

國立交通大學

電子物理系所

碩士論文

磁性層覆蓋之電荷有序錳氧化合物之磁電傳輸特性研究

Magnetotransport properties in magnetic layer coated charge ordering



研究生：蔡婷

指導老師：莊振益 教授

中華民國一百零一年八月

磁性層覆蓋之電荷有序錳氧化合物之磁電傳輸特性研究

Magnetotransport properties in magnetic layer coated charge
ordering manganites

研究生：蔡婷

Student：Ting Tsai

指導老師：莊振益 教授

Advisor：Prof. Jenh-Yih Juang

國立交通大學

電子物理系所

碩士論文

1896

A Thesis

Submitted to Department of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of Master

in

Electrophysics

2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年八月

磁性層覆蓋之電荷有序錳氧化合物之磁電傳輸特性研究


研究生：蔡婷

指導老師：莊振益 教授

國立交通大學

電子物理系碩士班

中文摘要



在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 相圖中， $x = 0.5$ 時， $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 塊材的特性會從順磁-絕緣態轉變成反鐵磁-電荷有序-絕緣態，電荷有序轉變溫度 $T_{\text{CO}} = 220 \text{ K}$ 。本實驗利用基板對 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜應力(strain)的影響，成功製備出 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3(200)$ 薄膜，其電阻對溫度的變化顯現出明顯的熱滯(hysteresis)現象，應為薄膜擁有電荷/軌道有序的現象。我們選用兩種基板分別為 $\text{SrTiO}_3(110)$ 與 $\text{LaAlO}_3(110)$ ，使 LCMO 薄膜在 bc 面上的 MnO_6 八面體受應力影響，電流方向沿著 b 軸與 c 軸方向， $R-T$ 表現之特性與相變溫度不同。隨著時間演進， $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3(200)$ 薄膜的電阻熱滯現象消失；覆蓋鐵層後， $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3(200)$ 薄膜的電阻熱滯現象被保存下來。

Magnetotransport properties in magnetic layer coated charge ordering manganites

Student : Ting Tsai

Advisor : Prof. Jenh-Yih Juang

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University



We successfully obtained the charge/orbital ordering properties by epitaxial the $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ thin films on $\text{SrTiO}_3(110)$ and $\text{LaAlO}_3(110)$ substrates. However, the observed charge/orbital ordering temperature ($T_{\text{COO}} \approx 120\text{-}140$ K) is substantially lower than that reported for bulk ($T_{\text{COO}} \approx 220$ K), presumably due to the epitaxial strain existing in these films. Furthermore, unlike the bulk material where the T_{COO} has been found to coincide with the paramagnetic-antiferromagnetic transition temperature (Neél temperature), we found that the Neél temperature of the $\text{LCMO}(200)/\text{LAO}(110)$ and $\text{LCMO}(200)/\text{STO}(110)$ thin films occurs at much lower temperatures ($\approx 60\text{-}90$ K) with an apparent anisotropy. Coating a Fe_2O_3 layer on top of these films appeared to provide protection to the surface of LCMO thin films from air and the resistance hysteresis behavior of charge ordering could be retained even after cyclic measurements.

致謝

兩年，短短的兩年過去，換來滿滿的酸甜苦辣。

最要感謝莊振益教授，不論是老師對我的指導或者信任，都讓我成長許多。研究中摸索、討論、懷疑與驗證，最後整理出一本完整的論文，期間培養出的專業知識與技術，亦或團體中的待人處事態度，在未來都有很大的幫助。要感謝研究團隊的老師們，溫增明老師、吳光雄老師、林俊源老師、羅志偉老師、以及朱英豪老師，在團體會議報告中提供了許多的教誨及經驗，讓我們能更有方向的思考。

謝謝我的家人一直默默包容我、支持我，給我很大的安全感，我才能盡全力地專注於眼前，在自己確信的方向上，奮不顧身的邁開步伐，前進。感謝學長姐們、同學們、和學弟妹們，學儒、培源、韋呈、皓葦、奇青、雁夫、君緯、軍佑、堯薇、孟恭、曼麗、睿涵、家瑄、仁宏、彥辰、沛姍、智匡、凡華...等，以及瀚云姊，謝謝你們總是不辭辛勞的幫助我、給我意見，在我低潮的時候陪我談心，開心的時候帶我去玩、去瘋。很快的我們即將各奔西東，希望你們能過得好，煩心的事會順利解決，快樂常在。在未來，大夥兒集合的時候，再一起創造回憶。

最後，要感謝交大學校羽球代表隊。謝謝廖威彰老師！謝謝王志全教練！謝謝每位代表隊的隊員們！在羽球隊裡，我學會不求回報的奉獻、犧牲，學會堅忍、耐心、專注，學會不怨天尤人、不愧對自己。我知道改變自己需要多大的勇氣，知道付出不一定會有等價的報酬，知道什麼是義氣。人活著不能只有專業知識，面對生命的態度不是用話講講就能領悟出自己的道理。我很慶幸自己能有這麼一段經歷！

校訓—飲水思源，我一輩子都不會忘記！

目錄

| | |
|--|-----|
| 中文摘要..... | I |
| Abstract..... | II |
| 致謝..... | III |
| 目錄..... | IV |
| 圖目錄..... | V |
| 表目錄..... | VII |
| 第一章 緒論..... | 1 |
| 第二章 材料特性與理論..... | 4 |
| 2.1 龐磁阻錳氧化物之晶體結構..... | 4 |
| 2.2 鏷鈣錳氧化物之磁特性..... | 6 |
| 2.3 鏷鈣錳氧化物之電特性..... | 10 |
| 第三章 實驗系統與操作原理..... | 13 |
| 3.1 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 靶材製備..... | 13 |
| 3.2 薄膜沉積系統簡介與步驟..... | 15 |
| 3.3 X 光四環繞射分析儀..... | 19 |
| 3.4 薄膜厚度量測系統(α -step profilometer)..... | 21 |
| 3.5 原子力顯微鏡..... | 21 |
| 3.6 超導量子干涉儀..... | 24 |
| 3.7 電性量測系統..... | 25 |
| 第四章 實驗結果與討論..... | 28 |
| 4.1 鏷鈣錳氧靶材..... | 28 |
| 4.2 LCMO / STO、LCMO/ LAO 薄膜..... | 30 |
| 4.3 LCMO(200)/STO(110)薄膜..... | 34 |
| 4.4 LCMO(200)/LAO(110)薄膜..... | 39 |
| 4.5 Fe_2O_3 /LCMO(20 nm)/substrates 薄膜..... | 42 |
| 4.6 Fe_2O_3 / LCMO(30 nm) / substrates 薄膜..... | 44 |
| 4.7 比較與討論..... | 48 |
| 第五章 結論..... | 51 |
| 參考文獻..... | 53 |

圖目錄

| | |
|--|----|
| 圖 2.1：鈣鈦礦晶體結構。..... | 4 |
| 圖 2.2：當 MnO_6 受到 Jahn-Teller distortion 影響時，錳離子的 3d 軌域會分裂成不同的軌道。[8]..... | 5 |
| 圖 2.3： Mn^{3+} 離子的電子軌域分佈示意圖。..... | 5 |
| 圖 2.4：磁性的示意圖。..... | 7 |
| 圖 2.5：磁滯曲線。..... | 8 |
| 圖 2.6： $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 相圖。[1]..... | 9 |
| 圖 2.7：雙重自旋交換機制示意圖。[4]..... | 10 |
| 圖 2.8：分別為兩種 type-C(上)與 type-CE(下)電荷有序的排列方式。[5]..... | 11 |
| 圖 2.9：電荷有序會使電阻率隨溫度下降突然上升，磁矩隨溫度下降突然下降。[10] | 12 |
| | |
| 圖 3.1：製作靶材流程圖。..... | 13 |
| 圖 3.2：PLD 設備。..... | 15 |
| 圖 3.3：KrF 準分子雷射與 Nd-YAG 雷射位置相對示意圖。..... | 16 |
| 圖 3.4：鍍膜流程示意圖。..... | 16 |
| 圖 3.5：真空系統示意圖。..... | 17 |
| 圖 3.6：由觀景窗往 chamber M 內拍攝鍍膜情形。..... | 18 |
| 圖 3.7：薄膜沉積原理示意圖。..... | 18 |
| 圖 3.8：布拉格繞射示意圖。..... | 19 |
| 圖 3.9： ϕ 角示意圖。..... | 20 |
| 圖 3.10：X 光四環繞射儀。..... | 20 |
| 圖 3.11：薄膜應力量測系統 (α -step profilometer)。..... | 21 |
| 圖 3.12：原子力顯微鏡示意圖。..... | 22 |
| 圖 3.13：原子力顯微鏡。..... | 23 |
| 圖 3.14：DC-SQUID 示意圖，包含兩個約瑟芬接點之超導環形電路。..... | 24 |
| 圖 3.15：SQUID 系統示意圖。..... | 25 |
| 圖 3.16：四點電阻量測系統。低溫系統包含閉路氦氣冷凍機(closed cycle He refrigerator)、真空絕熱腔體和機械幫浦。..... | 26 |
| 圖 3.17：電阻四點量測法。..... | 26 |
| 圖 3.18： R_1/R_2 對 f 的值。[12]..... | 26 |
| | |
| 圖 4.1： $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 粉末之 XRD 圖。..... | 28 |
| 圖 4.2： $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 粉末之(a) χ - T 圖；(b) χ - T 圖[13]。..... | 29 |
| 圖 4.3：由左至右分別為 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3(100)$ 、 $\text{SrTiO}_3(110)$ 與 $\text{LaAlO}_3(110)$ 晶格常數示意 | |

| | |
|---|----|
| 圖 | 30 |
| 圖 4. 4: LCMO 成長在不同基板的 $R-T$ 圖[14]; (b) LCMO 薄膜不同厚度的 $R-T$ 圖[15]。 | 31 |
| 圖 4. 5: $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜之(a-b)AFM 圖、(c)XRD 圖、(d) $R-T$ 圖。 | 32 |
| 圖 4. 6: $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{STO}$ 薄膜之(a-b)AFM 圖、(c)XRD 圖、(d) $R-T$ 圖。 | 34 |
| 圖 4. 7: LCMO(20 nm)/STO 薄膜之 $\chi-T$ 圖。 | 35 |
| 圖 4. 8: (a)LCMO(20 nm)/STO 的 $R-T$ 圖; (b) $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 塊材的 $R-T$ 圖[18]。 | 36 |
| 圖 4. 9: LCMO(20 nm)/STO 薄膜沿著兩種方向測量 $R-T$ 。 | 37 |
| 圖 4. 10: LCMO(20 nm)/STO 薄膜之 φ -scan 圖。 | 38 |
| 圖 4. 11: $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{LAO}$ 薄膜之(a-b)AFM 圖、(c)XRD 圖、(d) $R-T$ 圖。 | 39 |
| 圖 4. 12: LCMO(20 nm)/LAO 薄膜之(a) $R-T$ 圖、(b) φ -scan。 | 40 |
| 圖 4. 13: 覆蓋 Fe_2O_3 層示意圖。 | 42 |
| 圖 4. 14: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LCMO}(20\text{ nm})/\text{substrates}$ 薄膜 $R-T$ 圖。 | 42 |
| 圖 4. 15: 薄膜之磁滯曲線。(a)為 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LCMO}(20\text{ nm})/\text{STO}$ 薄膜與 LCMO(20 nm)/STO 薄膜在溫度 300 K 之下量測;(b)為 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LCMO}(20\text{ nm})/\text{STO}$ 薄膜分別在溫度 100 K 與 300 K 之下量測。 | 43 |
| 圖 4. 16: 覆蓋 Fe_2O_3 層於 LCMO 薄膜上之側視圖。 | 44 |
| 圖 4. 17: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LCMO}(30\text{ nm})/\text{STO}$ 薄膜(a) $R-T$ 圖、(b) φ -scan。 | 44 |
| 圖 4. 18: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LCMO}(30\text{ nm})/\text{STO}$ 薄膜 $M-T$ 圖。此兩張圖為原始數據，還未扣除基板 訊號。 | 45 |
| 圖 4. 19: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LCMO}(30\text{ nm})/\text{LAO}$ 薄膜(a) $R-T$ 圖、(b) φ -scan。 | 45 |
| 圖 4. 20: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LCMO}(30\text{ nm})/\text{LAO}$ 薄膜 $M-T$ 圖。此圖為原始數據，還未扣除基板訊號。 | 46 |
| 圖 4. 21: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LCMO}(20\text{ nm})/\text{LAO}$ 薄膜之(a-b) $R-T$ 圖、(c) φ -scan。 | 47 |
| 圖 4. 22: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LCMO}(20\text{ nm})/\text{STO}$ 薄膜之(a) $R-T$ 圖、(b) φ -scan。 | 47 |
| 圖 4. 23: charge/orbital/spin order 示意圖[4-6]。(a)反鐵磁 C-Type; (b)CE-Type。 [19].. | 48 |
| 圖 4. 24: $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜成長在不同軸向的 SrTiO_3 基板上的 $\rho-T$ 圖。 [20] | 49 |
| 圖 4. 25: $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜中發現新穎軌道有序(orbital-order, OO)。 [20] (a)CE-OO; (b)AP-OO。此段落所定義的長軸為 c 軸; 本研究所定義的長軸為 b 軸。 | 49 |

表目錄

| | |
|--|----|
| 表 2.1：以控制熱過程，改變 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 塊材的特性。[10]..... | 12 |
| 表 4.1： $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}$ 薄膜與基板的不匹配程度。..... | 30 |
| 表 4.2： $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}$ 薄膜不同鍍膜環境所對應的厚度。..... | 34 |
| 表 4.3： $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}$ 薄膜不同鍍膜環境所對應的厚度。..... | 39 |
| 表 4.4：LCMO 薄膜成長在 STO(110)基板上之電荷/軌道有序溫度(T_{COO})。..... | 50 |
| 表 4.5：LCMO 薄膜成長在 LAO(110)基板上之電荷/軌道有序溫度(T_{COO})。..... | 50 |



第一章 緒論

龐磁阻(colossal magnetoresistan)氧化物，因其 d -軌域電子與晶格、磁矩、以及電子軌域間，具有遠較一般金屬系統中電子與這些自由度間更強的作用，故一般亦稱其為強關聯電子系統。強關聯電子系統材料，不僅在凝態物理的基礎研究上，有許多新穎有趣的物理尚待釐清，在應用上更具深遠的潛力(如可用在高敏感讀寫頭與非揮發性記憶體中)。因此近 20 年來，這類材料已吸引許多研究者，進行相當廣泛的研究，可說是與高溫超導材料並列為凝態物理研究中最重要的一項研究課題之一。其中最顯著的例子就是，鈣鈦礦結構(perovskite structure)之鑷錳氧化物(LaMnO_3)系列。舉例而言，鑷鈣錳氧化物($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$)中，改變鑷與鈣之摻雜比例，可以擁有豐富的相變[1]。 $x = 0$ 時， LaMnO_3 為反鐵磁(antiferromagnetic)絕緣態； $0.2 < x < 0.48$ 時，會從順磁 (paramagnetic) 絕緣態轉變為鐵磁 (ferromagnetic) 金屬態； $0.48 < x < 0.82$ 之間，則是由順磁絕緣態轉變成反鐵磁電荷有序(antiferromagnetic-charge ordering)絕緣態。

歷年來學者們使用過多種實驗方法與儀器來研究鈣鈦礦錳氧化物，例如：中子散射實驗[2]、X 光吸收光譜[3]、超導量子干涉儀...等等，目的在於想了解電子分佈、鐵磁性與反鐵磁性區域的分佈與導電性的關係。又 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜會因為基板不匹配 (mismatch)程度、鍍膜環境條件、膜厚和表面微結構(microstructure)...等等而有與塊材不盡相同的特性表現；其中的機制包含了應力(strain)、雙交換機制(double exchange)[4]、楊-泰勒晶格扭曲 (Jahn-Teller distortion) 對電荷、磁矩與軌域有序的影響 (charge/spin/orbital ordering)，解釋著各種磁特性變化成因。

Goodenough 的研究指出[5]，當鑷與鈣摻雜比例相同時($x = 0.5$)， Mn^{3+} 離子數量會和 Mn^{4+} 離子一樣多。雖然，在 Mn^{4+} 離子附近的 Mn^{3+} 離子和晶格空缺是隨機存在，但能遷移(migration)的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 離子 $3d$ 軌域電子會使 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 離子有序地排列好，產生電荷有序，且可以三種不同型態存在。2009 年，Huang 等人研究中提到電荷有序的表現和膜厚、退火溫度有關[6]，並且利用四點電阻量測可得知，電荷有序發生時，電阻率

和磁化係數對溫度的變化均會顯現明顯的熱滯(hysteresis)現象。即使至今日，複雜的強關聯電子系統仍有許多特性尚待解釋釐清，在另一方面則還淺藏著許多有用的特性尚待開發。

在 2011 年，Ward 等人研究指出[7]，薄膜特性可分別從兩種方式去控制，第一種是基板的選擇，計算出晶格常數的不匹配程度，藉由磊晶成長(epitaxial growth)，在薄膜中產生伸張(tensile)或壓縮(compressive)應力，進而影響 Jahn-Teller distortion 效應，提高或降低相轉變溫度。第二種方法，將鐵磁性材料鑲嵌在薄膜中，或使之成為奈米粒子(nano-particles)長在薄膜表面，利用鐵磁性材料磁矩對薄膜本身磁矩之間的強關聯作用，以控制薄膜特性。Ward 研究群在 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3$ 薄膜上成長 Fe 奈米粒子，再覆蓋 NaCl 保護層以防止 Fe 在空氣中氧化。利用 QD-PPMS(Quantum Design Physical Property Measurement System)量測表面電阻，發現 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜原本的絕緣體特性， $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜表面磁矩被 Fe 奈米粒子磁矩影響後，整齊排列形成電子通道，產生金屬-絕緣相變溫度(T_{MI})；利用 QD-MPMS(Quantum Design Magnetic Properties Measurement System)量測磁矩大小，發現垂直基板面(out-plane)磁矩會變小、平行基板面(in-plane)磁矩會變大，推測由於 Fe 奈米粒子的磁矩在 in-plane 方向上，進而和 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的磁矩偶合。

本研究擬對 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜做深入的探討，並試圖回答下列幾的問題：(1)改變基板應力會對薄膜產生電荷有序的溫度(T_{CO})和尼爾溫度(Neél temperature; T_N)有什麼影響？(2)增加了一層磁性材料如鐵氧化物(Fe_2O_3)後，會對擁有電荷有序的薄膜產生什麼影響？我們利用固態燒結法製成 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 靶材，再以脈衝雷射鍍膜成長不同厚度的 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜於 $\text{SrTiO}_3(110)$ 與 $\text{LaAlO}_3(110)$ 基板上。薄膜結構的分析，則經由 X 光四環繞射儀測得晶格常數及晶格軸向、原子力顯微鏡(atomic force microscopy)掃描出表面形貌、 α -step 儀測量出膜厚。得知薄膜基本性質後，使用超導量子干涉儀(superconducting quantum interference device; SQUID)、四點電阻量測儀測量薄膜的磁、電特性。綜合以上，我們將有完整的資料來討論 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜相關的重要問題。

本篇論文架構安排如下：第一章為緒論。第二章為介紹 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜晶體結

構、電子結構，以及其電荷有序、電子傳輸機制。第三章為實驗系統與操作原理，介紹各種儀器的原理及操作。第四章為實驗結果與討論，將 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜的基本性質與相轉變溫度做比較，得以討論基板應力對薄膜的電荷有序和電子傳輸之間的關聯，以及鐵磁層對 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜的磁電特性影響。在第五章為研究結果做個總結論。



第二章 材料特性與理論

2.1 龐磁阻錳氧化物之晶體結構

材料中的導電載子運動軌跡因外加一磁場而改變其電阻特性稱之為磁阻，簡單的分成五大類：常磁阻(ordinary magnetoresistance)、異向性磁阻(anisotropic magnetoresistance)、巨磁阻(giant magnetoresistance)、龐磁阻(colossal magnetoresistant)、穿隧式磁阻(tunneling magnetoresistance)。其中，龐磁阻效應存在於鈣鈦礦結構的氧化物中，其磁阻隨外加磁場變化而有數量級以上的改變。

錳氧化物的晶體結構為鈣鈦礦結構(perovskite structure)，一般表示式為 $R_{1-x}A_xMnO_3$ ，R 是三價的稀土金屬(rare earth)，A 是摻雜去取代 R 的二價鹼土族金屬。本研究所使用的材料為 $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ，如圖 2.1 所示，立方體中心的錳(Mn)原子被四周面心的六個氧(O)原子以八面體(octahedral)方式包圍，而立方的體八個頂點是鐳(La)原子或鈣(Ca)原子。受到基板不匹配程度的影響，Mn-O-Mn 的鍵角和鍵長會跟著改變，八面體也就跟著形變。

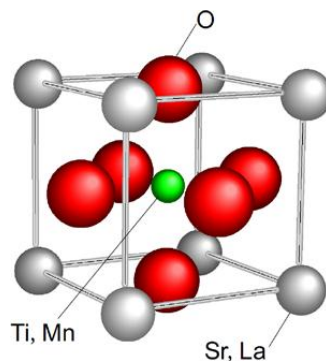


圖 2.1：鈣鈦礦晶體結構示意圖。

在龐磁阻錳氧化物鈣鈦礦結構中，錳離子會因為鐳與鈣摻雜的比例不同而形成不同比例 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 離子，這時 MnO_6 的八面體結構就扮演著相當重要的角色。一開始，錳離子與六個氧離子之間的庫侖力作用，使原本 3d 軌域的簡併態因晶格場(crystal field)

效應分裂成 e_g 和 t_{2g} 兩種能階。又因為受到基板應力的影響，八面體會扭曲成最低能量的型態，而使 e_g 和 t_{2g} 兩種能階再各自分裂，此形變效應稱為 Jahn-Teller distortion，如圖 2.2 所示[8]。

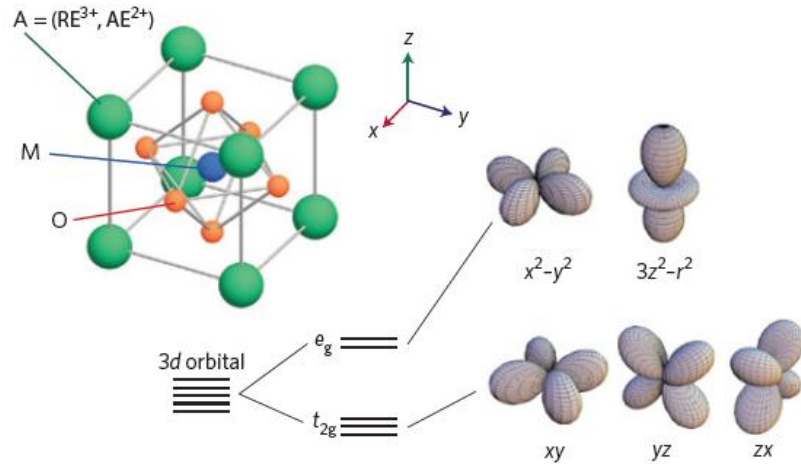


圖 2.2：當 MnO_6 受到 Jahn-Teller distortion 影響時，錳離子的 3d 軌域會分裂成不同的軌道。[8]

本研究使用的 $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ 中， Mn^{3+} 離子中的 3d 軌域有四個電子， Mn^{4+} 離子中的 3d 軌域有三個電子。由罕德定理(Hund's rule)得知， Mn^{4+} 離子的外層電子會填滿 t_{2g} 軌域，形成球形軌道。 Mn^{3+} 離子的電子依晶體形變有不同軌域：若八面體伸長(縮短)，最外層電子會填到 $3z^2-r^2$ 軌域(x^2-y^2 軌域)，如圖 2.3 所示。

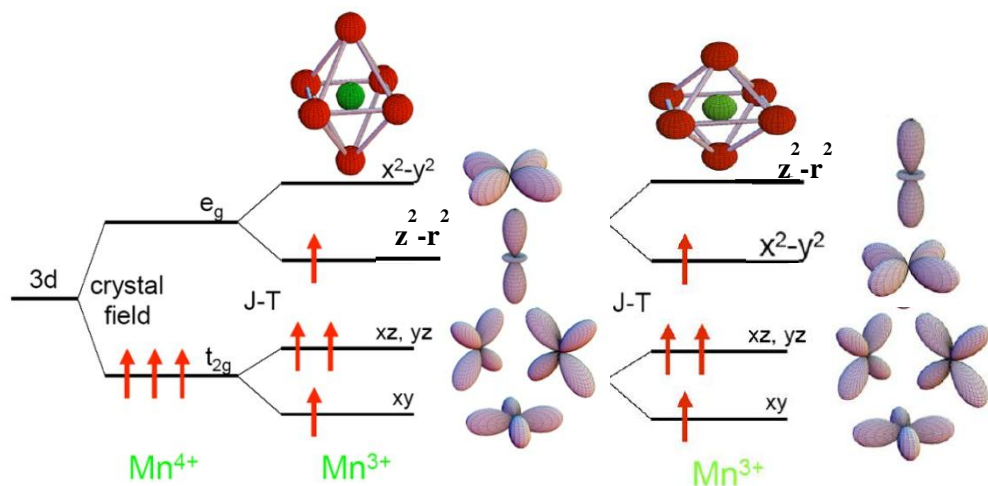


圖 2.3： Mn^{3+} 離子的電子軌域分佈示意圖。當 $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ 長軸被壓縮時，電子會填在 x^2-y^2 軌域上；當長軸被拉長時，電子會填到 $3z^2-r^2$ 軌域。

2.2 鏷鈣錳氧化物之磁特性

物質的磁性起源於原子電子的軌道運動(orbital)與自旋運動(spin)產生的磁矩現象。磁性物質每單位容積所含磁矩稱為磁化強度 \vec{M} (通常以 \vec{M} 表示)，方向由 S 極指向 N 極。磁化可由(2.1)式表示：

$$\vec{B} = \vec{M} + \mu_0 \vec{H} \quad (2.1)$$

\vec{B} 為磁通密度(magnetic flux density)，單位為 W_b/m^2 ； \vec{H} 為磁場強度，單位為 A/m； μ_0 為真空的導磁係數(permeability)， $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m。又磁場強度和磁場的關係為(2.2)式：

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.2)$$

χ 為磁化係數(magnetic susceptibility)，其單位為 H/m，與真空導磁係數有關聯如(2.3)式，故可用磁化係數來表示磁通密度，如(2.4)式。

$$\bar{\chi} = \frac{\chi}{\mu_0} \quad (2.3)$$

$$\vec{B} = (\chi + \mu_0) \vec{H} = \mu \vec{H} \quad (2.4)$$

其中 $\bar{\chi}$ 為相對磁化係數， μ 為導磁係數，單位亦為 H/m。

導磁係數從極弱的 10^{-5} 到極強磁的 10^6 ，有時會是負值。 $\bar{\chi}$ 的各種變化型式可用物質的磁性結構來解釋，如圖 2.4。磁性可分為：反磁性(diamagnetism)、順磁性(paramagnetism)、反鐵磁性(antiferromagnetism)、準磁性(metamagnetism)、寄生性鐵磁性(parasitic ferromagnetism)、陶鐵磁性(ferrimagnetism)、鐵磁性(ferromagnetism)。在本章節僅介紹順磁性、鐵磁性和反鐵磁性三種。

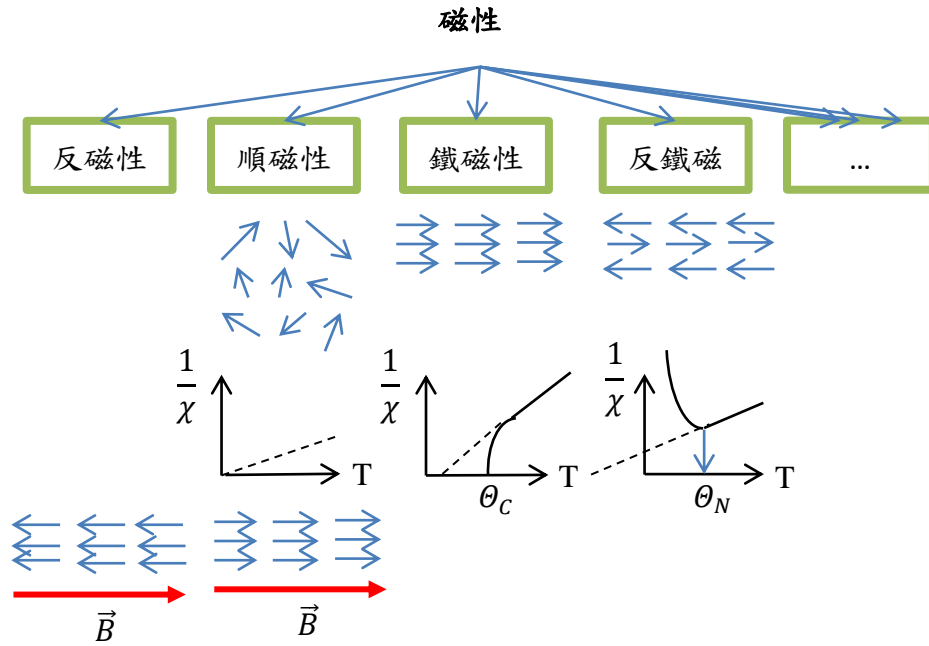


圖 2.4：磁性的示意圖。 \rightarrow 表示磁矩的方向； \vec{B} 為外加磁場。[9]

順磁性物質的磁化 \vec{M} 與磁場 \vec{H} 成正比， χ 的大小在 10^{-3} 到 10^{-5} 之間。順磁性物質之磁矩與磁性環境隔離時，能自由改變方向，在有限溫度下，磁矩受到熱擾動會呈現雜亂分佈。外加磁場時，會產生弱感應磁化，平行於外加磁場，磁化與絕對溫度成反比(居里定律)。

反鐵磁性是一種弱磁性，與順磁性一樣顯示小的正磁化係數。 $\chi-T$ 曲線上，低於尼爾溫度時，磁矩會呈現逆平行排列，且正向磁矩與反向磁矩彼此完全抵消，磁化係數隨溫度升高而增加；當溫度高於尼爾溫度時，磁矩呈現雜亂排列，故磁化係數隨溫度升高而遞減。

鐵磁性物質的磁矩彼此同方向平行排列且相鄰磁矩間有強烈的正交互作用；其排列會受熱擾動影響，自生磁化隨溫度改變。高於居里溫度時，磁化係數適合 Curie-Weiss 定律；此定律指出 $\frac{1}{\chi}$ 在居里點為零，且隨溫度升高呈線性增加。鐵磁物質通常並非自生磁化，而是處於去磁狀態(demagnetized state)，這是由磁塊內部分成許多磁區(domain)，各磁區均自生磁化，方向不盡相同。若外加一磁場使鐵磁性物質達到磁化飽和(saturation magnetization)，其值為自生磁化；再將外加磁場降為零，鐵磁性物質之磁化並不會歸為

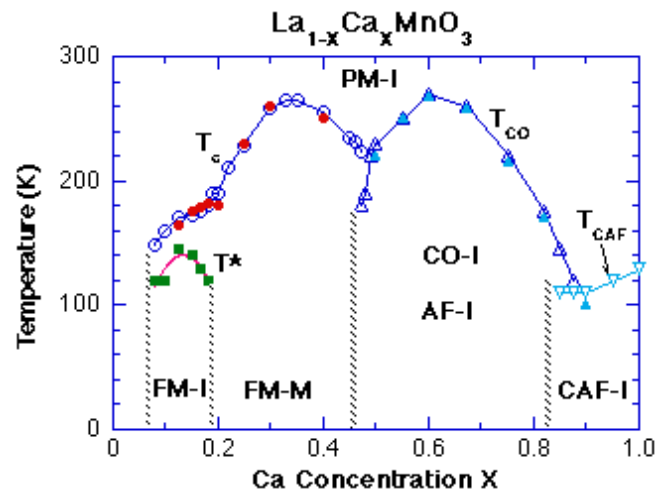


圖 2.6： $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 相圖。鐵磁金屬相轉變成鐵磁絕緣相的轉變溫度：■。順磁絕緣相轉變成鐵磁金屬相的轉變溫度：○(由 SQUID 量測 $M(T)$ 得知)；●(由聲速量測 $v_s(T)$ 得知)。順磁絕緣相轉變成反鐵磁絕緣相或電荷有序絕緣相的轉變溫度：▲(由 SQUID 量測 $M(T)$ 得知)；▲(由聲速量測 $v_s(T)$ 得知)。順磁絕緣相轉變成傾斜反鐵磁絕緣相的轉變溫度：▼。[1]



2.3 鏷鈣錳氧化物之電特性

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 晶體之傳導載子會隨著溫度改變，如圖 2.6 所示。高溫時，鏷鈣錳氧為絕緣體；低溫時，只有是 $0.2 < x < 0.48$ 的鏷鈣錳氧為導體，其餘則為絕緣體。絕緣-金屬相變，傳統的解釋以雙重自旋交換機制(double exchange mechanism)為主，其機制簡述如下。

$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 中，錳離子以 Mn^{3+} 與 Mn^{4+} 同時且同量存在。當 Mn^{3+} 與 Mn^{4+} 之自旋方向相同時， Mn^{3+} 上的 e_g 電子會先躍遷(hopping)到 O^{2-} 的 $2p$ 軌域上相同自旋方向的位置，而 $2p$ 軌域上相同自旋方向的電子同時再 hopping 到 Mn^{4+} 的 e_g 態上，如圖 2.7 所示[4]。由於 O^{2-} 為全滿軌域， Mn^{3+} 與 Mn^{4+} 之間的跳躍，會使物質成鐵磁性。若 Mn^{3+} -O- Mn^{4+} 鍊之間的鍵長為 d 、鍵角為 θ ，電子躍遷機率 t 為：

$$t \propto \frac{\cos \frac{\theta}{2}}{d} \quad (2.5)$$

當 $\theta = 0^\circ$ 時，電子躍遷機率最大，電子就可以在鄰近跳躍，使電阻值下降；當 $\theta = 180^\circ$ 時，躍遷機率為零。

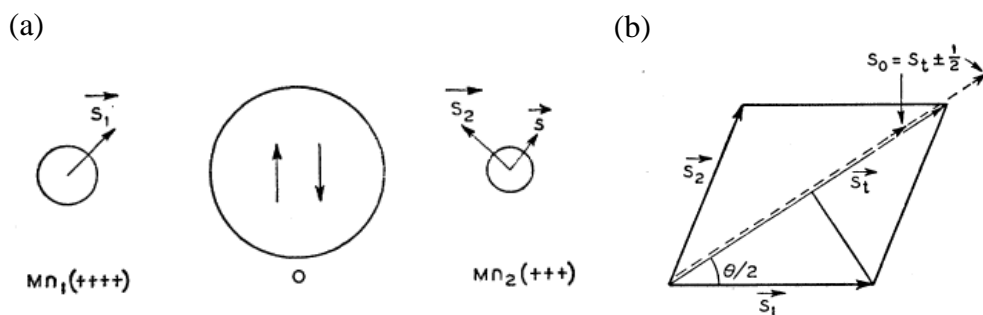


圖 2.7：雙重自旋交換機制示意圖。[4]

$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的電荷載子(charge carriers)因庫倫作用力(Coulomb force)、Jahn-Teller distortion...等因素，侷限(localize)在真實空間中特定之離子晶格點，形成了在不同晶格點上相同元素的離子價數有序排列，稱之為電荷有序，分別有 type-C 和 type-CE 等型態，

如圖 2.8 所示[5]。又 Mn-O-Mn 之間的共價鍵會因鍵長 d 、鍵角 θ 扭曲而形變成不同的鍵結，使 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 分別沿著 $[111]$ 、 $[100]$ 和 $[101]$ 方向排列；反鐵磁磁矩則有 $[101]$ 和 Z 字鍊(zigzag)兩種排列方式。

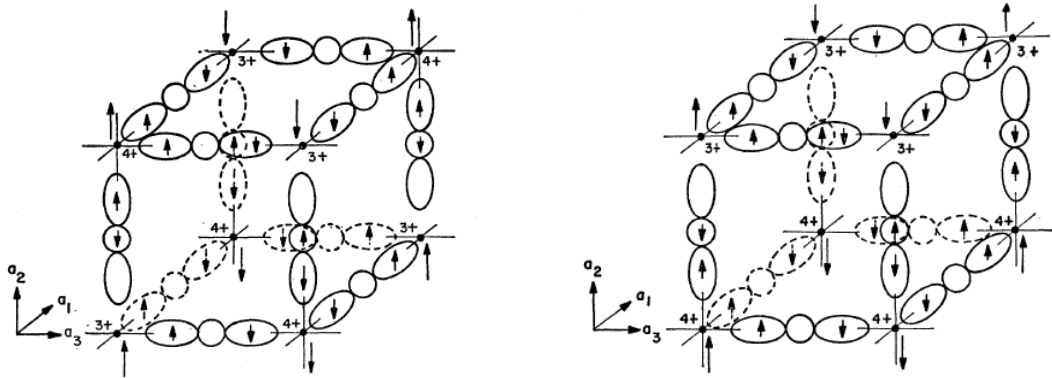


Fig. 3(a). High-energy ordered structure for $x=0.5$; type C. Fig. 3(b). High-energy magnetic lattice for $x=0.5$; type C.

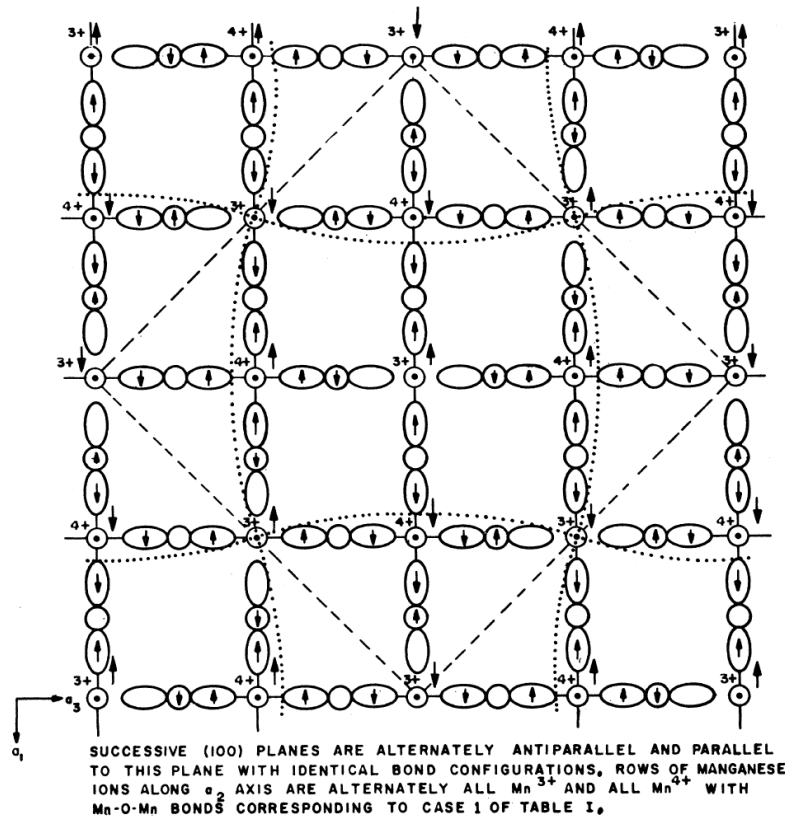


FIG. 4. Low-energy magnetic lattice for $x=0.5$; type CE.

圖 2.8：分別為兩種 type-C(上)與 type-CE(下)電荷有序的排列方式。[5]

當 $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ 塊材發生電荷有序特性時，尼爾溫度(T_N)與電荷有序轉變溫度(T_{CO})均可在 $R-T$ 量測與 $M-T$ 量測看到明顯的熱滯現象，如圖 2.9 所示[10]。A、B、C、D、E、E1、E2 七種樣品之間，改變塊材成長過程中加熱的步驟，如表 2.1 所示。圖 2.9(b)中，

若慢慢增加熱處理的溫度，樣品中氧空缺使晶格間擾動，導致由樣品 A 到樣品 E，塊材中電荷有序的現象愈明顯。文獻內提到，可藉由 grain size 的大小，去控制鐵磁-金屬態與電荷有序-反鐵磁態共存與否；而鐵磁-金屬態與電荷有序-反鐵磁態相分離，與 Mn^{4+} 含量比例無關。

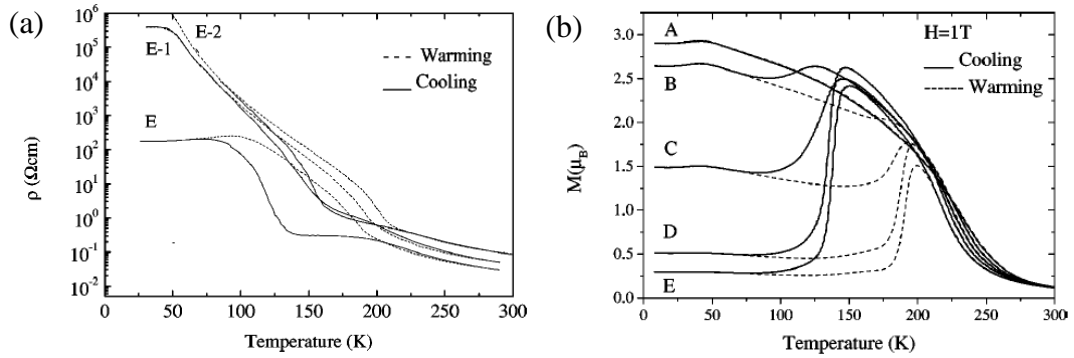


圖 2.9：電荷有序會使電阻率隨溫度下降突然上升，磁矩隨溫度下降突然下降。[10]

表 2.1：以控制熱過程，改變 $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ 塊材的特性。[10]

| Sample | Thermal treatment | Grain size (nm) | Mn^{+4} (%) |
|--------|-------------------|-----------------|---------------|
| A | 5 h at 900 °C | 180 | 54.5 |
| B | A+5 h at 950 °C | 250 | 53.4 |
| C | B+5 h at 1000 °C | 450 | 55.6 |
| D | C+5 h at 1100 °C | 950 | 53.5 |
| E | D+5 h at 1200 °C | 1300 | 55.3 |
| E1 | E+5 h at 1200 °C | 1300 | 54.0 |
| E2 | 10 h at 1200 °C | 1300 | 51.4 |

第三章 實驗系統與操作原理

本實驗以不同的成長條件製備 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LCMO) 薄膜於 SrTiO_3 (110) 與 LaAlO_3 (110) 基板上，對其進行一系列基本量測及變溫電阻 ($R-T$) 量測，以篩選具有電荷有序特徵之薄膜。隨後以發生電荷有序之薄膜，做更深入的電特性探討；相同的成長條件成長 LCMO 薄膜，增加鐵磁層並探討此鐵磁層對 LCMO 薄膜電磁特性之影響。以下將詳細介紹實驗的整體流程，與使用各種測試分析儀器系統之操作原理。

3.1 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 靶材製備

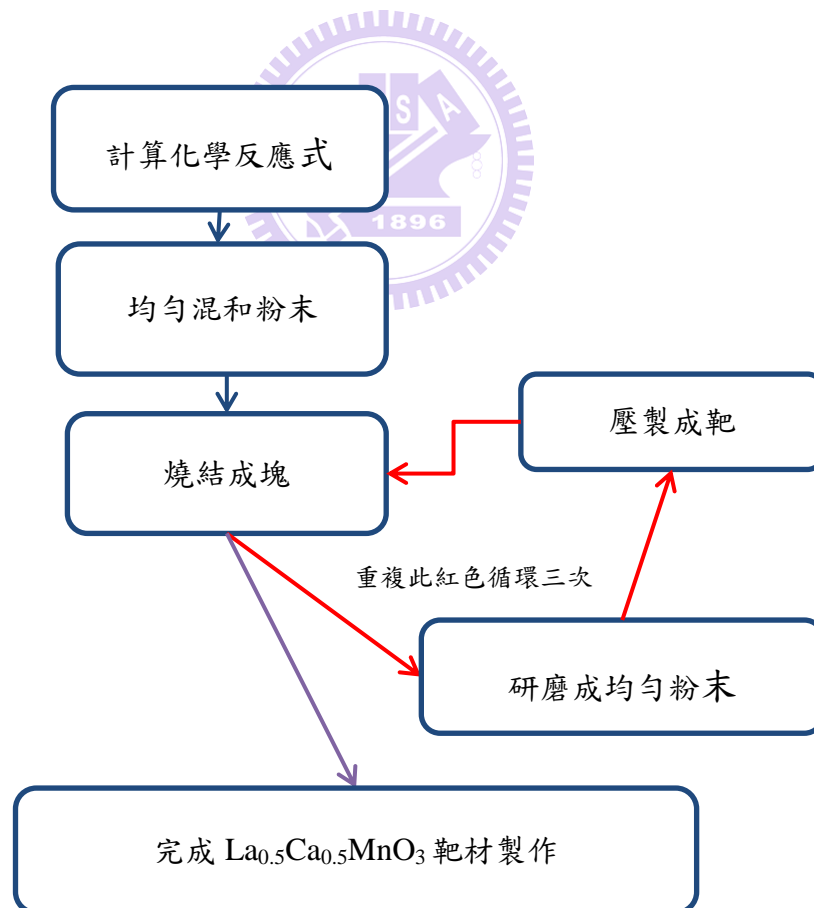
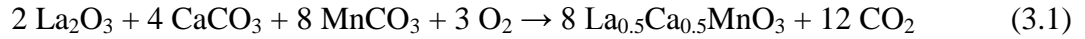


圖 3.1：製作靶材流程圖。

本實驗製作的靶材是使用固態燒結法(solid state reaction method)，其製作流程如圖 3. 1 所示。先將化合物 La_2O_3 、 CaCO_3 、 MnCO_3 粉末依照下述化學反應式，所需之莫耳數比例準備適量的化合物。



將前述比例之化合物均勻混合後，利用瑪瑙鉢將混合粉末研磨均勻，用氧化鋁盅裝載後置入高溫爐，在空氣中以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率加熱至 1400°C ，持溫 40 小時之後自然降溫。將燒結完的塊材研磨成細緻粉末，利用壓靶機把粉末壓成適當形狀後置入箱型高溫爐，在空氣中以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率加熱至 1400°C 持溫 40 小時後自然降溫。重複壓塊燒結是為了讓化合物間的反應更趨完全，並保持其組成成分，且經研究發現，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，可以得到密度較高、機械強度較佳的靶材。因此，研磨、燒結的動作重複三次後，完成 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 靶材的製作。

從製作好的靶材表面刮取一些粉末，以 X 光繞射儀量測燒結所形成的結構，確認我們做出來的靶材是正確的相和組成。

3.2 薄膜沉積系統簡介與步驟

本實驗使用脈衝雷射蒸鍍系統（Pulse Laser Deposition System；PLD）製作薄膜，系統架構如圖 3.2 所示。

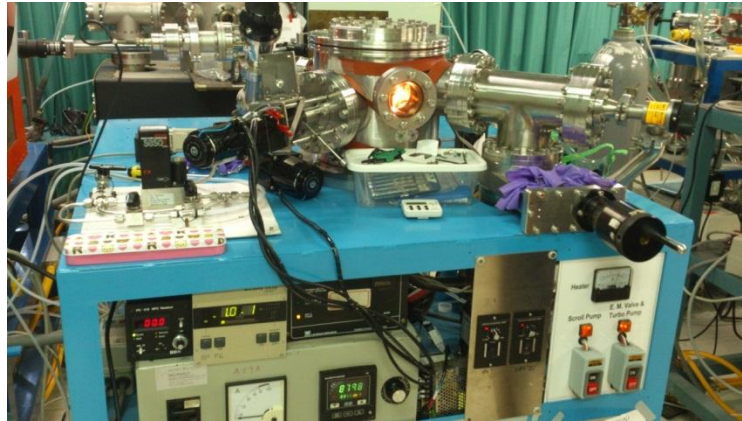


圖 3.2：PLD 設備。

利用聚焦後的雷射光束打破材料表面數層的原子、分子結合能，瞬間將物質昇華剝離；由於雷射為脈衝形式，材料只有表面會產生反應，能保持靶材之原子、分子成份，因此可蒸鍍化合物而不破壞其組織成份。脈衝雷射沉積具有蒸鍍速率高、蒸鍍薄膜和靶材的組成非常相近的特性，且品質良好純淨、系統架設簡易、不須額外電源即可產生電漿環境等優點。多年來在製備高超導薄膜、金屬氧化物薄膜...等樣品，已有廣泛的應用。

本實驗室所使用的雷射為 KrF 準分子雷射（Lambda Physika Lextra 200），光源波長為 $\lambda=248\text{ nm}$ ，脈衝寬度為 12 ns。每一個脈衝最高輸出能量為 500 mJ，雷射出光頻率可從 1 Hz 調整至 10 Hz。由於雷射輸出波長屬於紫外光波段，無法以肉眼觀察，因此另外採用一可見光束來做為校準光源。校準光源為綠色可見光的 Nd-YAG 雷射，將其光源設置在 KrF 準分子雷射後頭，如圖 3.3 所示，使 Nd-YAG 雷射與 KrF 準分子雷射兩光源的路徑幾乎相同。鍍膜前調整好綠光位置，使 KrF 準分子雷射可精準的打在靶材表面適當的位置上。

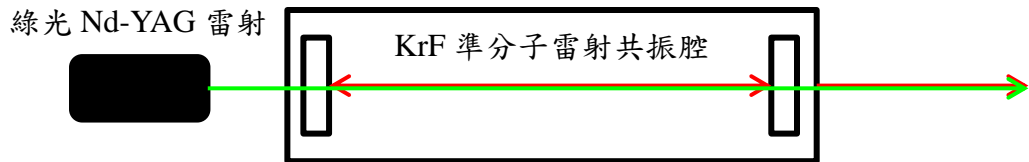


圖 3.3：KrF 準分子雷射與 Nd-YAG 雷射位置相對示意圖。

由於雷射出光能量並非均勻，因此先利用一長方形的限光器，只擷取雷射中央能量較均勻的部份；經過限光器的光束再經過一反射鏡，將光源引向真空腔的方向。利用焦距為 40 cm 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，雷射光束將聚焦在靶材上，面積約 4 cm^2 ；而光束與靶材表面的夾角為 45° 。

鍍膜的步驟如圖 3.4 所示。

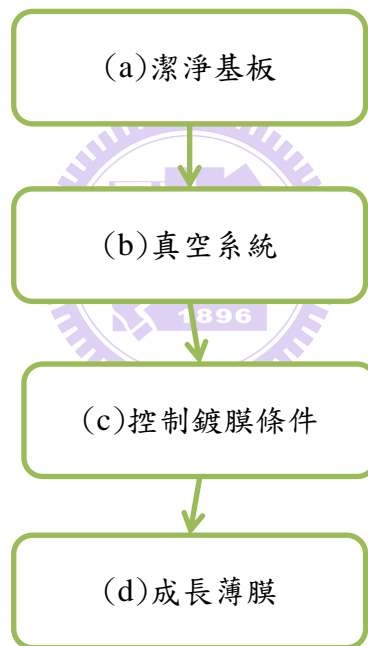


圖 3.4：鍍膜流程示意圖。

(a) 潔淨基板：

a-1：利用鎢鋼筆將基板裁切成適當的大小後，裝在燒杯中分別用丙酮、甲醇、去離子水以隔水的方式，置於超音波震盪器中震盪五分鐘，最後用氮氣吹淨表面。

a-2：依序利用不同型號之砂紙，由粗至細，將鋼板拋光後，分別以丙酮、甲醇、去離子水擦拭乾淨，並用氮氣吹淨表面。

a-3：利用銀膠將基板黏貼在鋼板上，用烤盤以 150 °C 烤 15 分鐘。

(b) 真空系統：

b-1：將高真空計與分子幫浦閥門關閉後，通以液氧氣體使真空腔體充滿氧氣，使之破真空。

b-2：將黏貼好基板的鋼板置於加熱燈泡前，分別將感溫計、吹風口及靶材的位置調好，測試靶材自轉、雷射光路、出風口位置後，關閉真空腔門。

b-3：如圖 3.5 所示，先打開閥門 B，用機械幫浦將真空腔體初抽至 5×10^{-2} torr 以下，關閉閥門 B 後，打開分子幫浦電源及閥門 C，使分子幫浦運轉至正常轉速後，再打開閥門 A，將真空度抽至 6×10^{-6} torr 以下。

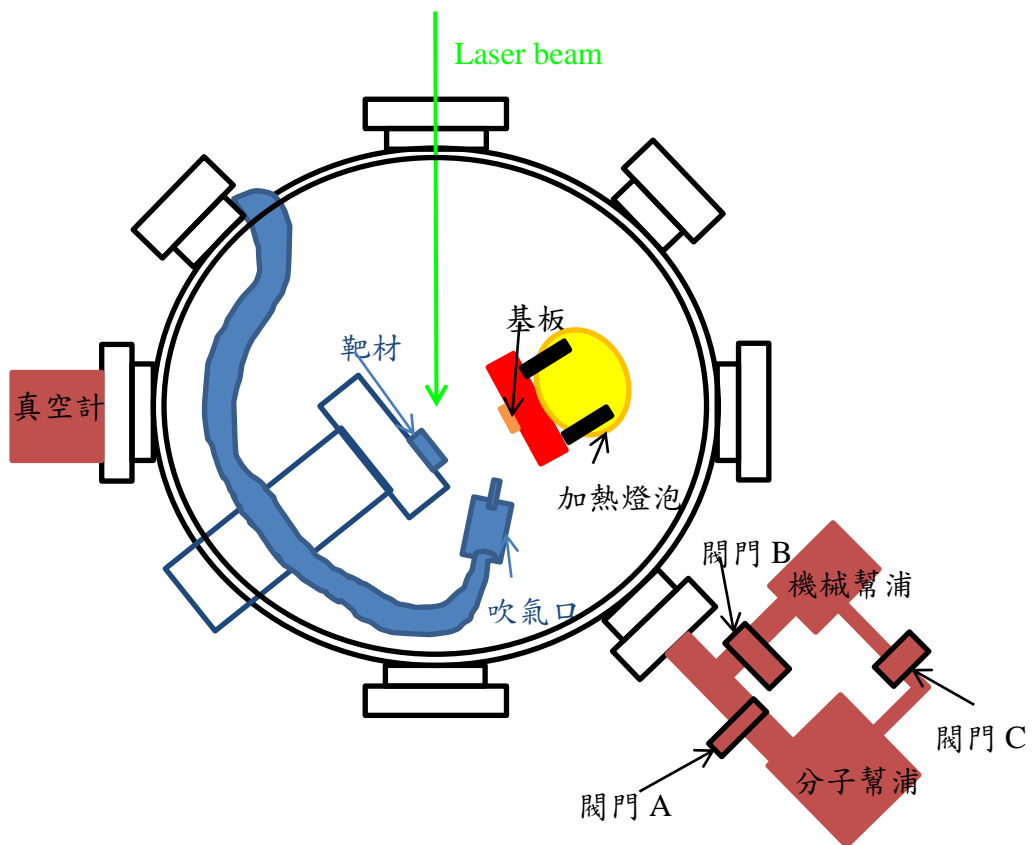


圖 3.5：真空系統示意圖。

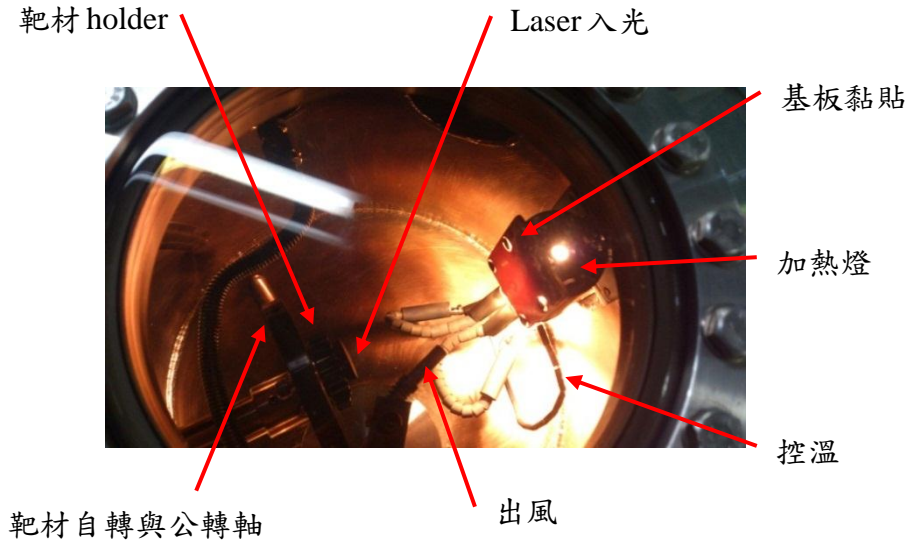


圖 3.6：由觀景窗往 chamber M 內拍攝鍍膜情形。

(c) 控制鍍膜條件：

鍍膜條件設定脈衝頻率 5 Hz、雷射能量約 $3\sim 5 \text{ J/cm}^2$ 為鍍膜條件。打開加熱燈泡電流使真空腔體環境加熱到適當溫度，控制超高純氧至適當氧壓，使靶材自轉後可開始鍍膜。

(d) 成長薄膜：

將 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 靶材用脈衝雷射蒸鍍出電漿後，電漿離子會在基板表面沉積成核島，最後再聚集成連續薄膜，如圖 3.7 所示。

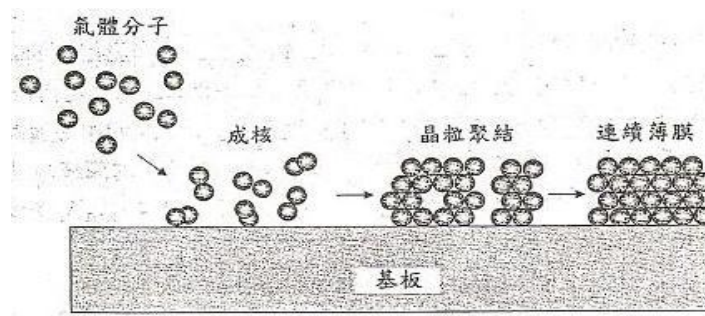


圖 3.7：薄膜沉積原理示意圖。

鍍膜完成後關閉加熱器、真空計、靶材自轉電流、雷射及閥門 A，將大量氧氣通入鍍膜腔體內進行淬冷 (quench)，直到溫度降為常溫。

3.3 X 光四環繞射分析儀

成長好的薄膜可利用 X 光四環繞射分析儀，分析薄膜之軸向與晶格常數，再計算出基板對薄膜的應力。本實驗室使用的 Bruker X 光四環繞射儀系統使用銅靶， $K_{\alpha 1}$ 波長 $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ， $K_{\alpha 2}$ 波長 $\lambda=1.5444 \text{ \AA}$ ， K_{β} 波長 $\lambda=1.3922 \text{ \AA}$ [11]。一開始，可設定初始角度(θ)，使樣品表面與 X 光夾角為 θ (degree)、探測器與 X 光夾角為 2θ ，X 光會通過樣品在晶體中層面與層面之間反射，反射光由探測器接收。轉動 θ 與 2θ 角，若 X 光在晶體層面間漫射、散射，反射光會產生破壞性干涉，探測器接收到的光強度為背景值；若 X 光經過層面與層面之間為排列整齊的連續晶面，反射光會產生建設性干涉，探測器在 2θ 位置上接收到的光強度出現峰值，而 2θ 可用布拉格繞射定律計算出晶體層面之間的距離 (d)。

由布拉格繞射定律得知，當光進入連續晶面時，反射光的夾角 θ 、晶格平面間距 d 、入射光波長 λ 三者之間的關係為：

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.2)$$

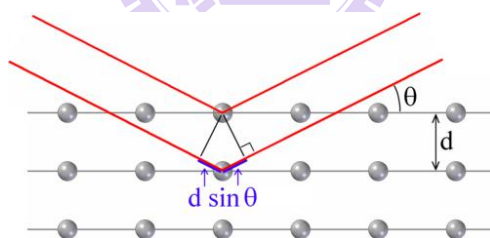


圖 3.8：布拉格繞射示意圖。

資料來源 <http://www.x-ray-optics.com/>

以上敘述之 θ - 2θ scan，可計算出垂直基板方向(out-plane)的薄膜晶格常數，為了解平行基板方向(in-plane)的薄膜晶格常數，則需要轉動一個角度(ϕ degree)。以我們的薄膜為例子，當 out-plane LCMO(200)薄膜成長在 STO(110)基板上，則可預測 in-plane LCMO(020) \parallel STO(001)與 LCMO(002) \parallel STO($\bar{1}10$)，如圖 3.9 所示。利用 LCMO(220)層面與層面之間的距離 d 值，畢氏定理可計算出的理論角度 ϕ 值，轉動立體角 ϕ 使 LCMO(220)與 X 光及探測器兩者相互平行，轉動 ϕ 角可得知 LCMO(220)為二軸對稱。繼

而將 LCMO(202)、STO(001)與 STO($\bar{1}10$)之 ϕ 角測得，則可準確知道樣品在 in-plane 上的軸向以及估算出基板對薄膜的應力。

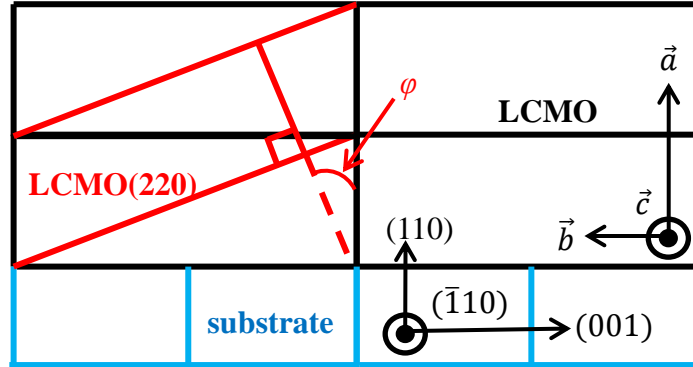


圖 3.9： ϕ 角示意圖。

如圖 3.10，將樣品放在抽氣吸盤上對準位置，先設 ϕ 角度為 0° ，測量出 $2\theta/\theta$ 對光強度(intensity)的繞射分析圖，得知薄膜垂直基板的軸向與其晶格常數大小。其次調整適當的 ϕ 角度，固定 $2\theta/\theta$ 角度的理論值，先粗略測量出 ϕ 角度；找到其對稱軸後，再分別校正 $2\theta/\theta$ 角度、 ϕ 角度，量測出正確的 ϕ 角度以得知薄膜平行基板的軸向。

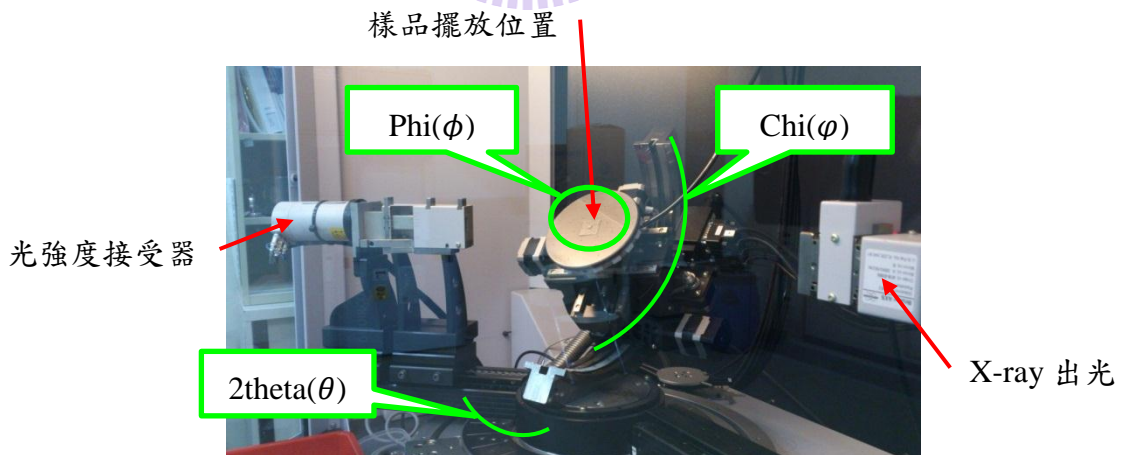


圖 3.10：X 光四環繞射儀。

3.4 薄膜厚度量測系統(α -step profilometer)

本實驗利用基板與薄膜之間的應力來成長我們所需要的薄膜電特性，因此膜厚也是重要的條件之一。若需要得知薄膜厚度，在鍍膜時，就先將薄矽基板擋住一邊，使平面上擁有薄膜與基板的邊界階梯處。

將樣品置於圓盤上，先將針頭停放在基板處校正水平，再將針頭移動至可穿越薄膜與基板的邊界階梯處，以橫跨高低處掃描橫切面，得知薄膜厚度大小。本實驗室使用之 α -step profilometer 為接觸式針頭，故測量後會傷害樣品膜面。

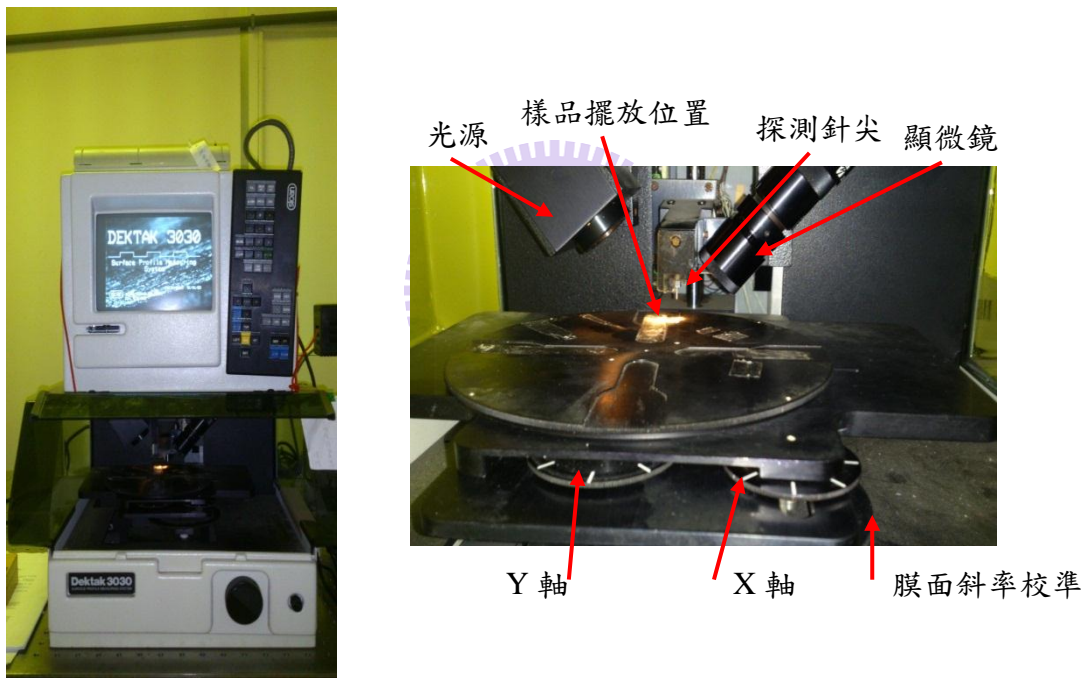


圖 3.11：薄膜應力量測系統 (α -step profilometer)。

3.5 原子力顯微鏡

掃描式顯微鏡(atomic force microscopy)是利用特製的微小探針，偵測探針與樣品表面之間的交互作用力，然後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 \AA ($10^{-10} m$)

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。圖 3.12 是原子力顯微鏡的結構示意圖。

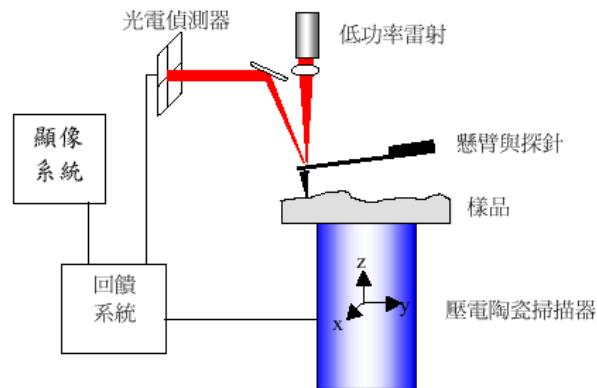


圖 3.12：原子力顯微鏡示意圖。

原子力顯微鏡的探針是由一個針尖附在懸臂樑前端所組成，當探針尖端與樣品表面接觸時，由於懸臂樑的彈性係數和原子間的作用力相當，因此針尖原子與樣品表面原子的作用力便會使探針在垂直力方向移動，作用力來源包括探針和表面的凡得瓦力 (Van der Waals force) 與探針和表面的外層電子之間的庫倫排斥力。簡單的說就是樣品表面的高低起伏使探針作上下偏移，而藉著調整探針與樣品距離，便可在掃描過程中維持固定的原子力，此垂直微調距離，或簡稱為高度，便可當成二維函數儲存起來，也就是掃描區域的等原子力圖像，這通常對應於樣品的表面地形，一般稱為高度影像。原子顯微鏡的操作模式可大略分為以下三種：接觸式(Contact mode)、非接觸式(Non-contact Mode)、輕拍式(Tapping mode)。

a. 接觸式模式

在接觸式操作下，探針與樣品間的作用力是原子間的排斥力，這是最早被發展出來的操作模式。由於排斥力對距離非常敏感，所以接觸式模式掃描較容易得到原子解析度。在一般的接觸式量測中，探針與樣品間的作用力很小，約為 10^{-6} 至 10^{-10} N (Newton)。

b. 非接觸式模式

為了解決接觸式模式可能損壞樣品的缺點，便有非接觸式模式發展出來，這是利用原子間的長距離吸引力凡得瓦力來運作。凡得瓦力對距離的變化非常小，因此必須使用調變技術來增強訊號對雜訊比，便能得到等作用力圖像，這也就是樣品的高度影像。一般非接觸式只有約 10^{-9} m 的解析度，不過在真空環境下操作，其解析度可達原子級的解析度，是原子力顯微鏡中解析度最佳的操作模式。

c. 輕拍式模式

輕敲式模式則是將非接觸式加以改良，其原理是將探針與樣品間距離靠近，然後增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸樣品。由於樣品的表面高低起伏，使得振幅改變，再利用類似非接觸式的回饋控制方式，便能取得高度影像。由於接觸式掃描容易刮傷試片表面，所以後來改用驅動探針跳動來掃描試片，如此接觸試片表面時探針施予的力量不但小了許多，且只有正向作用力，但是此時系統不再利用探針懸臂的偏折量來作回饋，而是探針跳動時懸臂的振幅量來回饋。

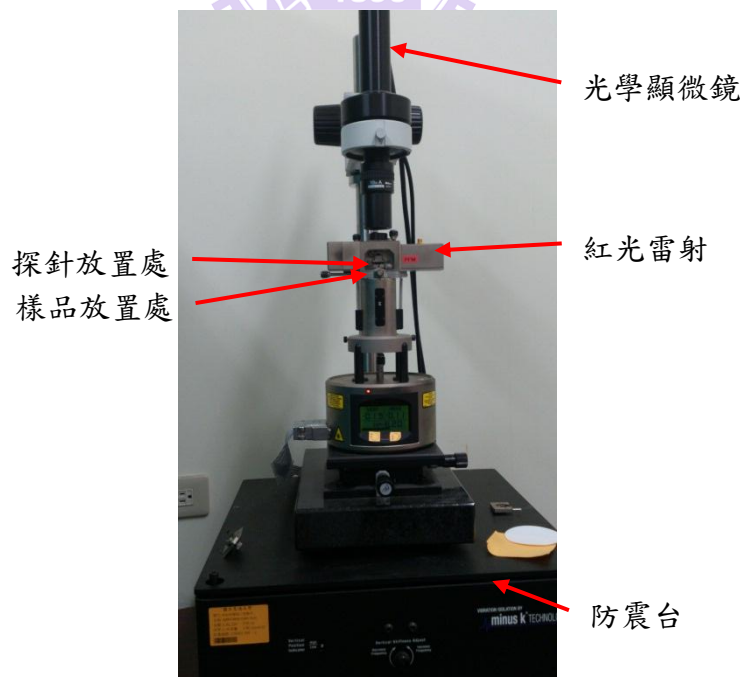


圖 3.13：原子力顯微鏡。

3.6 超導量子干涉儀

利用超導環路中之磁通量為量子化及約瑟芬接合點(Josephson Junction)限制超導電流等效應所製出之超導元件，依結構的不同可分為：由一個約瑟芬元件組成的射頻超導量子干涉儀(Radio Frequency Superconducting Quantum Interference Device；RF-SQUID)以及由兩個約瑟芬元件並聯而成的直流超導量子干涉儀(Direct Current Superconducting Quantum Interference Device；DC-SQUID)。而DC-SQUID的工作原理主要根據約瑟芬效應(Josephson Effect)及磁通量子化而產生，如圖3. 14所示。一個DC-SQUID包含了兩個對稱的約瑟芬接合點之超導環形電路，這兩個接合點是超導性較差之區域，因此這樣聯結之方式，我們稱之為弱聯結(weak-linked)。

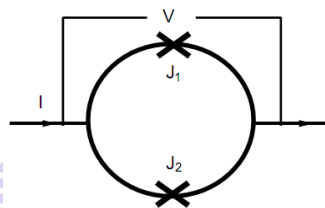


圖 3. 14：DC-SQUID 示意圖，包含兩個約瑟芬接點之超導環形電路。

約瑟芬效應是在1962年由年僅22歲的大學畢業生布萊恩·大衛·約瑟芬(Brian David Josephson)預測的，而他也因此而於1973年成為諾貝爾物理獎得主。構成SQUID的約瑟芬元件中的基礎原理：在由兩塊超導體與一層絕緣體構成的約瑟芬元件中，當兩超導體中隔絕的絕緣體厚度薄到數埃(Å)的程度時，由於古柏電子對(Cooper Pair)發生的穿隧效應(Quantum tunneling effect)，絕緣體將無法阻隔電子的傳遞，使得兩塊超導體出現約瑟芬電流(Josephson current)。

本實驗利用MPMS XL之SQUID來量測樣品在變溫環境中磁矩的改變，了解樣品的磁特性。本實驗室使用之超導量子干涉儀在0.1 T磁場下的靈敏度可到達 10^{-8} emu。

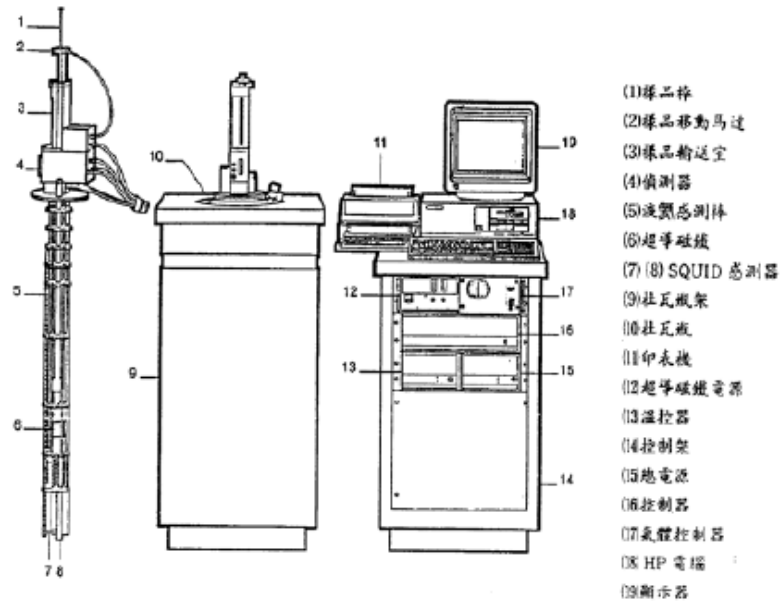


圖 3.15：SQUID 系統示意圖。

3.7 電性量測系統

本實驗使用四點量測法來研究樣品電性，如圖 3.16。利用 Van der Pauw 的方法計算出電阻率，樣品須為四方形且表面不允許有空洞，接點須接在角落且黏貼處愈小愈好。我們利用細漆包線當作導線，先將導線兩端的漆用錫溶解、脫落，裸露出內部導線；再利用銀膠將導線黏貼在樣品表面，如圖 3.17。

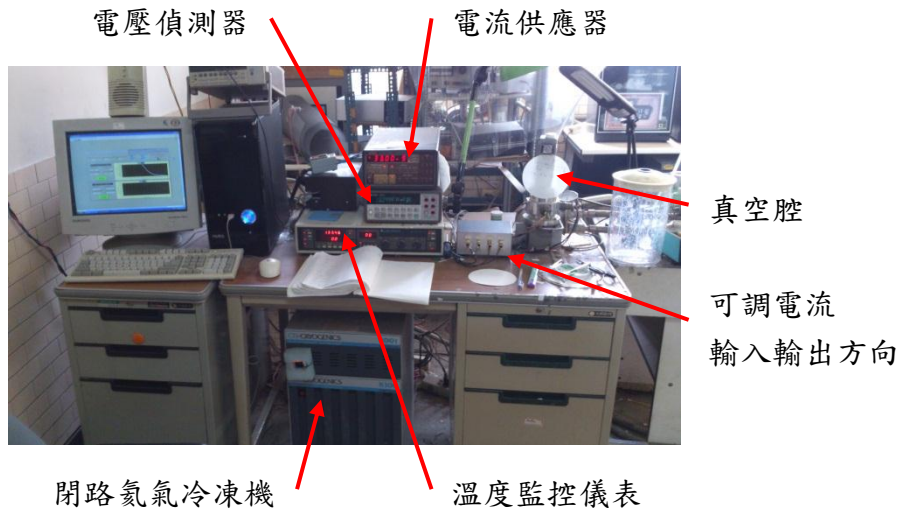


圖 3.16：四點電阻量測系統。低溫系統包含閉路氦氣冷凍機(closed cycle He refrigerator)、真空絕熱腔體和機械幫浦。



圖 3.17：電阻四點量測法。

由 Van der Pauw 研究[12]可得知，電阻率可由電阻和膜厚換算，公式如(3.2)式，其中 $f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ 可由圖 3-18 得知；若 R_1 和 R_2 相當接近則可由(3.3)式計算出。

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (3.2)$$

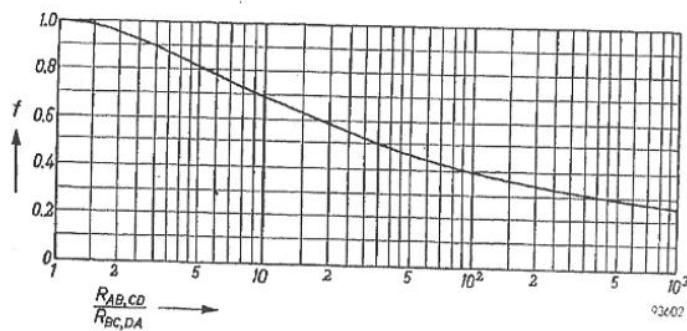


圖 3.18： R_1/R_2 對 f 的值。[12]

$$f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \sim 1 - \left(\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2}\right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2}\right)^4 \left\{ \frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right\} \quad (3.3)$$

R_1 : AB 或 CD 之間的電阻值

R_2 : AD 或 BC 之間的電阻值

d : 膜厚

本實驗量測電阻的方式，是在室溫下(290K)降到設定之溫度，再升回室溫，因此量測到的電阻為降溫電阻(cooling)與升溫電阻(heating)兩種。



第四章 實驗結果與討論

4.1 鏷鈣錳氧靶材

將燒結完成的 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LCMO) 靶材刮下適量粉末，測量 $2\theta/\theta-I$ 及 $\chi-T$ 。由圖 4.1 顯示，粉末繞射峰的反射角度和強度比例均與文獻中報導的結果相當吻合，可知本實驗利用固態燒結法製備出來的靶材成份比例正確。

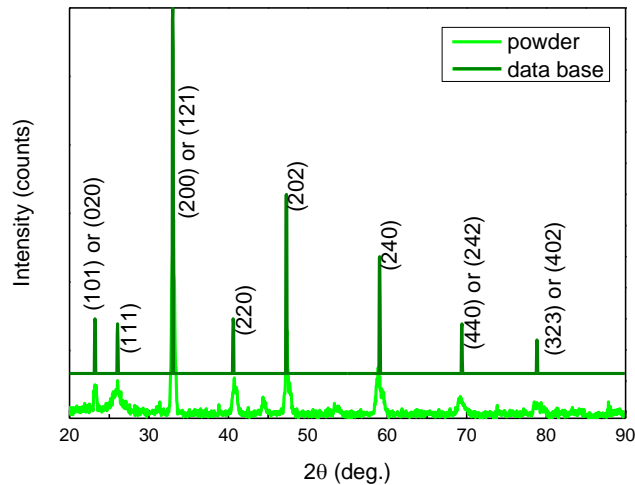


圖 4.1： $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 粉末之 XRD 圖。

將重量為 33.2 mg 的粉末，外加 100 Oe 大小的磁場，測量出 LCMO 粉末磁矩的大小，如圖 4.2(a)所示。在 $T \cong 234$ K 時，有一相轉變溫度，此溫度應為電荷有序轉變溫度 (T_{Co})，電荷從無序的狀態進入有序的排列。溫度低於 $T_{\text{N}} \cong 150$ K 之下時，鐵磁-金屬態為了對抗 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的電荷有序會呈現不穩定的狀態，因此形成反鐵磁-絕緣態。和 Szymczak 等人[13]之研究樣品相互比較，如圖 4.2(b)，發現 LCMO 塊材的 $\chi-T$ 圖相轉變溫度吻合，表示我們製作的 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 塊材成分正確。

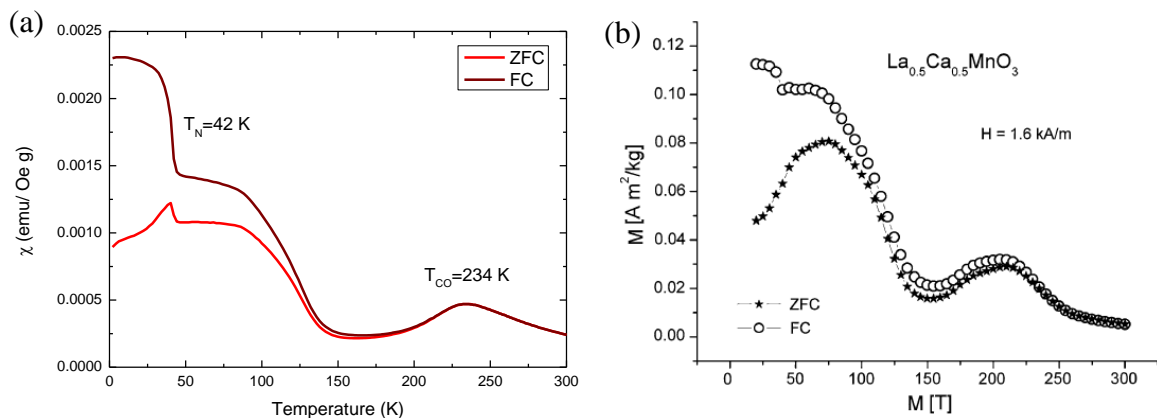


圖 4.2：La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ 粉末之(a)χ-T 圖；(b) χ-T 圖[13]。

由於基板不匹配的選擇會使薄膜晶格常數產生不同的形變，為了探討伸長(tensile)與壓縮(compress)兩種應力(strain)的不同影響，本研究分別選擇了 SrTiO₃ 與 LaAlO₃ 兩種晶面為(110)的基板，讓 LCMO 長軸(*b*-axis)方向平行於基板表面(in-plane)，因此薄膜垂直基板表面(out-plane)的晶向為<100>。LCMO 晶格常數分別為 $a = 5.418 \text{ \AA}$ 、 $b = 7.638 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.426 \text{ \AA}$ ；SrTiO₃ 與 LaAlO₃ 的晶體結構均為立方結構，晶格常數分別為 3.904 \AA 與 3.789 \AA ，如圖 4.3 所示。薄膜與基板的不匹配程度(mismatch)可由(4.1)式計算出，如表 4.1 所示。晶格不匹配程度(lattice mismatch)能預估成長在基板上的薄膜平面晶格常數的改變與薄膜的應力狀態，若 lattice mismatch 為正值則表示薄膜晶格常數會被壓縮；反之，若 lattice mismatch 為負值，薄膜晶格常數被拉長。

$$\text{lattice mismatch} = \frac{d_{\text{bulk}} - d_{\text{substrate}}}{d_{\text{substrate}}} \times 100\% \quad (4.1)$$

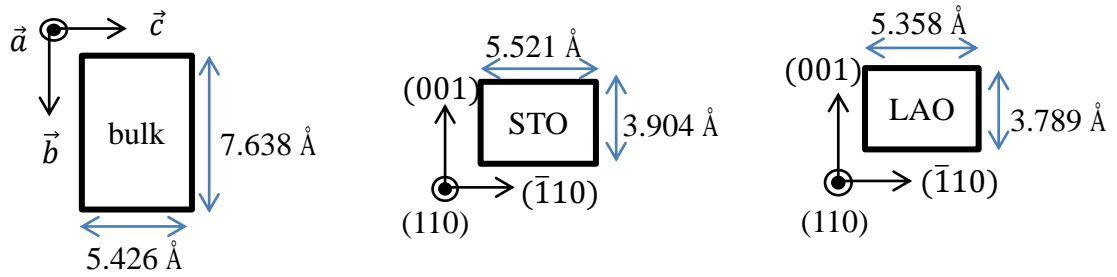


圖 4.3：由左至右分別為 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3(100)$ 、 $\text{SrTiO}_3(110)$ 與 $\text{LaAlO}_3(110)$ 晶格常數示意圖

表 4.1： $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}$ 薄膜與基板的不匹配程度。

| | <i>b</i> -axis | <i>c</i> -axis |
|---|----------------|----------------|
| $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ | -2.18 % | -1.72 % |
| $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3$ | 0.79 % | 1.27 % |

薄膜的磁、電特性會因為鍍膜條件不同而改變，因此控制鍍膜環境為成長薄膜的重要因素。鍍膜環境可改變的有基板的加熱溫度大小、真空腔體內通超高純氧的氧壓、雷射能量與頻率。由於我們沒有辦法即時監控薄膜厚度，因此我們選以鍍膜時間來評估大約之薄膜厚度。

4.2 LCMO / STO、LCMO/ LAO 薄膜

由 Xiong 等人[14]的研究，如圖 4.4(a)，在不同基板上成長的 LCMO 薄膜有不同的電阻特性：即可能為電阻隨著溫度降低而升高之絕緣體特性或半導體特性；或電阻隨溫度降低而降低之金屬特性。另 Wang 等人[15]的研究指出，薄膜膜厚若有小範圍的改變，其電阻值改變不大，如圖 4.4(b)所示。

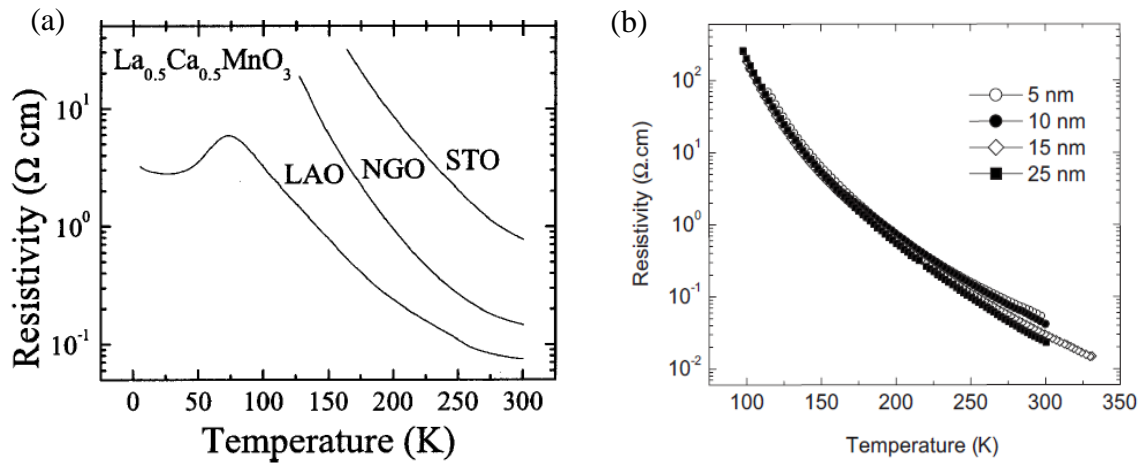


圖 4.4： LCMO 成長在不同基板的 $R-T$ 圖[14]；(b) LCMO 薄膜不同厚度的 $R-T$ 圖[15]。

其中，圖 4.4(a)，LCMO/LAO 電阻在溫度 75 K 時發生了絕緣-金屬相轉變，降低到溫度 25 K 時電阻又再度變回半導體特性。文獻內提到，此現象很可能是因為有序正交裂縫(ordered orthogonal cracks)，這種有序之表面圖樣(ordered surface pattern)會因為基板與薄膜間不同的熱擴散而產生，算是另一種應變。而此種應變造成薄膜 Ca/La 的比例不同(Ca^{2+} 離子半徑為 0.99 Å， La^{3+} 離子半徑為 1.02 Å)時，材料之物理特性亦顯卓不同，若 $\text{Ca} < 0.5$ ，LCMO 薄膜為鐵磁-金屬相；若 $\text{Ca} > 0.5$ ，LCMO 薄膜為電荷有序-絕緣相。在 $25 \text{ K} < T < 75 \text{ K}$ 之間，LCMO 薄膜內存在鐵磁-金屬相與電荷有序-絕緣相，而鐵磁-金屬相的影響較大，故電阻隨溫度降低而下降；當 $T < 25 \text{ K}$ 後，LCMO 薄膜又將全部由電荷有序-絕緣相主導。

現今文獻中，許多研究團隊都將薄膜軸向成長為 LCMO($0k0$)/substrate，因此本研究選擇 STO(110)與 LAO(110) 基板成長 LCMO(200)薄膜。參考由 Aydogdu 等人[16]的研究，成長薄膜溫度設定為 820 °C、氧壓 0.3 torr，選擇雷射能量為 300 mJ 及頻率 5 Hz。測量 AFM、 $2\theta/\theta-I$ 及 $R-T$ 的結果如圖 4.5：

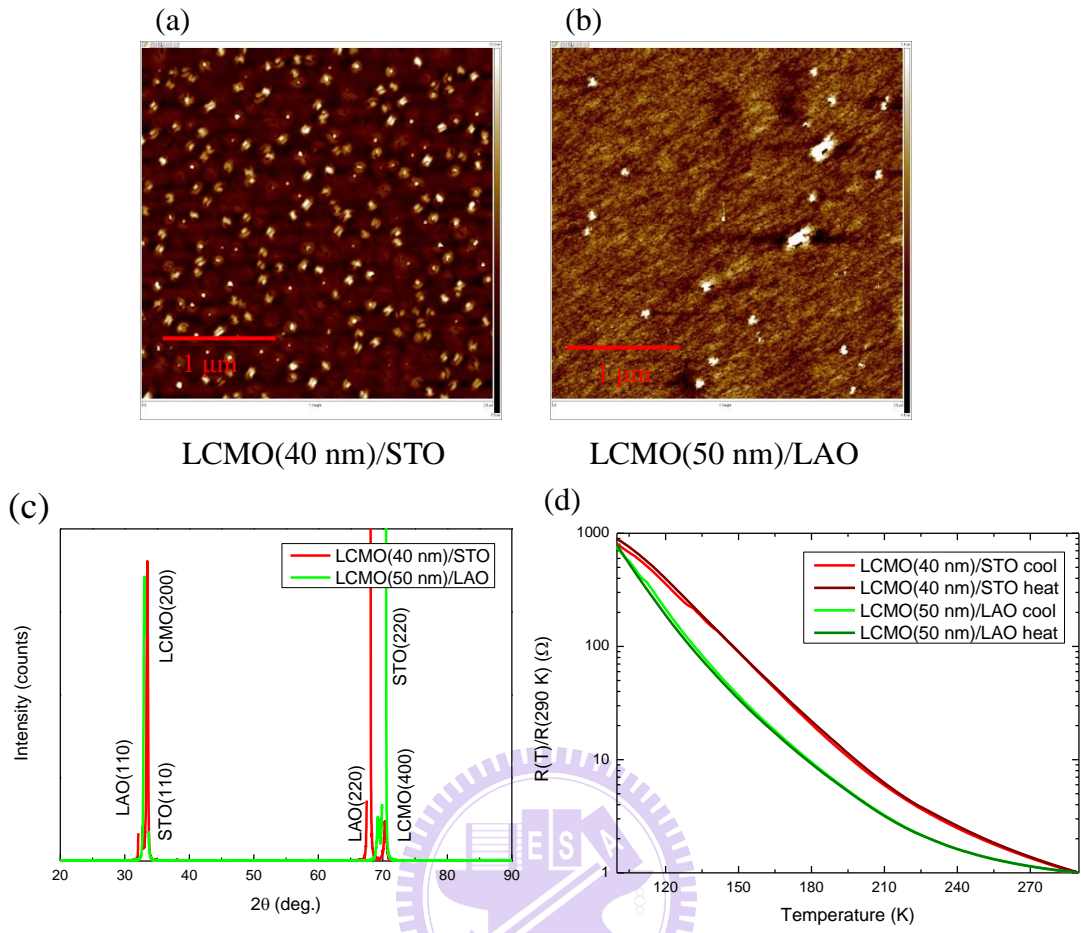


圖 4.5：La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ 薄膜之(a-b)AFM 圖、(c)XRD 圖、(d)R-T 圖。

當薄膜成長環境為820 °C時，薄膜表面形貌並不理想，由圖 4. 5(a)看出顆粒長寬約為 69.2 nm、高約為 10 nm；而圖 4. 5(b)的顆粒最大長寬約為 184.6 nm、高約為 1 nm。圖 4. 5(c)所示，LCMO(200)/STO(110)薄膜 *a* 軸的晶格常數縮短，由(4.2)式計算出應力 strain = -1.29%；LCMO(200)/LAO(110)薄膜 *a* 軸的晶格常數拉長，strain = 0.02%。

$$\text{strain} = \frac{d_{\text{film}} - d_{\text{bulk}}}{d_{\text{bulk}}} \times 100\% \quad (4.2)$$

圖 4. 5(d) R-T 電阻隨溫度降低而上升，為半導體特性；且降溫電阻與升溫電阻幾乎相同，沒有發現明顯的相轉變溫度。

由於本研究希望覆蓋第二層鐵磁性層去影響 LCMO 薄膜的磁電特性，若 LCMO 薄

膜表面不平坦，如圖 4.5(a)，則無法控制鐵磁性層薄膜成長的機制，因此改變成長 LCMO 薄膜的鍍膜條件，希望能成長出平坦(smooth)的薄膜表面。接下來先探討 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜成長在 $\text{SrTiO}_3(110)$ 基板上的研究，再與 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜成長在 $\text{LaAlO}_3(110)$ 基板上的研究相互比較。



4.3 LCMO(200)/STO(110) 薄膜

將成長薄膜溫度設定為 700 °C，改變兩種不同的氧壓 0.3 torr 與 0.03 torr 條件；雷射能量 300 mJ 及頻率 5 Hz 維持不變。鍍膜環境與薄膜厚度如表 4.2 所示，測量 AFM、 $2\theta/\theta-I$ 及 $R-T$ 的結果如圖 4.6 所示：

表 4.2：La_{0.5}Ca_{0.5}MnO 薄膜不同鍍膜環境所對應的厚度。

| 使用基板 | 溫度 | 氧壓 | 雷射能量 | 雷射頻率 | 膜厚 |
|------|--------|-----------|--------|------|-------|
| STO | 700 °C | 0.03 torr | 300 mJ | 5 Hz | 20 nm |
| STO | 700 °C | 0.3 torr | 300 mJ | 5 Hz | 25 nm |

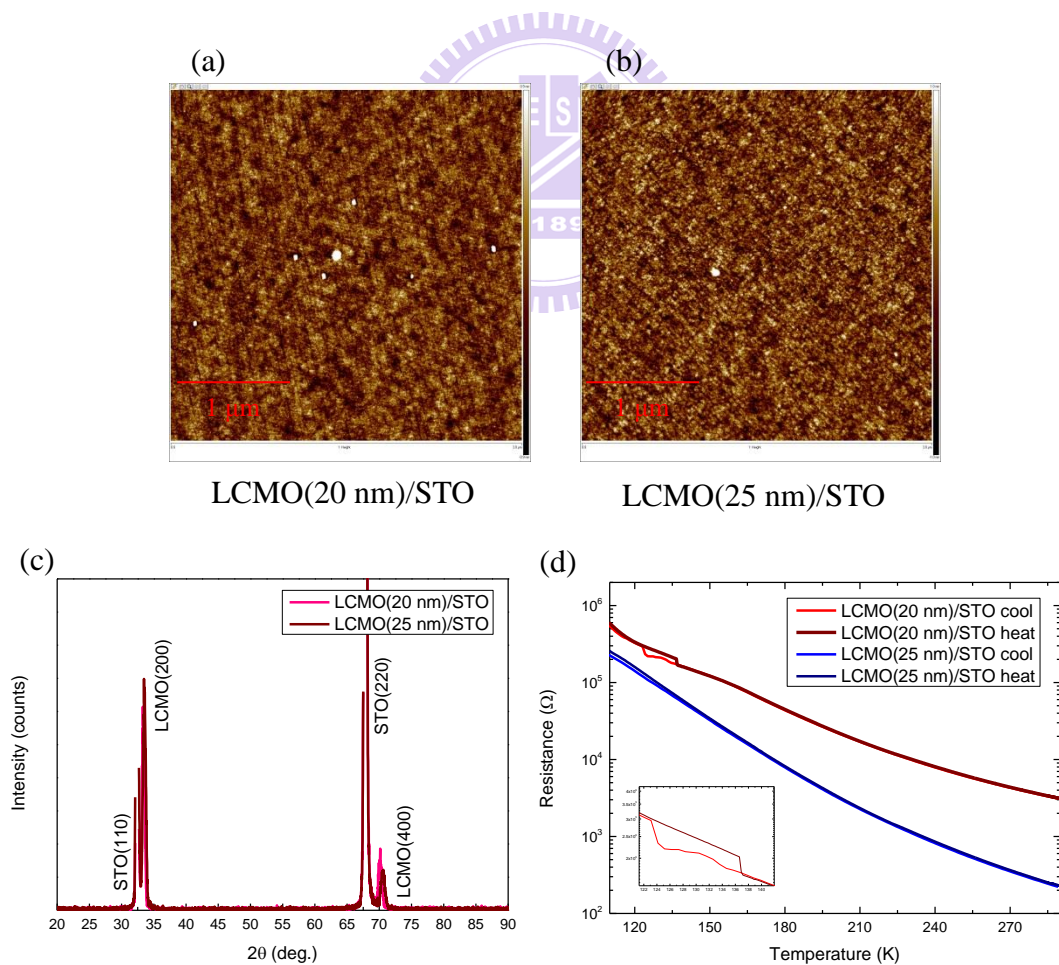


圖 4.6：La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃/STO 薄膜之(a-b)AFM 圖、(c)XRD 圖、(d) $R-T$ 圖。

由圖 4. 6(a-b)得知，成長在 STO 基板上的薄膜表面平坦。且由圖 4. 6(c)所示之 XRD 結果可以計算得到 LCMO(20 nm)/STO 薄膜與 LCMO(25 nm)/STO 薄膜的 a 軸均因受到壓縮應力而縮短，其應變分別為 -0.94%與 -1.51%。

圖 4. 6(d)中，LCMO(20 nm)/STO 薄膜與 LCMO(25 nm)/STO 薄膜相互比較，發現 LCMO(20 nm)/STO 薄膜在溫度約為 130 K 時電阻出現變化；亦即當溫度從室溫(290 K)下降至低溫(100 K)， $T = 123$ K 時電阻突然上升(resistance jump)；而當溫度從低溫(100 K)升回室溫(290 K)， $T = 136$ K 時電阻突然下降。在 $T = 123 \sim 136$ K 之間，電阻發生電阻熱滯現象(hysteresis)，顯示在此溫度範圍內，應存在不同有序相間的競爭行為。由 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 相圖中(圖 2. 6)推測出 LCMO(20 nm)/STO 薄膜應發生電荷有序行為，溫度 $T_{\text{CO}} \cong 125$ K；且在 T_{CO} 溫度之下，電荷有序相會與反鐵磁態共存。

利用超導量子干涉儀(SQUID)量測薄膜平面平行外加磁場方向的 χ - T ，結果如圖 4. 7 所示。由此結果可知 LCMO 薄膜在 T_{CO} 之下會從順磁性變成反鐵磁性，且尼爾溫度 $T_{\text{N}} = 62$ K。此種 T_{CO} 與 T_{N} 會分開的行為常見於帶寬(bandwidth)減小的錳氧化物，且此類系統，一般均不會有鐵磁金屬相存在[17]。

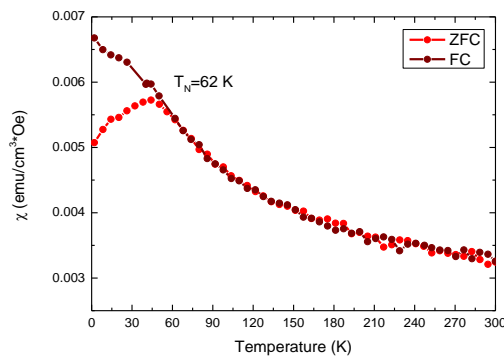


圖 4. 7：LCMO(20 nm)/STO 薄膜之 χ - T 圖。

由於這是首度在 LCMO 薄膜中發現可能存在電荷有序相關的電阻熱滯現象，為了確認此電荷有序行為有重複性，我們多次重複測量 R - T 。如圖 4. 8(a)所示，可以發現隨著薄膜存放時間愈久，電阻發生熱滯現象的溫度範圍有變小的趨勢；第一次量測 R - T 發

生電荷有序的溫度範圍在 $123\text{ K} \leq T_{\text{CO}} \leq 136\text{ K}$ 之間；第二次量測 R - T 發生電荷有序的溫度 $123\text{ K} \leq T_{\text{CO}} \leq 130\text{ K}$ ；第三次量測 R - T 發生電荷有序的溫度 $T_{\text{CO}} \cong 125\text{ K}$ 。由 Markovich 等人研究[18]中發現，如圖 4. 8(b)內插圖所示，電荷有序很有可能會因為外加場循環或改變溫度循環後，導致電阻值會有一段生命週期(lifetime)存在或消失；電阻值隨降溫有跳躍行為，經過多次量測，生命週期結束後，電阻值又變回原來半導體的特性。發生此一現象的原因目前並不清楚，初步推測可能是因薄膜中氧含量變化所致，尤其是本實驗中 LCMO 薄膜層厚度極薄，故少量的氧含量變化，可能即可導致不可忽略的電子結構甚或薄膜的應力狀態的改變。

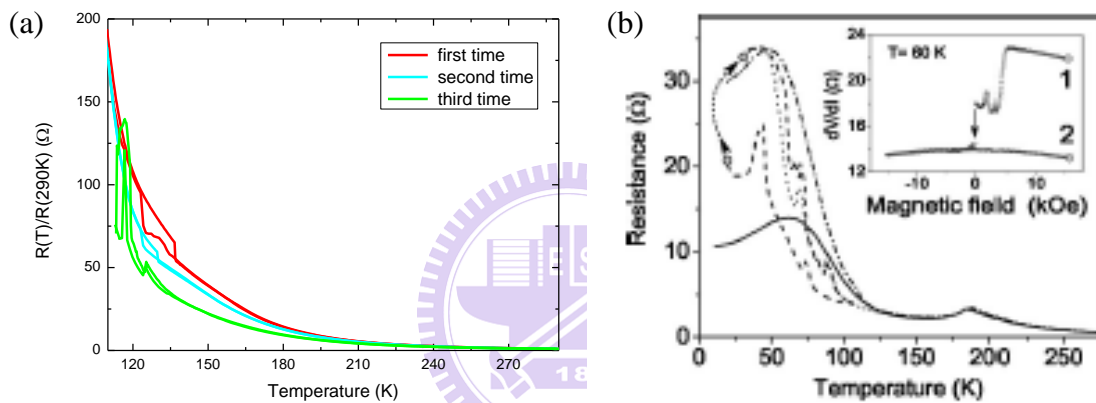


圖 4. 8: (a) LCMO(20 nm)/STO 的 R - T 圖；— 第一次量測、— 第二次量測、— 第三次量測。(b) $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 塊材的 R - T 圖。實線為第一次最原始量測到的數據、爾後經由三次量測分別為虛線；內插圖中，1 表示原始的高電阻值，電阻隨磁場從 1 T 降到 -1 T 變成低電阻，2 表示磁場再從 -1 T 升回 1 T 後，電阻無法恢復到高阻態[18]。

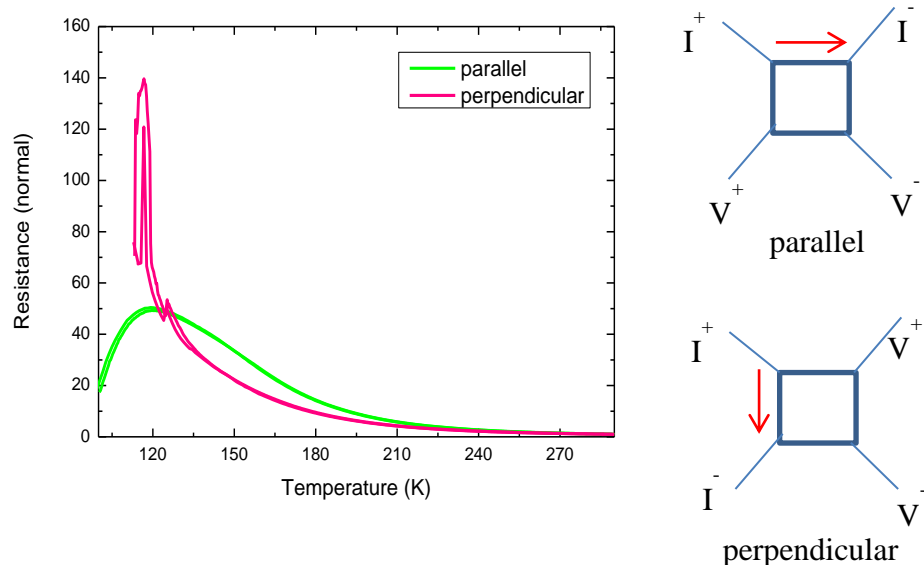


圖 4.9：LCMO(20 nm)/STO 薄膜沿著兩種方向測量 $R-T$ ，有不同的趨勢。

如圖 4.9 所示，又另一有趣的發現為薄膜電阻顯現明顯的異向性(anisotropy)。若沿著兩種不同的軸向通入電流，量測到的電阻對溫度的變化行為明顯不同。由於文獻上並無有關 LCMO 之電磁特性有異向性的報導，且一般認為電荷有序並不會導致電阻異向性，因此一現象值得進一步深入探討。

為了解發生電荷有序導致電阻值異向性的物理機制，準確測定薄膜結晶軸向更顯必要，因此我們利用 X 光四環繞射儀，量測 LCMO(20 nm)/STO 薄膜在水平方向(in-plane)上的晶格常數與軸向，如圖 4.10 所示。LCMO 薄膜在 in-plane 上接近完美的二重對稱；亦即如圖 4.10 所示之結果，針對 LCMO(202)繞射峰旋軸 φ 角 360° 時僅出現兩根相差 180° 之繞射峰；同樣地把針對 LCMO(220)繞射峰旋軸 φ 角 360° 亦僅得到相差 180° 之對稱繞射峰。而且此二繞射峰分別與 STO 單晶基板的(200)與(111)繞射峰平行，顯示本實驗的 LCMO 薄膜與 STO 基板有幾近單晶品質的磊晶性質。由上述可進一步推知，薄膜 in-plane 的軸向為： $\text{LCMO}[020] \parallel \text{STO}[001]$ ，且 $\text{LCMO}[002] \parallel \text{STO}[\bar{1}10]$ 。接著可計算出 LCMO(20 nm)/STO 薄膜在 in-plane 的晶格常數為 5.467 \AA 與 7.571 \AA ，得知 c 軸與 b 軸的 strain 分別為 -0.41% 與 1.83% 。與圖 4.9 之結果比較，可知在 LCMO(20 nm)/STO 薄膜中電荷有序導致之熱滯現象，係出現在沿薄膜 c 軸之方向，且 $T_{\text{CO}} \cong 125 \text{ K}$ 。由於如前

所述，電荷有序一般不會導致電阻之異向性，因此此一結果顯示，在 LCMO 中其有序相可能亦包含有軌域有序的特性。本實驗為了進一步釐清此一現象，乃使用不同基板 (LAO) 成長 LCMO 薄膜，希望藉由應力的改變來觀察其對此一相變行為的影響。

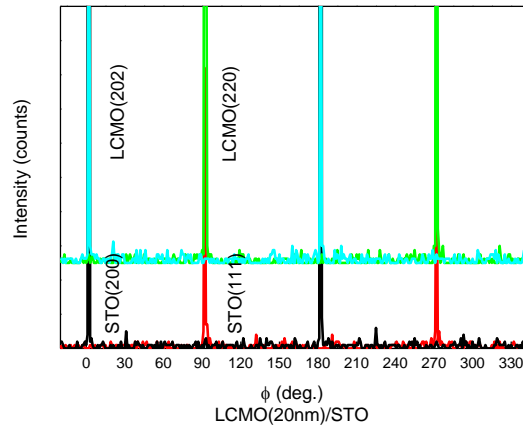


圖 4. 10 : LCMO(20 nm)/STO 薄膜之 ϕ -scan 圖。



4.4 LCMO(200)/LAO(110) 薄膜

成長 LCMO/LAO 薄膜溫度亦同樣設定為 700 °C，並分別改變氧壓為 0.3 torr 與 0.03 torr；雷射能量 300 mJ 及頻率 5 Hz。鍍膜環境與薄膜厚度如表 4.3 所示。圖 4.11(a)-(d) 分別顯示 LCMO/LAO 薄膜之 AFM、XRD，以及 $R(T)$ 之量測結果。

表 4.3：La_{0.5}Ca_{0.5}MnO 薄膜成長於 LAO 基板時，不同鍍膜環境所對應的厚度。

| 使用基板 | 溫度 | 氧壓 | 雷射能量 | 雷射頻率 | 膜厚 |
|------|--------|-----------|--------|------|-------|
| LAO | 700 °C | 0.03 torr | 300 mJ | 5 Hz | 20 nm |
| LAO | 700 °C | 0.3 torr | 300 mJ | 5 Hz | 35 nm |

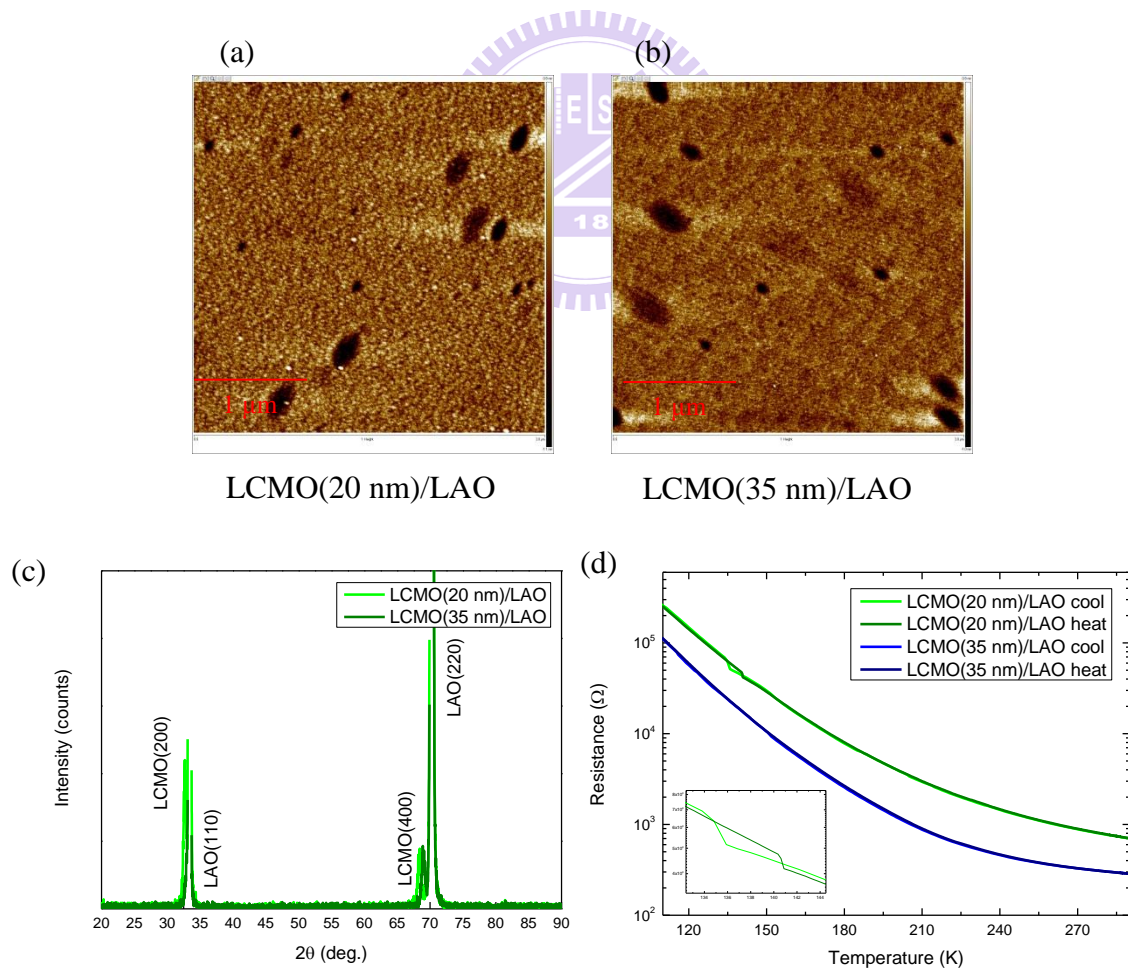


圖 4.11：La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃/LAO 薄膜之(a-b)AFM 圖、(c)XRD 圖、(d) $R-T$ 圖。

由圖 4. 11(a-b)得知，LCMO(200)/LAO 薄膜表面平坦，出現一些寬度約 230 nm、深度約 0.5 nm 的凹槽；此凹槽具有方向性，推測為最上層核島(island)還沒完全連結在一起形成連續膜層所存在的空缺。圖 4. 11(c)得知，LCMO(20 nm)/LAO 薄膜 out-of-plane 方向上的 a 軸應變 1.07%，LCMO(35 nm)/LAO 薄膜 out-of-plane 方向上的 a 軸應變 0.29%，均受到不同程度之拉伸應變，與前節所述之 LCMO/STO 薄膜 out-of-plane 之晶軸均受到壓縮應變不同。

另由圖 4. 11(d)可見，LCMO(20 nm)/LAO 薄膜與 LCMO(35 nm)/LAO 薄膜相互比較，也發現了類似電荷/軌道有序的現象，其中 LCMO(20 nm)/LAO 薄膜在溫度約為 137 K 電阻出現變化。當溫度從室溫(290 K)下降至低溫(100 K)， $T = 135$ K 電阻突然上升；而當溫度從低溫(100 K)升回室溫(290 K)， $T = 140$ K 電阻突然下降，故可推論 LCMO(20 nm)/LAO 薄膜也有電荷/軌道有序的發生，且 $T_{COO} \cong 137$ K。

由圖 4. 12(a)得知，LCMO(20 nm)/LAO 薄膜電阻也具有異向性，亦即僅在 c 軸看到電阻跳躍。與圖 4. 9(b)相互比較，比較不同的是 LCMO(20 nm)/LAO 薄膜電阻在 b 軸沒有絕緣-金屬轉變相；而 LCMO(20 nm)/STO 薄膜電阻在 b 軸發生的絕緣-金屬轉變相。由於在龐磁阻錳氧化物中，主要的競爭有序相為鐵磁金屬相，電荷/軌道有序反鐵磁絕緣相，以及均勻軌道有序之反鐵磁金屬相[17]，因此本實驗的結果顯示，薄膜中的應力狀態，可能扮演非常重要的角色。

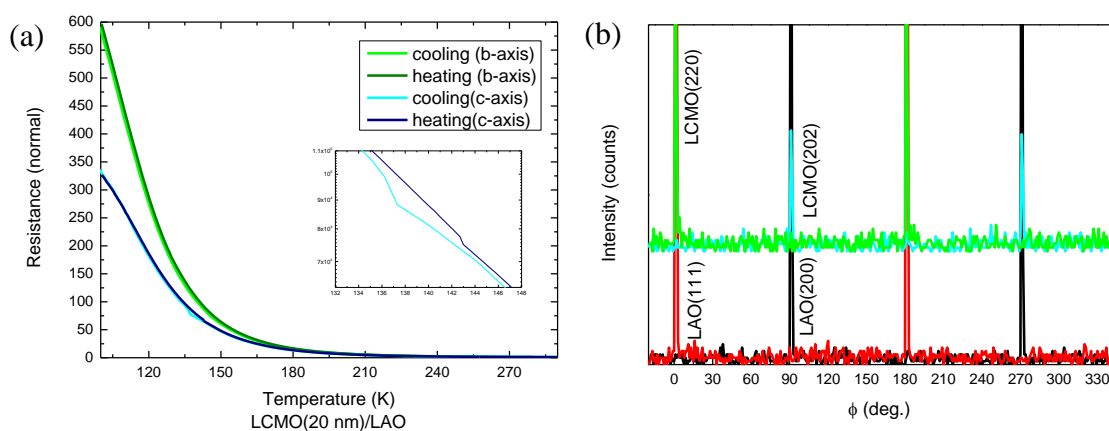


圖 4. 12：LCMO(20 nm)/LAO 薄膜之(a) R - T 圖、(b) ϕ -scan。

利用 X 四環繞射儀檢視 LCMO/LAO 薄膜晶格軸向，由圖 4. 12(b)所示，可知晶格軸向方向性佳且相互正交；量測數據可計算出 LCMO(20 nm)/LAO 薄膜，在 in-plane 的晶格常數 5.493 \AA 與 7.600 \AA ，亦即 c 軸與 b 軸的應變分別為 1.23%、-0.50%。



4.5 Fe₂O₃/LCMO(20 nm)/substrates 薄膜

將上述擁有電荷有序之 LCMO 薄膜，置入真空腔體溫度約為 300 K，通入 0.02 torr 之惰性氣體(Ar)，選擇雷射能量 450 mJ 及頻率 5 Hz，在 LCMO(20 nm)/substrates 之上覆蓋一層鐵層。因鐵暴露在空氣中容易氧化成 Fe₂O₃，而 Fe₂O₃ 在溫度 260 K 之下，磁特性應為鐵磁性，因此在沒有刻意鍍保護層之情況下，此一鐵層極可能自然氧化成 Fe₂O₃ 層。本研究之主要目的為 LCMO 電傳輸特性，因此將薄膜表面四個角落先用遮蔽物遮蓋，再覆蓋一磁性層，如圖 4.13 所示，爾後量測表面四點電阻時，是將導線接觸到 LCMO 薄膜上。

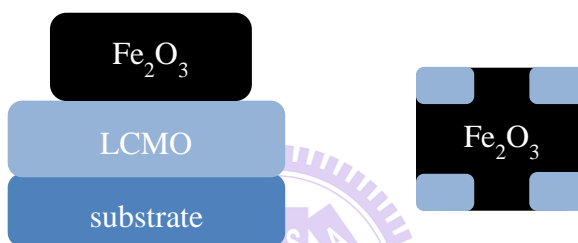


圖 4.13：覆蓋 Fe₂O₃ 層示意圖。左為側視圖，右為俯視圖。

圖 4.14 所示為測量 Fe₂O₃/La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃(20 nm)/substrates 薄膜的 $R-T$ 圖。Fe₂O₃/LCMO/STO 的 $R-T$ 顯示，鐵磁層會些微破壞電荷/軌道有序；而 Fe₂O₃/LCMO/LAO 則幾乎沒有電阻跳躍的行為，推測薄膜中電荷有序會被鐵磁層破壞。

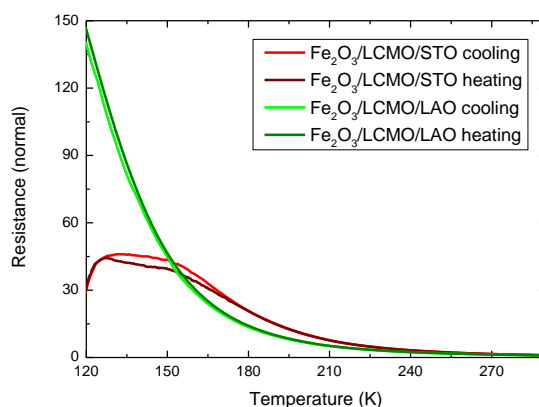


圖 4.14：Fe₂O₃/LCMO(20 nm)/substrates 薄膜 $R-T$ 圖。

將 LCMO(20 nm)/STO 薄膜與 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LCMO}(20 \text{ nm})/\text{STO}$ 薄膜均利用 SQUID 量測其磁特性，圖 4. 15(a)為不同薄膜在相同溫度之下的磁滯曲線，圖 4. 15(b)為相同薄膜在不同溫度之下的磁滯曲線。

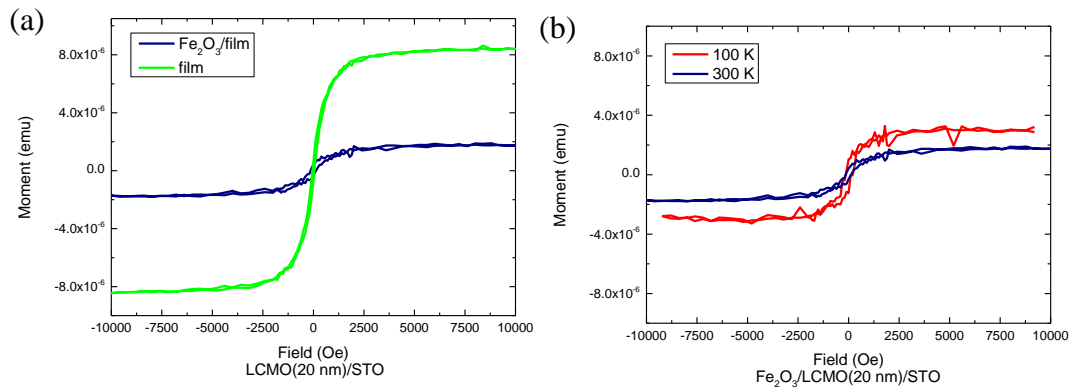


圖 4. 15：薄膜之磁滯曲線。(a)為 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LCMO}(20 \text{ nm})/\text{STO}$ 薄膜與 $\text{LCMO}(20 \text{ nm})/\text{STO}$ 薄膜在溫度 300 K 之下量測；(b)為 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LCMO}(20 \text{ nm})/\text{STO}$ 薄膜分別在溫度 100 K 與 300 K 之下量測。

在溫度為 300 K 時， $\text{LCMO}(20 \text{ nm})/\text{STO}$ 薄膜為順磁性，覆蓋鐵層後之薄膜具有鐵磁性；由圖 4. 15(a)可推測， Fe_2O_3 薄膜與 LCMO 薄膜間磁矩會相互競爭，使得 LCMO 薄膜的飽和磁矩變小。由圖 4. 15(b)可知，晶格與磁矩在高溫中受到熱擾動較大，在低溫下受到的熱擾動較小，因此薄膜的飽和磁矩會隨著溫度下降而增加。

4.6 Fe₂O₃/LCMO(30 nm)/substrates 薄膜

設定相同鍍膜條件，薄膜成長溫度為 700 °C、氧壓 0.03 torr，雷射能量 300 mJ 與頻率 5 Hz，成長 LCMO(30 nm)/substrates 薄膜後，直接覆蓋一層完整的 Fe₂O₃ 薄膜，如圖 4.16，導線接觸表面量測四點電阻 $R-T$ 。

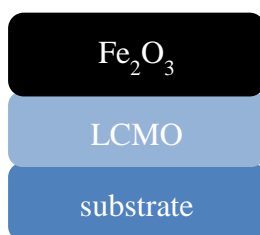


圖 4.16：覆蓋 Fe₂O₃ 層於 LCMO 薄膜上，側視圖。

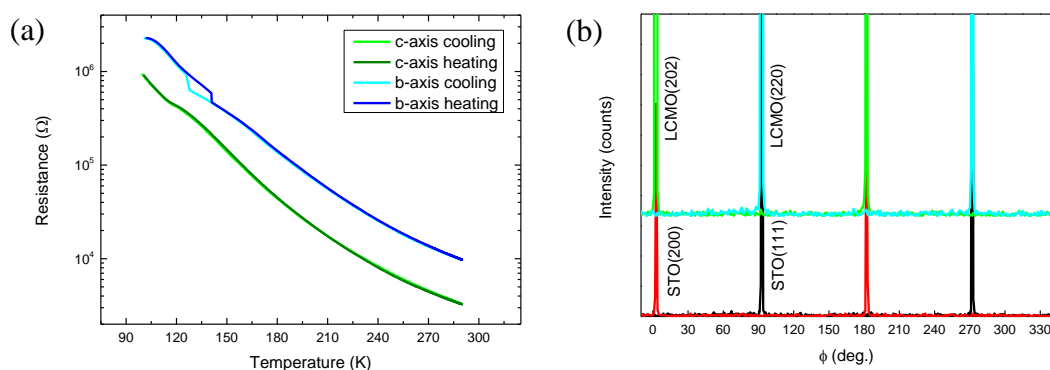


圖 4.17：Fe₂O₃/LCMO(30 nm)/STO 薄膜(a) $R-T$ 圖、(b) ϕ -scan。

在量測圖 4.17(a)時，將導線接連成四點電阻量測如圖 3.17(a)，分別量測沿 b 軸與 c 軸方向的 $R-T$ ，可以看出 LCMO 薄膜有非常顯著的電阻異向性。在 c 軸軸向上， $T_{\text{COO cooling}} = 128 \text{ K}$ ， $T_{\text{COO heating}} = 140 \text{ K}$ ；在 b 軸方向上，也發現有些許的電阻跳躍， $T_{\text{COO}} = 119 \text{ K}$ 。由圖 4.17(b)可計算出，在 in-plane 的晶格常數 5.547 \AA 與 7.70 \AA ，計算出 c 軸與 b 軸的 strain 為 2.23%、0.81%。

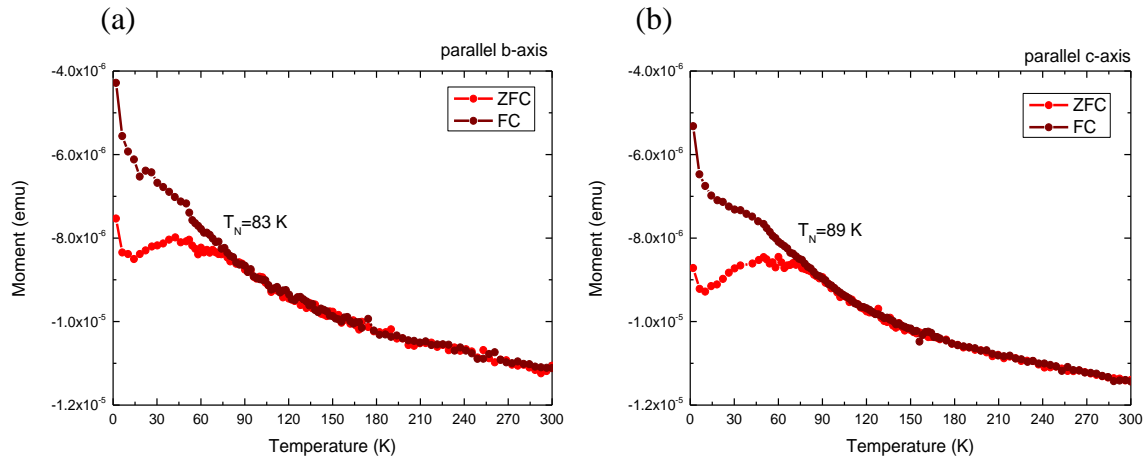


圖 4.18：Fe₂O₃/LCMO(30 nm)/STO 薄膜 *M-T* 圖。此兩張圖為原始數據，還未扣除基板訊號。

圖 4.18 為 Fe₂O₃/La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃(30 nm)/STO 薄膜的 *M-T* 圖，將外加場平行薄膜 in-plane 的兩種晶格軸向量測。尼爾溫度外加磁場平行在 *b* 軸與 *c* 軸分別為 83 K、89 K。

圖 4.19(a)與量測圖 4.17(a)方法相同，得知成長在 LAO 基板上之 LCMO 薄膜電阻亦有明顯的異向性，惟此時電荷/軌道有序轉變在 *c* 軸方向上較明顯。在 *c* 軸方向上， $T_{\text{COO cooling}} = 118 \text{ K}$ ， $T_{\text{COO heating}} = 129 \text{ K}$ 。由圖 4.19(b)可計算出，在 in-plane 的晶格常數 5.319 Å 與 7.360 Å，計算出 *c* 軸與 *b* 軸的 strain 為 -1.97%、-3.64%。

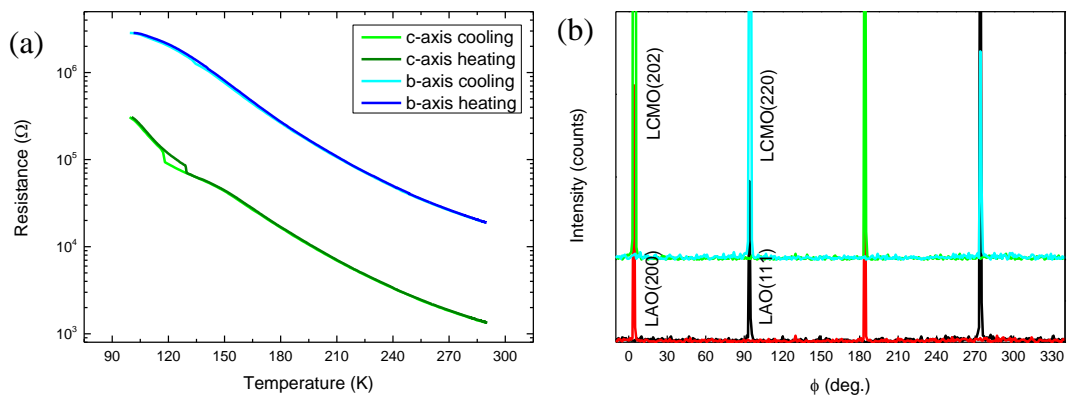


圖 4.19：Fe₂O₃/LCMO(30 nm)/LAO 薄膜(a)*R-T* 圖、(b) ϕ -scan。

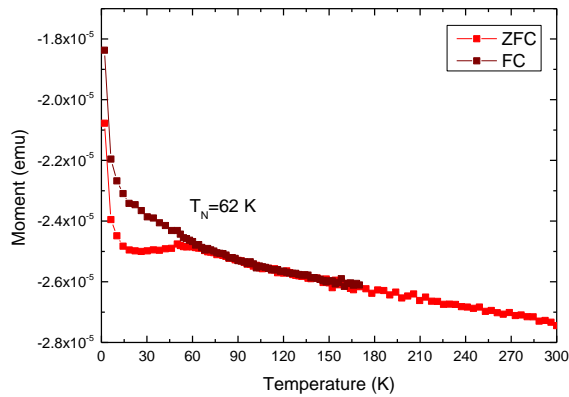


圖 4. 20：Fe₂O₃/LCMO(30 nm)/LAO 薄膜 $M-T$ 圖。此圖為原始數據，還未扣除基板訊號。

圖 4. 20 為 Fe₂O₃/La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃(30 nm)/LAO 薄膜的 $M-T$ 圖，將外加場平行薄膜 in-plane 晶格軸向量測，尼爾溫度為 62 K。我們發現成長在 LAO 基板上的薄膜，磁矩狀態需要在較低溫時才會偏轉成反鐵磁態，因此尼爾溫度較圖 4. 18 之薄膜尼爾溫度低。

將樣品 LCMO(20 nm)/substrate 薄膜與 Fe₂O₃/La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃(30 nm)/substrate 薄膜相互比較，前者電荷/軌道有序會隨時間消逝；後者樣品擺放經過一段時間，量測其電阻值發現電阻跳躍的情形並沒有消失。推測 LCMO 薄膜的電荷/軌道有序隨時間消逝，有可能是表面的氧含量改變，造成電荷摻雜效應，加強了鐵磁性雙交換作用機制，進而抑制錳離子的電荷/軌道有序發生的機率，因此在 $R-T$ 量測上就不會觀測到電阻跳躍。反觀 Fe₂O₃/La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃(30 nm)/substrate 薄膜中，Fe/LCMO 之間很可能因為覆蓋鐵層進而抑制 LCMO 薄膜中氧空缺的產生，因此保護住了 LCMO 薄膜電荷/軌道有序的電阻特性。

由於我們猜測 Fe₂O₃ 可保護 LCMO 薄膜，使薄膜表面氧空缺不隨時間改變，因此將在 4.5 小節中討論之 Fe₂O₃/LCMO(20 nm)/substrate 薄膜重新測量變溫電阻特性。比較圖 4. 21(a)與圖 4. 21(b)，發現 LCMO(20 nm)薄膜的電荷/軌道有序特性在覆蓋 Fe₂O₃ 下被保存。由圖 4. 21(b)得知，電荷/軌道有序溫度在 Fe₂O₃/LCMO(20 nm)/LAO 薄膜中， $T_{\text{COO cooling}} = 139 \text{ K}$ ， $T_{\text{COO heating}} = 143 \text{ K}$ 。由圖 4. 21(c)可知薄膜發生電荷/軌道有序為 b 軸，且計算出 in-plane 的晶格常數 5.378 \AA 與 7.560 \AA ， c 軸、 b 軸應力分別為 -0.88% 與 -1.02% 。

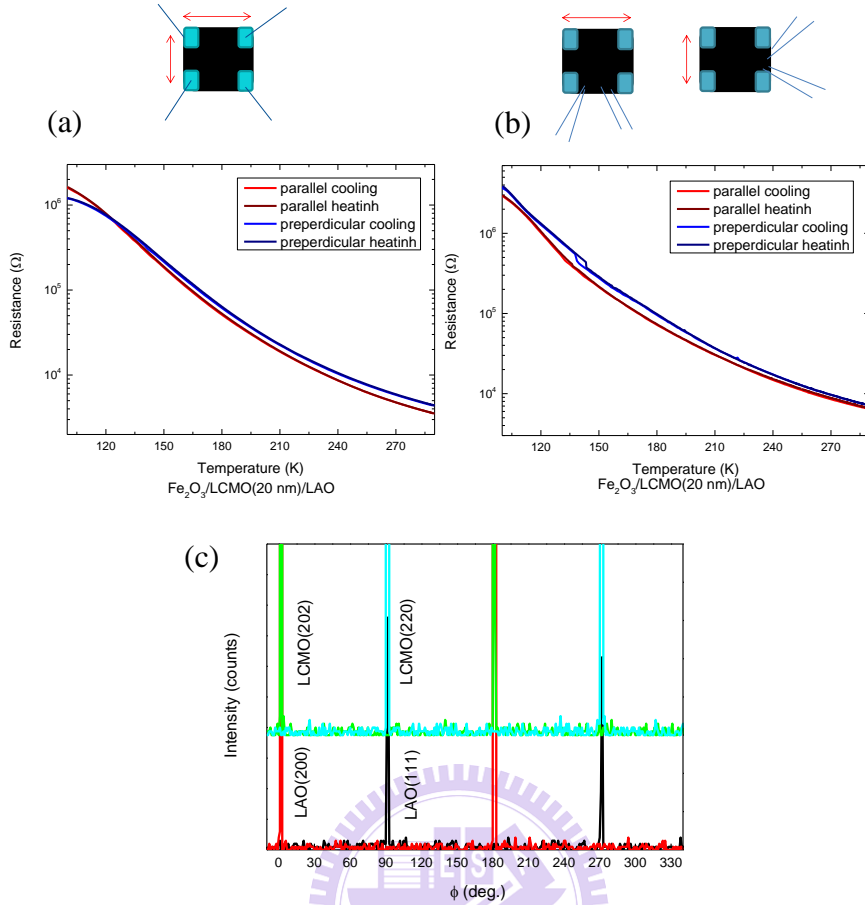


圖 4.21：Fe₂O₃/LCMO(20 nm)/LAO 薄膜之(a-b)R-T 圖、(c)ϕ-scan。

同樣量測 Fe₂O₃/LCMO(20 nm)/STO 薄膜變溫電阻特性如圖 4.22(a)，較明顯的電阻跳躍溫度發生在 $T_{\text{COO cooling}} = 125 \text{ K}$ ， $T_{\text{COO heating}} = 136 \text{ K}$ ；且由圖 4.22(b)得知薄膜發生電荷/軌道有序為 c 軸，計算出 in-plane 的晶格常數 5.444 \AA 與 7.507 \AA ， c 軸、 b 軸應力分別為 0.33% 與 -1.71% 。

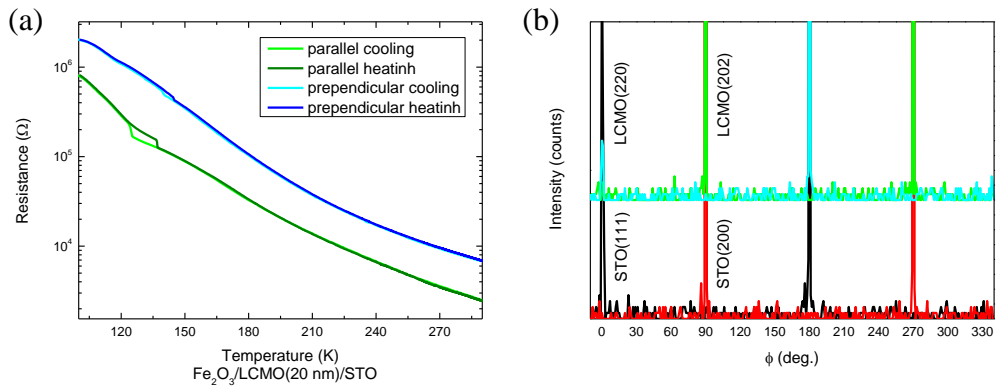


圖 4.22：Fe₂O₃/LCMO(20 nm)/STO 薄膜之(a)R-T 圖、(b)ϕ-scan。

4.7 比較與討論

首先，依 Tokura 與 Nagaosa 兩人的研究[19]中推測，LCMO(20 nm)/LAO 薄膜和 LCMO(20 nm)/STO 薄膜都發生了電荷/軌道有序行為，推測兩種 LCMO 薄膜因 strain 影響，可能導致有不同形態電荷/軌道有序的產生。若 Mn^{3+} 的電子填在 $3z^2-r^2$ ，且依電荷/軌道有序異向性之特性推測，很有可能為 C-Type，如圖 4.23(a)所示。若電荷/軌道有序異向性較不明顯，且依 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 中成分比例 $x=0.5$ 而言， a 軸與 c 軸平面應為 CE-Type 電荷有序，如圖 4.23(b)所示。

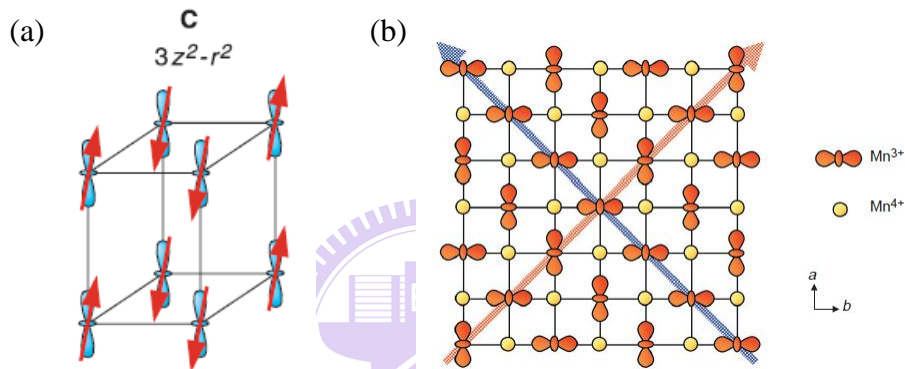


圖 4.23：charge/orbital/spin order 示意圖[4-6]。(a)反鐵磁 C-Type；(b)CE-Type。[19]

其次，由於 Wakabayashi 等人研究[20]中提及， $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ (NSMO)薄膜成長在 STO(011)基板上可測得在低溫($T_{00} = 150$ K)發生電阻熱滯現象，如圖 4.24 所示。文獻提出此薄膜電阻特性為新穎的軌道有序，如圖 4.25 所示。一般 CE-OO type 如圖 4.25(a)，在 ab 平面上， Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 離子整齊排列成超晶格(superlattice)； Mn^{3+} 離子軌道沿著 Z 字鍊(zigzag)方向，電子分別填入 $3x^2-r^2$ 與 $3y^2-r^2$ ，且上下平面之間的 Mn^{3+} 離子的電子軌域相互對應， $3x^2-r^2$ 軌域的 Mn^{3+} 離子上下均為 $3x^2-r^2$ 軌域的 Mn^{3+} 離子。新穎軌道有序如圖 4.25(b)， ab 平面與一般 CE-OO 相同，不同的是上下平面之間， Mn^{3+} 離子的電子軌域相互交錯， $3x^2-r^2$ 軌域的 Mn^{3+} 離子上下均為 $3y^2-r^2$ 軌域的 Mn^{3+} 離子，此軌道有序稱之 AP-OO type(anti-phase orbital order)。此 NSMO 之軸向和本研究中的 LCMO 薄膜有類似之處，因此不排除推測 LCMO/substrates 擁有軌道有序(orbital order)特性。

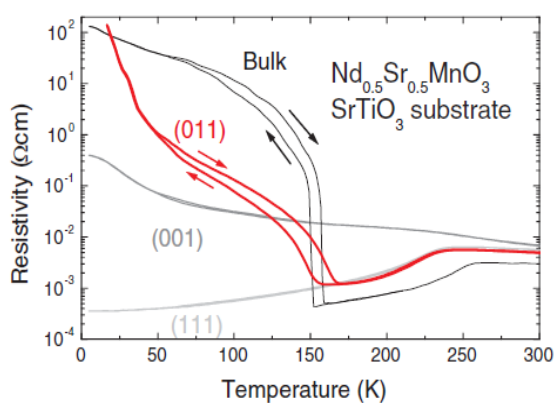


圖 4.24：Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ 薄膜成長在不同軸向的 SrTiO₃ 基板上的 ρ - T 圖。[20]

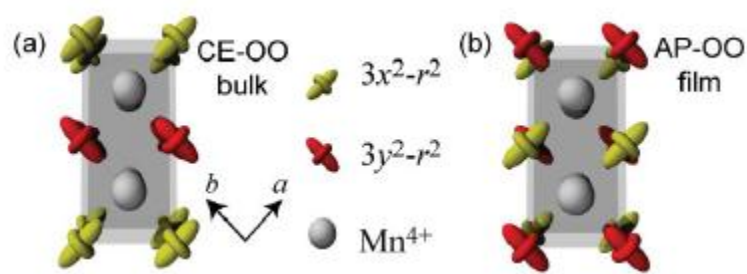


圖 4.25：Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ 薄膜中發現新穎軌道有序(orbital-order, OO)。[20] (a)CE-OO；(b)AP-OO。此段落所定義的長軸為 c 軸；本研究所定義的長軸為 b 軸。

最後，La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ 塊材的電荷/軌道有序(charge/orbital order; COO)由 Radaelli 等人在文獻[21]提到，電荷有序與軌道有序有時為不配適(incommensurate)，或者出現電荷有序邊界(boundary)，導致軌道有序比電荷有序容易被瓦解，在傳輸特性上不易被量測出來。若想得知有無軌道有序行為產生，可利用中子繞射技術分析。

綜合以上，分別將發生電荷/軌道有序溫度的薄膜整理。LCMO 薄膜分別成長在 STO 與 LAO 基板上的 T_{COO} 如表 4.4、表 4.5 所示。

表 4.4：LCMO 薄膜成長在 STO(110)基板上之電荷/軌道有序溫度(T_{COO})。

| | T_{COO} cooling | T_{COO} heating | 軸向 |
|---|-------------------|-------------------|----------|
| LCMO(20 nm)/STO | 123 K | 136 K | <i>c</i> |
| Fe ₂ O ₃ /LCMO(20 nm)/STO | 125 K | 136 K | <i>c</i> |
| Fe ₂ O ₃ /LCMO(30 nm)/STO | 128 K | 140 K | <i>b</i> |

表 4.5：LCMO 薄膜成長在 LAO(110)基板上之電荷/軌道有序溫度(T_{COO})。

| | T_{COO} cooling | T_{COO} heating | 軸向 |
|---|-------------------|-------------------|----------|
| LCMO(20 nm)/LAO | 135 K | 140 K | <i>c</i> |
| Fe ₂ O ₃ /LCMO(20 nm)/LAO | 139 K | 143 K | <i>b</i> |
| Fe ₂ O ₃ /LCMO(30 nm)/LAO | 118 K | 129 K | <i>c</i> |

理論上，La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ 薄膜成長在 STO 基板上時 *bc* 面拉伸，成長在 LAO 基板上時 *bc* 面壓縮。由表 4.4、表 4.5 得知，兩種薄膜均擁有電荷/軌道有序的特性，推測基板對 LCMO 薄膜的應力與薄膜厚度，對擁有電荷/軌道有序特性與否並沒有決定性的影響。電荷/軌道有序異向性使薄膜在 *bc* 平面上，沿著其中一個軸向的電阻會有較強烈電荷/軌道有序的特性，另一軸向則較微弱。

覆蓋 Fe₂O₃ 層後，可抑制 LCMO 薄膜中氧空缺的產生，進而保護住 LCMO 薄膜的電荷/軌道有序特性，在 Fe₂O₃/LCMO/substrates 薄膜 *R-T* 量測中均發現了電阻跳躍情形。

第五章 結論

首先，我們利用固態燒結法，混和 La_2O_3 、 CaCO_3 、 MnCO_3 粉末，經過重複研磨、燒結，成功的製備了 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LCMO) 靶材。使用脈衝雷射濺鍍(PLD)系統，將 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 分別成長在 SrTiO_3 (110)與 LaAlO_3 (110)兩種不同的基板上，得到晶格軸向方向性佳的 LCMO(200)薄膜。使用 X 光四環繞射儀，可了解 LCMO 薄膜是否含其他雜相，進而計算出三軸的晶格常數與應力(strain)大小，也充分了解薄膜 in-plane 上的晶格軸向。使用原子力顯微鏡掃描出 LCMO 薄膜表面形貌，選擇適當鍍膜條件以便成長平坦的 LCMO 薄膜。

將鍍膜環境溫度設定在 700°C ，腔體內充滿壓力為 0.03 torr 的超高純氧氣體，脈衝雷射能量選擇 300 mJ 及頻率 5 Hz，鍍膜時間為四分鐘。本研究成功成長出具有電荷/軌道有序異向性的 LCMO(200)/STO(110)薄膜與 LCMO(200)/LAO(110)薄膜，得知不論 LCMO 薄膜受到拉伸(tensile)或壓縮(compress)的應力， bc 面上均可量測到電阻劇變的行為。利用探針接觸法，量測 LCMO 薄膜表面變溫四點電阻($R-T$)特性，得知 LCMO(20 nm)薄膜擁有電荷/軌道有序特性， $120\text{ K} \leq T_{\text{COO}} \leq 140\text{ K}$ 。LCMO(20 nm)/STO 薄膜 b 軸的應力為 1.83%，尼爾溫度 $T_{\text{N}} = 62\text{ K}$ ；沿著 c 軸可量測到 T_{COO} 的存在， $T_{\text{COO cooling}} = 123\text{ K}$ ， $T_{\text{COO heating}} = 136\text{ K}$ 。LCMO(20 nm)/LAO 薄膜 b 軸的應力為 -0.50%； T_{COO} 發生在 c 軸方向， $T_{\text{COO cooling}} = 135\text{ K}$ ， $T_{\text{COO heating}} = 140\text{ K}$ 。推測 LCMO 薄膜表面隨時間演進會改變氧含量，導致電荷/軌道有序行為隨時間演進消失。

將上述 LCMO(20 nm)薄膜覆蓋 Fe_2O_3 層後，發現 Fe_2O_3 層可保護 LCMO 薄膜表面，使之電荷/軌道有序保存下來。 Fe_2O_3 /LCMO(20 nm)/STO 薄膜 b 軸的應力為 -1.71%；沿著 c 軸可量測到 T_{COO} 的存在， $T_{\text{COO cooling}} = 125\text{ K}$ ， $T_{\text{COO heating}} = 136\text{ K}$ 。 Fe_2O_3 /LCMO(20 nm)/LAO 薄膜 b 軸的應力為 -1.02%； T_{COO} 發生在 b 軸方向， $T_{\text{COO cooling}} = 139\text{ K}$ ， $T_{\text{COO heating}} = 143\text{ K}$ 。

測量 Fe_2O_3 /LCMO(30 nm)薄膜之 $R-T$ ，確定薄膜電荷/軌道有序異向性，

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LCMO}(30\text{ nm})/\text{STO}$ 薄膜 b 軸的應力為 0.81%；沿著 b 軸可找到有 T_{COO} 存在， $T_{\text{COO cooling}} = 128\text{ K}$ ， $T_{\text{COO heating}} = 140\text{ K}$ 。用 SQUID 測量其 $M-T$ 圖得知，外加磁場沿著 b 軸的尼爾溫度為 $T_{\text{N}} = 83\text{ K}$ ，外加磁場沿著 c 軸的尼爾溫度 $T_{\text{N}} = 89\text{ K}$ 。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LCMO}(30\text{ nm})/\text{LAO}$ 薄膜 b 軸的應力為 -3.64%，沿著 c 軸可找到有 T_{COO} 存在， $T_{\text{COO cooling}} = 118\text{ K}$ ， $T_{\text{COO heating}} = 129\text{ K}$ ；尼爾溫度 $T_{\text{N}} = 62\text{ K}$ 。

最後，推測本實驗所製備的 $\text{LCMO}(200)$ 薄膜，應為 CE-type 的電荷/軌道有序。在 LCMO 薄膜 bc 面上，若超晶格(superlattice)電荷有序結構沿著 b 軸排列，推測電子沿著 b 軸($\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ 鍊)躍遷機率比沿著 c 軸($\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ 鍊)躍遷機率低，因此沿著 b 軸方向進行 $R-T$ 量測較容易看到電阻跳躍(resistance jump)的行為。本實驗中製成的 LCMO 薄膜，不論有無覆蓋鐵層，亦或受到不同基板的應力影響，電荷/軌道有序異向性的特性均存在，且薄膜中發生電阻跳躍行為沿著 c 軸方向的溫度較沿著 b 軸方向低。

依現今文獻看來，此為首次在 LCMO 薄膜 bc 面上做四點電阻變溫量測，發現的電阻熱滯現象應為電荷/軌道有序特性；其薄膜電荷/軌道有序存在與否與之異向性，猜測應與薄膜受基板應力有關係。若可控制住薄膜電荷/軌道有序的軸向與發生電阻跳躍的溫度，此 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜的磁、電特性即可在未來有很大的貢獻。

參考文獻

- [1] H. Fujishiro, T. Fukase, and M. Ikebe, J. Phys. Soc. Jap. **70**, 628 (2001).
- [2] E. O. Wollan, and W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [3] J. García, M. C. Sánchez, G. Subías, and J. Blasco, J. Phys. Con. Matt. **13**, 3229 (2001).
- [4] P. W. Anderson, H. Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [5] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [6] Z. Huang, G. Gao, Z. Yin, X. Feng, Y. Chen, X. Zhao, J. Sun, and W. Wu, J. Appl. Phys. **105**, 113919 (2009).
- [7] T. Z. Ward, Z. Gai, X. Y. Xu, H. W. Guo, L. F. Yin, and J. Shen, Phys. Rev. Lett. **106**, 157207 (2011).
- [8] 張煦、李學養同譯，磁性物理學，台北市，聯經出版事業公司印行，民國 71 年。
- [9] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Nature Materials **11**, 103 (2012).
- [10] P. Levy, F. Parisi, G. Polla, D. Vega, G. Leyva, and H. Lanza, Phys. Rev. B **62**, 6437 (2000).
- [11] B. B. He, "Two-Dimensional X-Ray Diffraction", John Wiley & Sons. Inc. (2009).
- [12] L. J. van der Pauw, Philip Res. Repts **13**, 1 (1958).
- [13] R. Szymczak, M. Czepelak, R. Kolano, K. B. Aleksandra, B. Krzymanska, and H. Szymczak, J. Mater Sci. **43**, 1734 (2008).
- [14] Y. M. Xiong, G. Y. Wang, X. G. Luo, and C. H. Wang, J. Appl. Phys. **97**, 083909 (2005).
- [15] Z. H. Wang, O. I. Lebedev, G. V. Tendeloo, G. Cristiani, and H. -U. Habermeier, Phys. Rev. B **77**, 115330 (2008).
- [16] G. H. Aydogdu, Y. Kuru, and H. -U. Habermeier, Mater. Sci. and Eng. B **144**, 123 (2007).
- [17] Y. Tokura, Rep. Prog. Phys. **69**, 797 (2006).

- [18] V. Markovich, G. Jung, Y. Yuzhelevski, and G. Gorodetsky, Phys. Rev. B **70**, 064414 (2004).
- [19] Y. Tokura, and N. Nagaosa, Science **288**, 462 (2000).
- [20] Y. Wakabayashi, D. Bizen, H. Nakao, Y. Murakami, M. Nakamura, Y. Ogimoto, K. Miyano, and H. Sawa, Phys. Rev. Lett. **96**, 017202 (2006).
- [21] M. V. Abrashev, J. Bäckström, and L. Börjesson, Phys. Rev. B **64**, 144429 (2001).

