

第一章

研究簡介

1.1 研究動機

鉛鈳鈦氧化物 ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ or PZT) 是一種很引人注目的材料，是因為材料中的形態相邊界 (MPB) 有著高介電係數、巨大的遲滯曲線量，以及很大的壓電係數的特性 [1]。MPB 是由於 Tetragonal 相和 Rhombohedral 相兩相同時共存所組成鐵電調和相，而 PZT 薄膜組成的成份比限定在 $\text{Zr} : \text{Ti} = 52 : 48$ ，越來越多的研究便是針對薄膜在 MPB 所展現的介電特性，以及誘發的壓電影響 [2] [3]。無論如何，PZT 中含鉛元素，造成環境重大的污染，在日趨重視的環保議題下，許多研究一直在找尋實用的無鉛壓電材料，藉以做為元件的運用。因此，我們的實驗致力於發掘新的無鉛鈣鈦礦結構材料。

為了更瞭解什麼原因造就陶瓷的壓電特性、還有 MPB 加乘多少壓電特性的程度，圖 1.1 表示 BFO 薄膜的 (001) 面，溫度對應變驅使 MPB 生成的模擬圖，此圖可以了解 BFO 薄膜在不同溫度、應變下，何種相為穩定相，共分為 Cubic paraelectric (0, 0, 0)、distorted Rhombohedral (P_1, P_1, P_3)、Tetragonal (0, 0, P_3) 還有 Orthorhombic ($P_1, P_1, 0$)。經由熱力學分析計算，圖中顯露 Tetragonal 相與受壓硬力扭曲變形的 Rhombohedral 相，兩者之間出現的相邊界應變大約是 4.5%，從這張模擬圖我們可以預測，在 Tetragonal 相與 Rhombohedral 相邊界中，將會有 MPB 性質的過渡相生成 [4]。

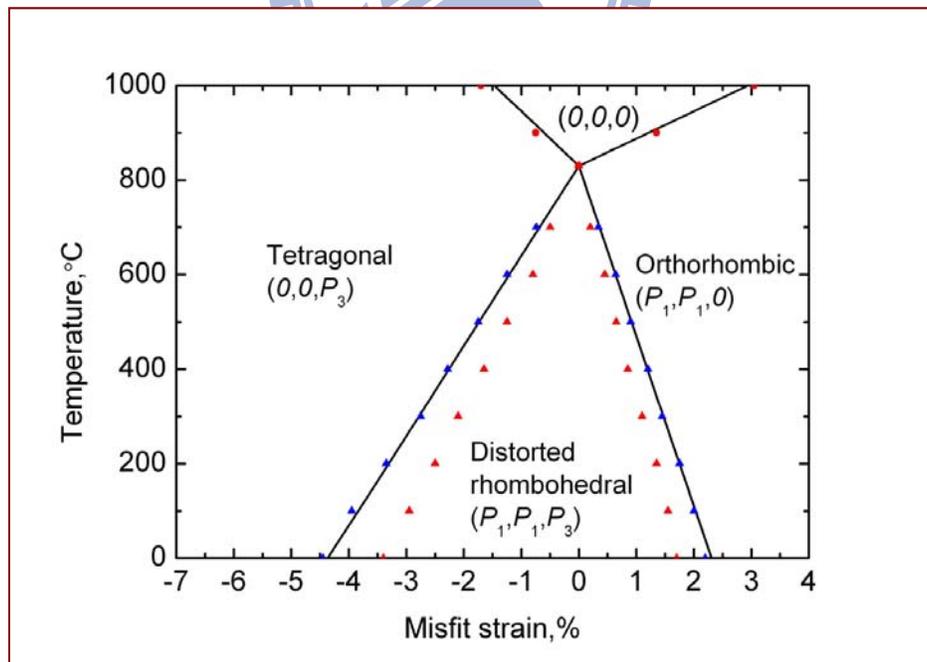


圖 1.1 (001) 面 BiFeO_3 薄膜之溫度對 in-plane 方向晶格差異應變的模擬圖，經由熱力學計算，在應變達到 4.5% 時，Tetragonal 相與受應變扭曲的 Rhombohedral 相的相邊界中，會有 MPB 性質出現。(H. Ma, L. Chen, Computational Materials Science 44 (2008) 82 - 85)

應變的產生來自於薄膜和不同的基板之晶格常數、以及熱膨脹係數不同所致 [5]，如圖 1.2(a)，左邊的薄膜晶格常數與基板匹配，因此薄膜成調和狀態；右邊薄膜為了釋放應變壓力，因此在薄膜裡出現差排(缺陷)，為了獲取連續調和、具有應變磊晶薄膜，如圖中間薄膜，我們利用基板與薄膜晶格常數的不匹配 [6]。此實驗選取同屬 ABO_3 的鈣鈦礦結構 BFO 薄膜 ($a = 3.965 \text{ \AA}$) 與 LaAlO_3 基板 ($a = 3.787 \text{ \AA}$)，因為這兩材料的晶格常數的應變差正好約 4.5% 左右，便可描述此實驗是否如理論預測般，出現 Tetragonal 相以及 Rhombohedral 相所形成 MPB 性質相邊界，而兩相結構如圖 1.2(b) 表示，Rhombohedral 相如我們一般熟悉所知，極化方向沿著 [111]；反之，Tetragonal 相極化方向是沿著 [001]。

結合理論的計算與磊晶成長的技術，我們冀望在此預測的應變下，能夠找到 BFO 薄膜的 MPB 鐵電調和相，假設我們能夠證實 MPB 的確存在

兩相之間的表面上，而伴隨著許多量測和發現，這個劃世代的無鉛鐵電
 磊晶薄膜，將會取代 PZT 在現今許多如制動器、記憶體元件的運用。

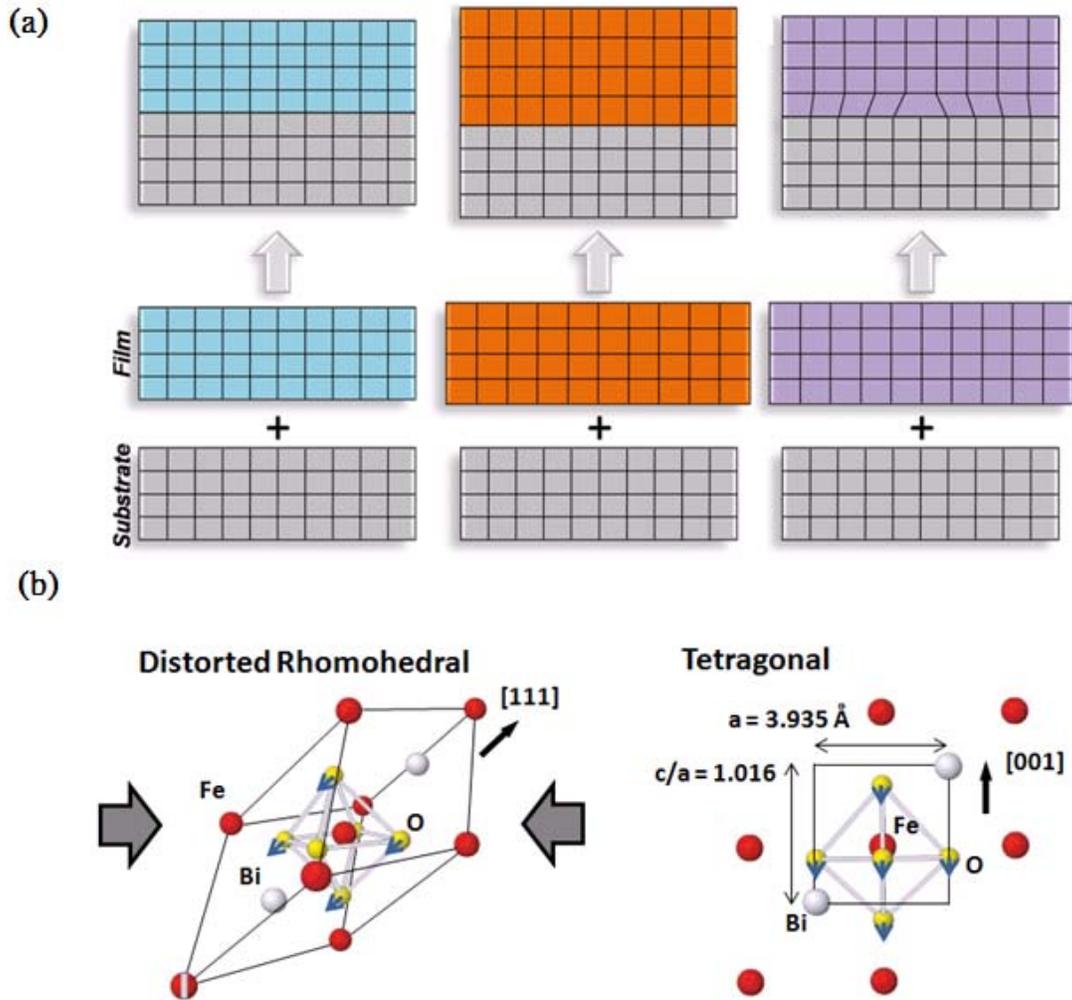


圖 1.2 (a)表示薄膜與基板晶格常數相同，出現調和薄膜；薄膜與基本
 晶格常數若不匹配，薄膜則承受應變；做左邊的薄膜出現缺陷來釋放應
 變 (L. W. Martin, *Materials Science and Engineering*, MSR (2010),

379 1 - 45)。(b)受扭曲的 Rhombohedral 相 BFO 極化方向沿著 [111] 方向，而理論計算得到的 Tetragonal 相極化方向是沿著 [001] 方向。(J, Wang, et al, Science, 299, 1719, (2003))

1.2 常溫多鐵性質鈹鐵氧化物- BiFeO₃ (BFO)

自從第一個 BFO 合成鈣鈦礦問世後 (Royen & Awars, 1957)，由於它在常溫下的多鐵特性，BFO 便受到廣泛的研究與討論。如圖 1.3，以 BFO 塊材而言，它屬於 R3c 空間群，然而大多數的研究主題，都是集中在生成 BFO 的連續磊晶薄膜 [7]。鈣鈦礦結構 BFO 不僅是鐵電材料（居禮溫度 (T_c) ~1103 K、尼爾溫度 (T_N) ~643 K)，而且由於同時有個傾斜的 spin 結構而殘留偶極矩，因此在常溫下展現微弱的磁特性。圖 1.3 可以看到 BFO 屬於 Rhombohedral 晶格，晶格參數 $a = b = 5.579 \text{ \AA}$ ， $c = 13.871 \text{ \AA}$ ，沿著晶格的斜線，一個 BFO 單位晶格包含了兩個受扭曲的鈣鈦礦結構單位晶格 ($a = 3.965 \text{ \AA}$ ， $\alpha = 89.430^\circ$)，經由四軸轉換成

三軸的計算，我們將取出一個沿 $\langle 111 \rangle$ 方向的 pseudo-cubic 單位晶格 [8]，Bi 原子位於晶格體心位置，Fe 原子位於晶格的八個角，O 原子位於晶格六個面的中心位置。

BF0 在居禮溫度以上是 Cubic 結構，在居禮溫度下，BF0 中的 Bi 原子沿著 $[111]$ 方向離八面體中心位移約 0.540 \AA ，這個位移量剛好可以解釋 BF0 為什麼會有鐵電的性質，有兩個重要的因素影響了這個低對

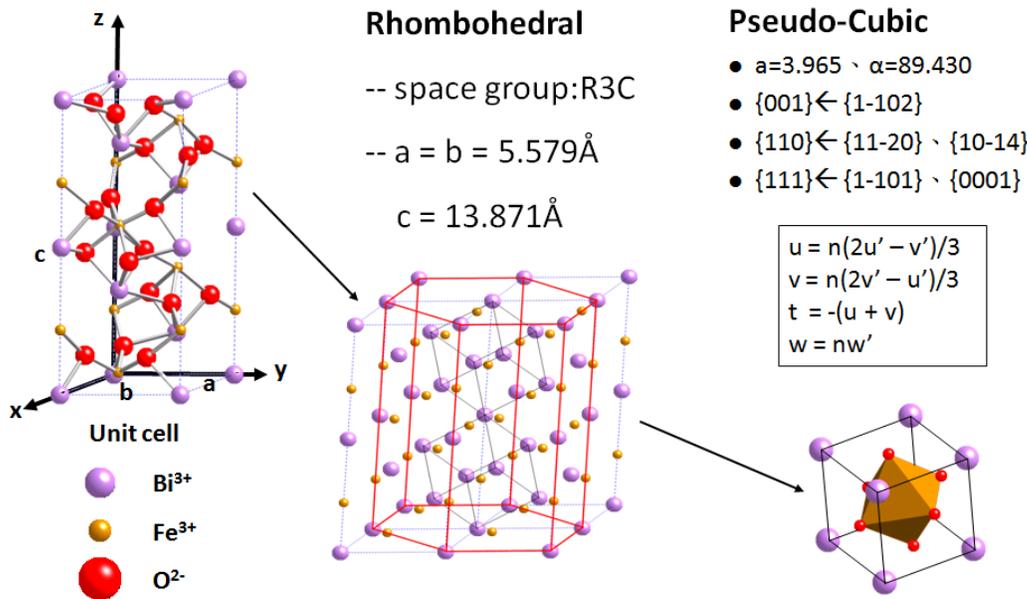
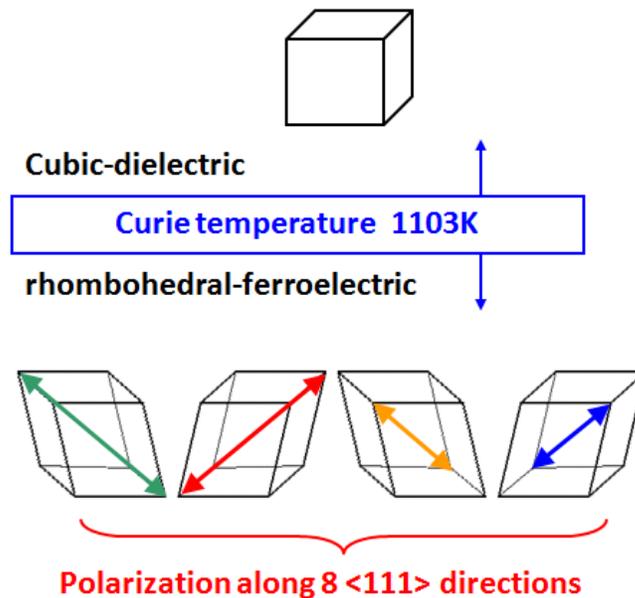


圖 1.3 BF0 屬於 R3c 空間群 Rhombohedral 結構，單位晶格常數如下： $a = b = 5.579 \text{ \AA}$ ， $c = 13.871 \text{ \AA}$ 。一個基本的 BF0 包含兩個受扭曲的鈣鈦礦 pseudo-cubic 結構 ($a = 3.965 \text{ \AA}$ ， $\alpha = 89.430^\circ$)。

稱性的結構，首先，鐵電性質的極化量是沿著 pseudo-cubic 的 $\langle 111 \rangle$ 方向，這個原因造就了極化量會有八個方向的可能性，以及四個結構上的區域，示意如圖 1.4。因為外在的電場影響，使得這樣複雜的區域結構系統會降低其鐵電反應，並且使材料磁性與鐵電指向序參數 (order parameters) 中的耦合現象更加複雜化 [9]。第二，BFO 在反鐵磁次序屬於 G-type，結構之中的鐵磁量是沿著(111)反鐵磁面排整齊的。



Polarization points in one of 8 possible $\langle 111 \rangle$ directions.

圖 1.4 居禮溫度以下，BFO 為 Rhombohedral 相，在四個結構區域上，會有八個極化方向的可能性。

由於塊材的自發性極化量相對的偏低，使得早期的研究報告無法清楚的定義 BFO 的鐵電特徵，而傳統的量測上往往會浮現兩個難題，高

漏電流以及電性接觸上的困難；然而，近年來磊晶的成長方式，BFO 薄膜擁有很大的自發性極化量，加上量測技術的進步，所以鐵電的理想基本性質越來愈清楚。如圖 1.5，即使用低的頻率來量測也不會出現高漏電流現象，可以獲得清楚的鐵電遲滯曲線，此外，我們在此圖可以得知 BFO 薄膜成長於三個不同面的基板（分別為 (100)、(110)、(111)），自發性極化方向的确沿著 [111]，極化量數值在 (111) 面上最大，達到 $90\text{--}95\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 左右，這個資訊非常的重要，與理論計算值上是吻合的。

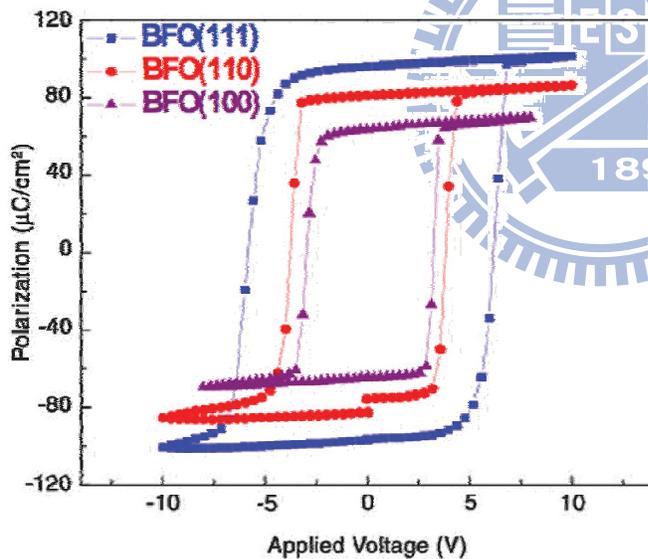


圖 1.5 BFO 薄膜分別成長於 (111)、(110)、(100) 三個不同面的極化量。(Ying-Hao Chu, materialstoday, October 2007, volume 10, number 10)

1.3 形態相邊界 Morphotropic Phase Boundary (MPB)

原本 ‘morphotropic’ 這個詞是源自於鐵電材料中，形容成份上的改變出現過渡相。而現今常常拿來表示固溶體成份的變化，使得 Tetragonal 相從原本的 Rhombohedral 相中分離出來，在兩相之間形成了 ‘morphotropic phase boundary’ (MPB)，此相邊界具有相當大的壓電反應。壓電材料最大的特性就是能將電壓轉變成機械應變（機械能）；反之，施予壓電材料機械能也可以轉成電壓輸出。PZT 家族是一種典型的壓電材料，如同上述，MPB 出現在這樣的晶體結構上，PZT 具有非常大的電能、機械能轉換能力。如圖 1.6 所示，鉛鋇氧化物 (PbZrO_3) 以及鉛鈦氧化物 (PbTiO_3)，分別為 Tetragonal, Rhombohedral 結構，在成本比為 $\text{Zr} : \text{Ti} = 52:48$ 時，便出現了 MPB 相邊界結構 [10]。

研究在近年內指出，在 MPB 區域出現由 Tetragonal 相轉變成 Rhombohedral 相的過渡過程中，是由於這兩相結構的不對稱，因此，須要出現一個 monoclinic 對稱性結構來調和晶體，而在此過渡區域出現強烈的電能、機械能轉換特性，是因為這個過渡相可對稱性的極化旋轉 [11]。當鐵電相邊界跨過此區域時，由於 MPB 電域的極化方向自發性改

變了方向，電場非常容易使磁極相量傾斜，這一現象引起了鈣鈦礦結構強烈的壓電特性。

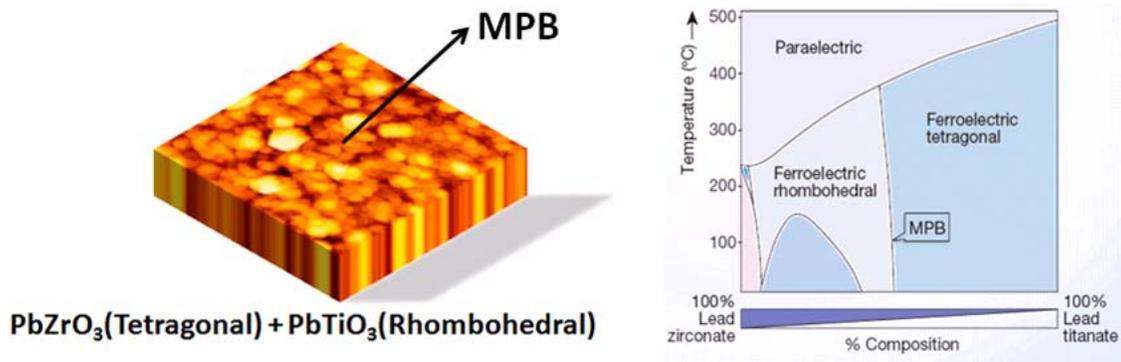
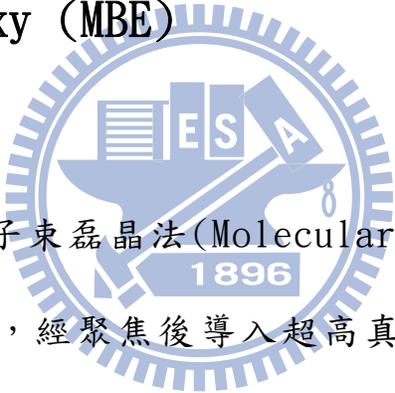


圖1.6 PZT家族中，成份比在Zr為52 %與Ti為48 %時，PbZrO₃則以Tetragonal結構自PbTiO₃ Rhombohedral結構中分離出來，兩相之間MPB壓電特性非常顯著。(Eric Cross, NATURE, VOL 432, 4 NOVEMBER 2004)

第二章

實驗流程

2.1 脈衝式雷射分子束磊晶系統 Laser Molecular Beam Epitaxy (MBE)



脈衝式雷射分子束磊晶法 (Molecular Beam Epitaxy, MBE) 是以高功率雷射光束，經聚焦後導入超高真空腔體，雷射光轟擊靶材表面，靶材吸收高能量而瞬間氣化形成一種高動能的電漿氣體，噴射至待鍍基板表面的方式進行磊晶鍍膜。因為這種方式為非平衡態鍍膜方式，因此生長的薄膜成份比例與靶材本身相同，特別適用於多元複合性材料或者參雜的材料。並且薄膜的厚度可以精確的由雷射的頻率，也就是轟擊的發數來計算，因此，在良好的鍍膜環境下，可以生長優良的磊晶薄膜。MBE 的成長過程由於有反射高能量電子繞射振盪情形，具有在磊晶成長時監控磊晶

層成長厚度的能力，控制精的確度可以達到單原子層。成長過程中，配合 Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED，反射式高能電子束繞射) 的裝置可以成長厚度極薄的薄膜，同時之間也可以掌控極為精確的組成變化。

圖 2.1(a)為雷射光轟擊靶材、鍍膜示意圖，可以清楚了解雷射轟擊到靶材之鍍膜的情形，左邊鏡頭為搭配的 RHEED，來監控薄膜成長。實驗雷射光是用 KrF、248 nm 波長，通常能量控制在 200 ~400 mJ 之間，通常以頻率 10 Hz 左右來控制薄膜成長的厚度。(a)圖中同時可以一次放入多個靶材，因此我們可以拿來運用多元素多層膜成長。在鍍膜同時我們將基板的溫度升高至 700 °C，此溫度為鈣鈦礦熱力學的平衡溫度。(b)圖表示在腔體通入 O₂ 後，通常 O₂ 維持在 100 mtorr 左右，配合遭轟出的靶材成份，即可鍍上氧化物磊晶薄膜，(c)圖拍攝的照片為腔體實際鍍膜的情形，可以看到升至高溫通紅的基板以及遭轟擊噴射出氣化靶材成份的藍光。

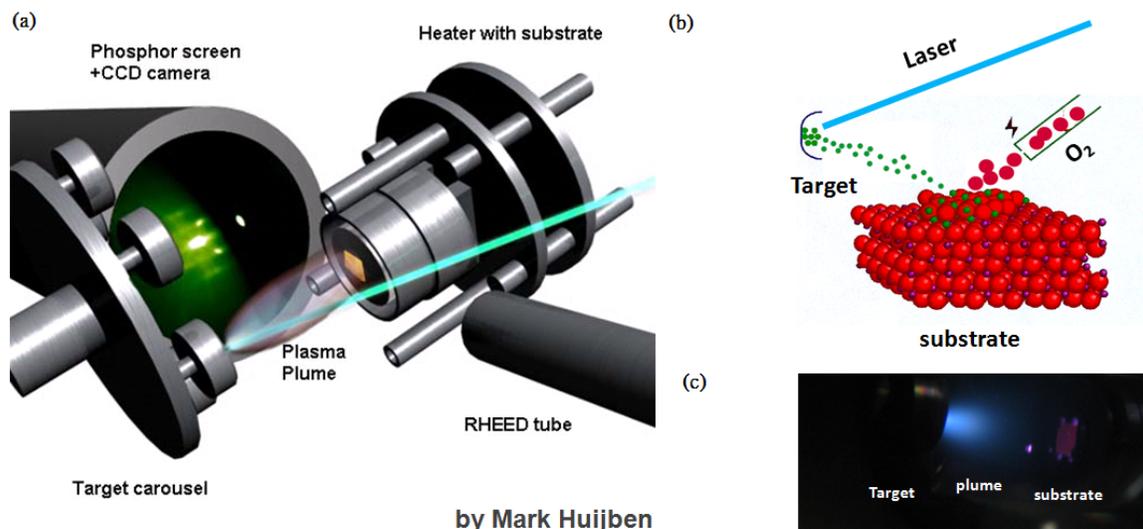


圖 2.1 (a)圖為脈衝雷射光射入腔體轟擊靶材，在基板上鍍膜的示意圖。(b)圖顯示腔體通入 O₂，配合遭轟擊出靶材成份形成氧化物磊晶薄膜。(c)圖為腔體實際鍍膜情形，可看到基板、遭轟擊出成份氧化光、基板三部分。

由於RHEED對薄膜監控的數據，是材料在成長時直接反應的資訊，甚至它的準確度高於實驗完畢後的量測，因此我們在這裡介紹RHEED如何反應材料鍍膜時的狀況。如圖2.2(a)，電子槍發射電子照射在同時成長的薄膜表面上，如圖上方所示意，而散射出的電子經由偵測器的吸收，將會呈現我們看到的RHEED繞射圖，如圖右表示BFO薄膜成長於LAO基板的RHEED繞射圖一般。而繞射圖如何判別我們正在鍍膜的表面狀況，我們以圖2.2(b)來說明，鍍膜時的成長機制，我們以四大類來區別，而平

整的薄膜表面，通常是我們想要的情況。如圖示，階層成長(Step-flow)與一層接續一層(Layer-by-layer)的成長表面都是平整的，所以我們可以在左邊的RHEED振盪值接收到很強的強度，或者波峰波谷的周期，這些薄膜在AFM掃描之後都是平整的，而它的RHEED繞射圖幾乎快成一直線。另外兩種成長機制會造成表面不平整(island)，所以在RHEED振盪值監控時，由於表面越來越不平整，接收到的強度則越來越弱，如同AFM掃描到的圖一樣，RHEED繞射圖則出現一堆點，經由RHEED振盪值以及繞射圖的即時監控，我可以掌握薄膜成長的模式。

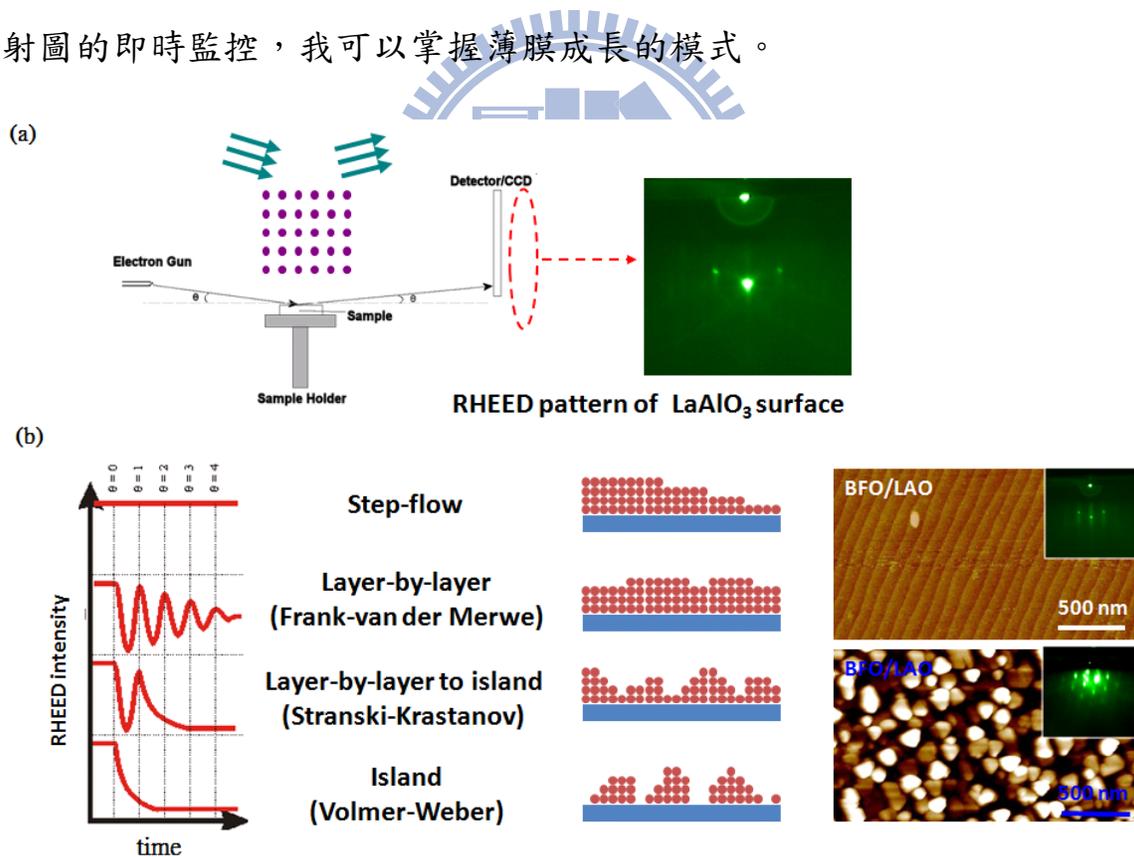


圖2.2 (a)圖為RHEED的示意圖，電子槍射出的電子打在薄膜表面，從薄膜表面散射出的電子，將會在螢幕前呈現右圖見的RHEED繞射圖。(b)

圖則是四種不同成長機制的薄膜，於鍍膜期間反應在RHEED的振盪周期，搭配RHEED繞射圖，可以立即了解薄膜表面的生長狀況。

(http://www.pascal-co-ltd.co.jp/English/PLD01E_Principle.html)

2.2 磊晶薄膜的成長

本實驗搭配 RHEED，在 Laser MBE 系統所成長的 BFO 異質結構薄膜，詳細情形如圖 2.3(a)所示，此 BFO 異質結構磊晶薄膜 (10-200 nm 厚) 長在單晶 LAO (001) 基板上，中間夾了 LaNiO_3 (LNO) 底電極 (約 9 個單位晶格厚)，底電極的生長是為了薄膜於日後的電性量測，底電極的選取必須盡量配合 LAO 基板的晶格常數大小 (LNO, pseudo-cubic $a = 3.837 \text{ \AA}$ 介於 BFO, pseudo-cubic $a = 3.965 \text{ \AA}$ 與 LAO pseudo-cubic $a = 3.788 \text{ \AA}$ 之間)。而底電極薄膜成長時，必須精準控制，此層薄膜必須能導電，並且不能過厚而影響 BFO 薄膜與 LAO 基板的晶格匹配差異。在鍍膜過程中，同時記錄的 BFO 薄膜以及 LNO 薄膜 RHEED 振盪值，如圖 2.3(b)所示，包含 LNO 薄膜與 BFO 薄膜一層接續一層成長的模式，一個波谷經由波峰再至波谷，為單一層單位晶格磊晶成長，以此模式監控，

可以準確控制所需薄膜的厚度，搭配 RHEED 繞射圖，可以觀察不同氧化物的繞射點分析，來判別薄膜是否平整成長。更能掌握實驗製程時的狀況。圖 2.3(c) 為 AFM 表面形態圖，顯示 LAO 基板鍍上 LNO 底電極時依然非常平整，接著再鍍上 BFO 薄膜。

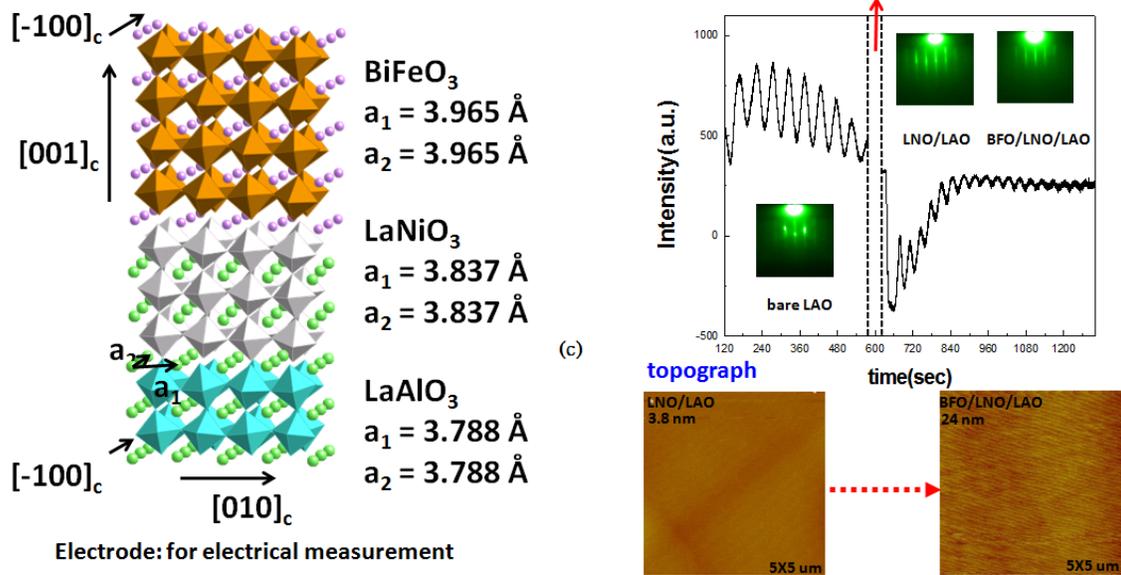


圖 2.3 (a) 詳細的 BFO/LNO/LAO (001) 多層結構圖。(b) RHEED 時間相對強度的薄膜成長監控振盪圖，磊晶薄膜監控的秒數，LNO 為(120 sec. < t < 550 sec.)，以及 BFO 為(t > 625 sec.)。LNO 薄膜以及 BFO 薄膜在磊晶成長期間的 RHEED 連續繞射圖，顯示薄膜一層接續一層的成長。

2.3 X光繞射分析以及 Reciprocal Space Mapping

(RSM) 量測

本實驗 x 射線使用國家奈米實驗室 PANalytical X'Pert Pro (MRD)機台，Beam size 為 20 mm 高 × 3 mm 寬，使用的波長為 1.5406 Å (Cu 靶材)，穿透力大，空間解析度高， $\omega/2\theta$ 最高分辨率為 0.0001，利用此光源可以做各種的分析，因此應用於薄膜結晶構造鑑定。如圖 2.4，在材料晶體中，各結晶面間的距離與 X 光的波長的數量級相當，當 X 光源照射在其中一組平行結晶面 (hkl) 上，兩鄰近面在入射及繞射光之光程，差成為波長的整數倍，符合布拉格公式 (Bragg's law)

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

的關係；其中，d 為鄰近平行結晶面 (hkl) 兩平行面間的距離， θ 為入射光與平面的夾角， λ 為 X 光源的波長，n 為任意整數。因此我們可以求得單位晶格的 c 軸的大小，判定於基板上的薄膜為何種相；也可以判斷薄膜所受到的應力變化，此外，還可以判定磊晶材料 composition、

thickness 及結晶 quality 分析，phi scan 更可以觀察材料結晶相對旋轉角度，判定磊晶材料 composition、strain、relaxation 及材料間匹配度 mismatch 分析。

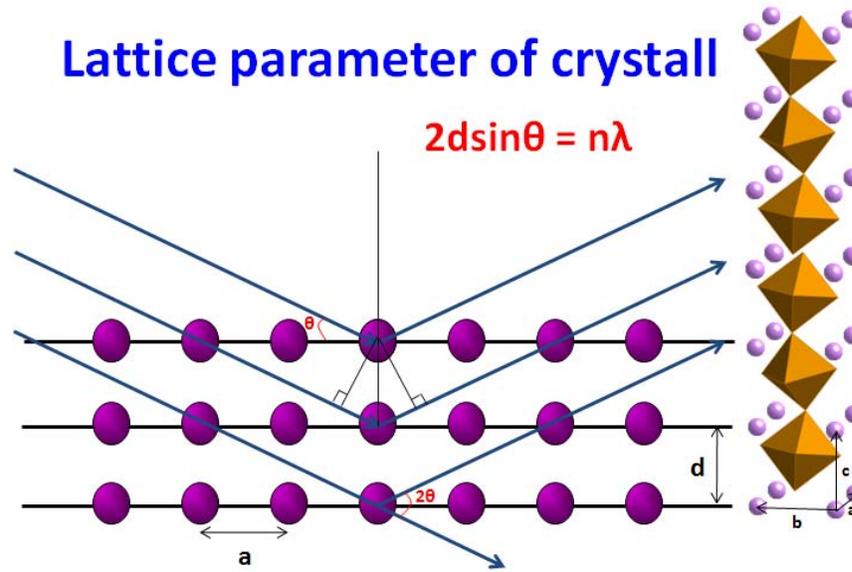


圖 2.4 X 光源照射在薄膜表面上，入射及繞射光的光程差可以由 $2d \sin \theta = n \lambda$ 布拉格定律換算為薄膜單位晶格的 c 軸數值。

RSM 是利用晶體中原子(或原子團)在空間中以規則排列而成的固體，當 X 光進入晶體時，會被原子散射，當存在的相位差兩個或兩個以上散射波相互疊加後，就會產生繞射現象。偵測器收集繞射訊號強度，得到薄膜的繞射圖譜 (Diffraction Pattern)，此繞射圖譜一般來說是以繞射

強度對繞射角作圖，將此繞射圖譜經過結晶面標定過程後，便可得到待測樣品的結晶結構，最大特點為非破壞性量測。

2.4 掃描式探針顯微鏡(Scanning Probe Microscope, SPM)

掃描式探針顯微鏡可以精準的控制探針的out-of-plane以及in plane方向掃描(上下、左右)，SPM的scanner由於是壓電材料，分別控制可以x、y、z三個互相垂直的軸，而金屬探針就位於z軸上。掃描的時候，施加電壓在x、y軸，可以驅動金屬探針在樣品表面連續來回掃描；以雷射光打在探針旋臂上，一偵測器接收反射雷射光，藉此來紀錄樣品表面的起伏形貌。

此實驗使用ESCOPE X 超高真空掃描探針系統，探針掃描速度可達 500kHz，影像解析度為1024 x 1024，真空度至 10^{-4} torr並且能升溫到350°C，可應用的範圍非常的廣。機台可以依實驗需求，做接觸式、高頻率敲擊模式的AFM表面形態掃描，或者選擇不傷害表面的非接觸式掃描；還能做更進一步PFM、MFM的實驗，對於薄膜表面形態的顯示、極

化方向以及鐵電區域的判斷非常有幫助。

使用的探針為鍍上 50 nm厚 Al的 Si(1 ohm)針尖，懸臂頻率為304~322 kHz，為了測試探針精密度，我們準備了非常平整的BFO薄膜，影像可以掃出基板的階層差 (3.9 Å)，因此探針於薄膜上所掃出來的表面形態圖，準確度是可以控制在奈米刻度等級以下極精細的狀態。

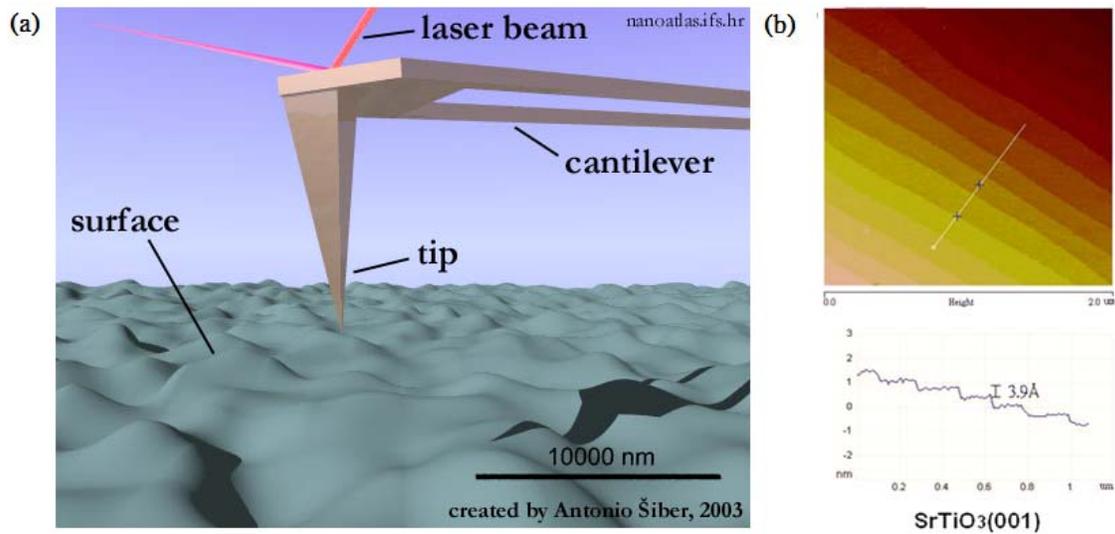


圖 2.5 (a)圖顯示探針於薄膜表面掃描，偵測反射雷射光可記錄起伏形貌。(b)圖可以看得出表面形貌一階一階，針尖的銳利度可達 3.9 Å。

(newman814.blogspot.com/2006/04/bio-afm.html)

2.5 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM)

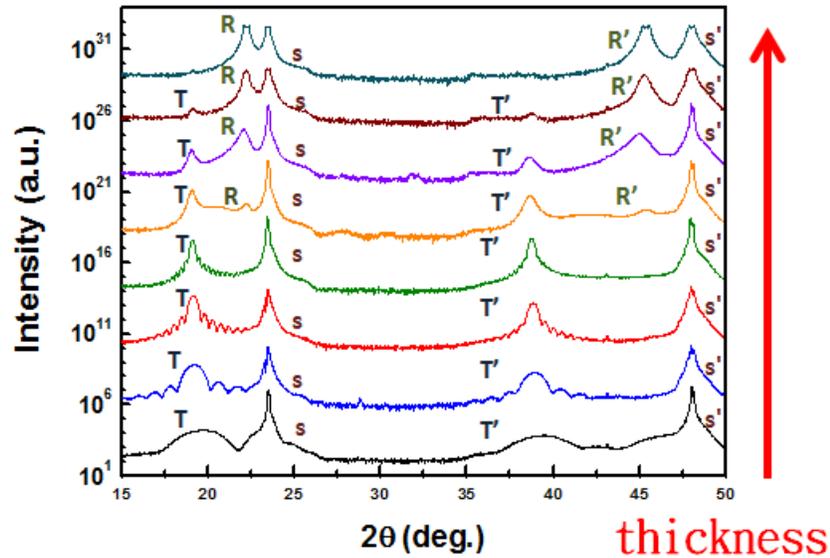
穿透式電子顯微鏡是利用高能電子束（約在100keV~1MeV）穿透厚度低於100nm以下的薄樣品，以及薄樣品內的各種組織產生不同程度之散射。散射後的電子會以不同的路徑通過機台的一些透鏡和透鏡光圈，會在螢光板上形成呈現明暗對比的微結構影像，穿透式電子顯微鏡分析是偵測穿透薄樣品之直射電子(Transmitted Electron)或者彈性散射電子(Elastic Scattered Electron)作成繞射圖案(Diffraction Pattern)進而解析薄樣品微結構組織與晶體結構，通常樣品是否磨得夠薄或者平坦會決定影像的品質。此實驗使用國家奈米實驗室的HREM，型號JEOL JEM-2010F場發射電子源(加速電壓：200 kV)，放大的倍率位於2000~1500000倍之間，(點分辨率:0.23 nm，面分辨率：0.1 nm)。TEM可以針對奈米尺度以下的材料作奈米尺度之微細結構、化學成份、化學鍵結、電子分佈情況，與光電性質等，做完整而且全面的材料性質分析，這對材料結構的分析有很大的幫助。

第三章

結果與討論

3.1 薄膜應力的釋放

我們以 PLD 系統鍍膜，生長了八個不同厚度的薄膜試片，分別為 10 nm、20 nm、43 nm、50 nm、88 nm、110 nm、150 nm、200 nm 厚，並將這八組試片做 X 光繞射實驗分析，如圖 3.1，從 $\theta/2\theta$ 強度峰值圖看來，黑色、藍色、紅色以及綠色線條為薄膜 10 nm ~ 50 nm 厚度時的 XRD 圖，四個顏色的線條呈現單相，這四個線條所求得的 d_{spacing} 數值為 4.568 Å ~ 4.645 Å，有別於以往 Rhombohedral 的數值 ($d_{\text{spacing}} \sim 4$ Å)；而橘色、紫色，咖啡色三個線條可以清楚的知道 Rhombohedral 相的出現，表示混合相出現在 60 nm 至 150 nm 這個厚度之間；隨著厚度不停的增加，最上面靛色的線條，代表是 200 nm 厚度的薄膜，此時為一般熟見的 Rhombohedral 單相薄膜。此時，我們觀察七個有出現未知相的



T: T-BFO(001), T': T-BFO(002), R: R-BFO(001), R': R-BFO(002),
S: substrate(001), S': substrate(002),

Thickness of Film	$d_{T\text{-film}(001)}$	$d_{R\text{-film}(001)}$
200 nm		$d_{R\text{-film}(001)} = 3.995 \text{ \AA}$
150 nm	$d_{T\text{-film}(001)} = 4.661 \text{ \AA}$	$d_{R\text{-film}(001)} = 4.002 \text{ \AA}$
110 nm	$d_{T\text{-film}(001)} = 4.661 \text{ \AA}$	$d_{R\text{-film}(001)} = 4.026 \text{ \AA}$
88 nm	$d_{T\text{-film}(001)} = 4.657 \text{ \AA}$	$d_{R\text{-film}(001)} = 3.994 \text{ \AA}$
50 nm	$d_{T\text{-film}(001)} = 4.645 \text{ \AA}$	
43 nm	$d_{T\text{-film}(001)} = 4.634 \text{ \AA}$	
20 nm	$d_{T\text{-film}(001)} = 4.620 \text{ \AA}$	
10 nm	$d_{T\text{-film}(001)} = 4.568 \text{ \AA}$	

圖 3.1 八個成長於 LAO 基板上不同厚度變化的 BFO 薄膜，由最底層黑色線條的單相區域 10nm（猜測為 Tetragonal 相），至橘色線條 88nm 厚度時呈現兩相共存，最後，靛色線條則是純 R 相；由此圖觀察 T 相的變化，我們可以得知波峰向左漸傾，且 R、T 混合相出現在薄膜 60nm~150nm 厚度之間。

波峰，發現膜越厚波峰越向左傾，圖 3.2(a)顯示這些波峰的 d_{spacing} ，我們得知 d_{spacing} 越來越大，這也代表著膜越厚，晶格的 c 軸越長；再比對文獻中 Rhombohedral 相的 d_{spacing} 是隨著膜厚越來越小(圖 3.2(b))，由於 Rhombohedral 相的薄膜是受到壓應力，上層薄膜不受基板的束縛，急於回復 BFO 原本的晶格常數，所以 XRD 圖峰值看起來會向右傾。所以我們在此判別未知相是受到一個張應力，隨著膜厚的增長，薄膜束縛不受基板影響而釋放應力，因此 d_{spacing} 越來越大。

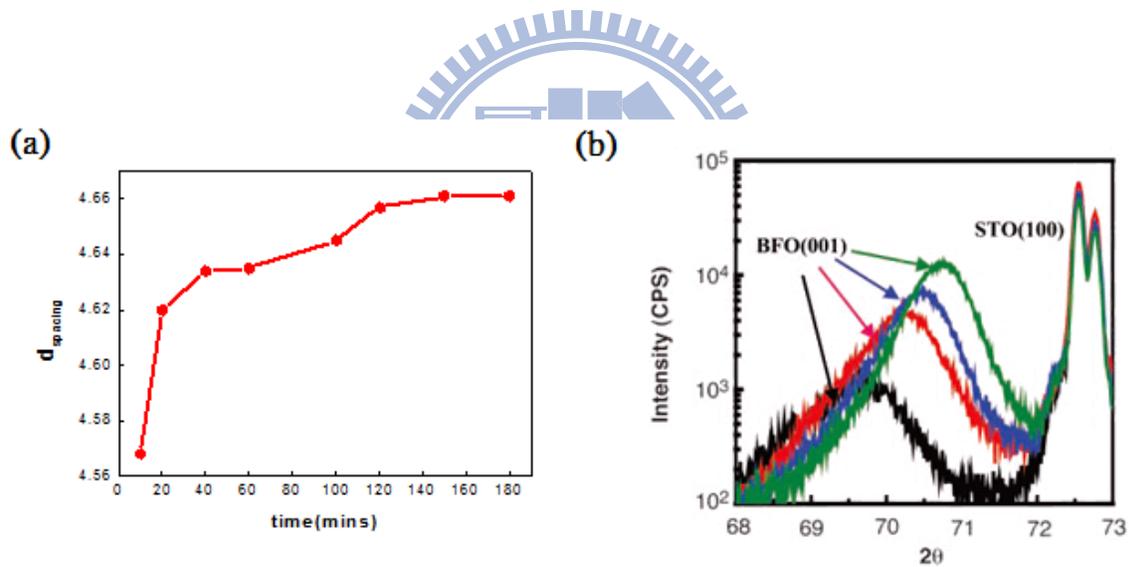


圖 3.2 (a)圖表示薄膜隨著厚度的增加， d_{spacing} 越來越大，與我們一般常見(b)圖 Rhombohedral-BFO 越來越小剛好相反，R 相隨著厚度增長，受到壓應力薄膜漸漸釋放應力；因此，此 T 相薄膜隨著厚度增長，漸漸釋放拉應力。(J, Wang, et al, Science, 299, 1719, (2003))

3.2 Tetragonal 相存在的證據

如何證明T-BFO相的存在是首要的議題，我們拿試片做原子級高解析STEM做分析，可以直接對R+T混合相的試片求出清楚的晶格常數。如圖3.3分別得知R-BFO相的 $a=3.8 \text{ \AA}$ 、 $c=4.07 \text{ \AA}$ ，比較原本 $a=b=3.965 \text{ \AA}$ ，R-BFO薄膜成長於 $a=b=3.787 \text{ \AA}$ 的LAO基板上，是受到壓應力；反之，STEM求之的T-BFO相的 $a=3.7 \text{ \AA}$ 、 $c=4.65 \text{ \AA}$ ，成長於LAO基板上是受到拉應力。

為了得到T-BFO相存在更有利的證據，我們也對純T相，T+B混合相、還有純R相進行piezoelectric force microscopy (PFM)實驗。由於T-BFO相極化方向是沿著c軸 $[001]$ ，與R-BFO相 $[111]$ 不同(圖3.4(b))，所以我們可以利用PFM的量測來分辨兩相的結構不同，圖3.4(a)看到三個相的out-of-plane都是有訊號的，因為out-of-plane是沿著c軸施予一個偏壓，因此不論T-BFO相的極化量，或者R-BFO相的極化分量都會有反應；而in-plane是對垂直 $[001]$ 的方向施予偏壓，所以對於R-BFO相，會有向八個角的極化方向之分量反應，拿此證據可以截然的發現R-BFO相與T-BFO相的不同。

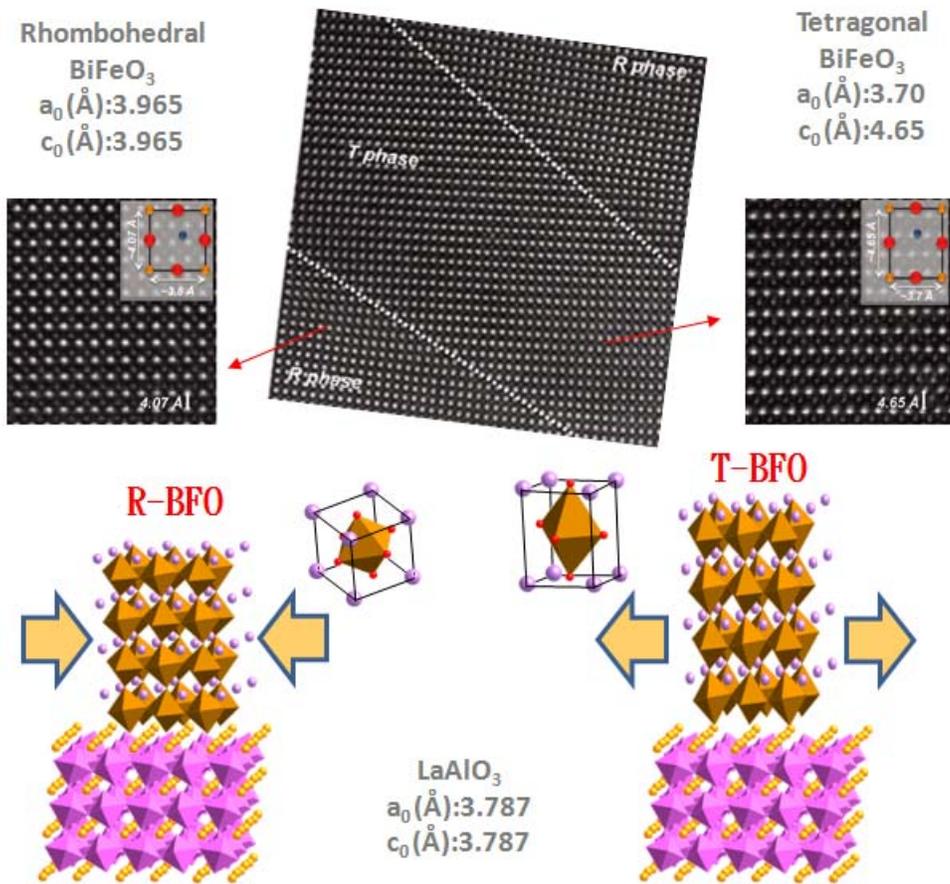
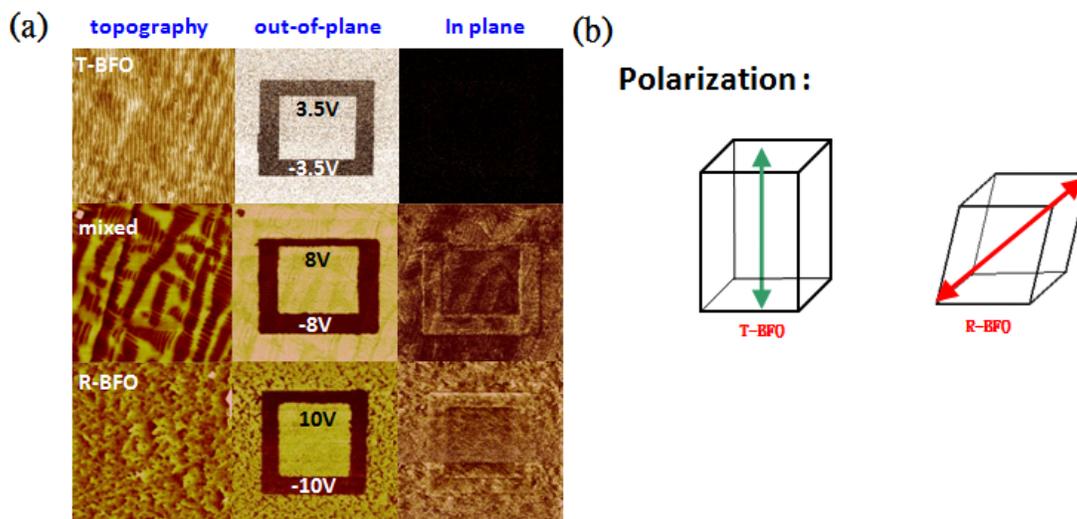


圖 3.3 上圖顯示是原子級解析 STEM 影像，可以清楚的看到 T-BFO 以及 R-BFO 兩個相以及分別的晶格常數。因此，我們知道 R-BFO 生長於 LAO



基板是受到壓應力；反之，T-BFO 是受到拉應力。(R J. Zeches, SCIENCE, VOL 326 13 NOVEMBER 2009)

圖 3.4 (a)圖為 T-BFO 相、T+R 混合相、R-BFO 相的 PFM 分析圖，對照 (b)圖的極化示意圖，由於 T-BFO 相的極化是沿著 c 軸[001]，所以在 in-plane 沒有訊號。R-BFO 相的極化是沿著[111]，所以不論在 in-plane、out-of-plane 都是有訊號的。

3.3 BiFeO₃ 薄膜厚度變化



薄膜厚度的變化為此實驗重要的議題之一，我們準備八組不同厚度的試片，借由Reciprocal Space Mapping (RSM)的分析來觀察厚度變化對相生成的關係。首先我們在圖3.5(a)中做右邊的空間分佈圖看到，試片只有基板LAO以及T-BFO相的分佈，顯示T-BFO相剛生成時，Rocking Curve是很小的，這表示薄薄的T-BFO相是整齊的沿著基板C軸[001]生長，此厚度為20 nm，對照圖3.5 (b)顯示高低變化不多，表面是平整的。接著左邊數來的第二張和第三RSM分佈圖，明顯不同是R-BFO相、與R'-BFO過渡相的生成，下面AFM圖發現40 nm厚度時，左上角有黑黑的條紋線出現，表示平整表面出現較低的凹痕，便是R、R' 開始生成，50 nm的AFM

圖可以看到更多佈滿混合相的條紋線出現。接下來三張RSM分佈圖，觀察到傾倒另一個方向的R'-BFO相的出現，同時Rocking Curve也越來越差，右三圖則是發現R'-BFO相忽然的消失，一般相信R' 過渡相生成誘發T' 的過渡相，因此到了一個厚度的厚度，R'-BFO相的消失也帶動T'-BFO相的消失，AFM圖裡的這三個厚度，看到混合相的條紋線並沒有增多的傾向，但是，會變得又長又粗的特徵。最後兩張RSM圖得到的結果便是膜厚超過130 nm以後，T-BFO相、以及T'、R' 過渡相已不復可見，所以只能看見LAO基板以及R-BFO相的分佈，圖3.5 (b)最後兩張也發現表面又趨於平整，134 nm這張圖依舊可以知道混合相的相對高度不再如此明顯，而到了最後186 nm時，則是完全看不到混合相的條紋線。

3.4 BiFeO₃ 混合相表面分析

在鍍膜過程中，我們配合遮罩的使用，如圖3.6(a)所示，遮罩在鍍膜時等速位移，這樣一來，我們便可以獲得在同一個LAO基板上，鍍上同樣參數卻不同厚度的BFO薄膜，由於這樣的鍍膜方式，可以更準確的控制薄膜的狀況，便能一窺薄膜表面的混合相變化。在薄膜表面上設定六個點，再用AFM掃描可獲得如圖3.6 (b)六張不同厚度變化圖，我們

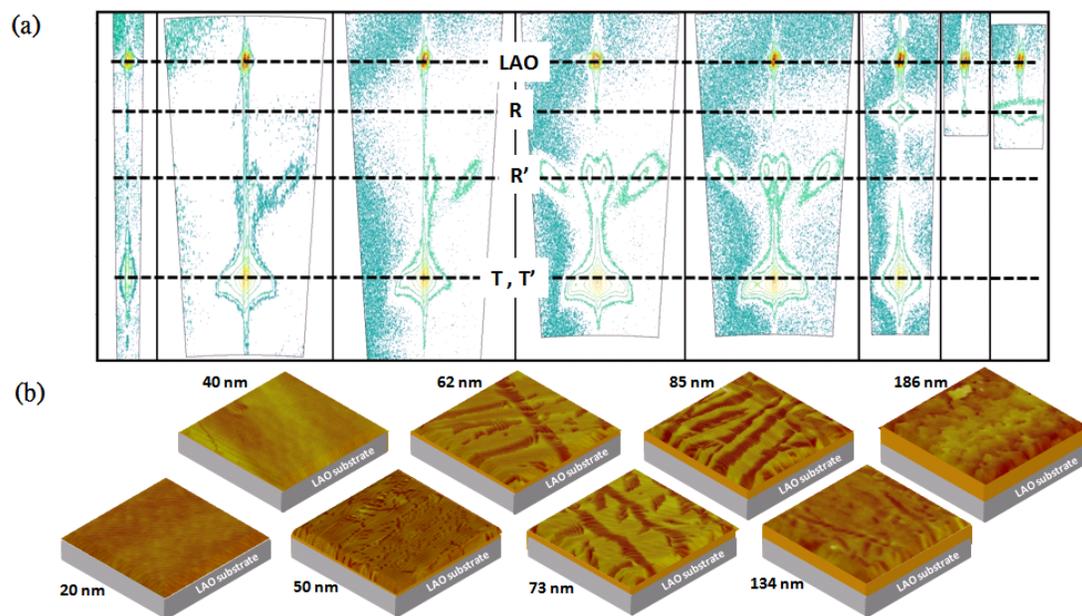


圖3.5 (a)圖為八個不同厚度試片RSM分佈圖，可以參照AFM掃描所得 (b)圖，由薄到厚得知，一開始薄膜是純T相，薄膜表面非常平整，隨著薄膜變厚，開始出現R' + T混合相，也就是(b)圖中的一條一條相間的圖像，陰影處表示較低部分；到了最後，薄膜看不到混合相又趨於平整，從RSM圖最後兩張圖也可以看得出T以及R' 相已不復見。

可以觀察到R、T混合相可以分為兩種生長機制。一種是屬於長程有序的機制成長，如圖3.6 (b)(1)紅色箭頭的方向所示，膜厚到(2)時更趨明顯，此種成長模式為混合相主流方式成長，到了混合相最厚的厚度時，會幾乎占據整塊試片表面，如(5)(6)所示，整塊試片表面都是藉由這種長程有序的方式成長；再回到(1)來觀察而另一種成長機制，在這張圖

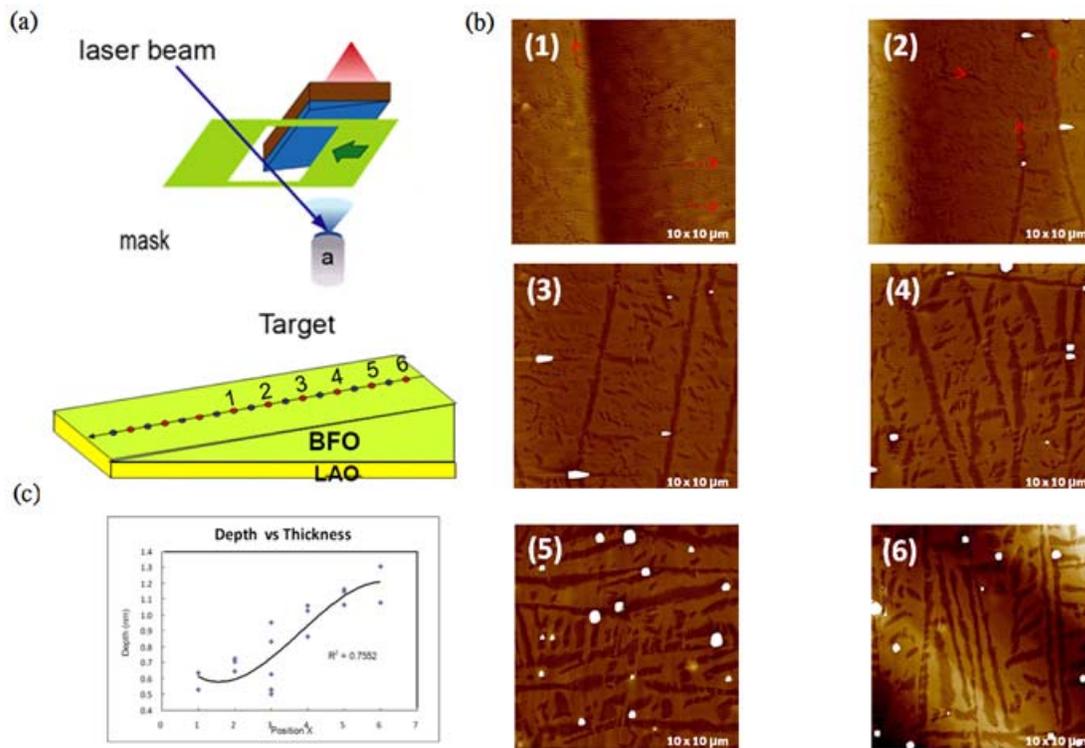


圖3.6 (a)圖為鍍膜製程中，配合遮罩移動，這樣可以在同一片試片中，取得同樣參數卻不同厚度的薄膜。(b)圖中六個圖正是(a)圖中的六個點，可以看到混合相條紋線的變化。條紋線有兩種機制生成，一種是長程有序的生長，薄膜越厚可以看到一條紋線會沿著固定的方向排列；而另一種生長則是局部性，較無排列特性，充斥在長程有序的條紋線中。(c)表代表著薄膜厚度越厚，條紋線深淺的差距，可判別隨著混合相增多，T-BFO相與R-BFO相高度差越大。

中長程有序的機制還不屬於大部份的模式，比較值得注意的是沒有規律性的小混合相，它們散亂出現在試片表面，然而，隨著薄膜的厚度成長，這些較雜亂的小條紋線混合相會慢慢退出試片表面，在這裏我們推測兩種條紋線混合相的成長與一開始R-BFO相生成誘發的T'、R'相有關，後面的分析會繼續對這區域做詳細的解說。再回到條紋線的分析，我們發現條紋線混合相一開始出現是較為短小、纖細以及曲率較大，此時伴隨薄膜厚度的分析，我們觀察到條紋線混合相變粗變大，曲率也變得更小，到了最後(5)(6)圖可以得知，如條紋線般的R、T混合相，幾乎是夾著90°夾角。除了條紋線混合相在平面方向的訊息，圖3.6(c)表提供我們另一個縱深的訊息，條紋線會隨著厚度變化，造成深淺差距越大，也就是說，混合相裡T-BFO相與R-BFO相薄膜的高度差會越來越大。

3.5 R-BFO 以及 T-BFO 混合相的 RSM 倒空間分佈圖分析

為了知道薄膜的空間的生長狀況，我們更清楚的分析RSM倒空間分佈圖，圖3.7中1、2表示LAO基板，會有兩個點的分佈是由於LAO基板在降溫過程中會有退火雙晶的生長，如圖(d)光學顯微鏡照片黑色框框裡所示。3代表T-BFO相，10代表R-BFO相，6、7、8、9代表R'-BFO相，4、

5代表誘發的T' -BFO相，所有相的 d_{spacing} 、傾斜角、都可以在圖3.7 (c)表中得之。而在 $Q_x=0$ 的這條線上就是 $\theta/2\theta$ 的x-ray繞射圖掃描，可再一次印證 d_{spacing} 的數值。再回到圖3.7(a)右邊的表面形態圖，7和9條紋線混合相的分別在於混合相不是垂直於基板表面，這些混合相有個傾斜角，如(e)圖7、9示意圖所示，7的條紋線右邊較為模糊，是傾向左邊；反之9的條紋線左邊較為模糊，而傾向右邊；6以及8是傾向內、外的示意圖，由於所有的傾斜角依然有左右的分量，所以在RSM圖依舊有分佈出現；10代表R-BFO相，一般推測R像沒有受到應力場擠壓，或者存在傾斜角，所以晶格都是沿著c軸[001]垂直成長。圖3.7(f)解釋著R' -BFO相如何誘發T' -BFO相，在製程過程中，原本都是T-BFO成長，然後到了常溫，部分T-BFO相會轉成R' -BFO相，而這些過渡相由於晶格常數的差異，拉扯到原本的T-BFO相，所以會誘發T' -BFO相的生成。

3.6 R-BFO 與 T-BFO 混合相的表面型態以及剖面關係

在前幾節，我們研究了很多有關係紋線混合相的AFM表面形態圖，這一節我們將配合TEM剖面圖做更進一步的分析，來了解條紋線混合相的結構關係。首先我們針對佈滿混合相的試片(圖3.8(a))，紅色框框內

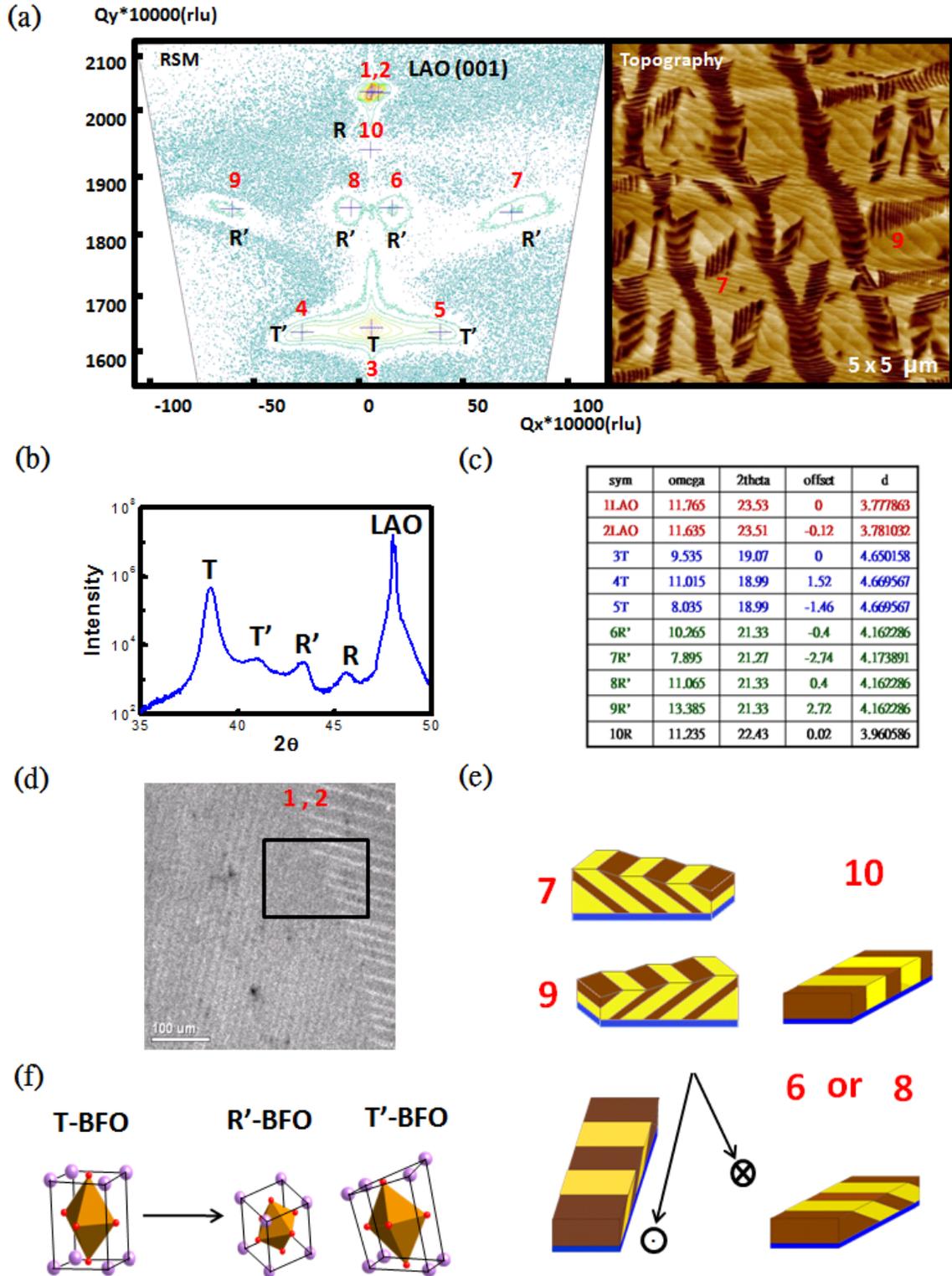


圖3.7 RSM(a)圖中1~9表示LAO基板、R-BFO相、T-BFO相、以及R'-BFO相、T'-BFO相的倒空間分佈圖， $Q_x=0$ 處就是(b)圖的 $\theta/2\theta$ 圖，在此也

可以驗證 d_{spacing} ，分別可以從(c)表中求得 d_{spacing} 、傾斜角等數值，LAO基板1、2表示LAO基板從高溫降溫時所產生的退火雙晶(圖(d))。(a)圖中的表面形態圖，7、9表示如圖(f)中左右傾倒的條紋線混合相；6、8表示前後傾倒但帶有分量的混合相，10則表示沒有傾倒R-BFO相。(f)圖表示條紋線混合相的生成是由於降溫時，部分T-BFO相轉變成R'-BFO相，而晶格拉扯中誘發T'-BFO相。

條紋相間的混合相拉出一條直線如圖3.8(b)放大所示，在下面的圖3.8(c)表可以對照圖3.8(b)，亮的區域相對比較高；暗的區域相對比較矮，高低之差約略有2 nm之多，而高低坡分為陡坡、緩坡兩種，陡坡 $\sim 2.8^\circ$ ；緩坡 $\sim 1.5^\circ$ ，此時對照圖3.7表(c) offset一欄，可以得知陡坡為R'-BFO相的面；而緩坡為T'-BFO相的面，我們在圖3.8(d)的3D模擬圖中，陡坡與緩坡的示意可以分別得更清楚。圖3.8(e)是針對(a)圖中的藍色框以及紅色框框分別做TEM繞射點以及剖面圖分析，藍色框框內為全部明亮處，繞射點為呈現為LAO基板與T-BFO相的狀況，配合剖面圖的照片，我們確認表面看起來高而且明亮處的地方為T-BFO相；而紅色框框則是鎖定條紋線的混合相做繞射點分析，得到的結果是具有LAO基板、T-BFO相、R-BFO相的狀況，所以也確認了較低暗處為R-BFO相，剖面圖的照片

R-BFO相，剖面呈現兩相間的情形，因此我們這節要更精確掌握R-BFO相與T-BFO向的交界處界面結構。圖延伸至底部，如圖3.8(f)所示，T-BFO相與R-BFO相兩相相間，並且在R-BFO相表面處有個陡坡 $\sim 2.8^\circ$ ，表示過渡相R'-BFO相處於R-BFO相上頭；反之，T-BFO相表面處有個緩坡 $\sim 1.6^\circ$ ，因此過渡相T'-BFO相處於T-BFO相上頭。我們用圖3.8(g)來表示R、T混合相相變化的情形，一般而言，高溫都是純T-BFO相，而降溫過程中，部分相轉變成R-BFO相，由於晶格常數的差異，讓R-BFO相相對拉低，因此混合相條紋線高低的結果也是這樣造成的。

3.7 R-BFO 與 T-BFO 混合相的交界面



此時我們以確認條紋線混合相中的較高處為T-BFO相；較低處為R-BFO相。圖3.8顯示以LAO基板的繞射點為基準，LAO基板a、b、c三軸等長，R-BFO相的繞射點的晶格看來a、b、c三軸晶格常數也是等長，然而T-BFO相的c軸的晶格常數明顯大於a、b兩軸，所以繞射點看起來類似壓縮狀，而且在T-BFO相中發現多了一些規律性的繞射點，可以確認T-BFO相的結構異於R-BFO相。因為我們知道條紋線混合相為R、T相間，所以我們取一塊交界的介面處連同基板來做晶格常數的分析，圖3.9(b)

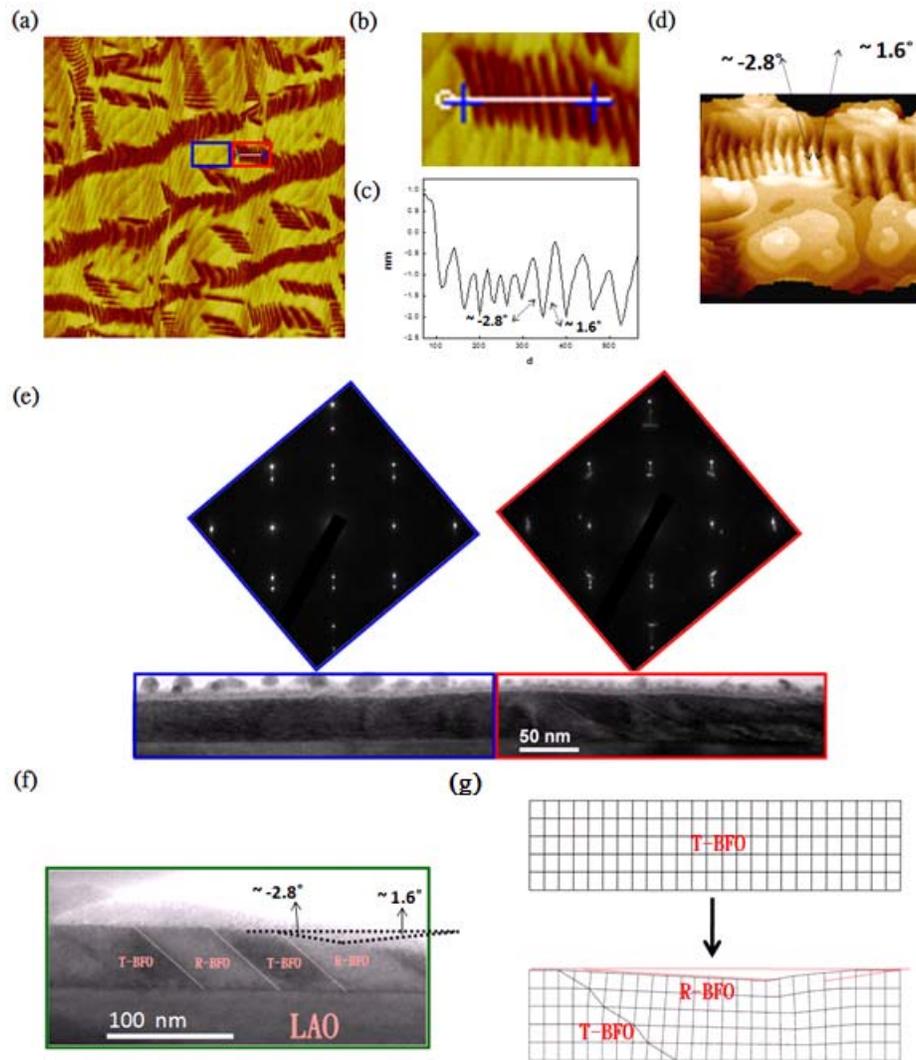


圖3.8 針對AFM表面形態(a)圖中紅色框框做條紋線混合相的分析，將其放大成(b)圖，在表(c)可以得知高低約為2 nm左右，而一邊為陡坡 $\sim 2.8^\circ$ ；另一邊為緩坡 $\sim 1.6^\circ$ 。3D模擬條紋線混合相圖(d)一窺陡坡 $\sim 2.8^\circ$ (R'相)及緩坡 $\sim 1.6^\circ$ (T'相)。圖(e)是為(a)圖中的藍色、紅色框框中的TEM晶格繞射圖，分別確認較高(亮)的相為T-BFO相；較低(暗)的相為R-BFO相。(f)圖為條紋線混合相剖面圖，清楚的看到R、T相間延伸到底部。(e)圖模擬T-BFO相變化轉變為，T-BFO相以及R-BFO相相間情況。

的最底處為基板，在in plane或者out-of-plane的晶格常數皆為3.79 Å，可視為Cubic環境。LAO基板上面薄薄一層為LNO導電極，中間交界處由於有Moire fringe的影響，所以會有斜斜的錯位線條。再往上一層為T-BFO相，與基板交接處的in plane、out-of-plane晶格常數，分別為3.68 Å以及4.7 Å；在交接處以上則為R-BFO相，晶格常數分別為3.85 Å以及4.0 Å，顯示兩相皆受到薄膜成長於LAO基板的應力影響，T-BFO相是受到拉應力，所以c軸晶格常數縮短；R-BFO相是受到壓應力，所以c軸晶格常數變長。交界處再往上看，我們看到不論R-BFO相或者T-BFO相，晶格皆受到變形，此處我們相信就是R'-BFO相以及T'-BFO相的交接處。圖3.9(c)是針對相交界處所畫出的晶格連續圖，可以看到兩相大約傾斜41.61°，R-BFO相的晶格常數較小，因此相變化過後，R-BFO相的約低T-BFO相3.23°，而(b)圖到(c)圖所顯示的交界處告訴我們，R-BFO相與T-BFO相的兩相交界處為連續的，兩相之間不存在缺陷或者差排。

3.8 一種新發現的 MPB 介面

所有 R-BFO 相以及 T-BFO 相的關係，我們都能清楚的知道在結構上以及位置上的關係。因此我們要來釐清之前 RSM 倒空間分佈圖所出現的 R' -BFO 相以及 T' -BFO 相是如何產生的。圖 3.10(a) 是混合相 Ω 的 XRD 圖，圖中 R-BFO 相沒有受到什麼拉扯，因此也是之前預測由高溫降至某一溫度時，部分薄膜迅速轉變成 R-BFO 相，這些相是不受到其它薄膜的影響的。再降至某一溫度時，我們發現 R' -BFO 相的生成與 LAO 雙晶有相對的關係，配合那些受到 R-BFO 相變化硬力影響的周圍晶格，又驅使部分晶格轉變為 R' -BFO 過渡相，這些 R' 相在剖面結構看來會傾倒(左傾或右傾沒有規律)，由於晶格常數不一樣，導致這部份的晶格也是會降低高度，基於全部的薄膜為連續的，受到拉力拉扯，R' -BFO 相，誘發拉扯了其它沒有相變化的 T-BFO 相，在 RSM 到空間分佈圖看起來就是 T' -BFO 相，這些相變化的示意圖以圖 3.10(b) 三張連續變化圖來表示。而我們在 3.10(c) 圖所看到的 TEM 剖面圖，就是 R' 、T' 兩相相間交界處的情形，薄膜的 R' 、T' 相是互相拉扯影響著。

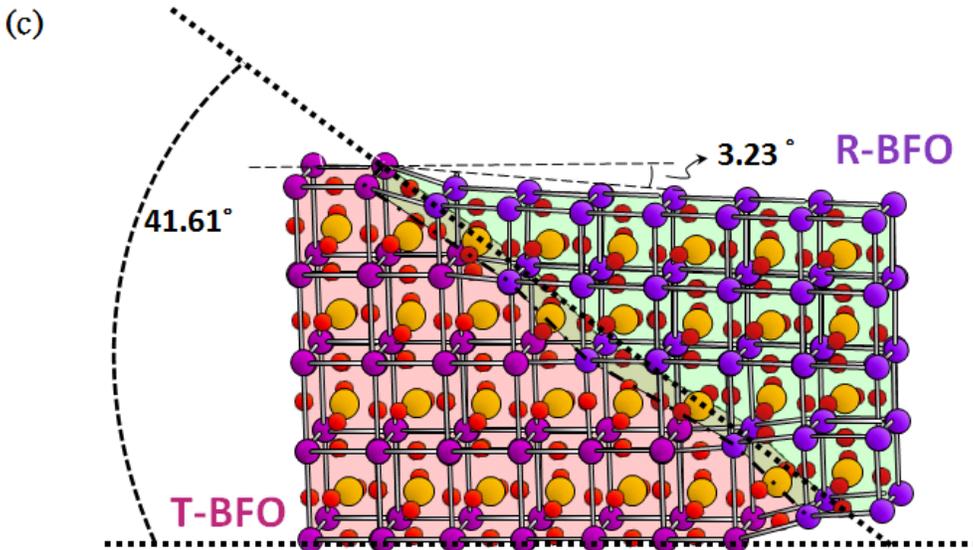
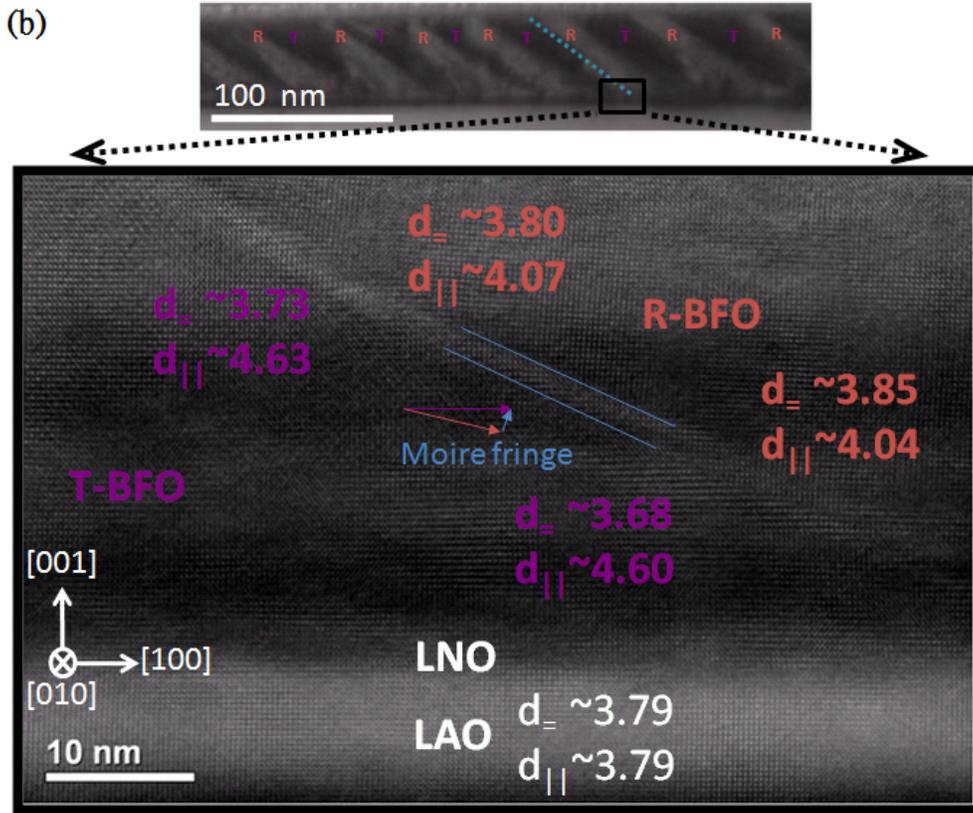
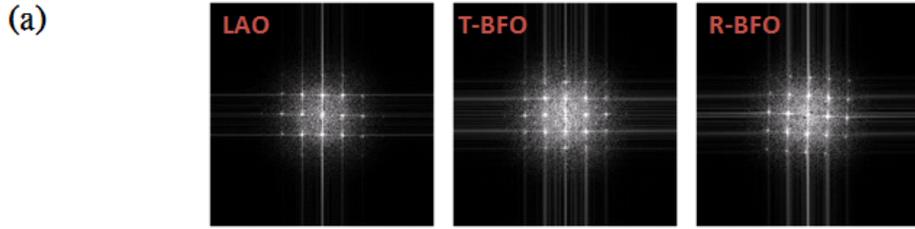
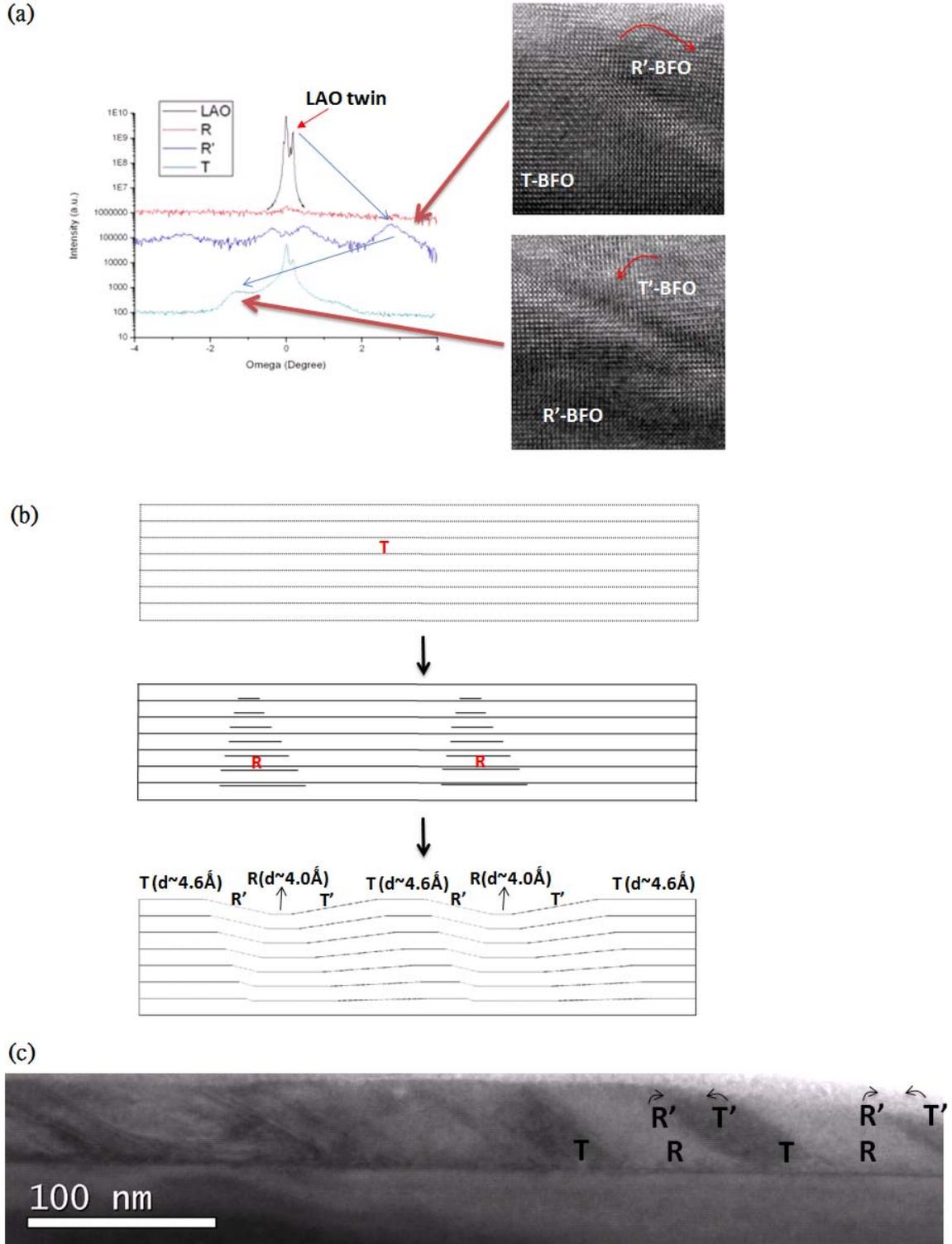


圖3.9 (a)圖為TEM倒晶格繞射點經由傅立葉轉換，可以看到T-BFO相受out-of-plane軸向明顯大於in plane軸向，且多出一些規律性繞射點。



(b)圖則是從R、T相間的混合相剖面圖取一塊區域更精確的晶格常數分析。圖(c)為R-BFO相與T-BFO相交界處的示意圖。

圖 3.10 (a)圖為混合相試片的 Omega XRD 圖，LAO 基板的雙晶現象，影響了 R' -BFO 相某一面的生長，使得 R' -BFO 倒向某一方向，而這面 R-BFO 相誘發了 T' -BFO 相的生成，傾倒 180° 的另一個方向。圖 4.10(b) 是更清楚的相變化圖，起先薄膜為 T-BFO 相，而到了第二階段有 R-BFO 相的生成，最後兩端陸續產生 R' -BFO 相以及誘發的 T' -BFO 相，就如同圖 4.10(c)剖面圖所示那樣，兩相交界處是互相影響著。

3.9 鍍膜製程溫度的控制



在前幾節，我們一直談到薄膜在某一個溫度下變化，導致 T-BFO 相變化，而成為 R-BFO 相，因此我們便開始針對溫度這個議題著手了解溫度對薄膜的影響。如圖 4.11，這是相同厚度薄膜製程時，改變溫度所得到的 AFM 表面形態圖，650°C、550°C 兩張圖可以看到，薄膜表面的條紋線混合相都是如之前看到的一般，而到了 450°C 時，明顯的發現條紋線形狀有變化，大多數的條紋線變短，有些甚至成為一長條狀，這個現

象到了 425°C 更趨明顯，不僅條紋線變短，占據的面積更是少，到了 400°C 左右的溫度，除了少數一些暗黑色的條紋有出現，其它表面幾乎完全沒有混合相的出現，最後到了 350°C 全部的表面看不到混合相的蹤跡，因此，我們把相變化的溫度鎖定在 350°C ~400°C，以便我們在相變化溫度上的實驗能更為精確。

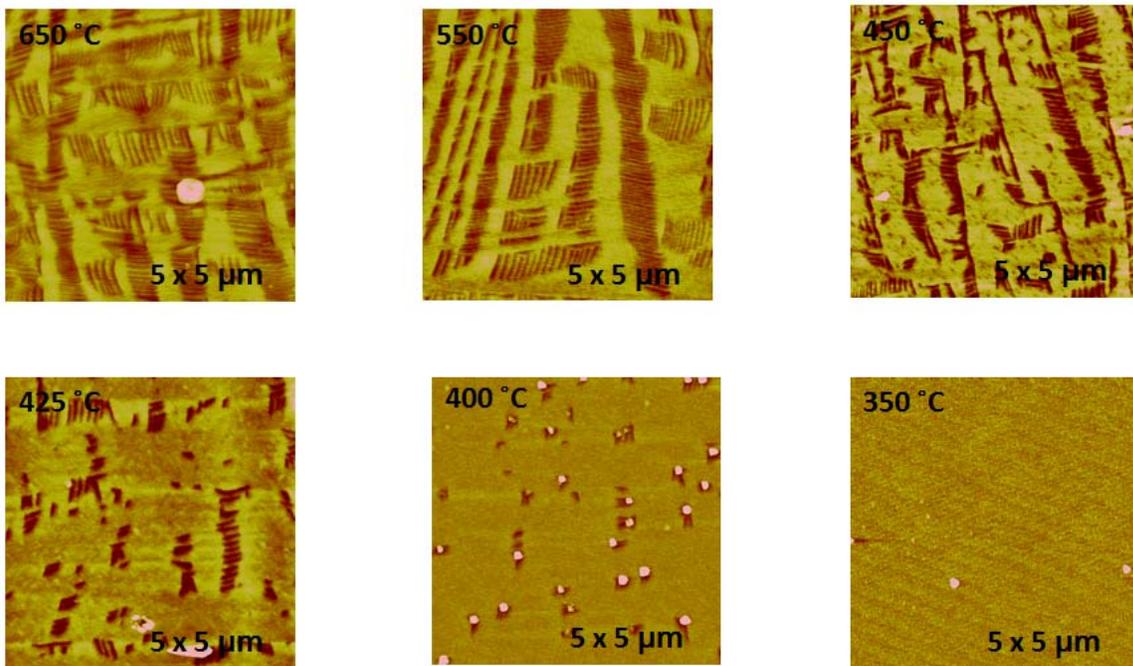


圖 3.11 這六張圖為 650°C、550°C、450°C、425°C、400°C、350°C 六個不同鍍膜製程溫度下的 AFM 表面形態圖。

3.10 混合相相變化出現的溫度

在我們鍍膜同時所伴隨的RHEED pattern影像，還有連續波振盪的紀錄，是鍍膜最直接也貼近相變化當時的資料。在此，我們拿出鍍膜時伴隨的RHEED pattern於降溫時的資料(圖3.12(a))，在薄膜厚度很薄T-BFO相以及薄膜厚度很厚R-BFO相時，pattern和振盪圖都沒有什麼變化。然後在混合相這個厚度時的振盪，我們觀察到斜率有很大的變化，溫度大概在400°C，同樣地，我們比對pattern，此時原本只有一個相的繞射點，則是分裂成兩個繞射點。以此判定溫度在400°C左右應該是相變化的溫度。如圖3.12(b)，同時之間我們對試片做 $\theta/2\theta$ 的變溫實驗，試片從室溫升至600°C再降至常溫，圖中R-BFO相在400°C ~425°C左右消失不見，到了高溫只剩下受到拉應力的T-BFO相，而這個實驗是可逆反應，溫度到了室溫，R-BFO相再度出現，T-BFO相也釋放應力，所以我們幾乎可以確定在鍍膜過程中，由於R-BFO相與LAO基板的晶格常數相差過大，所以薄膜在600°C高溫下是以T-BFO介穩定相成長，而到了425°C左右溫度，部分薄膜趨於回到穩定相R-BFO相，因此產生非擴散性相變化，相變化的完成不需要擴散，而是在非常短的時間內生成，因此便有條紋線混合相的產生。圖3.12(c)則是觀察LAO基板的 d_{spacing} ，因為熱膨脹

原因，所以晶格常數會越來越大，這也影響了T-BFO相一開始升溫時，由於LAO基板的膨脹，拉撐了in plane方向晶格，造成C軸[001]方向的縮短，但是很快的，T-BFO相在高溫的高拉應力現象使得 $d_{spacing}$ 越來越大。圖3.12(d)則是對LAO基板的變溫觀察，清楚的得知LAO基板的退火雙晶發生於 $400\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右，下一節我們會針對此溫度來研判對混合相相變化的影響。

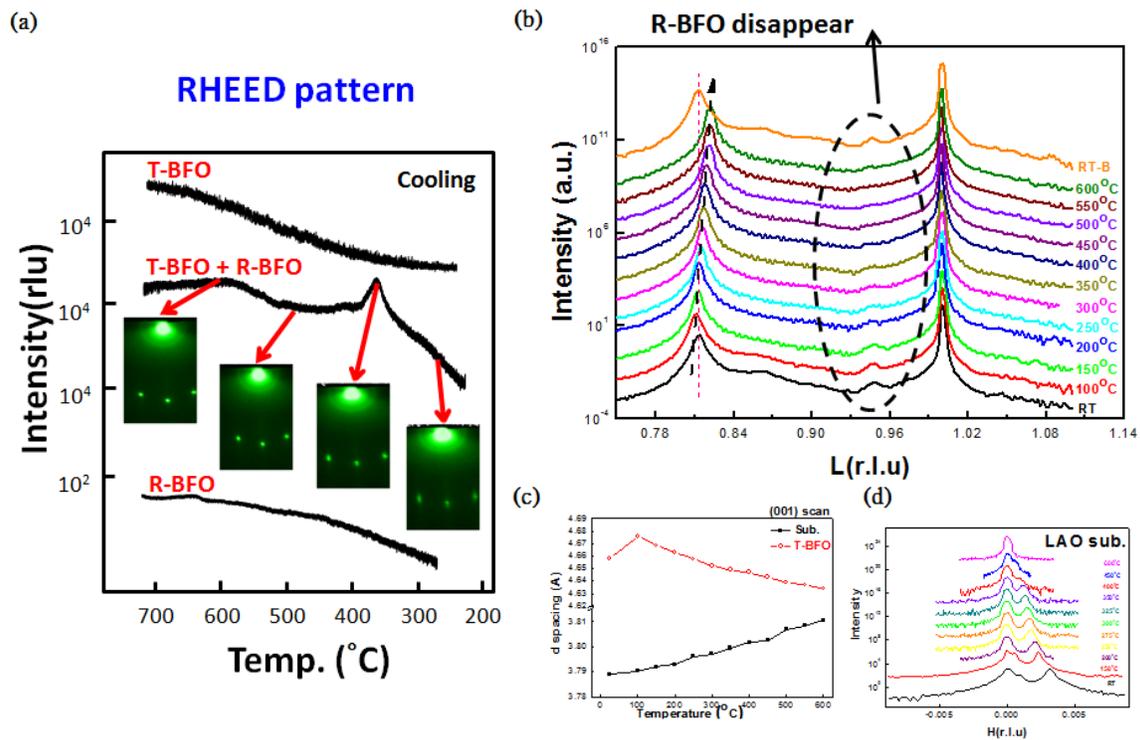


圖3.12 (a)圖為RHEED pattern影像以振盪值，紀錄混合相在降溫時，約在 $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時，pattern影像分裂成兩相繞射點，振盪值也有很大的變化。(b)圖為變溫XRD實驗的 $\theta/2\theta$ 圖，R-BFO相在 $350\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 消失不見，

T-BFO向在高溫則是比較大的拉應力。(c)圖表示基板 d_{spacing} 隨溫度升高越來越大；T-BFO相則反之。(d)圖得到的訊息則是高溫時LAO基板並沒有雙晶的出現。

3.11 升、降溫時條紋線的相變化

有了上一節變溫實驗所求的相變化 400°C 左右的溫度，這節我們更要更清楚的探討T-BFO相、 T' -BFO相、R-BFO相、 R' -BFO相的相變化溫度。圖3.13(a)是AFM做升溫實驗，可以在同一個薄膜表面做掃描，以求得表面形態的變化，在室溫時我們多半會掃描到如圖(a)裡，RT這張R-BFO相(暗色條紋)占有50%表面積左右的AFM表面形態圖，接著，我們將溫度升至 120°C ，R-BFO相只剩下占有40%左右的表面積，到了 250°C 時不僅條紋線只剩下占有18%，並且長程有序的條紋線變短，而那些比較散亂的條紋線則會靠近形成長條型的條紋線， 330°C 時，薄膜表面幾乎都是長條型條紋線混合相，預測也將在 375°C 這個溫度下，條紋線混合相將在薄膜表面消失殆盡。所以，我們同時對 R' -BFO過渡相、還有T-BFO相以及 T' -BFO誘發過渡相做Rocking curve的升降溫實驗，如圖3.13(b)(c)，

(b)圖中，R' -BF0相在升溫時Rocking curve會變差，因為晶格彼此受到溫度影響而扭曲變形的關係，直到350°C~400°C時，R' -BF0相將消失，而425°C~450°C看到的相則是R-BF0相在這個溫度的相變化。同時我們觀察(c)圖T' -BF0相的變化，T' -BF0相一開始Rocking curve隨著溫度越來越差，到了275°C左右，由於T-BF0相會慢慢受到LAO基板賦予的拉力影響，所以Rocking curve會慢慢變好，直到400°C左右，T' -BF0相同樣消失不見，在高溫只剩下純T-BF0相。圖3.13(d)(e)則是為了確定此薄膜於製程降溫過程，正如我們做的變溫實驗的預測，因此我們同樣將薄膜做降溫的變溫實驗，而且結果也求到相同的相變化溫度。所以，我們利用圖3.13(f)的AFM表面型態變溫圖，來解釋條紋線混合相的相變化情形，首先，在T-BF0相降溫到了425°C時，此時一部分的T-BF0相在薄膜底部相變化變成R-BF0相，因此，我們在AFM圖上會觀察到類似長條圖凹陷處，而溫度持續降低到375°C時，在這個凹陷處的薄膜表面附近，會有更多T-BF0向轉變成R' -BF0相，在這瞬間的同時，拉扯了鄰近區域T-BF0相誘發形成T' -BF0相，所以形成了相間的條紋線混合相。

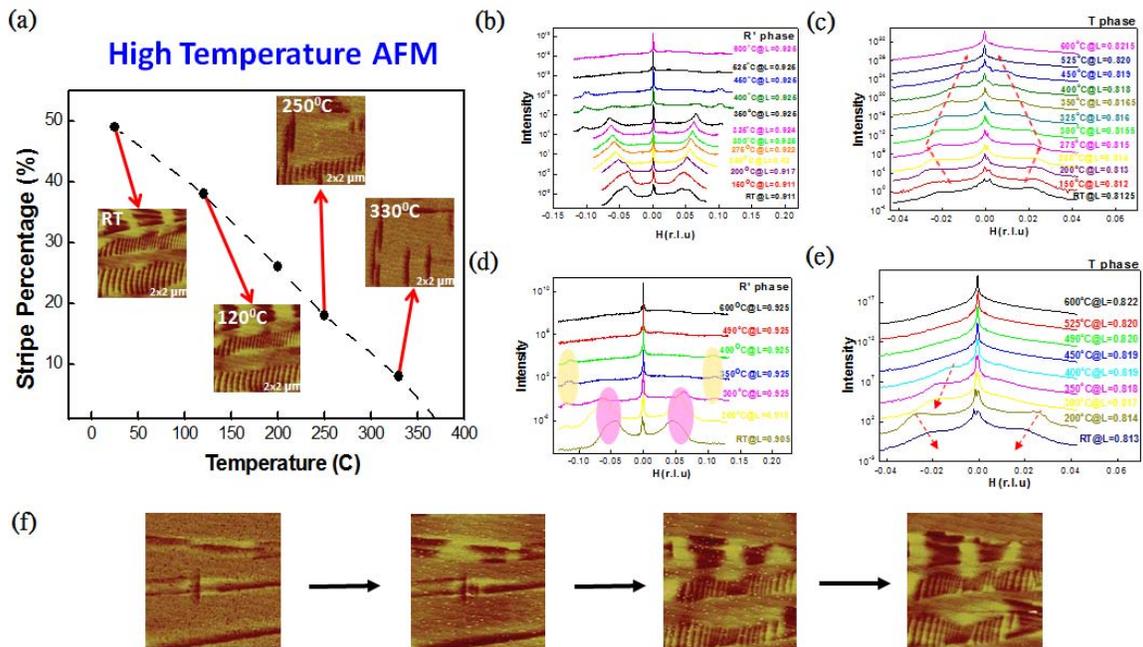


圖3.13 (a)圖升溫AFM圖實驗，薄膜表面條紋線混合相在升溫時慢慢減少，預測到了375°C左右條紋線將消失不見。(b)圖是R' -BFO相Rocking curve變溫實驗，R' 相在升溫過程中有兩段變化，首先在400°C 左右R' -BFO相會消失不見，在425°C ~450°C左右則有另一個相短暫出現，到了高溫又消失。(c)圖是T-BFO相Rocking curve變溫實驗，T' -BFO相也於350°C左右溫度消失不見。(d)(e)兩圖是為了驗證升溫實驗，在降溫時再取一次數據，與升溫時相變化溫度相同。(f)圖是預測混合相條紋線於降溫時的變化。

3.12 相變化動態過程

有了相變化對應的溫度，我們便可以描繪出 T-BFO 相以及 R-BFO 相的條紋線混合相是如何產生的，使我們可以全面性的了解整個動態過程。在這之前，我們再複習前一節最後所提到的變溫 AFM 表面形態圖的過程，我們觀察到原本平整的表面，在降溫時首先出現了細長條的凹痕，等溫度再降時便出現了許多條紋線混合相特徵。如圖 3.14，我們對 AFM 表面形態圖做縱深的分析，發現屬於長程有序的條紋線混合相，大概都下凹約 3.5 nm 左右；而這些長程有序中規則排列的條紋線混合相，高度差大概為 1.5 nm 左右。

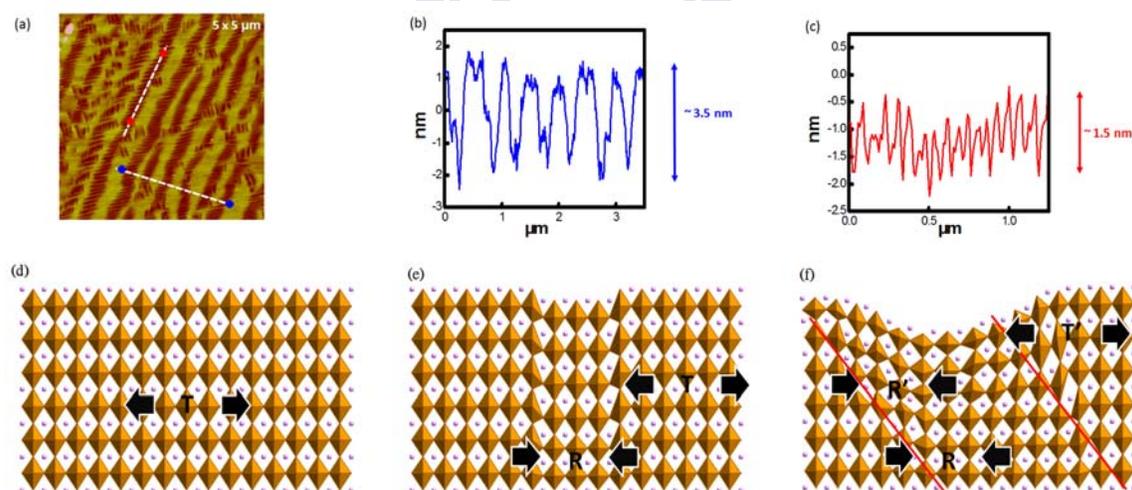


圖 3.14 在佈滿混合相的表面(a)圖上做縱深分析，每條長程有序的條紋線混合相之相差的深度大概 3.5 nm (圖(b))，而在長程有序集團裡

的每條條紋線混合相相差深度為 1.5 nm(圖(c))。這解釋了原本薄膜在高溫時，如圖(d)皆為 T-BFO 相，而降溫至 425°C 左右進行第一次變化如圖(e)，溫度再降至 375°C 左右，進行第二次相變化如圖(f)

此訊息搭配相變化溫度的實驗，我們得到了動態相變化的結論，在我們高溫鍍膜時，完全是以 T-BFO 相生長，等到降溫時，總共發生了兩次相變化，第一次相變化於 425°C 時，連接 LAO 基板底部的 T-BFO 相部分轉變成 R-BFO 相，此一相變化，始得位移這些區塊上方的薄膜，向下凹陷約 3.5 nm 左右。由於 R-BFO 相薄膜受到的是壓應力，它會不斷的向三個軸外方向釋放應變，另一方面原本 T-BFO 相薄膜仍然受到拉應力，它會不斷向三個軸內方向釋放應變，而溫度持續降低達到 375°C 時，此時發生第二次相變化，R-BFO 相上頭的薄膜因此轉變成 R' -BFO 過渡相，此相一生成的同時，整個薄膜在瞬間進行協調性拉扯，因此有許多 T-BFO 相被拉扯成為 T' -BFO 相，也就是我們在常溫下看到的條紋線混合相，這些混合相高低的差距大概為 1.5 nm 左右。

最後，我們用最簡單明瞭的圖示來說整個動態相變化，如圖 3.15(a)，它是描述散亂沒有規則性的條紋線混合相，它在第一次以及第二次相變化，都是維持同一個方向的應力釋放。而圖(b)則清楚的表

示，那些長程有序的條紋線混合相，在結束了第一次相變化接續第二次相變化時，幾乎轉了 90° 釋放應變，而形成兩個方向的凹陷狀。

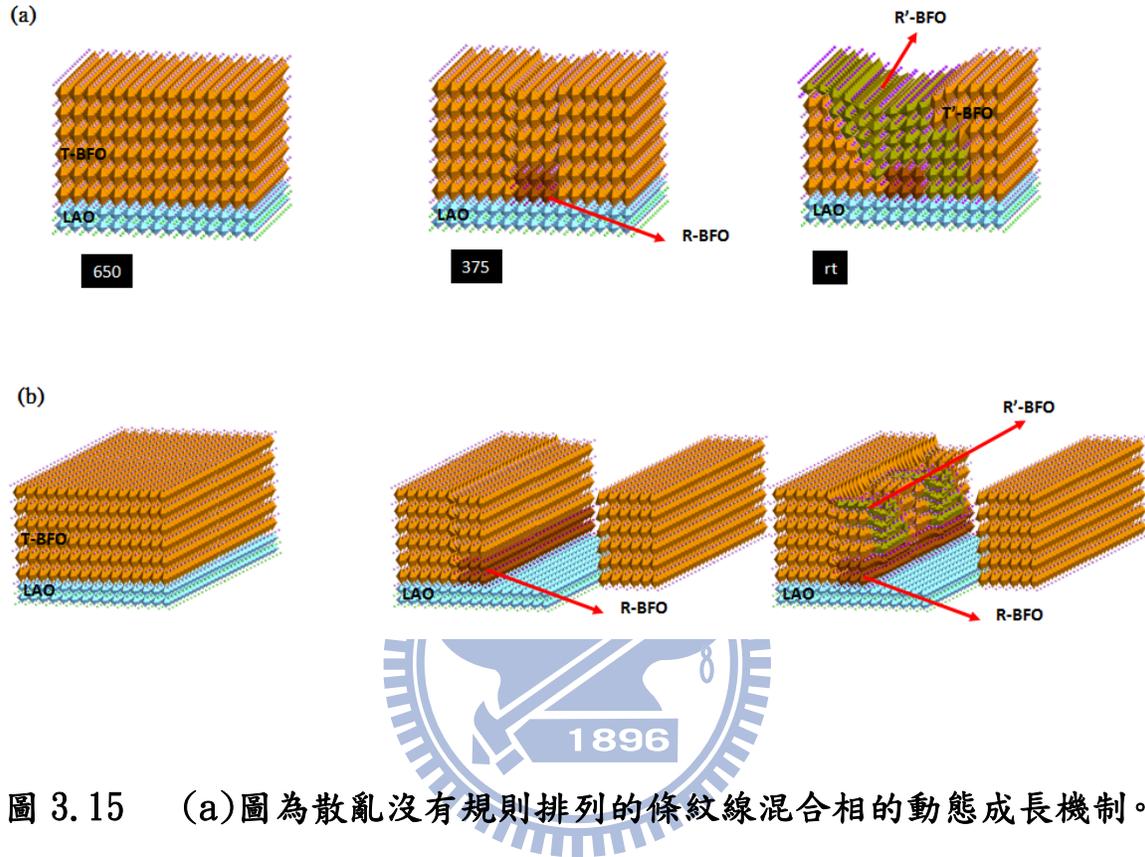


圖 3.15 (a)圖為散亂沒有規則排列的條紋線混合相的動態成長機制。

(b)圖為長程有序，並具有規則排列的條紋線混合相的動態成長機制。

第四章

總結

無鉛的壓電材料



我們在最後的結論中放了圖4.1的比較圖，由於PZT良好的壓電性質，使PZT為當代使用廣泛的壓電材料，但是，大家都知道含鉛材料對環境所帶來的汙染是非常嚴重的，此時，BFO的研究不啻是無鉛壓電材料的一個很好的替代選擇，不論在極化量或者壓電常數的(d_{33})，BFO的量測數據都大於PZT，更重要的是，BFO以自身單元素就能造成很大的MPB壓電特性，這在製程上將會有很大的幫助，所以本實驗的探討將會對壓電材料這個領域有著深重的影響。

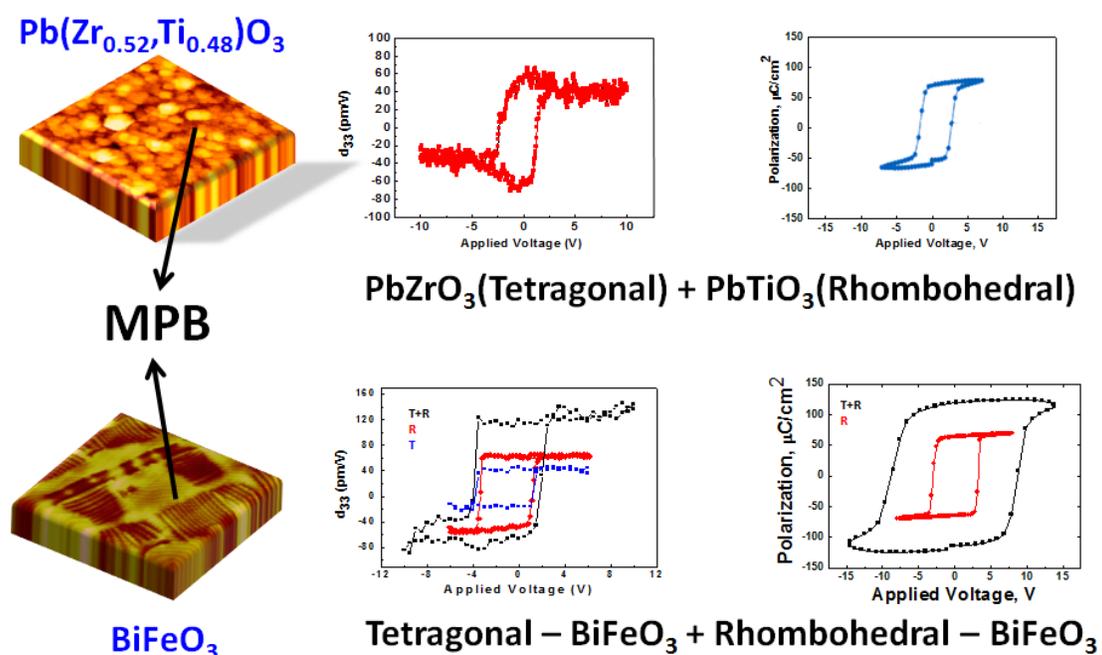
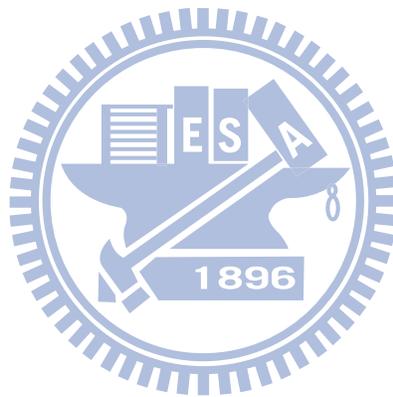


圖4.1 PZT兩相固溶體以及單元素成份BFO的極化量和壓電常數(d_{33})的比較，在T-BFO與RBF0的混合相中，不論極化量或者壓電常數都優於含鉛的PZT。

我們的實驗還有理論上的研究，表示不論 T-BFO 相、純 R-BFO 相、T-BFO+R-BFO 混合相在基板上所生成的薄膜都是穩定相，顯露出 BFO 薄膜在同一個成份下，對表面形態的緩和與能力，此邊界的形成，穩固了與基板晶格常數不匹配所產生的磊晶薄膜應變。實驗中最值得注目的便是具有壓電特性的 Rhombohedral、Tetragonal 混合相，純 T-BFO 相可反

轉成 R、T 混合相並且為可逆反應的能力，類似形態相邊界組成物（如 PZT、PMN-PT）。這個應變驅使相變化的 BFO 薄膜研究，也刺激了其他相關的鈣鈦礦材料的研究，BFO 磊晶薄膜是一種很重要的鐵電材料，挾持著強大的壓電效應，並且有著無 Pb 含量的優勢，在日後不論元件的應用，或者更進一步的壓電材料領域，將扮演不可或缺的角色。



參考文獻

- [1] C.R Cho, *Materials Science and Engineering B* 64 (1999) 113-117.
- [2] B. Jaffe, *Natl. Bur. Stand.* 55,239(1995).
- [3] D.A. Berlincourt, *Proc.IRE* 48,220 (1960)
- [4] H. Ma, L. Chen, *Computational Materials Science* 44 (2008) 82–85
- [5] Darrell G.Schlom, *Annu. Rev. Mater. Res.* (2007) 37:589-626.
- [6] L.W.Martin, *Materials Science and Engineering R* (2010) MSR 379.
1-45
- [7] Alison J. Hatt, *Phys. Rev. B* 81, 054109 (2010)
- [8] Ying-Hao Chu, *materialstoday*, October 2007, volume 10, number 10.
- [9] Ho Won Jang, *adv. Mater.* 21, 817-823.
- [10] Eric Cross, *nature*, vol 432, 4 November, 2004.
- [11] Muhtar Ahart, Vol451, 32 January 2008, doi:10.1038, nature06459.
- [12] P. Groth, *Ann. Phys. Chem.* 217, 31 (1870).
- [13] V. M. Goldschmidt, *Trans. Faraday Soc.* 25, 253 (1929).
- [14] R. E. Newnham, *Mater. Res. Soc. Bull.* 22, 20 (1997).

- [15] E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, Springer Verlag: New York (2003).
- [16] S. E. Park, T. R. ShROUT, *J. Appl. Phys.* 82, 1804 (1997).
- [17] R. Guo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 84, 5423 (2000).
- [18] P. Groth, *Ann. Phys. Chem.* 217, 31 (1870).
- [19] V. M. Goldschmidt, *Trans. Faraday Soc.* 25, 253 (1929).
- [20] R. E. Newnham, *Mater. Res. Soc. Bull.* 22, 20 (1997).
- [21] E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, Springer Verlag: New York (2003).
- [22] S. E. Park, T. R. ShROUT, *J. Appl. Phys.* 82, 1804 (1997).
- [23] R. Guo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 84, 5423 (2000).
- [24] H. Fu, R. E. Cohen, *Nature* 403, 281 (2000).
- [25] M. Ahart *et al.*, *Nature* 451, 545 (2008).
- [26] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, *Nature* 442, 759 (2006).
- [27] R. Ramesh, N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* 6, 21 (2007).
- [28] C. Ederer, N. A. Spaldin, *Phys. Rev. Lett.* 95, 257601 (2005).
- [29] P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, *Phys. Rev. B* 74, 224412 (2006).
- [30] D. Ricinschi, K.-Y. Yun, M. Okuyama, *J. Phys. Condens. Matter* 18, L97-L105 (2006).

- [31] H. Béa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 102, 217603 (2009).
- [32] D. G. Schlom *et al.*, *Annu. Rev. Mater. Res.* 37, 589 (2007).
- [33] F. Zavaliche *et al.*, *Phase Transit.* 79, 991 (2006).
- [34] G. Xu, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 86, 182905 (2005).
- [35] Y. H. Chu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 90, 252906 (2007).
- [36] H. Béa *et al.*, *Phys. Rev. B* 74, 020101 (2006).
- [37] K. Y. Yun *et al.*, *J. Appl. Phys.* 96, 3399 (2004).
- [38] Materials and methods are available as supporting material on *Science* Online.
- [39] M. F. Chisholm *et al.*, *Microsc. Microanal.* 10, 256 (2004).
- [40] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996).
- [41] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Liechtenstein, *J. Phys. Condens. Matter* 9, 767 (1997).
- [42] A. G. Christy, *Acta Cryst.* B51, 753 (1995).
- [43] R. V. Shpanchenko *et al.*, *Chem. Mater.* 16, 3267 (2004).
- [44] A. A. Belik *et al.*, *Chem. Mater.* 18, 798 (2006).
- [45] S. Hong, Ed., *Nanoscale Phenomena in Ferroelectric Thin Films* (Kluwer Academic Publishing, Boston, MA, 2004).
- [46] R. E. Newnhan, G. R. Ruschau, *J. Amer. Cer. Soc.* 1991 74, 463.
- [47] Z. L. Wang, J. Song, *Science*, 2006 312, 242

- [48] Y. Qi, N. T. Jafferis, K. Lyons, Jr., C. M. Lee, H. Ahmad, M. C. McAlpine, *Nano Lett.* 2010 10, 524.
- [49] M. Ahart, M. Somayazulu, R. E. Cohen, P. Ganesh, P. Dera, H.-K. Mao, R. J. Hemley, Y. Ren, P. Liermann, Z. Wu, *Nature* 2008 451, 545.
- [50] S. Fujino, M. Murakami, S.-H. Lim, V. Nagarajan, C. J. Fennie, M. Wuttig, L. Salamanca-Riba, I. Takeuchi, *Appl. Phys. Lett.* 2008 92, 202904.
- [51] L. W. Martin, S. P. Crane, Y.-H. Chu, M. B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C.-H. Yang, N. Balke, R. Ramesh, *J. Phys.: Condens. Matter* 2008 20, 434220.
- [52] C. Tabares-Munos, J. P. Rivera, A. Bezinge, A. Monnier, H. Schmid, *Japan. J. Appl. Phys.* 1985 24, 1051.
- [53] P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1980 19, 1931.
- [54] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, *Science* 2003 299, 1719.
- [55] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, *Appl. Phys. Lett.* 2007 91, 022907.

- [56] M. Nuñez-Regueiro, J.-L. Tholence, E. V. Antipov, J.-J. Capponi, M. Mareziot, *Science* 1993 262, 97.
- [57] G. A. Samara, *Phys. Rev. Lett.* 1996 77, 314.
- [58] A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin, M. Y. Hu, H. K. Mao, *JETP Lett.* 2005 82, 224.
- [59] J. F. Scott, R. Palai, A. Kumar, M. K. Singh, N. M. Murari, N. K. Karan, R. S. Katiyar, *J. Amer. Cer. Soc.* 2008 91, 1762.
- [60] R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan, J. F. Scott, *Phys. Rev. B* 2008 77, 014110.
- [61] J. F. Scott, *J. Magn. Magn. Mater.* 2009 321, 1689.
- [62] C. Ederer, N. A. Spaldin, *Phys. Rev. Lett.* 2005 95, 257601 .
- [63] P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, *Phys. Rev. B* 2006 74, 224412.
- [64] D. Ricinchi, K.-Y. Yun, M. Okuyama, *J. Phys. Condens. Matter* 2006 18, 97.
- [65] H. Béa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 2009 102, 217603.
- [66] S. A. Hayward, S. A. T. Redfern, E. K. H. Salje, *J. Phys.: Condens. Matter* 2002 14, 10131.