右出現轉折點(圖 4-27、4-28)，可能是錳離子發生了自旋重新排列(Spin-Reordering)的現象，此一轉折點與中子繞射觀察到在 32 K 的 T_L 轉折點(即錳離子磁矩由 incommensurate 反鐵磁狀態進入 E-type 反鐵磁狀態的轉折點)溫度有 10 K 左右的差距，亦和 HoMnO_3 薄膜[6]的 c 軸上觀察到可能是 T_L 的轉折點不同，並未明顯的隨著外加磁場改變轉折點溫度。由於我們是藉由薄膜與基板間的磊晶應力將六方晶系結構錳錳氧成長為正交晶系結構，因此氧壓在 0.03 torr 薄膜可能是受到磊晶應力降低的影響，改變了此一材料在塊材狀態下應呈現的 E-type 之反鐵磁結構。

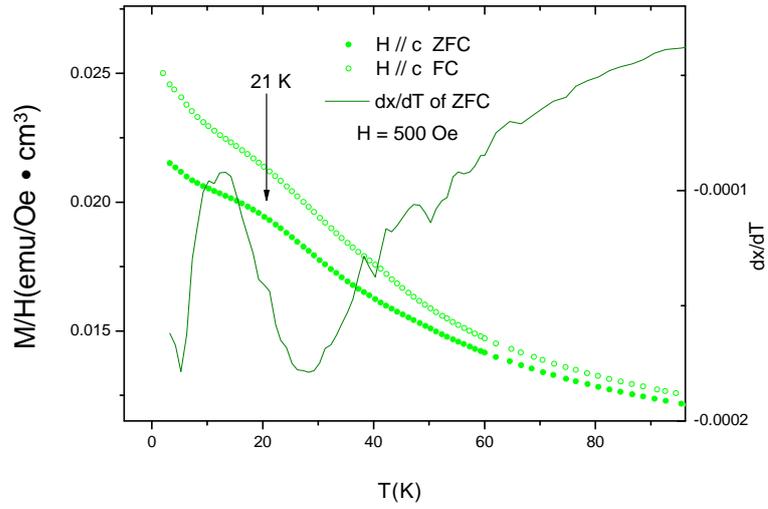


圖 4-27 0.03 torr 樣品外加磁場 500 Oe 且平行 c 軸下，FC 與 ZFC 之 χ -T 圖；以及 ZFC 之 $d\chi/dT$ 圖，其轉折點溫度 (21k) 決定之方法為 (10 K~30 K 處) 微分最高點 (13 K) 與最低點 (28 K) 所在溫度之中間點。

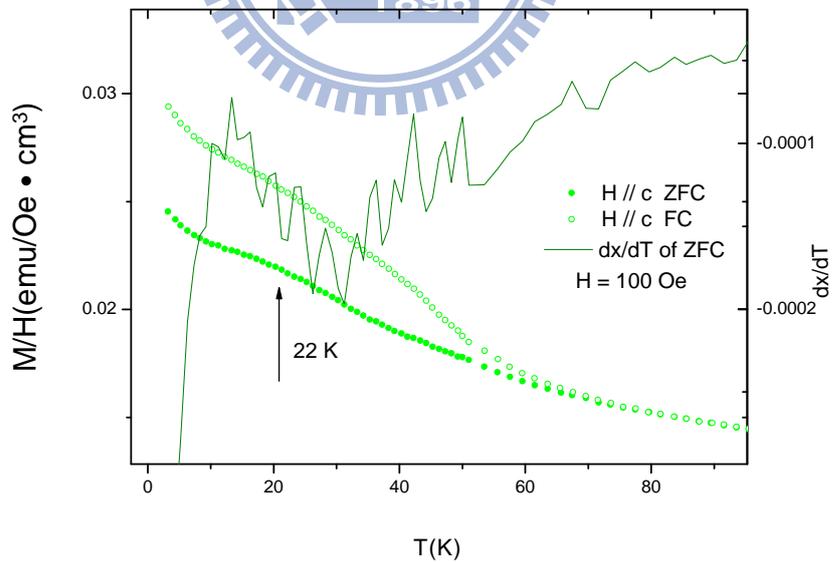


圖 4-28 0.03 torr 樣品外加磁場 100 Oe 且平行 c 軸下，FC 與 ZFC 之 χ -T 圖；以及 ZFC 之 $d\chi/dT$ 圖。其轉折點溫度為 (22 K)，微分最高點與最低點分別為 13 K 與 31 K。

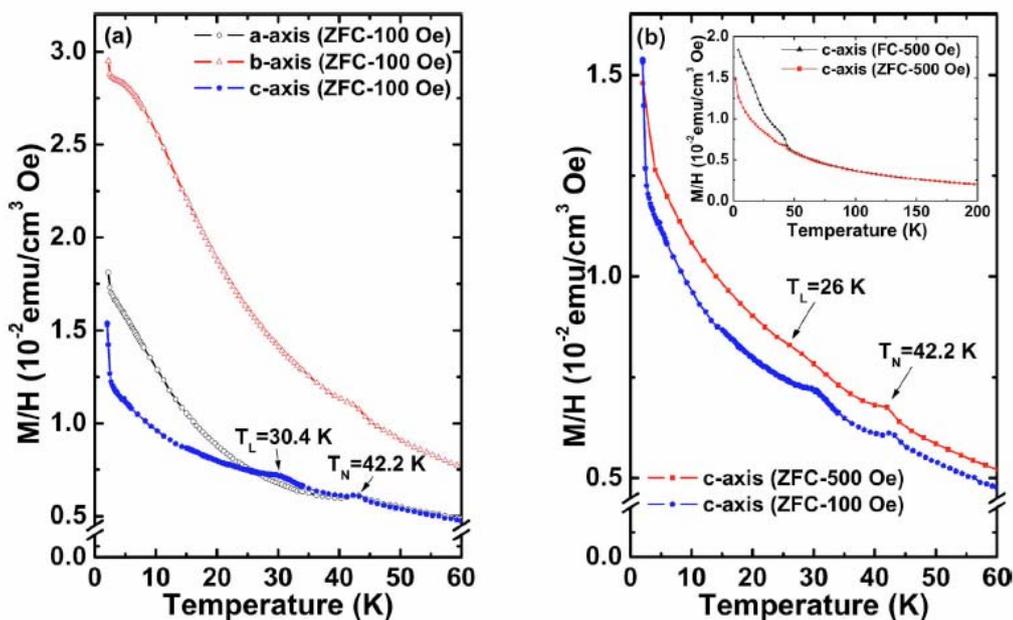


圖 4-29 (a)鈦錳氧三軸之 χ -T 圖與(b)外加磁場 100 Oe 與 500 Oe 之 χ -T 圖。

0.001 torr 的樣品(020)繞射峰半高寬是所有樣品中最大的，鍍膜火焰亦呈擴散的現象，其零場冷磁化率在 42 K 亦有轉折點出現(如圖 4-22)。我們比較該樣品與 0.05 torr 的樣品以外加磁場 100 Oe 量測時零場冷下磁化率的趨勢，當溫度低於 T_N 時 0.05 torr 的樣品磁化率下降的情況較 0.001 torr 樣品明顯(如圖 4-30)，故我們認為鍍膜氧壓在 0.001 torr 時樣品磁結構不如 0.05 torr 的樣品好。並且將 0.001 torr 的樣品與 0.03 torr 樣品的磁性互相比較，發現 0.001 torr 的樣品在 c 軸的零場冷磁化率訊號上並未出現如 0.03 torr 樣品的自旋重新排列現象，顯示鍍膜氧壓在 0.03 torr 以下時，鈦錳氧薄膜的磁變化可能存在更多需要被探討的機制。

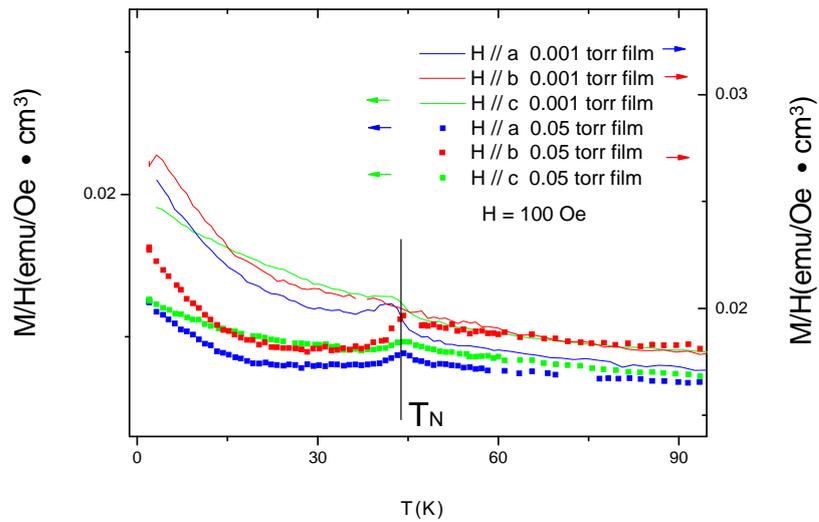


圖 4-30 0.05 torr 與 0.001 torr 樣品 100 Oe ZFC 之 χ -T 圖。圖中箭頭表示該資料所對應的座標軸(左右)。

接下來討論關於 T_L 轉折點(即錳離子磁矩由 incommensurate 反鐵磁狀態進入 E-type 反鐵磁狀態的轉折點)。銩錳氧($TmMnO_3$)的稀土族離子 Tm^{3+} 在 4f 軌域填了 12 個電子，較欽錳氧($HoMnO_3$)的 Ho^{3+} 多了 2 個電子，故 Tm^{3+} 僅有兩個未成對的 f-軌域，其產生的順磁性背景磁化率比 Ho^{3+} 還要小的，因此我們在磁化率對溫度的變化的量測上，應該可以在 T_N 以下看到比欽錳氧更明顯的 T_L 轉折點，如圖 4-29。然而在本實驗中所有樣品的磁化率對溫度變化的量測上(氧壓 0.03 torr 樣品除外)，在 T_N 以下均未看到如正交結構欽錳氧般明顯的 T_L 轉折點。由於正交結構銩錳氧及欽錳氧的 E-type 反鐵磁結構磁矩是指向 b 軸方向，因此理論上 T_L 轉折點是要在 b 軸的磁化率對溫度變化量測上被觀察到，而非在 c 軸。Lin 等人認為欽錳氧薄膜在 c 軸上出

現的轉折點，有可能與正交結構欽錳氧塊材中子繞射實驗所觀察到，在 c 軸突然增加的磁訊號反射量有關[6]；而正交結構鈹錳氧在中子繞射實驗上則未看到類似的情況[9]，因此可以推測本實驗在鍍膜氧壓 0.03 torr 以外的樣品在 c 軸上沒有出現 T_L 轉折點應為正常現象。在 b 軸磁化率對溫度的量測上，本實驗之樣品與 Lin 等人的樣品均未看到 T_L 轉折點，可能是受到稀土族離子所產生的順磁性背景磁化率影響，導致在 b 軸上 T_L 轉折點無法呈現在磁化率對溫度變化的量測數據上。



第五章 結論與展望

我們使用雷射鍍膜技術在 LAO(110) 基板上製備出正交晶系結構的銦錳氧薄膜，並且使用同步輻射四環繞射(Φ scan)與吸收光譜證實了在 LAO(110) 基板上正交晶系銦錳氧薄膜之 a、b、c 三軸分立。

我們比較不同鍍膜氧壓下薄膜 o-TmMnO_3 (020) 繞射峰半高寬與磁性的變化，認為 0.05 torr 下所成長的薄膜其磁結構較其它樣品較佳(氧壓 0.03 torr 樣品除外)。而鍍膜氧壓在 0.03 torr 時，磁性上我們發現 c 軸在 20 K 左右有發生自旋重新排列(spin reordering)的現象，並且此自旋重新排列現象與中子繞射所觀察到的 T_L 轉折點有 10 K 左右的差距，此可能是氧壓在 0.03 torr 薄膜因磊晶應力的影響，改變了此一材料在塊材狀態下應呈現的 E-type 之反鐵磁結構。

由各項量測實驗結果確定本實驗 0.05 torr 薄膜樣品品質優良，卻未在磁化率對溫度的量測上看到 T_L 轉折點，我們認為正交結構銦錳氧的 T_L 轉折點受到銦離子所產生的順磁性背景磁化率影響無法在磁化率對溫度的量測上清楚的被看到。因此下一個目標是直接將樣品鍍在導電基板上，研究磁相變與電極化現象耦合的情形。

參考資料

- [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] J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, *PHYSICAL REVIEW LETTERS* **96** (2006) 247202.
- [4] W. Prellier, M.P. Singh and P. Murugavel, *Journal of Physics-Condensed Matter* **17** (2005) R803.
- [5] C. C. Hsieh, T. H. Lin, H. C. Shih, C.H. Hsu, C. W. Luo, J. Y. Lin, K. H. Wu, T. M. Uen, and J. Y. Juang, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **104** (2008) 103912.
- [6] T. H. Lin, C. C. Hsieh, H. C. Shih, C.H. Hsu, C. W. Luo, J. Y. Lin, K. H. Wu, T. M. Uen, and J. Y. Juang, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **92** (2008) 132503.
- [7] M. Tachibana, T. Shimoyama, H. Kawaji, T. Atake and E. Takayama-Muromachi, *Physical Review* **75** (2007) 144425.
- [8] M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S.-W. Cheong, O. P. Vajk, and J. W. Lynn, *PHYSICAL REVIEW LETTERS* **95** (2005) 087206.
- [9] V Yu Pomjakushin, M Kenzelmann, A Dönni³, A B Harris, T Nakajima, S Mitsuda, M Tachibana, L Keller, J Mesot, H Kitazawa and E Takayama-Muromachi, *New Journal of Physics* **11** (2009) 043019.
- [10] K. Yoshii and H. Abe, *Journal of Solid State Chemistry* **165** (2002) 131.
- [11] F. Yen, C. dela Cruz, B. Lorenz, E. Galstyan, Y.Y. Sun, *Journal of Materials Research* **22** (2007) 2163-2173.

- [12] J. M. Chen, J. M. Lee, C. K. Chen, T. L. Chou, K. T. Lu, S. C. Haw, K. S. Liang, C. T. Chen, H. T. Jeng, S. W. Huang, T. J. Yang, C. C. Shen, R. S. Liu, J. Y. Lin and Z. Hu, APPLIED PHYSICS LETTERS 94 (2009) 044105.

