

# 國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

自組裝的鈣鈦礦-尖晶石系統中

異質磊晶的奈米結構方向控制

Orientation Control in Self-Assemble Perovskite-Spinel

Hetero-epitaxial Nanostructures

研究生：蔡佩砮

指導教授：朱英豪 博士

中華民國九十八年七月

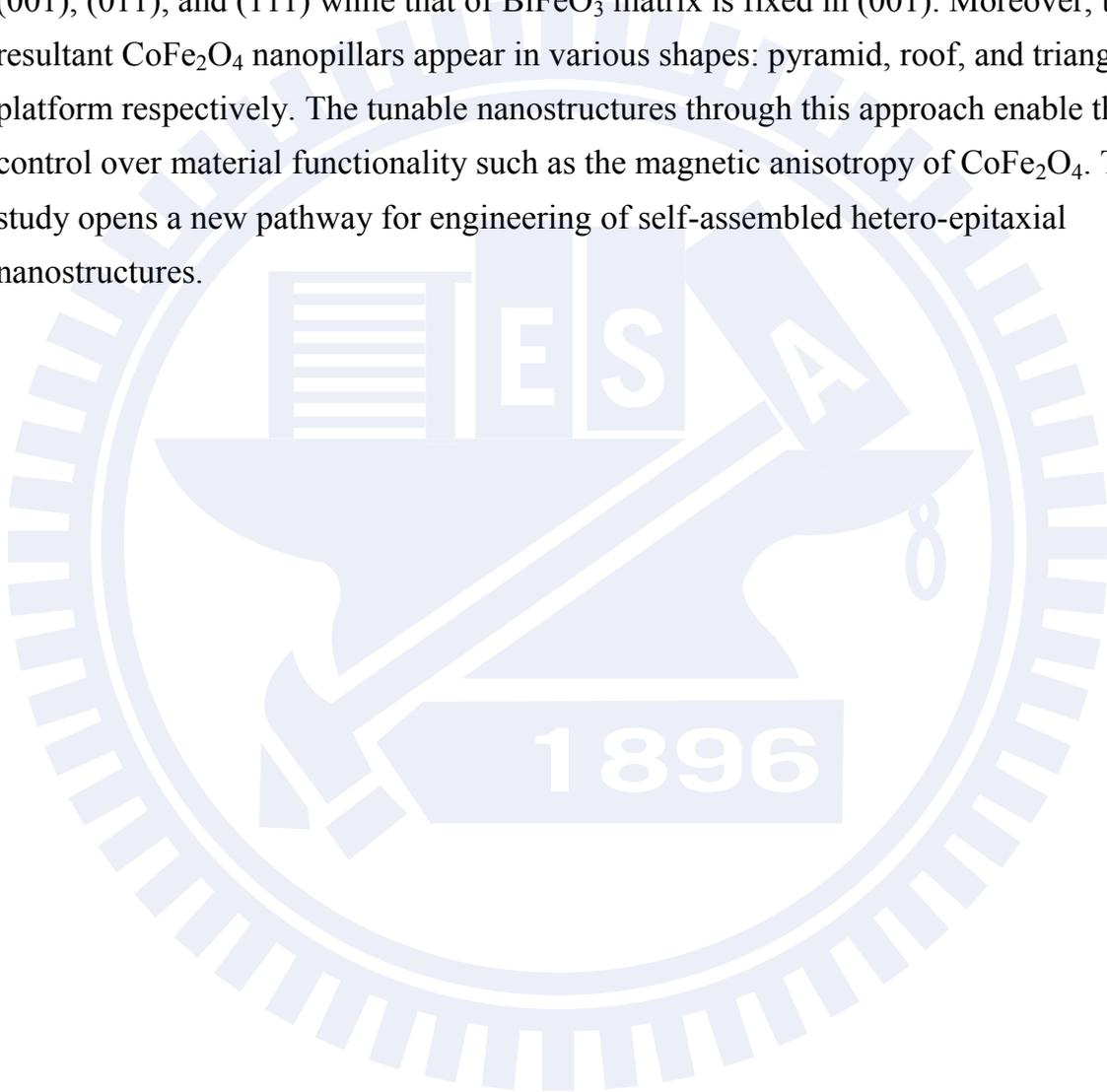
## 摘要

本實驗經由選擇不同的基版來控制自組裝奈米結構的晶體方向與磁性質。在 perovskite-spinel  $\text{BiFeO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$  複合薄膜系統中，在固定  $\text{BiFeO}_3$  基底為(001)情況下，自組裝奈米柱  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的方向可調控為(001)、(011)或(111)。不同方向的奈米柱  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的形狀也呈現不同的樣示：金字塔形、屋頂形、三角平台形。也由於  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  有磁的異向性，不同型態的複合薄膜表現了不同的磁性質。這個研究於自組裝異質成核的奈米結構中開闢了新的可能。



## Abstract

In this study, advanced control of crystallographic orientations and magnetic properties of self-assembled nanostructures *via* rational selections of substrates are demonstrated. We show that in the perovskite-spinel  $\text{BiFeO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$  model system the crystal orientation of self-assembled  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanopillars can be tuned among (001), (011), and (111) while that of  $\text{BiFeO}_3$  matrix is fixed in (001). Moreover, the resultant  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanopillars appear in various shapes: pyramid, roof, and triangular platform respectively. The tunable nanostructures through this approach enable the control over material functionality such as the magnetic anisotropy of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . This study opens a new pathway for engineering of self-assembled hetero-epitaxial nanostructures.



## 致謝

謝謝實驗室的伙伴們，包容我多變的脾氣。帥氣的學長摸哥與麗紅兄，謝謝你們教我長膜，摸哥買便當的時候超帥，麗紅兄當水電工的時候也很帥(不過還是我的仔仔比較帥一點!!!)；還有和我同屆的腸幕府與可愛的阿雷，在實驗室的這兩年中被幕府傳染了奇奇怪怪的口頭禪，可愛的阿雷也越來越可愛，都不知不覺地和你們當了六年的同學，是個很奇妙的緣分，謝謝幕府大師兄常常罩我，阿雷人超好的水電工二代包辦了一切粗活讓我甲好做輕巧。

還有助理貝貝，謝謝你當老大的垃圾桶並包辦實驗室的大小事並陪我策劃一些有的沒的。還有清大的聖傑大大，謝謝你幫我測量磁性質，沒有你我大概畢不了業吧，常常大老遠的跑來交大，真是辛苦你了！還有恆睿大神以及彭大神，謝謝你們協助我的 XRD，而且花了不少時間跟我說原理，我的知識跟你們相比差不多趨近於零吧，你們真的是我心中的神呀！然後是電物系的韋呈、宗諺跟 TRA，當我需要幫忙的時候你們總是很熱心，謝謝韋呈包容我常忘記幫你買便當，用高級的 SQUID 幫我加磁場，謝謝宗諺當我問一些量測的問題馬上打電話幫我問，謝謝 TRA 有時會讓時段給我，你做的越南菜真的超好吃！

我還要謝謝我的室友，碩一時的室友我超級喜歡你們的，跟你們再一起感覺超級的歡樂，而且我鬧鐘再怎麼叫也不會把你們吵起床，怎麼會有那麼棒的寢室組合呢！隨然搬家後就很少連絡了，但我不會忘記你們的！碩二時的室友很淺眠，常常會被我的鬧鐘吵醒，我變女鬼後，你們白天為了不吵我要小聲的說話，讓我真是不好意思，今年的碩二和你們一起崩潰，真的是有趣的感覺，一起加油吧！

接下來是實驗室的小朋友，99 級的小朋友們！強哥是個好孩子，相信實事求是的你一定可以有所作為！梁小怡很有想法也很有行動力，未來的路一定會順著你走的！融融是個淳厚、堅毅、細心、有正義感的好女兒，那麼好的妳，不管未來走在哪裡老天爺都會給你按讚的啦！別忘了結婚的時候一定要記喜帖給我喔！即將成為正式成員的 00 級小朋友，一進門就變主力的你們，祝福你們身體健康、萬事如意！除此之外，悶騷的倫倫還有性格的謝美眉呀，好運要靠經驗去累積，不過前提是不要忙到傷感情囉，生活才是人生的重點！

碩士這兩年，痛苦的三角型鍍不出來的噁心折磨、掃 AFM 時儀器鬼打牆的老娘跟你拼了的怒氣、精神恍惚不小心弄錯參數盪氣迴腸的嘔氣、期限內要交 Data 的緊繃都過去了，畫面中一起團結的鎖螺絲、實驗室伙伴的嬉笑都在我腦海裡，不過曾幾何時，

實驗室平時不再一起出去吃飯，聚在一起的時間變少了，大家各忙各的，有點可惜，不過或許是我自己當女鬼遠離人群的關係，我也做了個壞榜樣。

到了某個時間點回頭看，總是要感嘆一下光陰似箭，在交大待了六年，時間差不多可以念個小學了，但比小學活得更精彩，大一的懵懂與活力、大二的嘗試與選擇、大三的壓力與狂妄、大四的麵包與體驗、碩一的耍白痴與 chamber、碩二的女鬼與女鬼，現在我可以投胎了，覺得非常的感動。這六年我要好好的謝謝我的朋友們不管熟或不熟，你們彩色了我的生活，98 女生的溫馨與扶持、30,31 伙伴的義氣、室友的吵嘴、研究室的革命情感...我都不會忘記；謝謝交大的網路線，不愧是交大的驕傲，真是寵壞我了；謝謝清大，梅竹賽讓了我們好多年；謝謝交大的多元，不管是工讀、獎學金、社團還是選課，用心去找都挖到了不錯的寶；謝謝施振榮獎學金，除了優渥的工讀金外還讓我體會到好多好多感動；謝謝藝文中心小光姐、彥文與蛋姐的照顧，那真的是個奇妙的機構。

最後要謝謝我媽，偉大的妳永遠是我的最愛，妳看氣象總是會多留意新竹的天氣，總是叮嚀我要吃飽穿暖，有時坐車回台南晚了會騎一個小時的機車來接我，上次在路中的小擦撞，讓妳的原本有舊傷的膝蓋瘀青了，真的讓我非常的不捨與自責，我要回家了，我會好好的孝順妳！一定！

# 目錄

摘要 .....	i
Abstract.....	ii
致謝 .....	iii
目錄 .....	v
圖目錄.....	vi
緒論 .....	viii
一、 文獻回顧.....	- 1 -
2.1 複合薄膜的演進 .....	- 1 -
2.1.1 多鐵材料 .....	- 1 -
2.1.2 磁電耦合 .....	- 3 -
2.2 BiFeO <sub>3</sub> -CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 自組裝的奈米複合薄膜.....	- 6 -
2.2.2 簡介 BiFeO <sub>3</sub> 與 CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	- 6 -
2.2.2 薄膜成長 .....	- 8 -
二、 實驗方法.....	- 12 -
3.1. 實驗動機 .....	- 12 -
3.2. 實驗流程 .....	- 13 -
3.3. 實驗儀器介紹 .....	- 14 -
3.3.1 反射式高能量電子繞射圖形 (RHEED).....	- 14 -
3.3.2 X 光繞射儀 (XRD).....	- 17 -
3.3.3 掃描探針顯微鏡(SPM) .....	- 18 -
3.3.4 振動樣品磁化儀 (VSM).....	- 19 -
三、 結果與討論.....	- 20 -
4.1 反射式高能量電子繞射圖形(RHEED) .....	- 20 -
4.1.1 相分離觀察 .....	- 20 -
4.1.2 不同基版上的 BFO-CFO 薄膜 .....	- 24 -
4.2 X 光繞射儀(X-ray Diffraction, XRD) .....	- 25 -
4.2.1 $\theta$ -2 $\theta$ 掃描 .....	- 25 -
4.2.2 掠角 X 光繞射法 .....	- 27 -
4.3 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM) .....	- 30 -
4.4 磁性量測 .....	- 32 -
4.4.1 MFM 量測 .....	- 33 -
4.4.2 VSM 量測 .....	- 36 -
四、 總結.....	- 37 -
五、 參考文獻.....	- 38 -

## 圖目錄

圖 1. 不同複合材料系統示意圖。.....	- 4 -
圖 2. (a)BiFeO <sub>3</sub> 菱形晶系的單位晶格；(b)BiFeO <sub>3</sub> 鈣鈦礦結構的似立方晶格； (c)BiFeO <sub>3</sub> 各方向上的鐵電性質。.....	- 7 -
圖 3. (a)CFO 的單位晶格結構圖；(b)CFO 中八面體與四面體位置；(c)CFO 的磁性 質 <sup>28</sup> 。.....	- 7 -
圖 4. 表面能平衡示意圖.....	- 8 -
圖 5. 三種成長模式：(a) Layer-by-layer Mode、(b)Island Mode、(c) Stranski-Krastanov Mode。.....	- 8 -
圖 6. BFO-CFO 於 STO(001) 上的 TEM 結構分析圖。.....	- 10 -
圖 7. BFO-CFO 於 STO(111) 上的 TEM 結構分析圖。.....	- 10 -
圖 8. BFO 與 CFO 於不同面向的表面能關係圖。.....	- 11 -
圖 9 薄膜與基板的晶格常數對照圖.....	- 12 -
圖 10. 實驗流程圖。.....	- 13 -
圖 11. (a)RHEED 裝置簡圖 (b)MBE 上的 RHEED.....	- 14 -
圖 12. 不同表面形貌反射出不同的 RHEED 圖形。.....	- 15 -
圖 13 圖形中對應樣品的方位關係圖.....	- 15 -
圖 14. (a) 在 GaAs(100)上 In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> 的 RHEED 圖，電子束由[0-11]入射；(b)島狀結 構以<113>為最穩定表面的金字塔狀；(c)電子束以[010]入射以及(d)[110]入射， 與方向上所見金字塔的側面圖。.....	- 16 -
圖 15. 量測(a) out-of-plane 的 $\theta$ -2 $\theta$ 掃描、(b) in-plane 的掠角掃描以及(c) $\Phi$ 角掃描時， 入射光、試片方向與偵測器的方位關係。.....	- 17 -
圖 16. AFM 裝置示意圖.....	- 18 -
圖 17. VSM 裝置示意圖.....	- 19 -
圖 18. BFO 與 CFO 在 STO(001) <sub>c</sub> 上以 STO[100] <sub>c</sub> 入射的預測繞射圖形。.....	- 20 -
圖 19. BFO-CFO 薄膜於 STO(001) <sub>c</sub> 基板上沉積，隨著雷射發數記錄下的 RHEED 圖 形：(a) 0 發、(b) 50 發、(c) 100 發、(d) 150 發、(e) 200 發與(f) 300 發.....	- 21 -
圖 20. 在 STO(111) <sub>c</sub> 上，以 STO[1-10] <sub>c</sub> 入射得到的(a)BFO 與(b)CFO 繞射圖形。... -	- 22 -
圖 21. BFO-CFO 薄膜分別成長於 STO(001) <sub>c</sub> 與 STO(111) <sub>c</sub> 上，隨著雷射光發數的增 加，其表面繞射圖形的變化。(a) 0 發、(b) 150 發、(c) 200 發與(d) 18000 發的 雷射數，基版為 STO(001) <sub>c</sub> 。(e) 0 發、(f) 100 發、(g) 300 發與(h) 18000 發沉 積在 STO(111) <sub>c</sub> 上的雷射數 RHEED 圖形。.....	- 22 -
圖 22. 於 STO(001)與 STO(111)上 BFO-CFO 薄膜表面 SEM 圖。.....	- 23 -
圖 23. BFO-CFO 在不同基板上的 RHEED 繞射圖形：(a) STO(001) <sub>c</sub> 、(b)DSO(110) <sub>o</sub> 與 (c)NGO(110) <sub>o</sub> 。.....	- 24 -
圖 24. 三種基板上的 BFO-CFO 薄膜 out-of-plane 的 XRD 圖。.....	- 26 -

圖 25. 在(a)(b)DSO、(c)(d)STO 與(e)(f)NGO 上的 in-plane XRD 圖。	- 28 -
圖 26. 針對 NGO 上的 CFO(2-20)作方位角繞射圖。	- 29 -
圖 27. 在(a)STO(001) <sub>c</sub> 、(b)DSO(110) <sub>o</sub> 與(c)NGO(110) <sub>o</sub> 基版上的 AFM 表面形貌圖。	- 30 -
圖 28. 以 CFO 的最低表面能型態模擬在三種 CFO 方向的表面形貌。	- 31 -
圖 29. BFO-CFO 於 NGO 上的 AFM 表面形貌圖。	- 31 -
圖 30. 以 XRD 與 AFM 推測示意圖。	- 32 -
圖 31. MFM 影像與試片磁域的磁場方向關係圖垂直膜面：(a)磁場方向為 out-of-plane、(b)磁場方向為 in-plane。	- 33 -
圖 32. BFO-CFO 薄膜於三種不同的基版上，去磁後的 MFM 量測圖。	- 34 -
圖 33. VSM 量測圖	- 36 -



## 緒論

在複雜、關聯氧化物(correlated oxides)中，晶格、電荷、軌域與自旋自由度(degree of freedom)之間的交互作用衍生了許多新奇的物理現象<sup>1</sup>，而異質介面對這些自由度的變數提供了一個直接的實驗路徑<sup>2</sup>。於目前開發的異質介面中，其中包括層狀結構與垂直奈米結構介面，發現了一些特別的現象，例如：於氧化物表面的二維的電子氣(electron gas)<sup>3</sup>、超導-鐵磁超晶格(superlattice)中的鐵磁性(ferromagnetic order)<sup>4</sup>以及多鐵奈米結構中的強磁電耦合(magnetoelectric coupling)<sup>5</sup>等等。對氧化物界面而言，結構連續晶體與異質結構間不同方向間的界面，在磁或電的耦合中扮演決定性的角色。然而，我們注意到目前為止的物理界發現的氧化異質磊晶結構中，連續性結構的材料晶體方向由基版所控制<sup>6-8</sup>。在此我們提出一個假想：可否在連續性結構的氧化物中相對地控制異質結構晶體方向，進一步去製造不同結晶關係的界面？這是個重要的議題，因為如果氧化物結構界面的控制擴展了晶格上的自由度，就可以從中研究界面上的物理現象。為回答這個問題，我們選用  $\text{BiFeO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$  複合結構系統，其中  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO，尖晶石結構)為奈米柱鑲嵌於  $\text{BiFeO}_3$  (BFO，鈣鈦礦結構)基底中<sup>9,10</sup>，這個系統的好處除了單位體積的界面比例高之外，還可以透過兩相之間彼此建結的界面互相牽制，當 BFO 受電場而形變時，CFO 會透過界面連帶的變形，反之亦然，如此達到耦合的作用<sup>11,12</sup>。

於本實驗中，我們描述一個新的方法，以基版不同晶格常數造成 BFO 的應力狀態，進而控制 CFO 與 BFO 的相對方向，成功地改變了 CFO 的晶格方向，而保持 BFO 的方向固定。除此之外，並亦發現透過控制 CFO 的方向會導致 CFO 奈米結構不同的形狀，分別有金字塔形、屋頂狀與三角型平台等樣貌。由於不同磊晶方向導致了 CFO 奈米柱形狀上的磁異向性，也就是說，相對的結晶方向也改變了薄膜物理性質的不同。我們的實驗中，相對於固定的 BFO 基底，控制了不同的氧化物界面，這個模型提了一個新的想法供未來去設計與研發新的功能性異質磊晶氧化物奈米結構薄膜。

# 一、文獻回顧

## 2.1 複合薄膜的演進

### 2.1.1 多鐵材料

多鐵性質(multi-ferroic)是指材料同時具備鐵電性(ferroelectric)、鐵磁性(ferromagnetic)或鐵彈性(ferroelastic)，這些鐵性(ferroic)都有一些相同的特徵：

1. 具有與序化結構相關之張量特性
2. 會形成與張量特性相關之晶域(domain)，且晶域界(domain well)能隨序化參數關連之外加場(field)而移動，形成遲滯(hysteresis)變化。
3. 在相轉換溫度附近會強烈提升某些特性
4. 在相轉換溫度附近，可經由外加場移動晶域界。例如鐵電材料的電域界會受電場影響，形成電極化-外加電場之遲滯變化；鐵磁材料的磁矩會受磁場影響，形成磁極化-外加磁場之遲滯變化；鐵彈材料則具有晶格變形之晶域，可經由應力形成形變-外加應力之遲滯變化<sup>13</sup>。

基本上，鐵電材料與鐵磁材料都同時具有鐵彈性，可經由鐵場或磁場引發鐵電或鐵磁材料的變型，意即有壓電性(piezoelectricity)或磁伸縮性(magnetostriction)。因此若一材料同時具有鐵電或鐵磁性，即可擁有磁場電場的轉換功能。早在 1960 年代，就已經有關於多重鐵性材料的磁電轉換研究了<sup>14-15</sup>。

多重鐵性材料的幾個特徵中，最重要的是居理溫度  $T_c$ (Curie Temperature)。鐵性材料通常在某些溫度會有特性大幅度的轉變，此時通常會伴隨著晶體的結構或對稱性的改變，這個溫度我們就稱為居里溫度。在鐵電材料中，以  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  為例，當車理溫度小於  $T_c$  時，晶體為正方晶(Tetragonal)，電荷會沿著晶體結構的某個軸向產生偶極矩；當溫度大於  $T_c$ ，晶格會變成立方晶(cubic)，不再產生極化。而在鐵磁材料中，同樣的，當溫度小於  $T_c$  時，磁矩會隨著磁場方向規則的排列；當溫度高於  $T_c$ ，鐵磁材料變轉換為順磁材料。

單相的多鐵材料，雖然同時並存鐵電性與鐵磁性，但從實用性考慮起，這些材料要在室溫底下實用，且必須不能夠太過於漏電，否則鐵電極化是難以用外加

電場驅動<sup>16</sup>。目前比較受矚目的單向鐵電材料 BiFeO<sub>3</sub> 在室溫下具有非常好的鐵電性(50-60 uC/cm<sup>2</sup>)，但弱的磁性(1 uB per formula unit)影響到他實際運用上的價值<sup>17</sup>。其餘的材料，都必須在低溫下才能同時具有多重鐵性，或是要加非常大的磁場才會有極化的響應，並非理想把磁電耦合付諸實用的材料。因此，把分別具有磁性與電性的材料混在一起製作成複合材料的想法，也可以輕鬆簡單的實現多重鐵性的磁電轉換。

這個想法早在 1970 年代就有科學家付諸實行。最早是將具有強鐵電性鈣鈦礦結構(perovskite)的 BaTiO<sub>3</sub> 與硬磁性尖晶石結構(spinel)的鈷鐵氧體(CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)混合，並在高溫合成。由於這兩個材料在高溫燒結時不會產生嚴重的互相擴散問題，因此可得到獨立的 BaTiO<sub>3</sub> 與 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 共存在一起，鐵電性鐵磁性可共存於室溫下，而獲得的磁電耦合係數(magnetoelectric coupling coefficient) 達到  $\alpha = 50 \frac{\text{mV}}{\text{cm}\cdot\text{Oe}}$ 。<sup>18</sup>

## 2.1.2 磁電耦合

磁電耦合(magnetoelectric coupling)簡單的可以視為磁場(或電場)對極化現象的影響。科學家利用 Landau theory 磁場(H)與電場(E)定義為一個自由能 F:<sup>19</sup>

$$-F(E, H) = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j + \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j + \alpha_{ij} E_i H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} E_i H_j H_k + \frac{\gamma_{ijk}}{2} H_i E_j H_k + \dots$$

右式第一項代表電場(E)的影響，其中  $\epsilon_0$  是真空中介電常數(permittivity)， $\epsilon_{ij}$  (T) 是二階(second-rank)的張量(tensor)。第二項是第一項對於磁場(H)的影響， $\mu_{ij}$  (T) 也是二階的張量， $\mu_0$  為真空中的導磁率(permeability)。第三項是線性磁電耦合， $\alpha_{ij}$  定義為磁電耦合係數。第四第五項為更高階的磁電耦合。若我們將上述的式子分別對  $E_i$  以及  $H_i$  作微分，並將  $E_i$ 、 $H_i$  設為 0，可得：

$$P_i = \alpha_{ij} H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} H_j H_k + \dots$$

$$\mu_0 M_i = \alpha_{ij} E_j + \frac{\gamma_{ijk}}{2} E_j E_k + \dots$$

其中  $P_i$  與  $M_i$  分別為極化(polarization)與磁化(magnetization)。通常我們會忽略高階的影響，藉由式子可以很清楚的知道磁電耦合是定義為磁場對於極化，以及電場對於磁化的交互作用，而  $\alpha$  即為磁電耦合係數(magnetoelectric coupling coefficient)。根據磁場電場對於極化與磁化的自由能關係，將式子角化(diagonalize)過後可得<sup>20</sup>：

$$\alpha_{ij}^2 \leq \epsilon_0 \epsilon_{ii} \mu_0 \mu_{jj}$$

我們發現磁電耦合係數必定不大於其介電常數與導磁常數的乘積。而單相的多鐵材料，幾乎很少同時並存良好的鐵電性與鐵磁性，所以一般而言單相多鐵材料磁電耦合係數並不強。有種間接的耦合(in direct coupling)關係並非透過直接的耦合(direct coupling)，而是透過機械能來達成彼此影響的目的<sup>21</sup>。

$$\alpha = \frac{\partial S}{\partial H} \times \frac{\partial P}{\partial S} = \frac{\partial P}{\partial H}$$

其中  $\alpha$  為磁電耦合係數，S 為應變(strain)，應變與磁場的關係  $\frac{\partial S}{\partial H}$ ，即為磁致伸縮

現象；極化與應變  $\frac{\partial P}{\partial S}$ ，為壓電現象，相乘的結果  $\frac{\partial P}{\partial H}$  即與我們之前定義的磁電耦合

係數一樣。根據上式的結果，多重鐵性複合的耦合方式與單相材料不同的，所以也不受到介電常數與磁導常數的大小限制，因此這類的磁電耦合係數都非常大，也極具實際應用價值。

這樣的式子早在 1972 年，Van Suchtelen 就推導出來了，在當時引發了很多科學家努力去合成具有高磁導率與高壓電特性的複合材料<sup>22</sup>。最成功的例子是在荷蘭飛利浦實驗室的科學家，藉由五種元素 Fe-Co-Ti-Ba-O 的共晶固化反應 (eutectic solidification)，成功合成 BaTiO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的系統<sup>23-25</sup>。其中 BaTiO<sub>3</sub> 是常見的非鉛系列壓電陶瓷，而 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 則有很大磁伸縮係數的材料，藉由施加磁場，量測試片的訊號響應，室溫磁電耦合係數  $\alpha = 50 \frac{\text{mV}}{\text{cm}\cdot\text{Oe}}$  首次被發表出來。但是這樣的固化反應並不好處理，需要複雜的反應條件與相當嚴苛的控制，因此在這之後的二十餘年，在多鐵複合材料的研究並未有太大的進步與進展。

在 2000 年早期開始大幅發展，因為這時很多不同連結結構(connectivity)的複合材料被製作出來，例如：0-3 type 的複合材料(鐵磁微粒散布於鐵電基材中)還有 2-2 type 的多層膜厚。由於這些合成技術大幅演進，十幾年前發展的理論模型開始與實驗獲得的數據漸漸得以連結，使得磁電耦合複合材料在短短幾年間，成為一門熱門的學問。

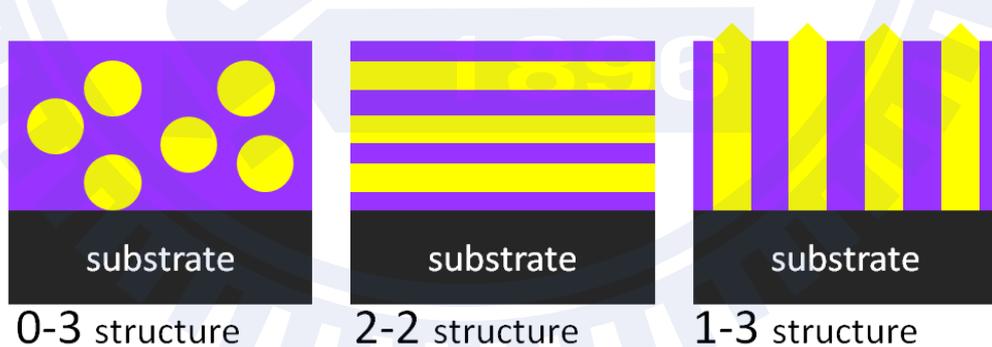


圖 1. 不同複合材料系統示意圖。

磁電耦合現象應用在一些微電子元件，更是被相關領域科學家所期待的。將多鐵性複合材料製做成奈米結構，更可以仔細的觀察壓電相與磁性相對於磁電耦合的影響。目前已經有相當多不同結構的複合材料薄膜被合成出來，如圖 1 所示。

中國科學家王占國使用簡單的溶液溶膠法(sol-gel)將鐵磁與鐵電材料混合起來，成為 0-3 type 的奈米結構(鐵磁微粒散布於鐵電基材中)<sup>26</sup>；2-2 type 的多層薄膜以現今技術合成更不是問題；最有趣的是加州柏克萊大學 Ramesh 領導的團隊，利用雷射脈衝濺鍍(laser pulsed deposition, PLD)使用  $\text{BaTiO}_3+\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的複合靶材，在 STO 基版上成長出 1-3 type 的奈米結構， $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的奈米柱鑲嵌於  $\text{BaTiO}_3$  基材中<sup>5</sup>。



## 2.2 BiFeO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 自組裝的奈米複合薄膜

### 2.2.2 簡介 BiFeO<sub>3</sub> 與 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

如之前的章節所述，以鈣鈦礦與尖晶石結構作奈米複合薄膜的目的，是藉由鈣鈦礦結構的壓電特性與尖晶石結構的磁伸縮性質，以壓應力當媒介達到磁電耦合的效應。而選擇 perovskite 與 spinel 這兩種結構為複合奈米薄膜，是因為兩相間會有自組裝(self-assemble)的現象，主要原因有兩個：

1. 兩相的結構類似，皆以氧離子圍成的八面體為主體，彼此間晶格常數相近 ( $a_{\text{BFO}} \sim a_{\text{CFO}} \times \frac{1}{2}$ )，故兩相間可 coherence 或 semi-coherence 地互相連接。
2. 在固態的複雜氧化物中，陽離子的溶解度有限，鈣鈦礦結構與尖晶石結構對彼此的陽離子溶解度很低，兩相幾乎不互溶<sup>24</sup>。

這兩方面材料特質，使兩相在製程中可自動相分離，開啟了 perovskite-spinel 複合薄膜的契機。本實驗選用的 perovskite 材料為 BiFeO<sub>3</sub>，為優異的壓電材料，spinel 材料則挑選 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，具有良好的磁伸縮性質。

BiFeO<sub>3</sub> 是近年來備受矚目的鐵電材料之一，其居里溫度約 1100°C (Curie Temperature)，故在室溫下有穩定鐵電性質，同時也具有良好的壓電性質。結構上為 ABO<sub>3</sub> 型的鈣鈦礦結構，其中 Bi<sup>3+</sup> 位於立方體八個角落的 A-Site，Fe<sup>3+</sup> 佔據 B-Site 的體心位置，而 O<sup>2-</sup> 則位於面心位置圍 Fe 離子成八面體，如圖 2b 所示。但 BiFeO<sub>3</sub> 非由立方體，其結構屬於菱面晶系(Rhombohedral System)，如圖 2a，其中我們可擷取鈣鈦礦單位晶胞 ( $a_r = 3.965 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_r = 0.6^\circ$ ) 為似立方體形式(pseudocubic)。其變形似立方體形式，是由於鐵離子會自發沿著 [111]<sub>pc</sub> 偏移，連帶 Bi<sup>3+</sup> 與 FeO<sub>6</sub><sup>3-</sup> 構成的八面體存在一相對位移，使晶胞沿著似立方體的 <111> 軸向伸長的緣故。此正負電荷的相對位移造成空間上的電荷不平衡狀態，即是鈹鐵氧鐵電性質的來源，故在 [111] 方向會偵測到較大的極化量，如圖 2c。

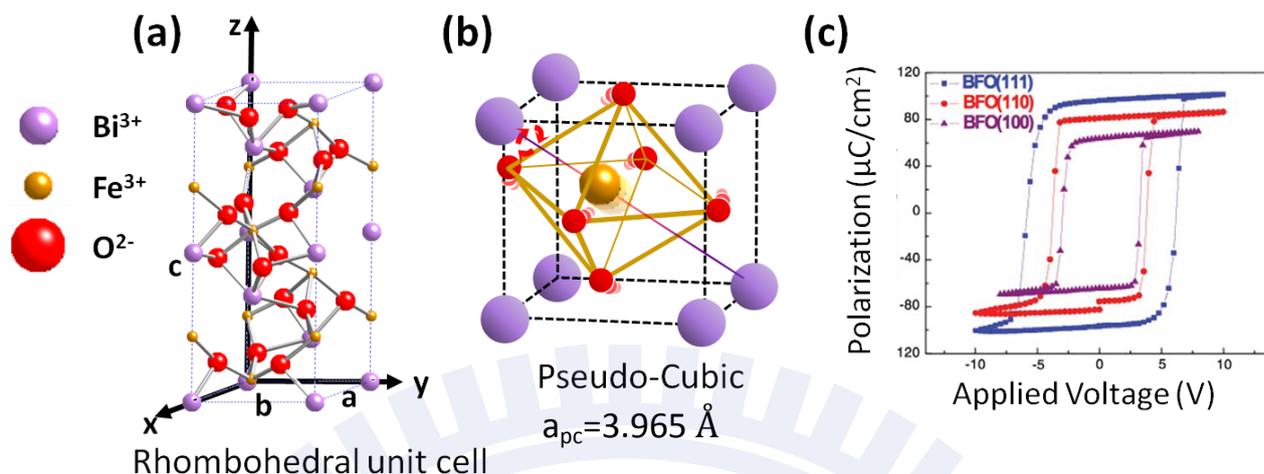


圖 2. (a)BiFeO<sub>3</sub> 菱形晶系的單位晶格；(b)BiFeO<sub>3</sub> 鈣鈦礦結構的似立方晶格；(c)BiFeO<sub>3</sub> 各方向上的鐵電性質。

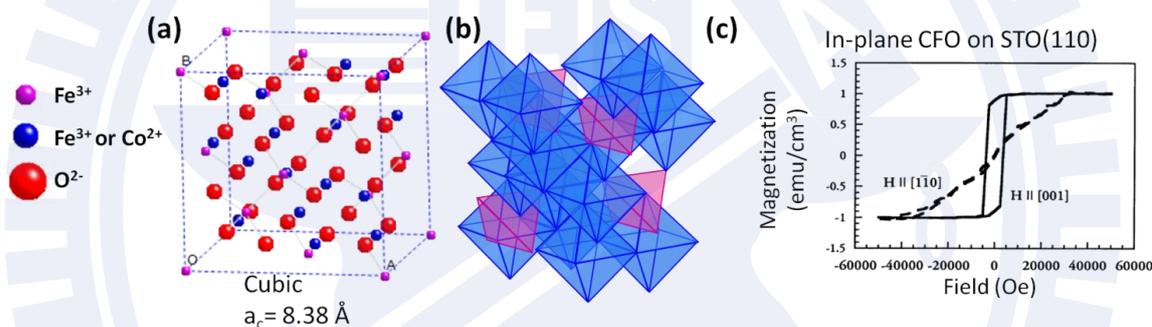


圖 3. (a)CFO 的單位晶格結構圖；(b)CFO 中八面體與四面體位置；(c)CFO 的磁性質<sup>28</sup>。

CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，為反尖晶石結構，化學式可表示為 B[A,B]O<sub>4</sub>，每個單位晶格有 32 個 O，形成一個面心立方最密堆積結構，有 64 個四面體空位(A-site)與 32 個八面體空位(B-site)，其中只有 8 個四面體和 16 個八面體空位被金屬離子所佔據。如圖 3a,3b，四面體的 A-site 由 Fe<sup>3+</sup> 取代，而八面體的 B-site 被 Co<sup>2+</sup> 與另一半的 Fe<sup>3+</sup> 佔據。其中，Fe<sup>3+</sup> 與 Co<sup>2+</sup> 皆貢獻磁矩，八面體與四面體中離子的磁矩反向排列，但大小不同無法互相抵消，為亞鐵磁材料(ferrimagnetism)，易軸於<001>方向上。CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 同時也是磁伸縮係數高的材料( $\lambda_{100} = -670 \times 10^{-6}$ ， $\lambda_{111} = 120 \times 10^{-6}$ )<sup>27</sup>，若尺寸為 1 $\mu$ m 的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在<100>方向磁場飽合時，則在磁場飽和的方向上會有 0.67nm 的縮減，若同樣的情形在<111>方向上，則會有 0.12nm 的伸長。

## 2.2.2 薄膜成長

薄膜成長模式中，扮演最重要的角色就是自由能  $\gamma$ 。當薄膜材料鍍附於基版上時，所形成的結構由三個自由能來決定，如下圖所示，分別是材料的自由能  $\gamma_2$ 、薄膜基版間界面的自由能  $\gamma_{12}$  與基版的自由能  $\gamma_1$ 。

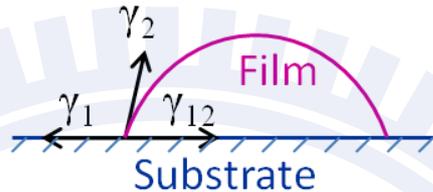


圖 4. 表面能平衡示意圖

當  $\gamma_1 > \gamma_{12} + \gamma_2$  時，分子傾向布滿整個表面，以降低自由能，此時薄膜可完全潤濕基版，會一層一層地鍍附於基版上，這種情形為層狀成長(Layer-by-layer)。另一種情形為  $\gamma_1 < \gamma_{12} + \gamma_2$  時，鍍附的分子傾向露出自由能較低的基版表面，稱為島狀成長(Island Growth)。不過大部分材料的成長情形都是介於這兩者之間，為 Stranski-Krastanov 成長(SK mode)，第一層分子鍍附於基版上以異質成核的鍵結降低表面能，接著卻又因應力釋放而形成島狀。



圖 5. 三種成長模式：(a) Layer-by-layer Mode、(b) Island Mode、(c) Stranski-Krastanov Mode。

表面能定義為形成單位表面所需的能量，晶體的不同面向有不同的表面能，通常為使表面能量降低，晶體會露出最低表面能的面，故大自然中看到的晶體通常以固定的形狀堆疊，例如六角形的雪花冰晶、立方體的鹽。

對鈣鈦礦與尖晶石而言，其結構不同故有不同的表面能異向性，表面能差異性非常大。鈣鈦礦在{001}面有最低表面能，一般而言，容易形成立方體露出六個{001}的面；而尖晶石的最低表面能方向為{111}，最穩定的晶礦形狀是八個{111}面所圍成的八面體，常見的鈣鈦礦與尖晶石結構的表面自由能如下表。

structure	materials	Surface energy (J/m <sup>2</sup> )		
		(111)	(110)	(001)
perovskite	SrTiO <sub>3</sub> <sup>30,32,34</sup>	2.5	3.1, 1.9, 1.1	~1.0
	BaTiO <sub>3</sub> <sup>29,31</sup>		2.23, 3.4 3.7, 5.4	1.26
	PbTiO <sub>3</sub> <sup>31</sup>			0.97 (most stable)
	MgSiO <sub>3</sub> <sup>33</sup>			2.2, 2.7 (most stable)
spinel	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>35</sup>	0.208	1.916	1.486
	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>36</sup>	0.207	1.837	1.161
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>35</sup>	0.223	2.164	1.451
	Mg Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>36</sup>	0.298	2.702	1.446
				1.7, 3.0 <sup>37</sup>

表 1 常見鈣鈦礦結構與尖晶石結構表面能。

Haimei Zheng 等人利用表面自由能的差異，建構了 BiFeO<sub>3</sub> 與 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1-3 type 的複合系統。圖 6 為將 BiFeO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜沉積於 STO(001)<sub>c</sub> 上的結構分析圖<sup>9</sup>，CFO 為凸出表面的奈米結構，凸出表面的金字塔形，是以 CFO 的最低表面能的 {111} 所圍成的，從側面來看其為垂直表面的柱體形狀，而 BFO 則將 CFO 鑲嵌其中，潤濕基板形成基底，這表示薄膜成長時，BFO 與 CFO 之間選擇性明顯，BFO 傾向與 BFO 鍵結、CFO 傾向於 CFO 上結晶。進一步以 TEM 觀察其界面，BFO 與 CFO 的垂直與水平的磊晶方向一致，CFO 鑲嵌於 BFO 中有明顯的結晶形狀，

兩相之間的有明顯的界面為(110)面，以八面體的結構連續性與界面上的電荷關係，我們可以推測其界面的排列情形，如圖 6d 所示。

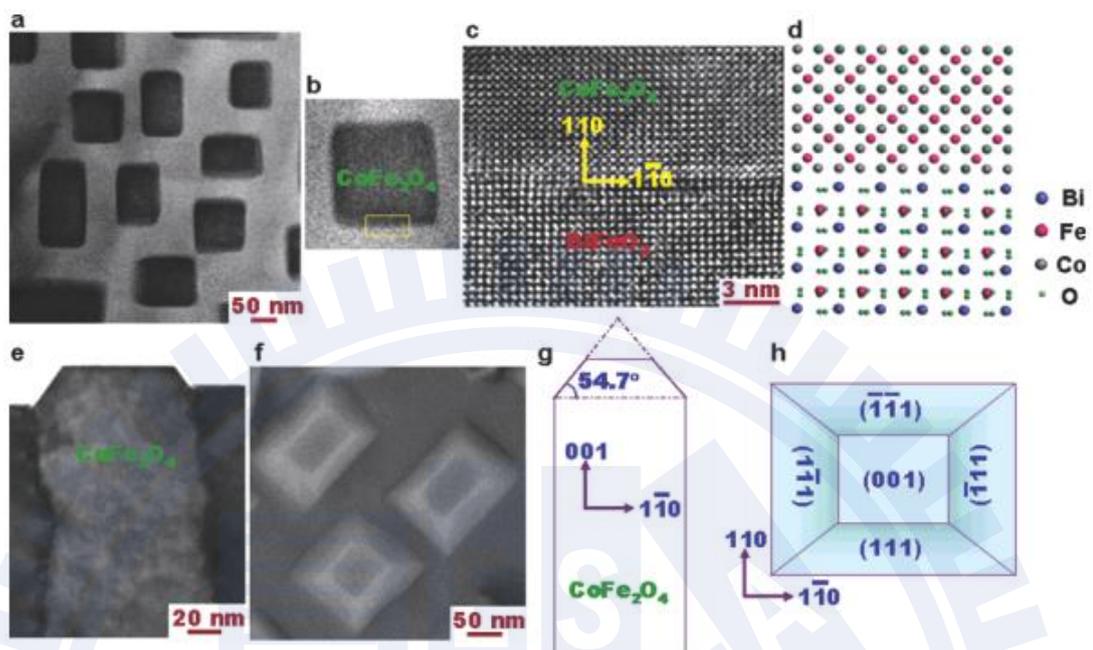


圖 6. BFO-CFO 於 STO(001) 上的 TEM 結構分析圖。

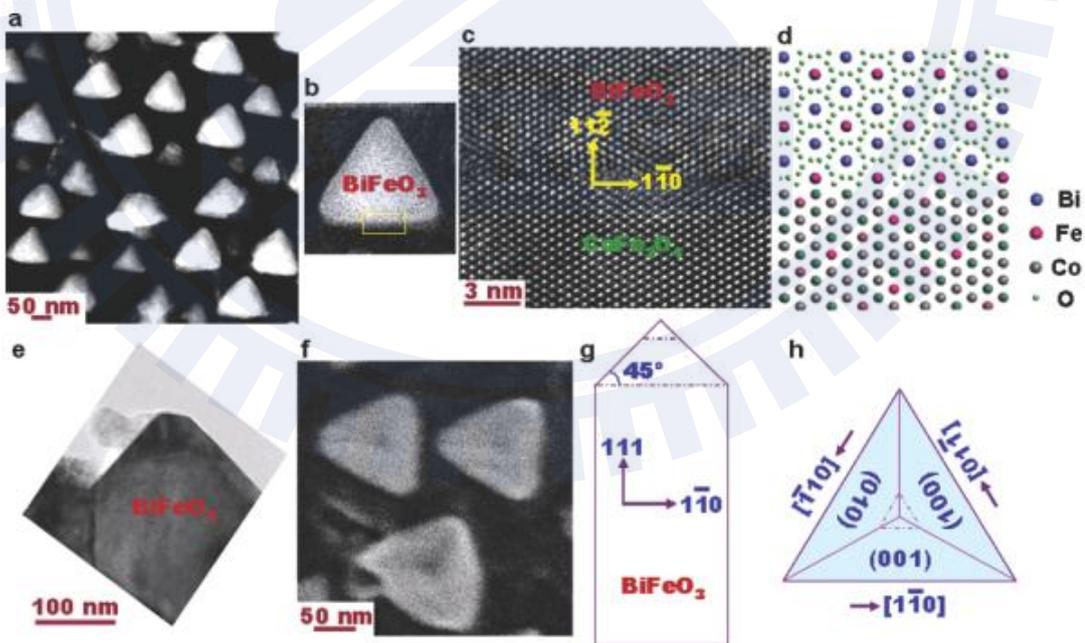


圖 7. BFO-CFO 於 STO(111) 上的 TEM 結構分析圖。

而變化基版的方向時依之前的推論，以結構的連續性而言，應由 BFO 為基底潤濕(wet)基版，而 CFO 在 BFO 基底中以不同形態的奈米柱存在，但實驗卻發現 BFO 不再為基底的形式變成奈米柱鑲嵌於 CFO 基底中，如圖 7 所示。BFO 凸出表面為三角錐的形式，其三角錐由 BFO 最低表面能的 $\{001\}$ 所圍成，兩相之間仍舊以 $(1-10)$ 為界面相互連接，在基底中為三角柱體的形狀存在。觀察圖 6 與圖 7，發現無論在  $\text{STO}(001)_c$  或  $\text{STO}(111)_c$  上，BFO 與 CFO 皆以最低表面能的面構成表面形貌，故推論薄膜形貌的成因為表面能所致，如圖 8 所示。

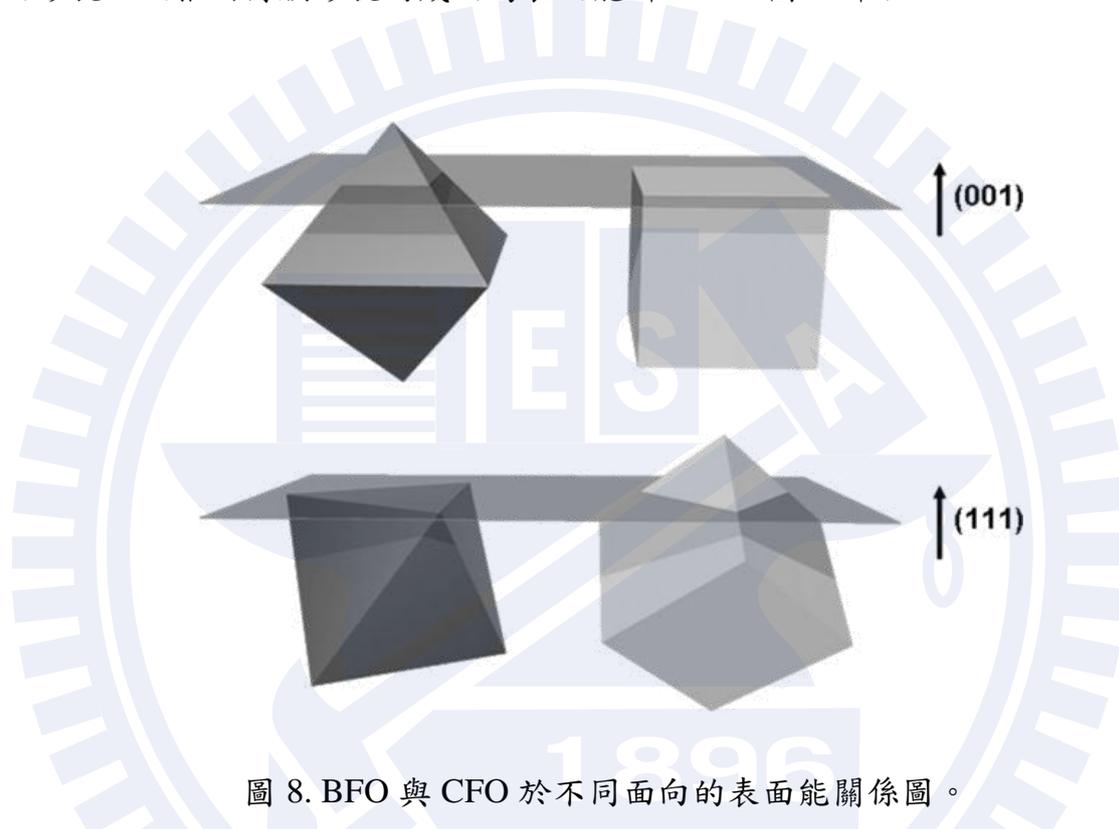


圖 8. BFO 與 CFO 於不同面向的表面能關係圖。

當  $\text{BiFeO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$  薄膜乘積在鈣鈦礦結構的基版  $\text{STO}(001)$  上時，由於鈣鈦礦在 $\{001\}$ 面有最低表面能，與基版同向，故得以完全潤濕基版。但尖晶石在 $(001)$ 基版上傾向有 $\{111\}$ 面得角錐狀核(pyramidal nuclei)。相反的，若是在 $(111)$ 的基版上時，與尖晶石的最低表面能同向且較 BFO 表面能小，故鈣鈦礦形成四面體的奈米柱鑲嵌於尖晶石的基材中。

## 二、 實驗方法

### 3.1. 實驗動機

對氧化物界面而言，結構連續晶體與異質結構間不同方向間的界面，在磁或電的耦合中扮演決定性的角色。然而，我們注意到目前為止的物理界發現的氧化異質磊晶結構中，連續性結構的材料晶體方向由基板所控制<sup>6-8</sup>。在此我們提出一個假想：可否在連續性結構的氧化物中相對地控制異質結構晶體方向，進一步去製造不同結晶關係的界面？這是個重要的議題，因為如果氧化物結構界面的控制擴展了晶格上的自由度，就可以從中研究界面上的物理現象。

之前的實驗指出  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  或  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  奈米柱狀結構的應力狀態並不受基板與 BFO 厚度影響<sup>38-39</sup>，CFO 在 BFO 中的應力釋放為奈米柱形成的其中一個因素。而觀察之前的奈米複合結構研究，基底與奈米柱的方向皆單純由基板控制，所以我們提出一個假設：是否可以透過 BFO 基底的應力狀態控制，單純控制 CFO 奈米柱的晶體方向。為了驗證這個猜測，我們用不同基板來模擬不同的壓縮應力： $(001)_c\text{SrTiO}_3$  (簡稱 STO,  $a_c=3.905 \text{ \AA}$ )、 $(110)_o\text{DyScO}_3$  (簡稱 DSO,  $a_{pc}=3.94 \text{ \AA}$ ) 與  $(110)_o\text{NdGaO}_3$  (簡稱 NGO,  $a_{pc}=3.85 \text{ \AA}$ ) (c:cubic 立方體； pc: pseudocubic 似立方體； o: orthorhombic 斜方晶系)

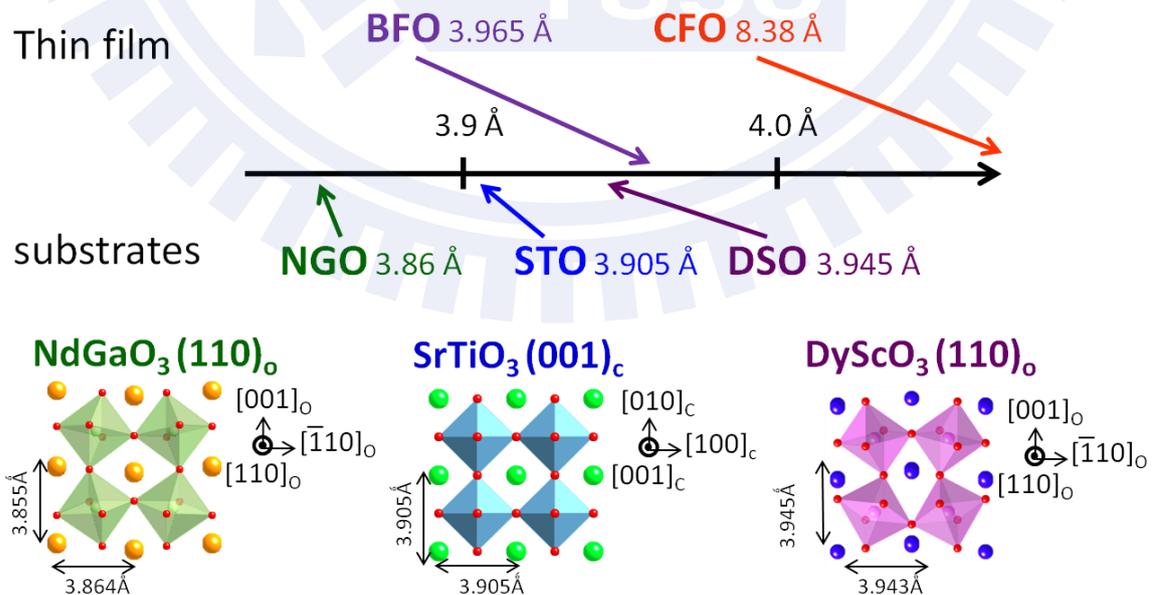


圖 9 薄膜與基板的晶格常數對照圖

### 3.2. 實驗流程

本實驗以脈衝雷射沉積系統(Pulsed Laser Deposition, PLD)製備薄膜，以波長為 248nm 的 KrF 雷射入射到靶材上，雷射的高能量使靶材瞬間氣化為電漿態，擴散至加熱器上的基版。使用的靶材為比例以 65%BiFeO<sub>3</sub>-35%CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 成份混成的靶，鍍膜溫度為 700°C，氧壓為 200 mtorr。

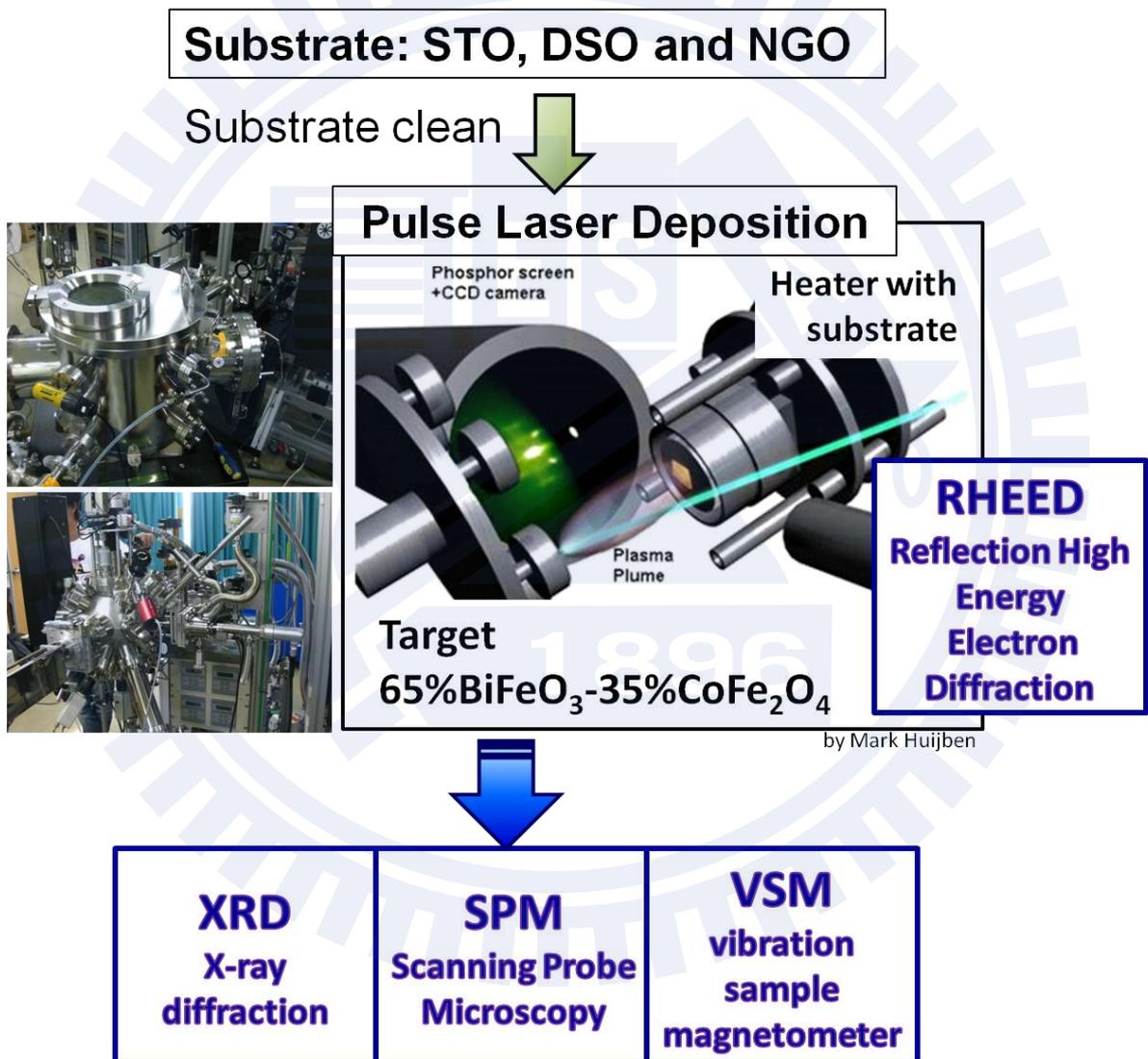


圖 10. 實驗流程圖。

### 3.3. 實驗儀器介紹

#### 3.3.1 反射式高能電子繞射圖形 (RHEED)

反射式高能電子繞射儀(Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED), 故名思意即以高能電子(能量約20keV)以低角度入射於表面上, 經反射取得繞射圖形。由於其入射電子束擁有高能量、短波長, 電子束的波長約為 $0.62\text{\AA}$ , 小於原子間間距, 可得各原子層的繞射圖形, 而得知其結構資訊; 又由於入射能量高, 散射相較於入射光可忽略, 故可視為全反射, 入射角度低, 其穿透深度約為數個nm, 所以其反射圖形除了呈現材料結構亦可透露出表面型態的資訊。RHEED的裝置簡單, 僅需一個電子槍, 一個屏幕與乾淨的表面即可, 在鍍膜過程中可立即監控薄膜的狀態, 是不可多得的鍍膜配備。

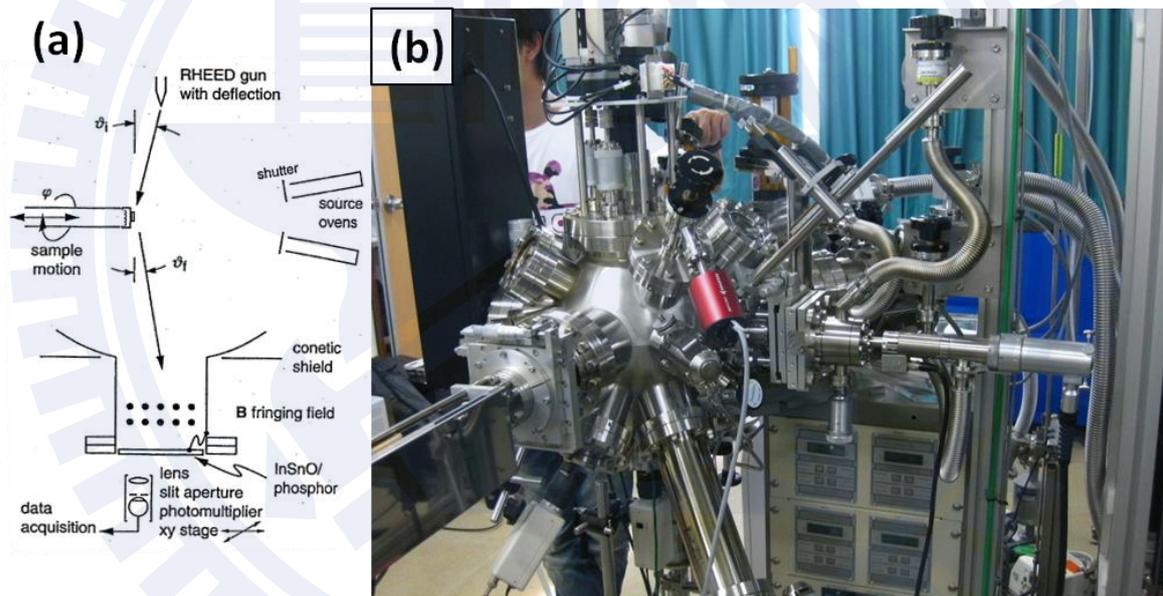


圖 11. (a)RHEED 裝置簡圖 (b)MBE 上的 RHEED

依表面形態的平整與否, 可將RHEED圖形約略分成兩種。若表面為完美的平面, 無任何起伏, 電子束經繞射後會在屏幕上呈現小圓點繞成圓的圖型, 但一般的基板無法達到完全平整的狀態, 皆會有一點點miscut的小誤差, 使基板表面呈現階梯的樣貌, 每一階高度約為一個單位晶格, 此時每一階的表面皆會參與反射, 使每個繞射點延長為長橢圓狀, 如圖12a。倘若表面非常粗糙, 則RHEED的圖形將聚集了許多粗糙表面尖端貢獻的結構繞射, 呈圓點陣列圖的樣式, 如圖12b,

其圖形類似穿透式電子顯微鏡中電子穿透結構得到的繞射圖形，只不過由於收集反射電子束的關係所以只有一半的繞射點。

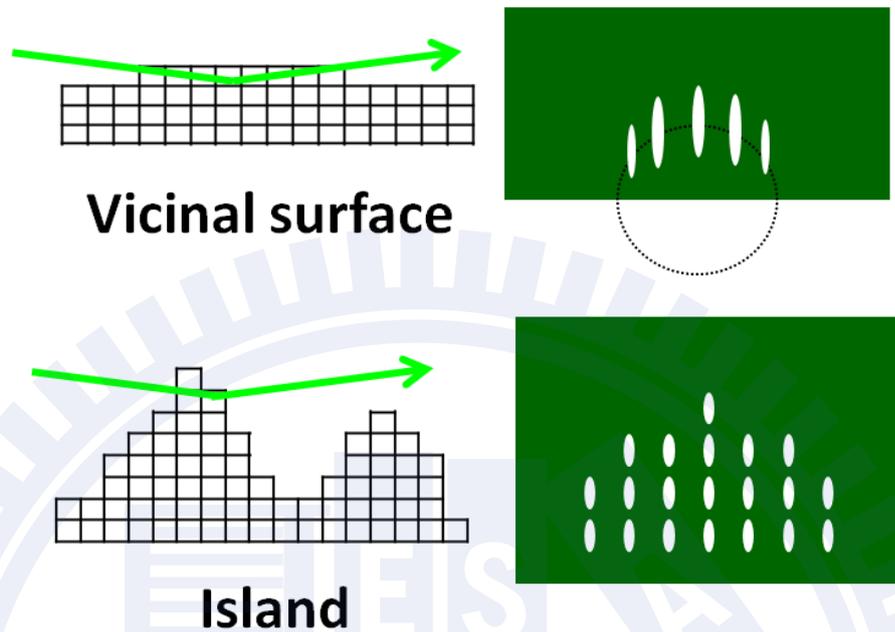


圖 12. 不同表面形貌反射出不同的 RHEED 圖形。

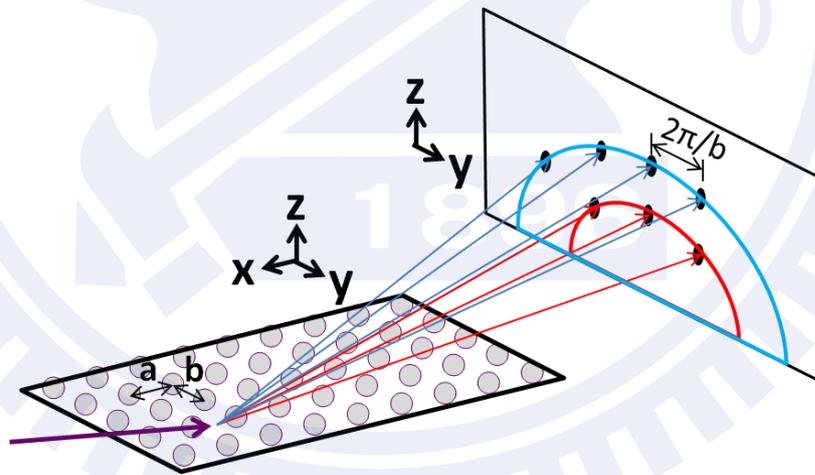


圖 13 圖形中對應樣品的方位關係圖

圖形上的方位判別如圖13所示，若電子束由試片的x方向入射，則會得到y及z方向的資訊，也就是說以整體的繞射圖形來看，水平方向的繞射點指出垂直於入射方向的試片in-plane方向，而垂直的繞射點則指出試片的out-of-plane方向。

假若試片上的島狀成長有固定的結晶形狀，會有趣地看到繞射點會有相對應結晶形狀的延伸，這個對應的延伸，是由於電子束對結晶面的反射，致使繞射點變形。以圖14中的例子來說， $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ 在GaAs(100)上以 $\langle 113 \rangle$ 為最穩定表面的金

字塔狀，在金字塔狀的形態上，不同方向入射得到不同的RHEED繞射點形狀，如圖14c,d所示。若以 $[010]$ 方向來看，如圖14c，會面臨這兩個面，電子束會對這兩個面做反射同時繞射，故繞射點會沿 $[-1-13]$ 與 $[1-13]$ 有所拉長，投影致屏幕上，則顯示為 $[-103]$ 及 $[103]$ 方向的延伸。若以 $[110]$ 方向入射，會看到三個面，故會有圖14d中三個方向的延伸<sup>40</sup>。

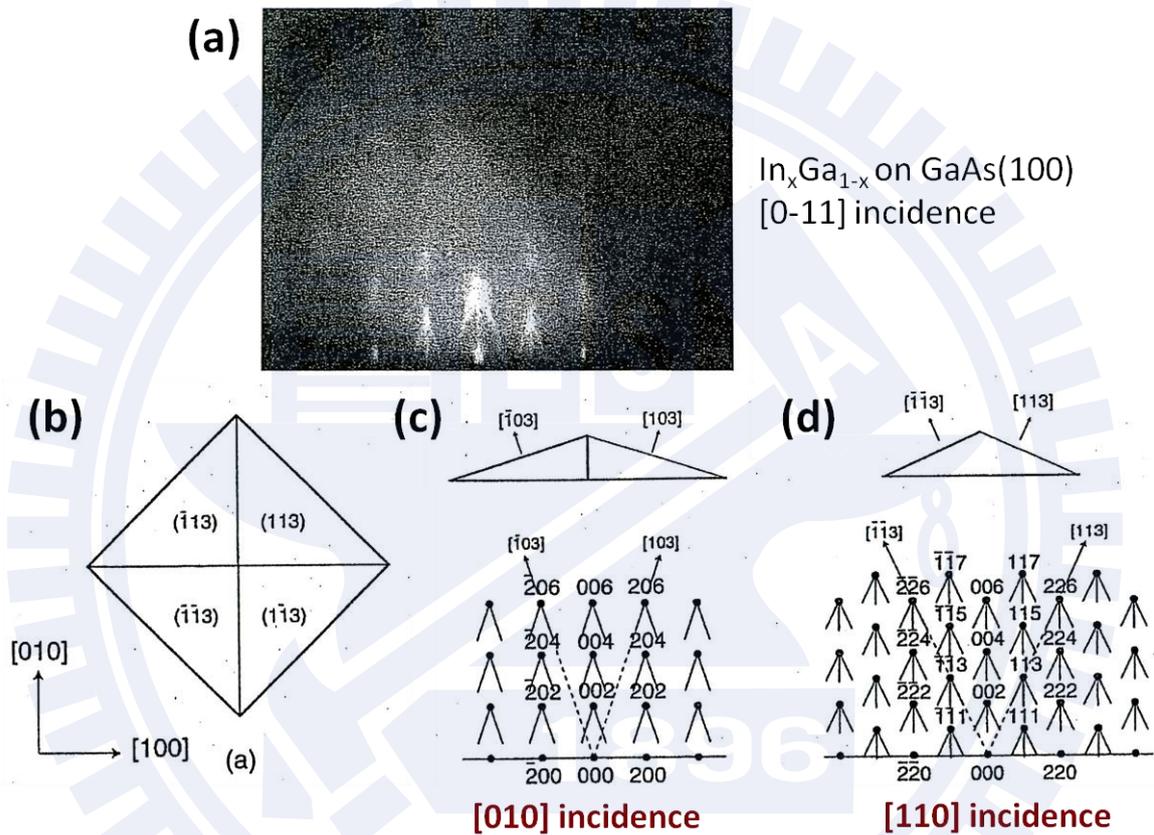


圖 14. (a) 在 GaAs(100)上 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub> 的 RHEED 圖，電子束由 $[0-11]$ 入射；(b)島狀結構以 $\langle 113 \rangle$ 為最穩定表面的金字塔狀；(c)電子束以 $[010]$ 入射以及(d) $[110]$ 入射，與方向上所見金字塔的側面圖。

### 3.3.2 X 光繞射儀 (XRD)

XRD 為非破壞性的定性量測，可用來檢測結晶物質中粒子的間隔與排列對稱性，進而對於固體的物理性質更清楚的了解。XRD 遵守布拉格定律(Bragg's Law)： $n\lambda = 2d \sin \theta$ ，當 X-ray 被晶體內的規則排列粒子散射，散射的光即互相干涉，若光的波長接近於原子層間間距時，即為繞射。對磊晶薄膜而言，XRD 的分析是相當重要的，從不同的入射光、試片角度與偵測器位置，可量測不同方位的薄膜磊晶情形。

XRD 光源為同步輻射的 BL17A，垂直面高解析度與掠角水平面 X 光繞射儀。

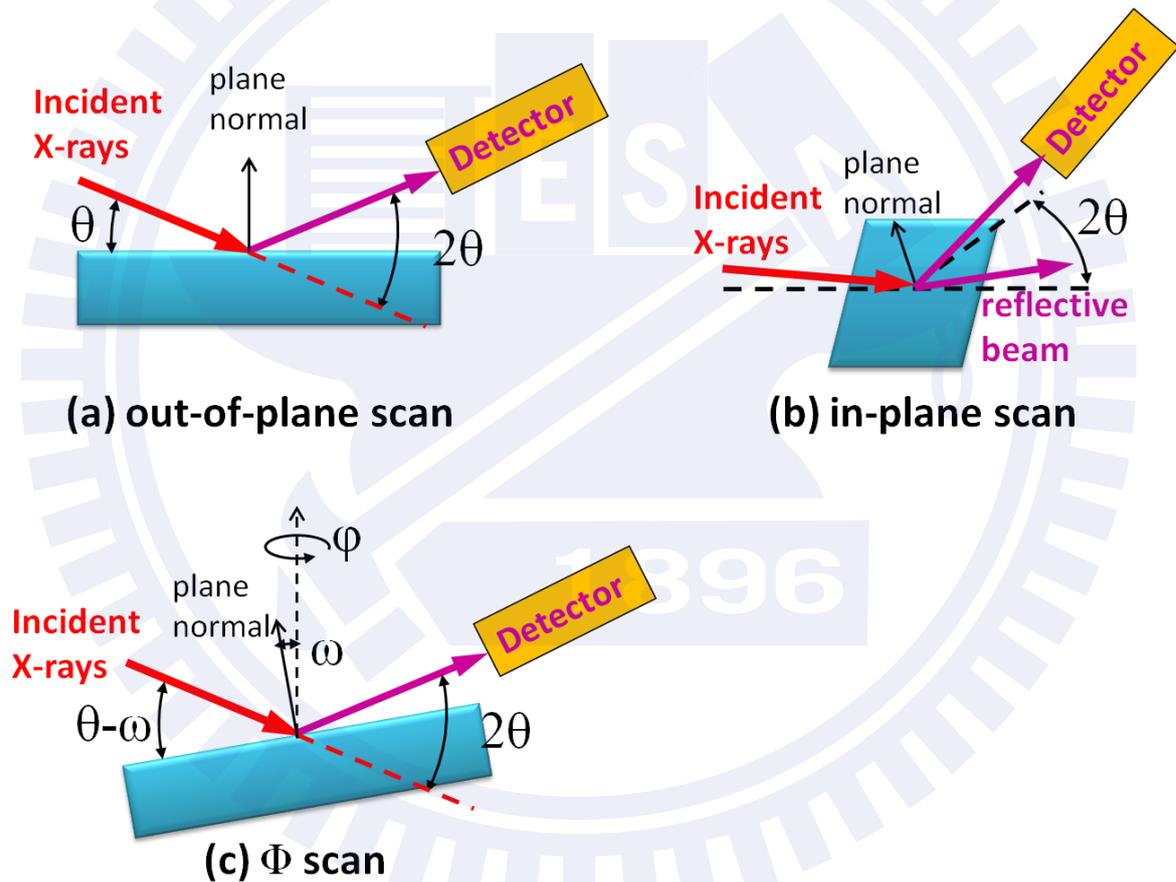


圖 15. 量測(a) out-of-plane 的  $\theta$ - $2\theta$  掃描、(b) in-plane 的掠角掃描以及(c)  $\Phi$  角掃描時，入射光、試片方向與偵測器的方位關係。

### 3.3.3 掃描探針顯微鏡(SPM)

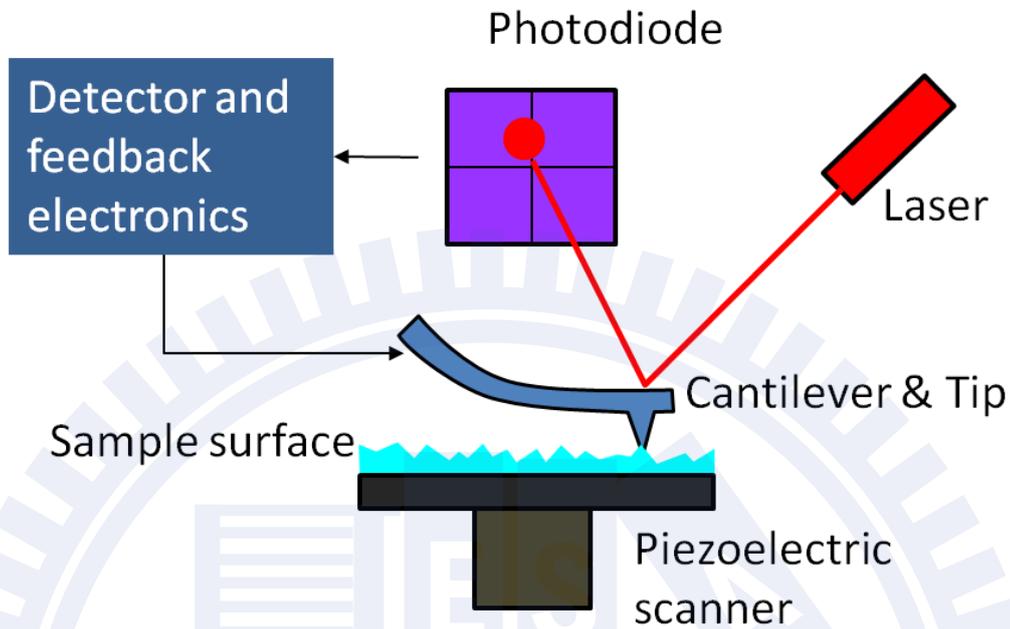


圖 16. AFM 裝置示意圖

掃描探針顯微技術，都是利用特製的微小探針，來偵測探針與樣品表面之間的某種交互作用，如穿隧電流(C-AFM)、原子力(AFM)、磁力(MFM)、電場(PFM)等等。量測過程是使用一個具有三軸位移的壓電陶瓷掃描器，使探針在樣品表面做左右前後掃描(或樣品做掃描)，並利用此掃描器的垂直微調能力及迴饋電路，讓探針與樣品間的交互作用在掃描過程中維持固定，此時兩者距離在數至數百 Å (10-10m) 之間，而只要記錄掃描面上每點的垂直微調距離，我們便能得到樣品表面的等交互作用圖像，這些資料便可用來推導出樣品表面特性。

本實驗中，使用的是其中的原子力顯微鏡(AFM)與磁力顯微鏡(MFM)。原子力顯微鏡的基本原理就是利用一個探針去感測物體，主要是透過探針與試片表面的凡得瓦力(Van der Waals force)使探針產生偏移，然後再由雷射去測量其偏移量，當依序探測完一個樣本後，就可以得到一個樣本的立體影像。而 MFM 掃描過程中使用具磁性的探針，在試片表面作第一段掃描得到試片表面形態，接著提高探針再對試片做第二段掃描，此時探針遠離試片表面，探針所受之力為試片與探針彼此之磁性交互作用力，因此我們在第二段掃描時所得到的為磁力影像。

AFM 與 MFM 使用 Veeco EnviroScope 顯微鏡。

### 3.3.4 振動樣品磁化儀 (VSM)

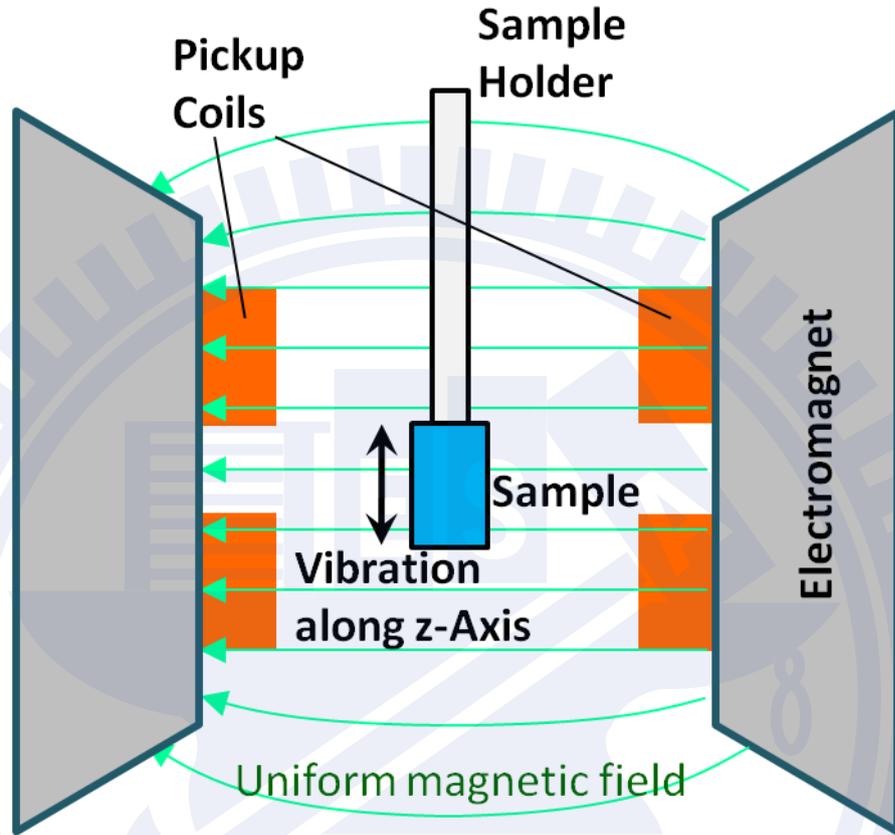


圖 17. VSM 裝置示意圖

振動樣品磁化儀(VSM)量測原理主要是利用樣品在偵測線圈附近作振動運動時產生磁通量的變化。樣品固定於振動棒末端，振動棒另一端固定於圓錐狀的揚聲器上。電流通過揚聲器後使得振動棒在垂直外加場的方向產生振盪，外加場內之樣品會因振盪而在線圈內產生感應電動勢  $\varepsilon$ 。同樣地，亦會使得在振動棒上端的對照樣品在另一個線圈產生另一感應電動勢  $\varepsilon'$ 。比較其差異會正比於樣品的磁化強度，配合鎖向放大器的使用，藉此步驟決定出樣品的絕對磁化強度。

磁滯曲線量測使用 Princeton Measurement Corporation Model 3900 VSM，為了去掉基版的磁訊號，量測之前將基版磨薄以降低基版的反鐵磁訊號。

### 三、 結果與討論

#### 4.1 反射式高能量電子繞射圖形(RHEED)

為了研究 BFO-CFO 系統的動態相變化過程，我們於薄膜成長過程中記錄 RHEED 圖形的變化。薄膜的表面型態與結構會隨著向變化的過程而改變，故藉由 RHEED 的即時監控得到表面結構的即時資訊。

##### 4.1.1 相分離觀察

由於 RHEED 與 TEM 皆為電子束對晶體結構的繞射圖形，故我們可以經由資料庫軟體取得對 BFO 與 CFO 的繞射圖形。圖 18 為 BFO 與 CFO 於  $\text{STO}(001)_c$  基板上的 RHEED 預測圖形。若電子束以  $\text{STO}[100]_c$  方向入射，預測會看到如圖 18c 中  $\text{BFO}(001)_{pc}$  與  $\text{CFO}(001)_c$  的圖形。

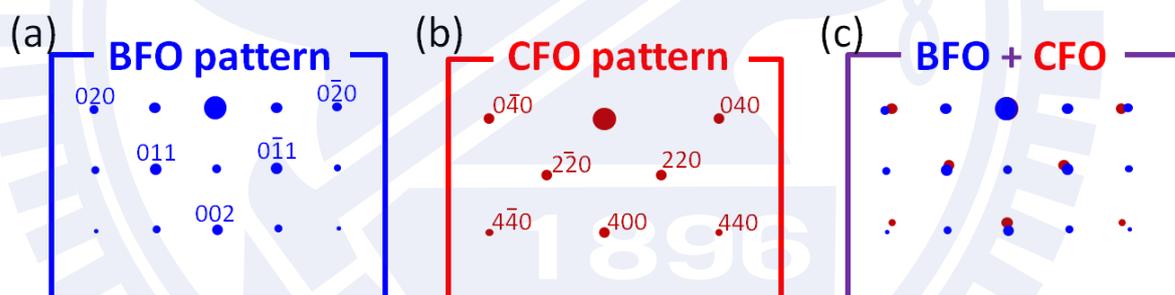


圖 18. BFO 與 CFO 在  $\text{STO}(001)_c$  上以  $\text{STO}[100]_c$  入射的預測繞射圖形。

而在實際實驗中，隨著雷射一發發地射擊，薄膜沉積而演變的過程如圖 19 所示。在  $\text{STO}(001)_c$  基板上的 RHEED 圖形為數個條狀，表示 STO 基版的表面平整。而起初的 PLD 階段(雷射 50 發，圖 19b)，條狀仍舊清晰，這表示在基板上沉積的薄膜為平坦的，奈米結構仍未發育完全。隨著雷射發數逐漸上升，表面越漸崎嶇以至於圖型越漸模糊(雷射 100 發，圖 19c)。當雷射打到 150 發時，圖型演化出了有別於原本圖型的亮點(圖 19d)，隨著薄膜成長圖型越漸清晰如圖 19f 所示。最後量測 18000 發的膜厚約 60nm 厚，故 150 發時的量約 0.5 nm 即可讀取 CFO 的繞射圖形，由此可推斷兩相的分離與面向選擇在沉積的一開始就決定了。

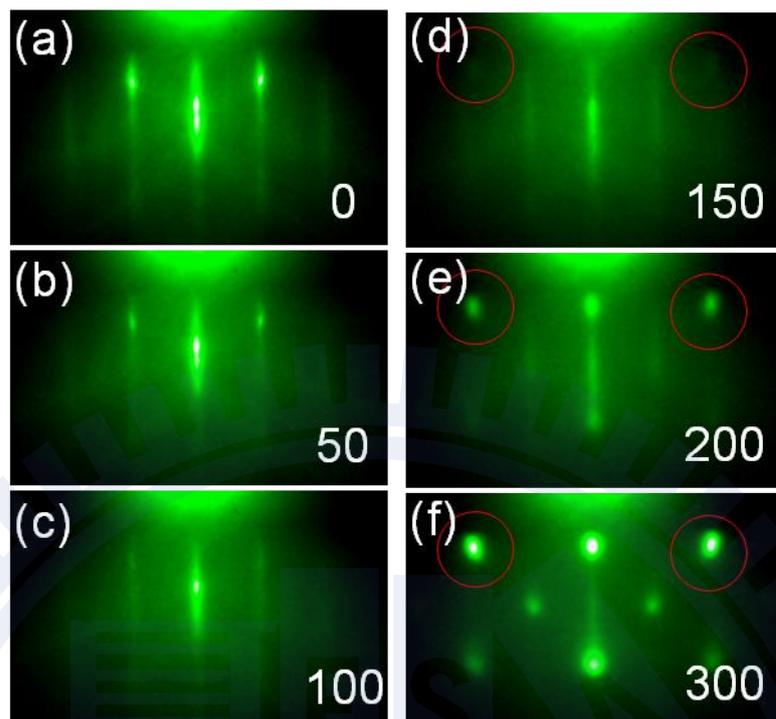


圖 19. BFO-CFO 薄膜於  $\text{STO}(001)_c$  基版上沉積，隨著雷射發數記錄下的 RHEED 圖形：(a) 0 發、(b) 50 發、(c) 100 發、(d) 150 發、(e) 200 發與(f) 300 發

最後所得到的繞射圖形與預測的有所出入，電子束分別對兩相材料作繞射應會得到如圖 18c 的圖形，但結果僅出現圖 18b 的 CFO 繞射圖形。估計其原因應為 CFO 柱狀結構的幾何關係所致，在 BFO-CFO 薄膜中，CFO 為金字塔型凸出表面的奈米結構，而 RHEED 為低角度的電子入射，當 CFO 相逐漸成核長高 BFO 的基底相繞射圖形將被屏蔽，僅顯示 CFO 的繞射結果。為了印證此說法，我們在  $\text{STO}(111)_c$  上做同樣記錄 BFO-CFO 成長時 RHEED 的圖型變化。在  $\text{STO}(111)_c$  上，BFO 為形成奈米柱而 CFO 形成基底，這樣的試片得到的繞射圖形應該僅會出現 BFO 的繞射結果，如圖 20a。

而實驗結果也印證這樣的邏輯，如圖 21 所示，隨著 BFO-CFO 薄膜的成長，相較於  $\text{STO}(001)_c$  上漸漸浮現的是 CFO 的繞射圖形，而在  $\text{STO}(111)_c$  上則漸漸出現 BFO 的繞射圖型。

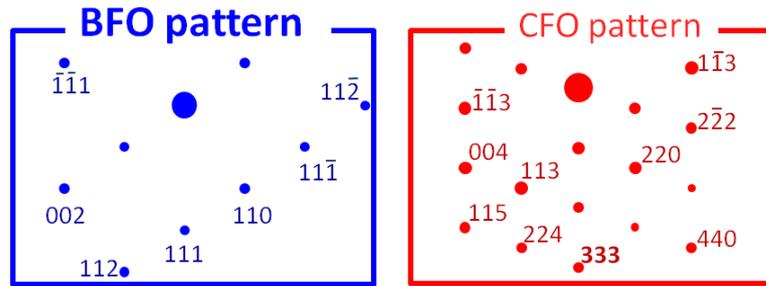


圖 20.在  $\text{STO}(111)_c$  上，以  $\text{STO}[1-10]_c$  入射得到的(a)BFO 與(b)CFO 繞射圖形。

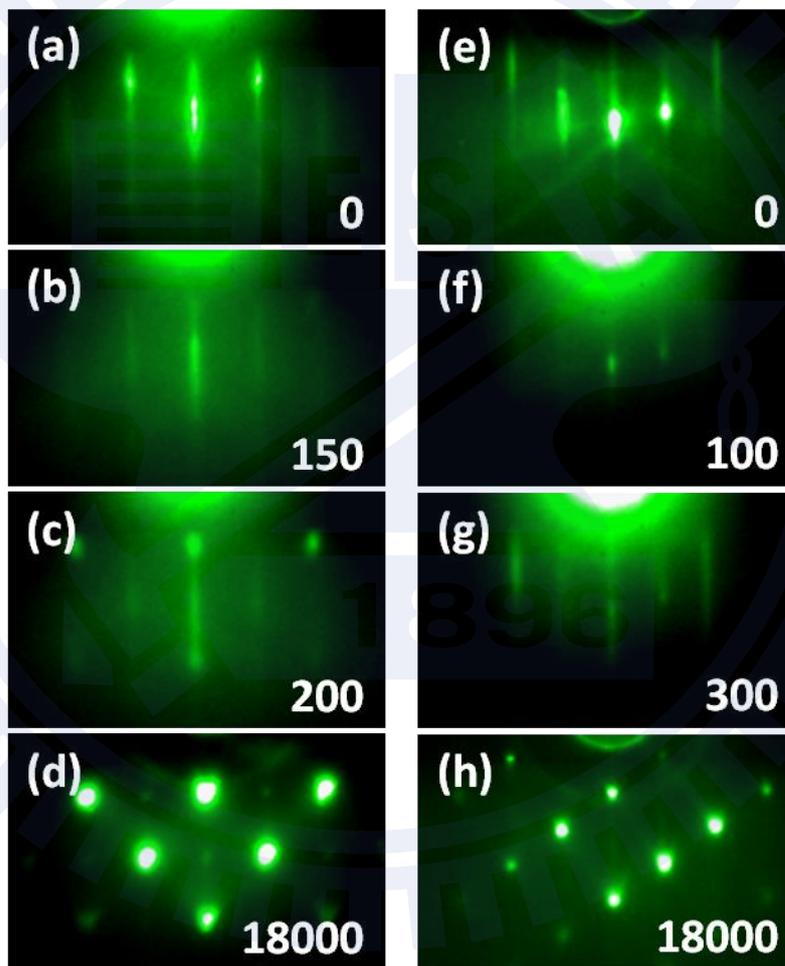


圖 21. BFO-CFO 薄膜分別成長於  $\text{STO}(001)_c$  與  $\text{STO}(111)_c$  上，隨著雷射光發數的增加，其表面繞射圖形的變化。(a) 0 發、(b) 150 發、(c) 200 發與(d) 18000 發的雷射數，基板為  $\text{STO}(001)_c$ 。(e) 0 發、(f) 100 發、(g) 300 發與(h) 18000 發沉積在  $\text{STO}(111)_c$  上的雷射數 RHEED 圖形。

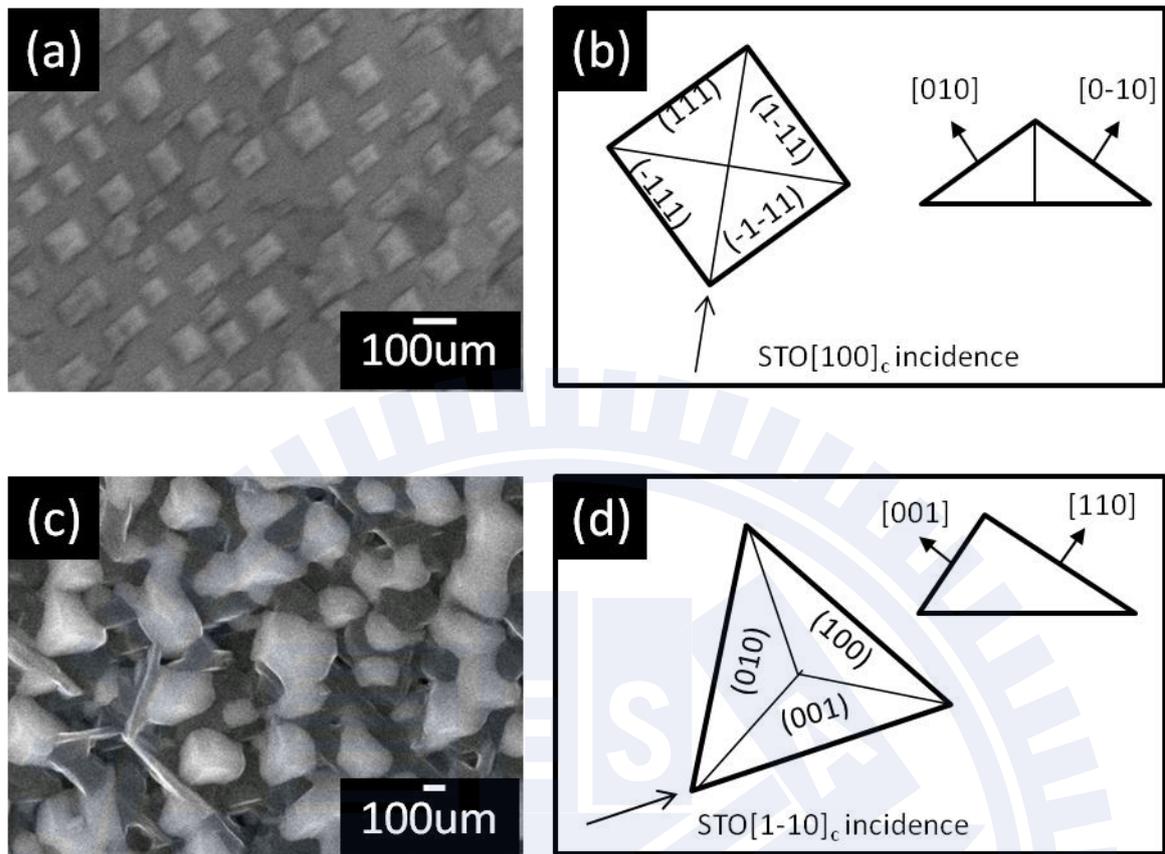


圖 22. 於 STO(001)與 STO(111)上 BFO-CFO 薄膜表面 SEM 圖。

圖 21d 與圖 21h 各為 STO(001)<sub>c</sub> 上與 STO(111)<sub>c</sub> 上的繞射圖形，其繞射點的形狀各不相同。圖 18d 的繞射點有向 [011] 與 [-1-10] 延伸的 V 形條紋形狀，而圖 18h 的 BFO 繞射點則是向 [001]、[111] 與 [110] 延伸，這是來自奈米結構的凸出表面幾何形狀對電子束的反射影響。圖 22a,c 為 BFO-CFO 在 STO(001)<sub>c</sub> 與 STO(111)<sub>c</sub> 上的 SEM 圖，在 STO(001)<sub>c</sub> 上為金字塔型，若電子束從 STO[100] 入射，則會遇見 CFO 奈米結構的 (111) 與 (-1-11) 面，如圖 22b 所示，投射到螢光幕，則繞射點會有向 [110] 與 [-1-10] 的延伸的 V 形。同理，在 STO(111)<sub>c</sub> 上，BFO 為 (100)、(010) 與 (001) 所圍成的三角錐的形狀，由 STO[1-10]<sub>c</sub> 入射，會直接遇見 BFO 的 (001) 面與另外兩側面，所以會有三條來自三個面的延伸線。

#### 4.1.2 不同基版上的 BFO-CFO 薄膜

接下來，進行對基版為  $\text{DSO}(110)_o$  與  $\text{NGO}(110)_o$  的 BFO-CFO 薄膜作 RHEED 繞射。在這些基版上，相分離過程與在  $\text{STO}(001)_c$  基版上相似，但繼基版的繞射條紋消失後，浮現出的 CFO 繞射圖形卻與  $\text{STO}(001)_c$  上的完全不同，呈現不同 out-of-plane 方向的 CFO 繞射(如圖 23 所示)，在 STO 上 CFO 為(001)方向，在 DSO 上 CFO 為(011)方向(如圖 23b)。而在 NGO 上的繞射點較為繁複(如圖 23c)，依旋轉試片得到的資訊，三重對稱應旋轉  $120^\circ$  重複一次，然而卻重複了 18 次，故應有六個種 CFO(111)方向的 domain。為印證 RHEED 的實驗，我們進一步以 XRD 量測這些試片。

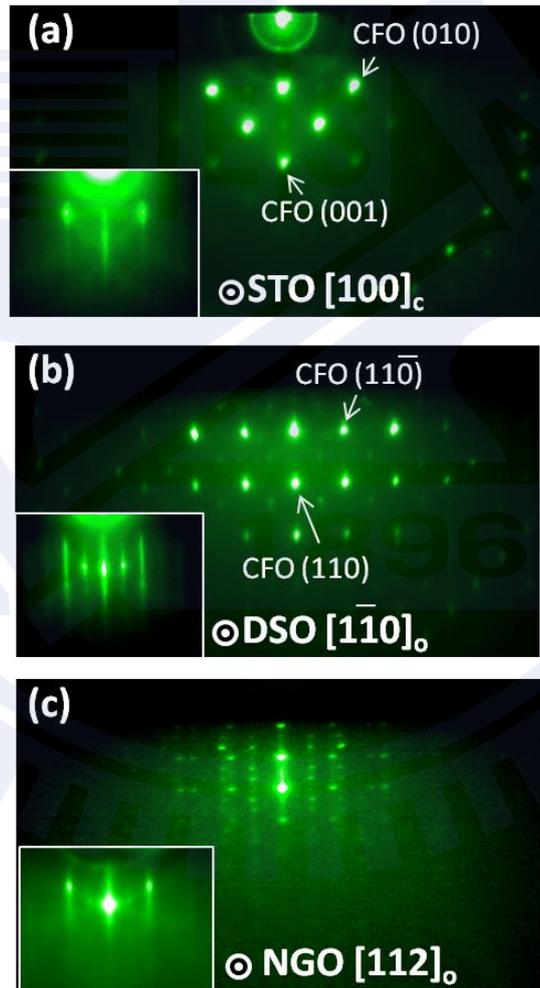


圖 23. BFO-CFO 在不同基版上的 RHEED 繞射圖形：(a)  $\text{STO}(001)_c$ 、(b)  $\text{DSO}(110)_o$  與 (c)  $\text{NGO}(110)_o$ 。

## 4.2 X 光繞射儀(X-ray Diffraction, XRD)

於 X 光繞射中我們可以知道薄膜與基版各方向的磊晶關係。我們的 X 光繞射實驗分三部分：第一部分為  $\theta$ - $2\theta$  的掃描，可得知 out-of-plane 方向的磊晶資訊；第二部分為 in-plane 方向的掠角掃描(GIXRD)，可進一步知道水平方向的磊晶關係；第三部分為方位角掃描，可得知晶體  $360^\circ$  的對稱性。

### 4.2.1 $\theta$ - $2\theta$ 掃描

在 XRD 的  $\theta$ - $2\theta$  掃描中，我們可得知 BFO-CFO 薄膜在  $\text{STO}(001)_c$ 、 $\text{DSO}(110)_o$  與  $\text{NGO}(110)_o$  的垂直面上的磊晶關係，如圖 24 所示。於三種基版上 BFO 的繞射峰皆為  $(001)_{pc}$ ，表示 BFO 基底不論沉積在哪種基版上，皆以 c-axis 方向垂直表面成長。而 CFO 與 BFO 不同，CFO 的垂直面磊晶方向在 STO、DSO 與 NGO 上分別為  $(001)_c$ 、 $(011)_c$  與  $(111)_c$ ，這與 RHEED 取得的結果相吻合。

而經由 XRD 的繞射峰值演算各相的 d 值，對 CFO 來說：在 STO 上的  $\text{CFO}(004)_c$  為  $2.09 \text{ \AA}$ 、在 DSO 上的  $\text{CFO}(022)_c$  為  $2.95 \text{ \AA}$ ，在 NGO 上的  $\text{CFO}(222)_c$  為  $2.41 \text{ \AA}$ ，得到的數值皆非常接近塊材(bulk)的 CFO。而 BFO 的 d 值在 DSO、STO 與 NGO 上依序為  $3.98 \text{ \AA}$ 、 $4.04 \text{ \AA}$  與  $4.17 \text{ \AA}$ ，相較於純 BFO 於這三種基版上的 d 值大，這表示 BFO 薄膜除了承受來自基版晶格常數差異造成的應力外，亦有 CFO 的作用力在。BFO 的晶格常數為  $3.965 \text{ \AA}$ ，CFO 的晶格常數為  $8.38 \text{ \AA}$ ，薄膜中 BFO 與 CFO 的銜接面使 BFO 被 CFO 拉長把 BFO 的垂直方向拉長的原故。

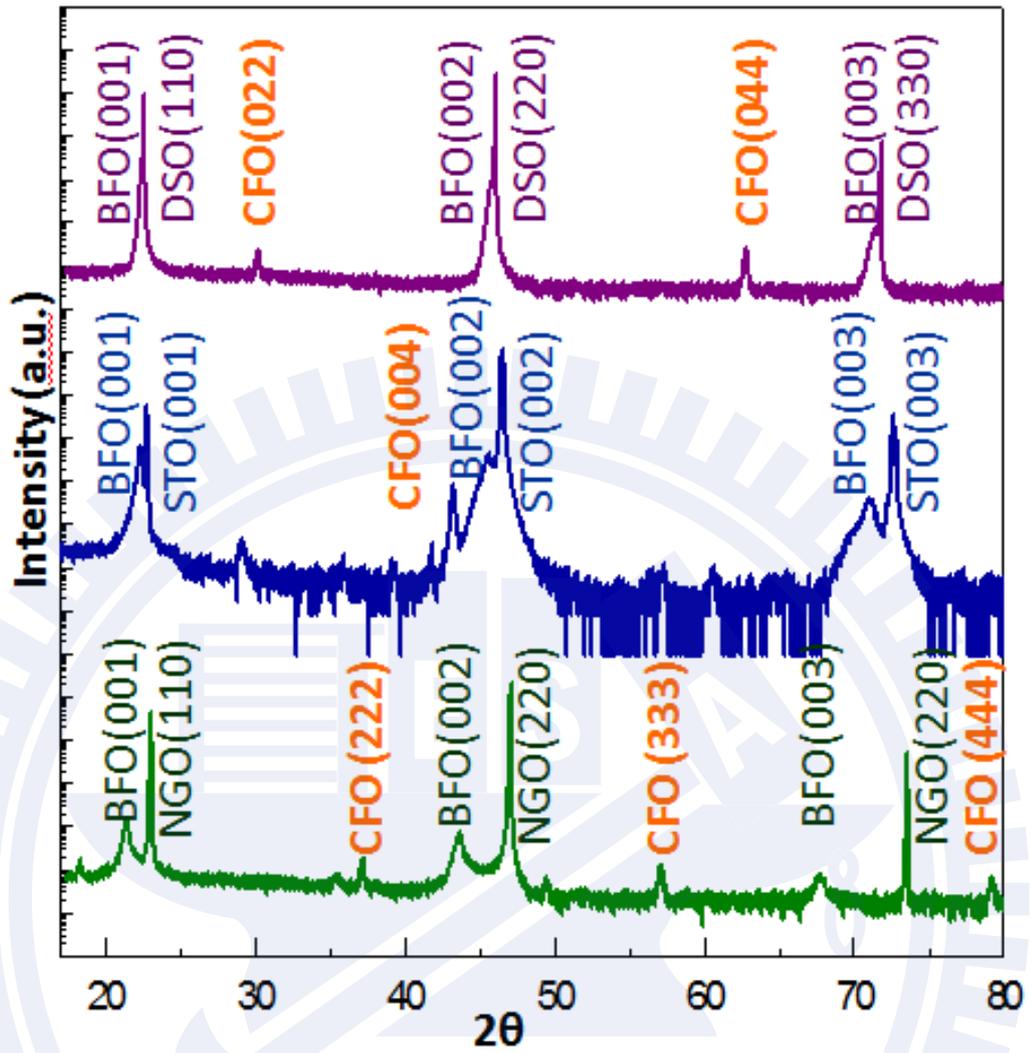


圖 24. 三種基版上的 BFO-CFO 薄膜 out-of-plane 的 XRD 圖。

## 4.2.2 掠角 X 光繞射法

為了解 CFO 的晶格大小以及與基版的磊晶關係，接著進一步以 in-plane 的掠角 X 光繞射法(Grazing Angle X-ray Diffraction, GIXRD)量測 CFO 奈米結構，如圖 25 所示。在 in-plane 的 XRD 圖中，當以  $DSO(1-10)_o$  方向入射時，CFO 顯示  $(004)_c$  與  $(2-20)_c$  的繞射峰。而將試片旋轉  $90^\circ$  後卻在  $DSO(001)_o$  上發現只有  $CFO(004)_c$  的繞射峰。這表示 CFO 有兩種磊晶 domain 於 DSO 上，其磊晶關係為：

$$CFO(110)_c[001]_c \parallel DSO(110)_o[001]_o$$

$$CFO(110)_c[1-10]_c \parallel DSO(110)_o[001]_o$$

而觀察圖 25a,b 繞射峰的強度， $CFO(004)_c$  沿著  $DSO(1-10)_o$  方向與  $CFO(2-20)_c$  沿著  $DSO(001)_o$  的繞射峰較強，表示這個 domain 為主要的磊晶關係。由於  $DSO(002)_o$  與  $DSO(1-10)_o$  的些微晶格常數差異， $CFO(1-10)_c$  會傾向與  $DSO(002)_o$  同向。而在 STO 上(如圖 25c,d)的 in-plane XRD，我們掃描  $STO(100)_c$  與  $(110)_c$  方向，得知此磊晶關係與其他文獻相同<sup>8-9</sup>，同樣為  $CFO(001)_c[001]_c \parallel STO(001)_c[001]_c$ 。

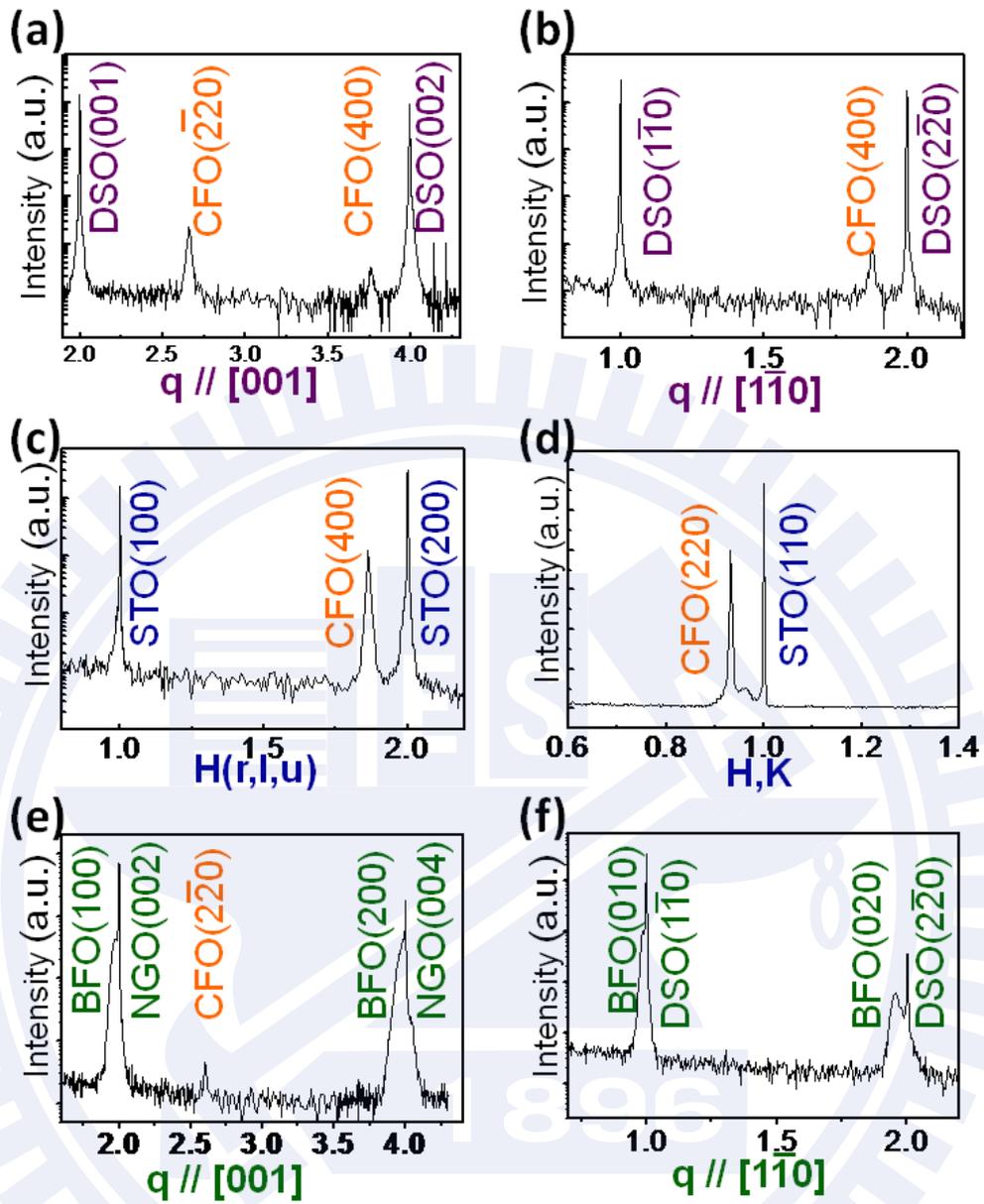


圖 25. 在(a)(b)DSO、(c)(d)STO 與(e)(f)NGO 上的 in-plane XRD 圖。

對 NGO 的 in-plane 的 XRD 而言，只有沿著 NGO(001)<sub>o</sub> 方向的 CFO(2-20)<sub>c</sub> 有繞射峰而沿 NGO(1-10)<sub>o</sub> 則沒有。為了解其磊晶關係，我們以 CFO(2-20)<sub>c</sub> 作 XRD 的方位角掃描 (φ scan)，在圖 26 中可看到從 0° 到 360° 之間有十八根繞射峰，這表示 CFO 有六種磊晶 domain(三重對稱)共同存在於 NGO 上。其中較尖狹的六根繞射峰，從 0° 開始每 60° 出現一次，其於十二根較寬的繞射峰從 15° 開始每 30° 出現一次。六根繞射峰可視為兩種 domain，每個 domain 三重對稱的一軸平行於 NGO(001)<sub>o</sub>，可將磊晶關係表示為：



然而其於在方位角掃描圖上的 12 根較寬的繞射峰，可以視為四種 domain，其中兩種可視為其與 0° 與 60° 的 domain 旋轉 15°，另外兩種旋轉 -15°，其磊晶關係為：

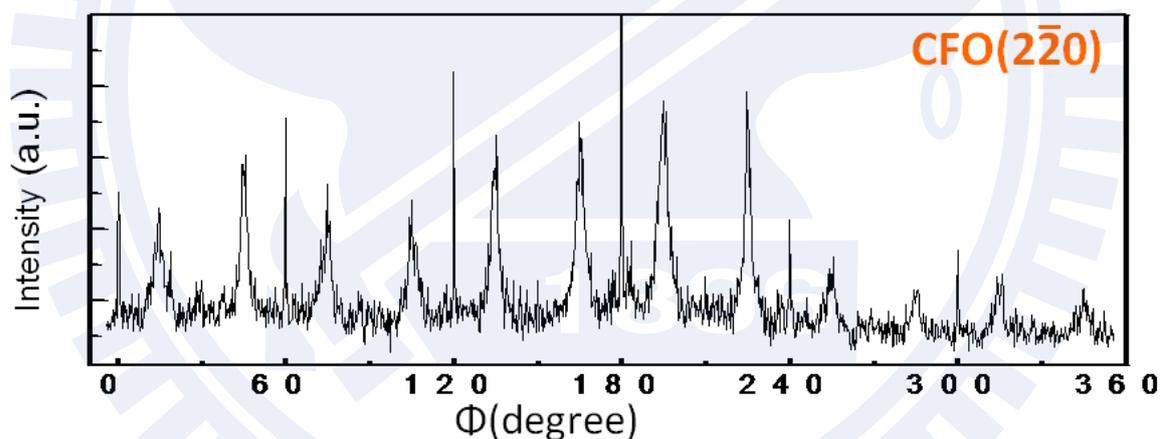


圖 26. 針對 NGO 上的 CFO(2-20)作方位角繞射圖。

### 4.3 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)

從表面的形貌亦可推敲 BFO-CFO 薄膜在不同基版上的晶體結構與磊晶關係。由於尖晶石的最低表面能面是{111}，所以一般見到的尖晶石礦物是八面體的形狀<sup>24</sup>，在不同的方向基版上，會表現出不同的形貌<sup>41</sup>。而在我們變換了不同晶格常數的基版後，亦發現不同的奈米柱形貌，如圖 27 所示。

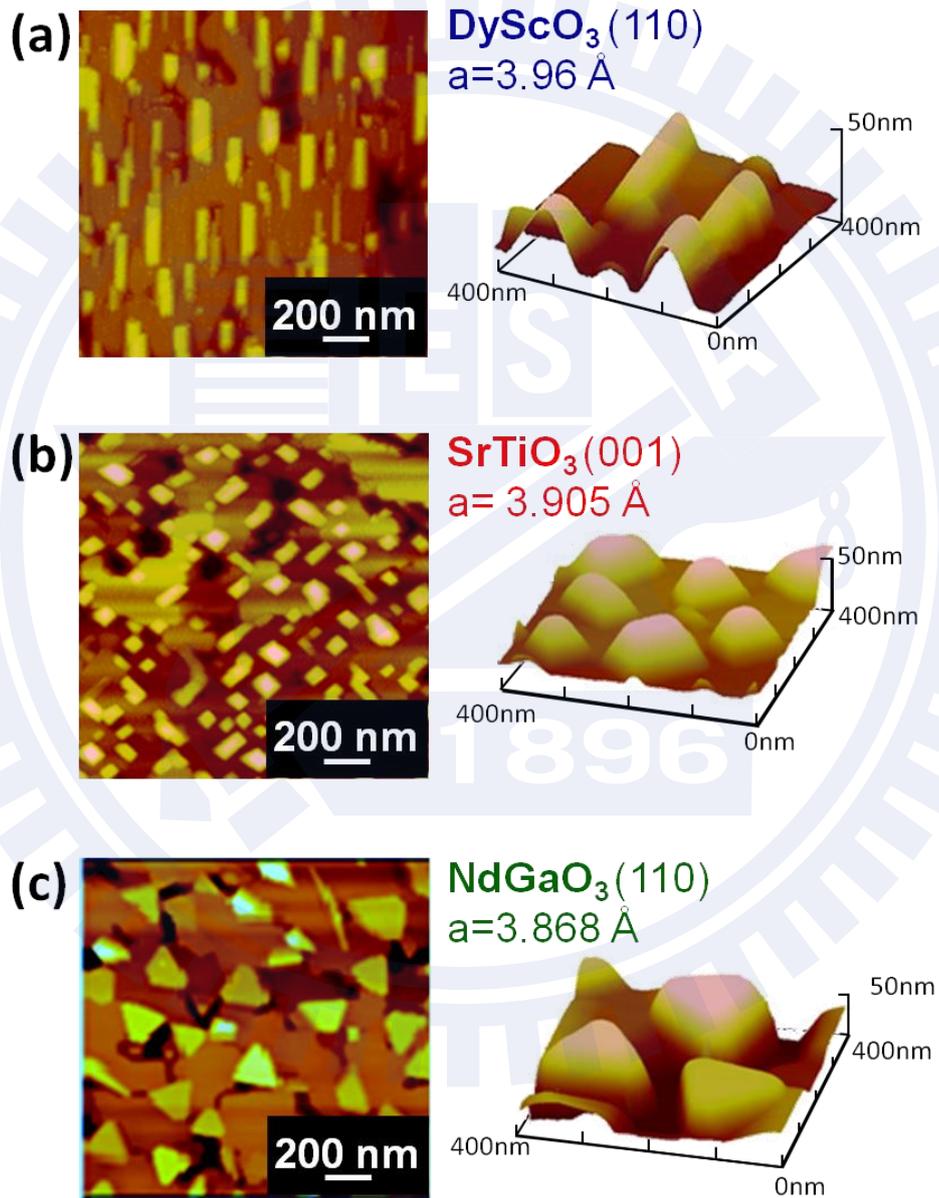


圖 27. 在(a)STO(001)、(b)DSO(110)與(c)NGO(110)基版上的 AFM 表面形貌圖。

之前的 XRD 的數據指出，在 STO、DSO 與 NGO 上所得的 CFO 磊晶關係為分別為(001)、(110)與(111)，將 CFO 的最低表面圍成的八面體旋轉為 out-of-plane 轉為這些平面，如圖 28 所示：在(001)上，八面體露出一角而形成金字塔型，在(011)上會展現出屋頂型貌的表面，在(111)上會變成三角形的平台。其顯示的形狀與實際上的 AFM 表面形貌圖一致，而奈米結構在 DSO、STO 與 NGO 上，會分別形成為屋頂型(~50nm)、金字塔型(~70nm)以及三角平台(~150nm)的樣貌。

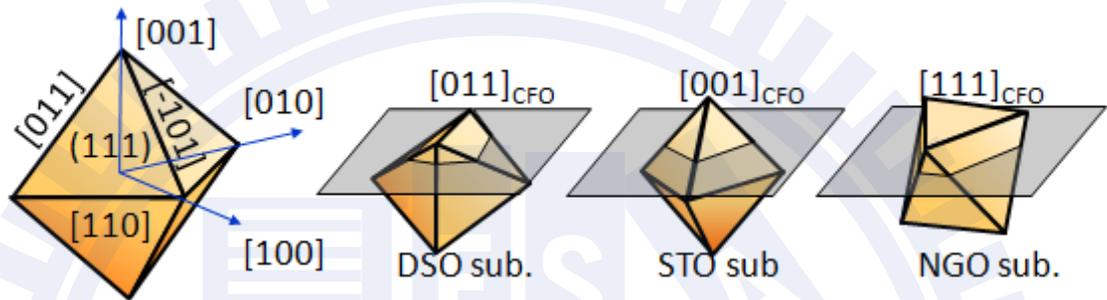


圖 28. 以 CFO 的最低表面能型態模擬在三種 CFO 方向的表面形貌。

這樣的結果與 GIXRD 很符合，例如，金字塔與屋頂形狀的邊皆平行 CFO(011)<sub>c</sub>，如圖 28 所示，其基版與 CFO 的磊晶關係為 CFO[110]<sub>c</sub>||STO[110]<sub>c</sub> 與 CFO[110]<sub>c</sub>||DSO[002]<sub>o</sub>，而當 CFO 在 NGO 上時，可以觀察到六個 CFO 方向的三角型，在這之中有一邊平行於 NGO[001]<sub>o</sub>，而其他與 NGO[001]<sub>o</sub> 夾 15°，如圖 29。

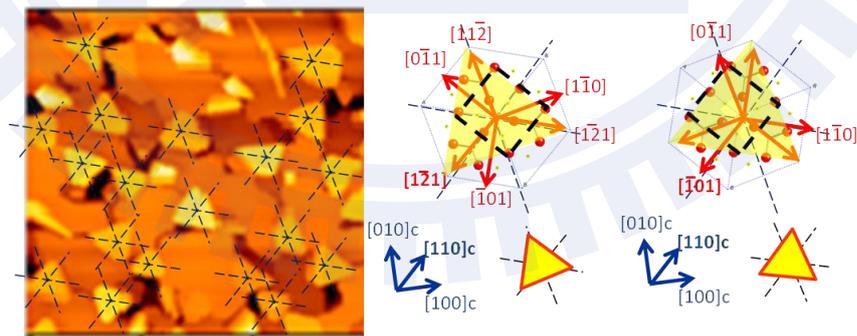


圖 29. BFO-CFO 於 NGO 上的 AFM 表面形貌圖。

一般而言，表面的形貌的控制可以藉由基版方向來選擇<sup>44,47</sup>，但這是首例保持基版的磊晶方向不變而僅改變奈米結構方向。

#### 4.4 磁性量測

RHEED 與 XRD 的實驗皆指出，隨著不同的基版上 CFO 磊晶方向不同，在 AFM 的表面形貌圖中，我們可以看到在不同的基版上，許多奈米柱凸出表面形成不同的形狀鑲嵌於基底中。儘管以 CFO 的最低表面能面去推測奈米結構的形貌與 XRD 的結果相當吻合，但我們並不能因此斷定其奈米結構為 CFO。我們如何確定其奈米柱為 CFO 而基底為 BFO？

我們利用 CFO 與 BFO 本身特有的磁性質，將這些試片作 VSM 與 MFM 的磁性量測，當作分辨 CFO 與 BFO 的證據。BFO 為反鐵磁材料，CFO 為亞鐵磁材料，所以在 MFM 的量測過程中，磁化過後的探針對 BFO 不會有作用，而對 CFO 會有排斥或吸引的作用力，我們可藉由探針偵測到的相差去分辨奈米結構為 CFO 或 BFO。

這部分的實驗會先以 VSM 量測薄膜整體的磁表現，再以 MFM 量測去磁後與殘磁的奈米結構磁現象，薄膜的膜厚約 150nm，奈米柱形狀大小與上個章節的 AFM 相似。

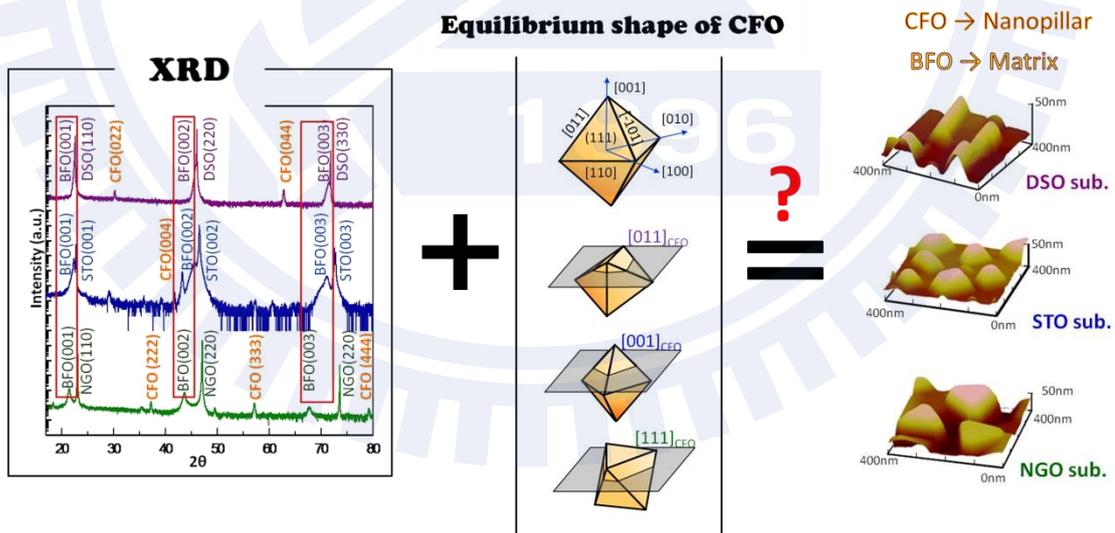


圖 30. 以 XRD 與 AFM 推測示意圖。

#### 4.4.1 MFM 量測

為了確定 BFO-CFO 薄膜的 AFM 圖中觀察到的奈米柱結構為 CFO，我們進一步利用 MFM 來分析薄膜的磁訊號分佈。

MFM 一般是以探針所感受到垂直方向的吸引力或排斥力來成像，圖 31 為 MFM 的影像對比示意圖。若試片的磁域方向於垂直方向上，探針對磁域的作用力可以磁域外所延伸的磁力線表示，而此時探針所感受到的垂直作用力與成像對比如圖 31a 中所示，其中黑與白的顏色取決於探針的磁化方向，非絕對值，而黑與白之間的中間色為沒有磁場作用的部分。倘若磁域的磁矩傾向於水平方向上，在圖 31b 所示磁力線的分佈可以知道，垂直分量僅於磁域的磁場水平方向的兩端，故磁場為水平方向的磁域上，此磁域的兩端會有兩個對比的顏色，而這兩個顏色的位置可以知道其磁域的磁場在水平面的哪個方向上。

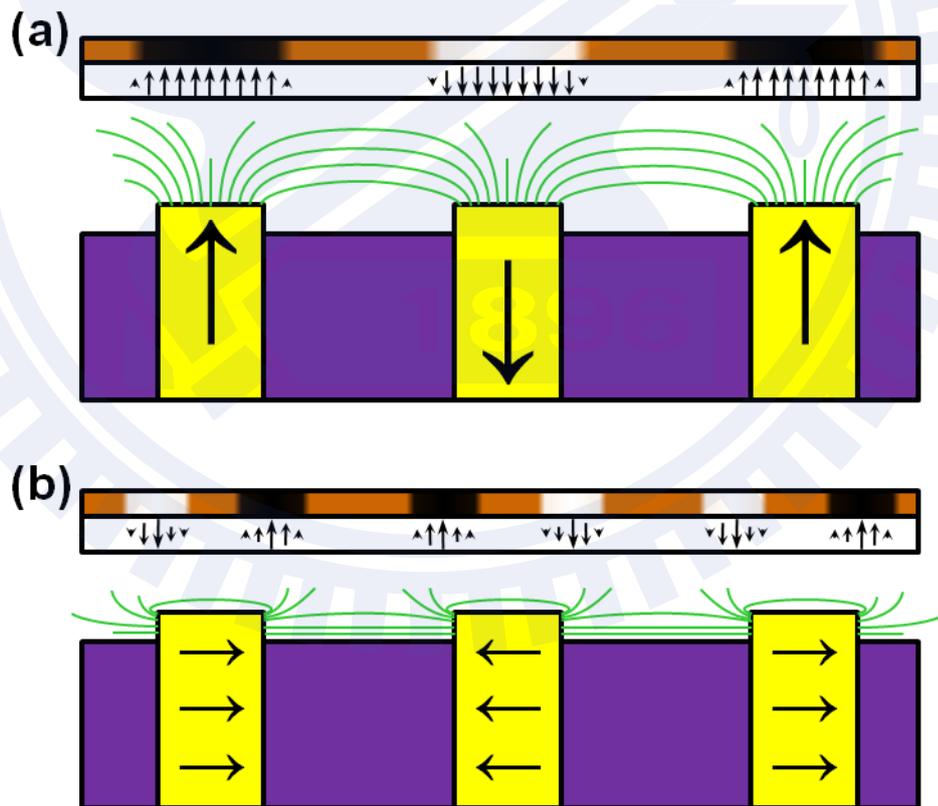


圖 31. MFM 影像與試片磁域的磁場方向關係圖垂直膜面：(a)磁場方向為 out-of-plane、(b)磁場方向為 in-plane。

對一磁性材料來說，當施予外加磁場時，材料內部順著外加磁場方向的磁域會漸漸變大，故對材料磁域的研究會先將其作去磁(demagnetized)的動作，以得材料到最小的磁域。而去磁的方向為 VSM 中量測到的易軸方向，STO 為 out-of-plane 方向，DSO 為 in-plane 去磁，而 NGO 沒有特別的磁異向性，選 out-of-plane 方向去磁。去磁後量測的 MFM 量測如圖 32 所示，其中圖 32c,f,i 為表面等高線與 MFM 影像的合成圖。由於使用的 MFM 探針的針頭較粗，所以掃出的奈米柱形狀較為模糊。

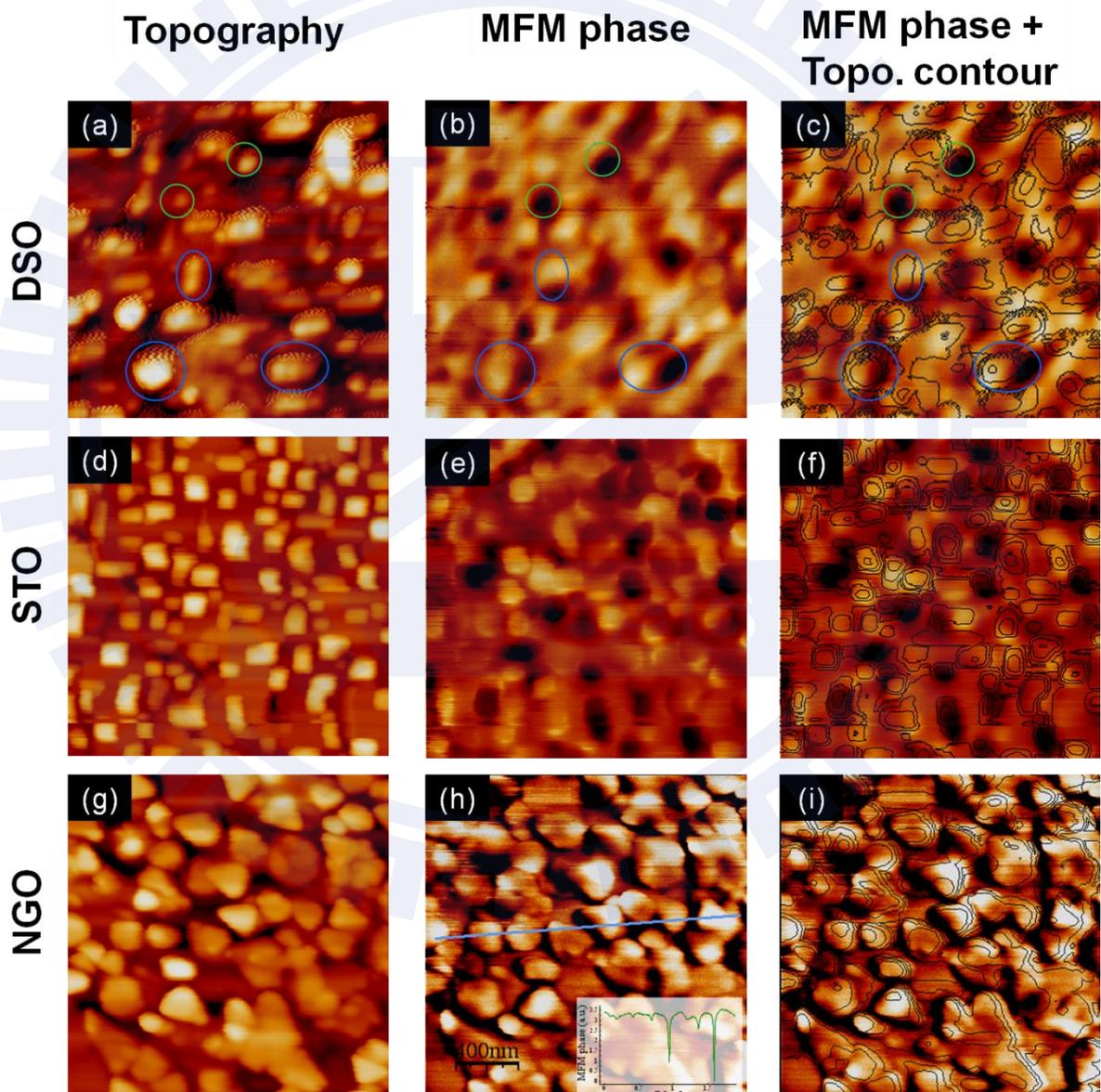


圖 32. BFO-CFO 薄膜於三種不同的基版上，去磁後的 MFM 量測圖。

先以 STO(001)<sub>c</sub> 來說，以圖 32e 中可看到的黑與白對比為不同 out-of-plane 的磁域所貢獻，而中間色則為沒有磁場的地方，而在圖 32f 中可以清楚的看到有磁訊號的地方與奈米柱相吻合，因此我們可以判斷金字塔型的奈米結構為 CFO 而基底則為 BFO。每個奈米柱對應的 MFM 圖僅一個顏色，表示 CFO 為向上或向下的單磁域狀態，這是由於 CFO 的奈米柱形狀較小與高寬比較大的原故，這樣磁的易軸位於垂直方向的奈米結構有利於磁電耦合的應用。

接著觀察 DSO(110)<sub>o</sub> 上的 MFM 量測圖，大多數的 CFO 奈米柱顯示出 in-plane 的磁矩，亦有單磁域如圖 d 中綠線索圈起來的磁域所示，而藍色圈所表示的為多磁域會 in-plane 的磁域。

最後，在 NGO(110)<sub>o</sub> 上的 MFM 量測圖，如圖 32i 所示，由於其奈米柱的形狀較大，又 out-of-plane 不是 CFO 的易軸方向，所以去磁後的 CFO 三角形平台顯示多磁域狀態。而圖 32h 中的深色區域為針頭受表面形貌所影響所造成。

整體而言，在不同的基版上的奈米柱皆有磁訊號而基底沒有，所以我們可以明確地證實，在不同基版上凸出的奈米柱為不同磊晶方向的 CFO 材料，也更可以確定 CFO 的形狀異向性<sup>30</sup> 為 BFO-CFO 薄膜的磁異向性主要原因。由於 CFO 的磊晶方向不同，導致奈米柱的形貌各異，衍生出不同的磁異向性，所以藉由不同基版的選用，可以進而控制 BFO-CFO 複合薄膜的磁異向性。

#### 4.4.2 VSM 量測

在 VSM 的量測中，以不同方向量測，觀察不同基板上磁的異向性，如圖 33 所示。磁的異向性並不單純僅由材料本身的磁晶異向性提供，其中還包含磁伸縮異向性與形狀異相性的貢獻。在 XRD 的資料中算出 CFO 的晶格常數值與塊材的 CFO 相近，表示 CFO 為應力試放的狀態，不會貢獻磁伸縮的異向性；而 CFO 的磁晶異向性易軸於 $\langle 100 \rangle$ 上，由於其對稱性讓 in-plane 與 out-of-plane 的方向的差異小，故我們僅需考慮 CFO 的形狀異向性。

圖 33 顯示在不同基板上 CFO 的 VSM 量測結果。圖 33a-c 為 in-plane 方向的磁滯曲線，圖 33d-f 則為其中一條 in-plane 與 out-of-plane 方向的磁滯曲線圖。結果顯示，STO 基板上 CFO 奈米柱的易軸位於 STO[001]<sub>c</sub>(out-of-plane 方向)上，而 DSO 上 CFO 奈米結構的易軸則沿著 DSO[001]<sub>o</sub>(in-plane 方向)，在 NGO 上，則沒有顯示磁的異向性。若以 CFO 為奈米柱的前提推論其異向性，對 STO 與 DSO 上的薄膜來說，CFO 奈米柱狀的形狀在 STO[001]<sub>c</sub>與 DSO[001]<sub>o</sub>方向上較長，所以有磁的異向性，其量測所得的異向性與球形估算(spheroid approximation)的形狀異向性理論值相吻合<sup>44</sup>。而在 NGO 上，存在六個不同方向的三角形，其三角形柱的膜厚也與三角型的大小相似，所以沒有明顯的磁異向性。也就是說藉由不同基板可挑選適當的垂直結構方向，進而控制薄膜的磁異向性。

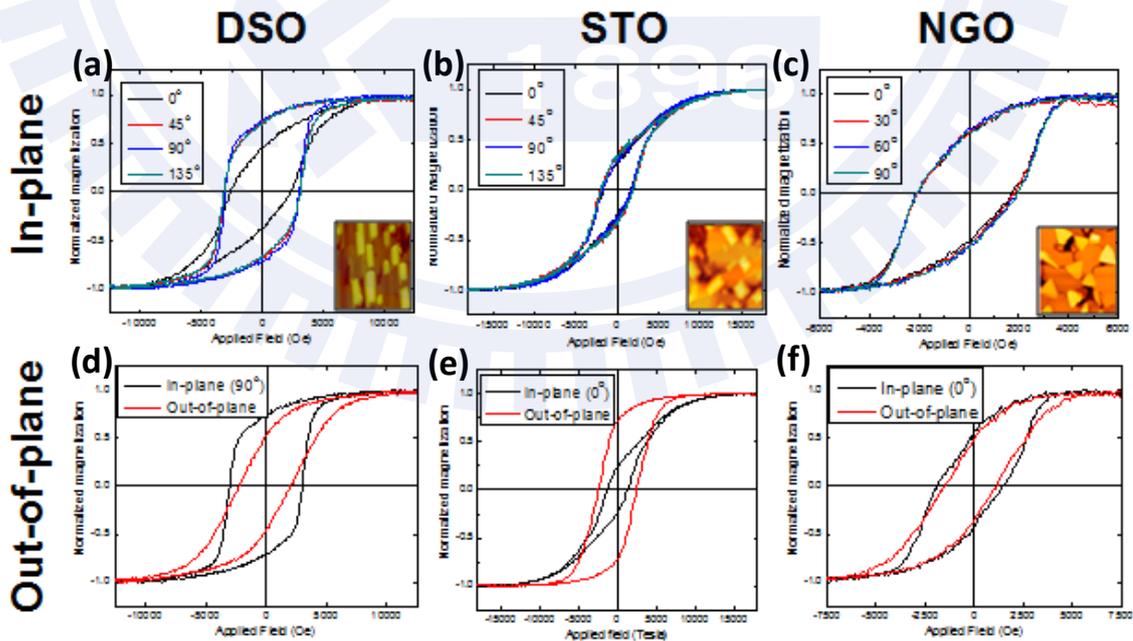


圖 33. VSM 量測圖

## 四、 總結

本實驗中，於自組裝的鈣鈦礦-尖晶複合薄膜系統中選用 BFO-CFO 作為一研究異質磊晶的奈米結構的範例，欲證明相對於連續性結構的材料，異質磊晶的方向是可控制的。經由一連串的實驗，我們可知道：

1. RHEED 上的不同點陣圖為凸出表面的奈米結構的晶格繞射圖，可初步得知奈米結構與基版的 out-of-plane 與 in-plane 磊晶關係。
2. XRD 的結果與 RHEED 相當吻合，明確地証實我們可以控制 BFO 為 $(001)_{pc}$ 的基底相，而變化不同的 CFO 磊晶方向為 $(001)_c$ 、 $(011)_c$ 和 $(111)_c$ 分別在 $SrTiO_3(001)_c$ 、 $DyScO_3(110)_o$ 和 $NdGaO_3(110)_o$ 基版上。其中，BFO 為受應力的狀態，CFO 則為應力釋放的狀態，表示經由控制 BFO 基底的應力狀態，可控制不同 CFO 奈米柱磊晶方向的假設成立。
3.  $BiFeO_3-CoFe_2O_4$  薄膜的表面形貌在  $SrTiO_3(001)_c$ 、 $DyScO_3(110)_o$  和  $NdGaO_3(110)_o$  基版上，分別為晶字塔形、屋頂狀和三角型平台，這是由於 CFO 結構的低表面能為 $\{111\}$ 的緣故。
4. 由 MFM 量測可直接証明凸出的奈米柱為 CFO 相；而 VSM 則顯示其薄膜整體的磁異向性主要成因為 CFO 的形狀異向性。藉由選用不同的基版可控制不同磁異相性的  $BiFeO_3-CoFe_2O_4$  薄膜。

我們經由控制 BFO 基底的應力狀態，形成不同的 CFO 奈米柱磊晶方向、不同的形狀與不同的磁異向性。本實驗結果證實，氧化物複合薄膜的性質可以藉由介面結構達到進一步的控制。

## 五、 參考文獻

- [ 1 ] H. Takagi, H. Y. Hwang, “An Emergent Change of Phase for Electronics”, *Science* **327**, 1601-1602, 2010.
- [ 2 ] S. M. Wu, S. A. Cybart, P. Yu, M. D. Rossell, J. X. Zhang, R. Ramesh, R. C. Dynes, “Reversible Electric Control of Exchange Bias in a Multiferroic Field-Effect Device”, *Nature Mater.* **9**, 756-761, 2010.
- [ 3 ] A. Ohtomo, H. Y. Hwang, “A High-Mobility Electron Gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Heterointerface”, *Nature* **427**, 423-426, 2004.
- [ 4 ] J. Chakhalian, J. W. Freeland, G. Srajer, J. Stremper, G. Khaliullin, J. C. Cezar, T. Charlton, R. Dalgliesh, C. Bernhard, G. Cristiani, “Magnetism at the Interface Between Ferromagnetic and Superconducting Oxides”, *Nature Phys.* **2**, 244-248, 2006.
- [ 5 ] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, “Multiferroic BaTiO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanostructures”, *Science* **303**, 661-663, 2004.
- [ 6 ] H. N. Lee, H. M. Christen, M. F. Chisholm, C. M. Rouleau, D. H. Lowndes, “Strong Polarization Enhancement in Asymmetric Three-Component Ferroelectric Superlattices”, *Nature* **433**, 395-399, 2005.
- [ 7 ] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, “Ferromagnetism in LaFeO<sub>3</sub>-LaCrO<sub>3</sub> Superlattices”, *Science* **280**, 1064-1066, 1998.
- [ 8 ] H. Zheng, F. Straub, Q. Zhan, P. L. Yang, W. K. Hsieh, F. Zavaliche, Y. H. Chu, U. Dahmen, R. Ramesh, “Self-Assembled Growth of BiFeO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanostructures”, *Adv. Mater* **18**, 2747-2752, 2006.
- [ 9 ] H. Zheng,; Zhan, Q.; Zavaliche, F.; Sherburne, M.; Straub, F.; Cruz, M. P.; Chen, L. Q.; Dahmen, U.; Ramesh, R. “Controlling Self-Assembled Perovskite-Spinel Nanostructures”, *Nano Lett.* **6**, 1401-1407, 2006.

- [10] R. Muralidharan, N. Dix, V. Skumryev, M. Valera, F. Sanchez, J. Fontcuberta, "Synthesis, Structure, and Magnetic Studies on Self-Assembled BiFeO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite Thin Films", *J. Appl. Phys.* **103**, 07E301 2008.
- [11] C. W. Nan, "Magnetolectric Effect in Composites of Piezoelectric and Piezomagnetic Phases", *Phys. Rev. B* **50**, 6082-6088, 1994.
- [12] J. L. Mac-Manus-Driscoll, "Self-Assembled Heteroepitaxial Oxide Nanocomposite Thin Film Structures: Designing Interface-Induced Functionality in Electronic Materials", *Adv. Funct. Mater.* **20**, 2035-2045, 2010.
- [13] V. K. Wadhawan, *Introduction to Ferroic Materials* (CRC Press, 2000)
- [14] D. N. Astrov, "Magnetolectric effect in antiferromagnetics", *Sov. Phys. JETP* **11**, 708, 1960.
- [15] V. J. Folen, G. T. Rado, and E. W. Stalder, "Anisotropy of the Magnetolectric Effect in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Phys. Rev. Lett.* **6**, 607-608, 1961.
- [16] J. F. Scott, "Ferroelectrics go bananas", *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 021001, 2008.
- [17] I. Sosnowska, T. P. Neumaier, and E. Steichele, "Spiral Magnetic-Ordering in Bismuth Ferrite", *Journal of Physics C: Solid State Physics* **15**, 4835, 1982.
- [18] A. Run, D. R. Terrell, and J. H. Scholing, "An in situ grown eutectic magnetolectric composite material", *J. Mater. Sci.* **9**, 1710-1714, 1974.
- [19] H. Schmid, A. Janner, H. Grimmer, J.-P. Rivera and Z.-G. Ye (Eds.), "Proceedings of the 2nd International Conference on Magnetolectric Interaction Phenomena in Crystals", *ferroelectrics* **161**, 1-348, 1994.
- [20] W. F. Brown, R. M. Hornreich, and S. Shtrikman, "Upper Bound on the Magnetolectric Susceptibility", *Phys. Rev.* **168**, 574-577, 1968.
- [21] J. Ryu, A. V. Carazo, K. Uchino, and H. E. Kim, "Magnetolectric properties in piezoelectric and magnetostrictive laminate composites", *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1* **40**, 4948-4951, 2001.

- [22] J. Van Suchtelen, "Product properties: a new application of composite materials", *Philips Research Reports* **27**, 28-37, 1972.
- [23] J. Boomgaard and R. A. J. Born, "A Sintered Magnetoelectric Composite Material BaTiO<sub>3</sub>-Ni(CoMn)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>", *J. Mater. Sci.* **13**, 1538-1548, 1978.
- [24] J. Boomgaard, D. R. Terrell, R. A. J. Born, and H. Giller, "An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material. Part I : Composition and unidirectional solidification", *J. Mater. Sci.* **9**, 1705-1709, 1974.
- [25] J. V. D. Boomgaard, A. Van Run, and J. Van Suchtelen, "Magnetoelectricity in Piezoelectric-magnetostrictive Composites", *Ferroelectrics* **10**, 295, 1976.
- [26] J. G. Wan, X. W. Wang, Y. J. Wu, M. Zeng, Y. Wang, H. Jiang, W. Q. Zhou, G. H. Wang, and J. M. Liu, "Magnetoelectric CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> composite thin films derived by a sol-gel process", *Appl. Phys. Lett.* **86**, 122501-122503, 2005.
- [27] C. Robert, O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, New York: Wiley, c2000, p192
- [28] Y. Suzuki, R. B. van Dover, E. M. Gyorgy, Julia M. Phillips, V. Korenivski, D. J. Werder, C. H. Chen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, and K. B. Do, "Structure and Magnetic Properties of Epitaxial Spinel Ferrite Thin Films", *Appl. Phys. Lett.* **68**(5), 714-716, 1996.
- [29] J. Padilla, D. Vanderbilt, "Ab initio study of BaTiO<sub>3</sub> surfaces", *Phys. Rev. B* **56**, 1625-1631, 1997.
- [30] J. Padilla, D. Vanderbilt, "Ab initio study of SrTiO<sub>3</sub> surfaces", *Surf. Sci.* **418**, 64-70, 1998.
- [31] B. Meyer, J. Padilla, D. Vanderbilt, "Theory of PbTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, and SrTiO<sub>3</sub> surfaces", *Faraday Discuss.* **114**, 395-405, 1999.
- [32] T. Sano, D. M. Saylor, G. S. Rohrer, "Surface energy anisotropy of SrTiO<sub>3</sub> at 1400 degrees C in air", *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 1933-1939, 2003.
- [33] M. Alfredsson, J. P. Brodholt, D. P. Dobson, A. R. Oganov, C. R. A. Catlow, S. C. Parker, G. D. Price, "Crystal Morphology and Surface Structure of Orthorhombic

- MgSiO<sub>3</sub> Perovskite”, *Phys. Chem. Miner.* **31**, 671-682, 2005.
- [34] T. Sano, C. S. Kim, G. S. Rohrer, “Shape evolution of SrTiO<sub>3</sub> crystals during coarsening in titania-rich liquid”, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 993-996, 2005. ,
- [35] Data calculated using a phenomenological model in ref 24.
- [36] R. K. Mishra, G. Thomas, “Surface-Energy of Spinel”, *J. Appl. Phys.* **48**, 4576-4580, 1977.
- [37] N. J. Van Der Laag, C. M. Fang, G. De With, G. A. De Wijs, H. H. Brongersma, “Geometry of {001} Surfaces of Spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): First-Principles Simulations and Experimental Measurements”, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 1544-1548, 2005.
- [38] N. Dix, R. Muralidharan, J. M. Rebled, S. Estrade, F. Peiro, M. Varela, J. Fontcuberta, F. Sanchez, “Selectable Spontaneous Polarization Direction and Magnetic Anisotropy in BiFeO<sub>3</sub>–CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Epitaxial Nanostructures”, *ACS Nano* **4**, 4955-4961, 2010.
- [39] S. P. Crane, C. Bihler, M. S. Brandt, S. T. B. Goennenwein, M. Gajek, R. Ramesh, “Tuning Magnetic Properties of Magnetoelectric BiFeO<sub>3</sub>–NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanostructures”, *J. Magn. Magn Mater.* **321**, L5-L9, 2008.
- [40] Ichimiya, Ayahiko, *Reflection High Energy Electron Diffraction*, New York, Cambridge University Press, 2004, p
- [41] L. Yan, F. M. Bai, J. F. Li and D. Viehland, “Nanobelt Structure in Perovskite-Spinel Composite Thin Films”, *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 17–20, 2009.
- [42] I. Levin, J. H. Li, J. Slutsker, A. L. Roytburd, “Design of Self-Assembled Multiferroic Nanostructures in Epitaxial Films”, *Adv. Mater.* **18**, 2044-2047, 2006.
- [43] R. M. Bozorth, E. F. Tilden, A. J. Williams, “Anisotropy and Magnetostriction of Some Ferrites”, *Phys. Rev.* **99**, 1788-1798, 1955.
- [44] J. A. Osborn, “Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid”, *Phys. Rev.* **67**, 351-357, 1945.
- [45] C.R Cho, Materials Science and Engineering B64, 113-117, 1999.

[46]B, Jaffe, Natl. Bur. Stand. 55, 239, 1995.

[47]D. A. Berlincourt, Proc. IRE 48, 220,1960.

[48]Ho Won Jang, adv. Mater. 21, 817-823

[49]Alison J. Hatt, Phys. Rev. B 81, 054109,2010.

[50]Eric Cross, Nature, 432, 2004.

