

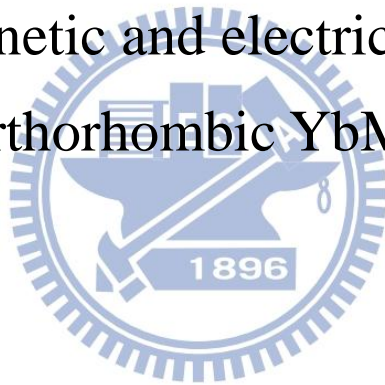
國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

多鐵正交結構鎳錳氧薄膜之磁電各向異性研究

Anisotropic magnetic and electric characteristics of  
multiferroic orthorhombic  $\text{YbMnO}_3$  thin films



研究生:賴軍佑

指導教授:莊振益 教授

中華民國一百零一年七月

多鐵正交結構鎳錳氧薄膜之磁電各向異性研究

Anisotropic magnetic and electric characteristics of  
multiferroic orthorhombic  $\text{YbMnO}_3$  thin films

研究生：賴軍佑

Student : Jiun-You Lai

指導教授：莊振益 教授

Advisor : Prof. Jenh-Yih Juang

國立交通大學



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

July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

# 多鐵正交結構鏡錳氧薄膜之磁電各向異性研究

研究生:賴軍佑

指導教授:莊振益教授

國立交通大學

電子物理學系所碩士班

## 中文摘要

本論文主要研究基板應力對鏡錳氧薄膜磁電特性之影響。實驗先利用固態燒結法製備六方結構之鏡錳氧塊材，接著採用脈衝雷射濺鍍系統在鈦酸鋇(001)基板上成長出高純相且  $c$  軸垂直膜面之正交結構鏡錳氧薄膜，進而使用超導量子干涉儀量測在不同軸向的磁化率與溫度關係。我們發現量測磁場在平行不同晶軸方向時，均可觀測到一反鐵磁相變，其尼爾溫度均在 45 K 附近，並且不隨量測磁場方向而有所變動。另外在磁場平行平面正交的不同方向上存在另一明顯較低溫的磁性相變，該相變溫度隨量測磁場加大而有顯著降低的情形。同時利用 LCR meter 與 premier II 量測電極化與溫度變化之特性，發現該相變應為錳離子磁矩之反鐵磁態不相稱至相稱之相轉變，因在該溫度附近伴隨明顯的極化變化。所得結果並與鈦錳氧薄膜

文獻結果做系統性的比較，以了解基板應力和稀土離子尺寸效應在薄膜之磁、電特性中扮演的角色。



# Anisotropic magnetic and electric characteristics of multiferroic orthorhombic $\text{YbMnO}_3$ thin films

Student: Jiun-You Lai

Advisor: Prof. Jenh-Yih Juang

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University

## Abstract

The *c*-axis-oriented orthorhombic  $\text{YbMnO}_3(001)$  thin films were deposited on  $\text{SrTiO}_3(001)$  substrates by pulse laser deposition to investigate the correlation between strain and magneto-electric properties of the rare-earth manganites. In addition to the usual anti-ferromagnetic (AFM) transition around 45 K, which was independent to the orientation of the applied field, we also found a second magnetic transition at 38 K when the applied magnetic field was parallel to the film surface. The 38 K transition can be further suppressed to 33 K when the applied field is increased from 200 to 1000 Oe. We also measured the temperature dependent capacitance of the films by LCR meter. The results indicate that the 38 K magnetic anomaly is corresponding to the incommensurate-to-commensurate phase transition within the AFM state. The remnant polarization measurements also show a drastic increment around 38 K, which is the expected result of magnetic-ordering-induced polarization. In order to delineate the role of the rare earth element in affecting the modulation of Mn-ion moment, we compare our experimental results with that of  $\text{HoMnO}_3$  thin films published in the literature.

# 目錄

多鐵正交結構鎳錳氧薄膜之磁電各向異性研究 .....	i
中文摘要 .....	i
英文摘要 .....	iii
目錄 .....	iv
圖目錄 .....	vi
表目錄 .....	viii
第一章 緒論 .....	1
1-1 背景簡介與文獻回顧 .....	1
1-2 實驗動機 .....	5
第二章 樣品基本特性及理論簡介 .....	8
2-1 鈣鈦礦結構 .....	8
2-2 稀土族錳氧化物結構 .....	10
2-3 鈣鈦礦結構稀土族錳氧化物磁特性 .....	11
2-4 晶體內電子與軌域作用 .....	15
2-4-1 晶體場理論(crystal field theory)與姜-泰勒效應(Jahn-Teller effect) .....	15
2-4-2 超交換作用(superexchange interaction) .....	17
2-4-3 雙交換作用(double exchange interaction) .....	19
2-5 稀土族錳氧化物之磁電效應 .....	21
2-6 <i>E</i> -type 反鐵磁結構與鐵電極化 .....	22
第三章 實驗流程與操作原理 .....	26
3-1 鎳錳氧薄膜製備 .....	27
3-1-1 靶材製作 .....	27
3-1-2 脈衝雷射沉積簡介 .....	29
3-1-3 鍍膜實驗步驟 .....	31
3-1-4 電極製作 .....	33
3-2 薄膜特性量測與分析 .....	34

3-2-1	X 光繞射分析儀(X – ray diffractometer).....	34
3-2-2	表面輪廓儀 (alpha step profilometer ; $\alpha$ - step).....	36
3-2-3	四環繞射儀 (four-circle diffractometer ; $\Phi$ - scan ).....	37
3-2-4	超導量子干涉儀 (superconducting quantum interference device SQUID).....	39
3-2-5	電性量測 .....	42
第四章 結果與討論.....		44
4-1	鏡錳氧靶材 .....	44
4-2	薄膜結構 .....	48
4-2-1	薄膜 X 光繞射分析 .....	49
4-2-2	$\Phi$ scan 量測 .....	52
4-3	磁性分析 .....	54
4-4	電性分析 .....	60
4-4-1	電容與溫度關係(C-T 圖).....	60
4-4-2	電極化強度與電場關係(P-E 圖).....	62
4-5	結果比較與討論 .....	65
第五章 總結.....		68



## 圖目錄

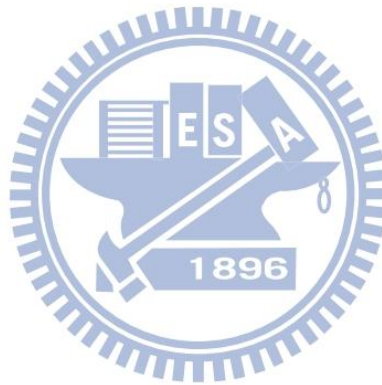
圖 1-1	多鐵性控制示意圖 .....	1
圖 1-2	多鐵材料和磁電材料關係圖 .....	2
圖 1-3	不同磁場下鈦錳氧電極化和溫度關係圖 .....	7
圖 2-1	鈣鈦礦結構示意圖 .....	8
圖 2-2	不同稀土族元素離子半徑對應晶格常數及結構圖 .....	10
圖 2-3	不同稀土族元素離子半徑對應之磁結構相圖 .....	11
圖 2-4	A-type 和 E-type 反鐵磁結構示意圖 .....	12
圖 2-5	螺旋反鐵磁結構示意圖 .....	12
圖 2-6	正弦反鐵磁結構示意圖 .....	13
圖 2-7	在 a、b 軸方向上磁矩排列狀態 .....	13
圖 2-8	d 軌域在晶體場下電子雲分布 .....	15
圖 2-9	d 軌域因晶體場及姜-泰勒效應之能級分裂 .....	16
圖 2-10	氧化錳(MnO)晶體示意圖(箭頭為錳離子磁矩) .....	17
圖 2-11	超交換作用機制示意圖 .....	18
圖 2-12	雙交換作用機制示意圖 .....	20
圖 2-13	鈦錳氧磁電耦合 .....	21
圖 2-14	ReMnO <sub>3</sub> 相轉變溫度 .....	21
圖 2-15	E-type 誘發鐵電極化示意圖 .....	22
圖 2-16	正交晶系鏡錳氧塊材磁化率倒數及磁化率對溫度變化圖 .....	24
圖 2-17	稀土族錳氧化物(Re=Ho、Er、Tm、Yb、Lu)莫耳熱容對溫度變化圖 .....	25
圖 3-1	實驗流程架構圖 .....	26
圖 3-2	PLD 系統中真空腔內各部件之裝置示意圖 .....	30
圖 3-3	金屬遮罩示意圖 .....	33
圖 3-4	布拉格繞射示意圖 .....	34
圖 3-5	X 光繞射分析儀示意圖 .....	35
圖 3-6	四環繞射儀 .....	37
圖 3-7	$\Phi$ - scan 量測示意圖 .....	38
圖 3-8	約瑟芬界面示意圖 .....	39
圖 3-9	約瑟芬界面 I-V 特性 .....	39
圖 3-10	具約瑟芬界面之電路圖 .....	40
圖 3-11	SQUID 超導環 .....	40
圖 3-12	SQUID 超導環等效電路圖 .....	40
圖 3-13	RSO 量測及響應電壓 .....	41
圖 3-14	電性量測系統 .....	42
圖 4-1	YbMnO <sub>3</sub> 靶材之 XRD 圖 .....	44
圖 4-2	YbMnO <sub>3</sub> 靶材之 $\chi$ -T 圖 .....	45



圖 4-3	YbMnO <sub>3</sub> 靶材之 $\chi^{-1}$ -T 圖。	46
圖 4-4	YbMnO <sub>3</sub> 靶材之 $\chi$ -T & $\chi^{-1}$ -T 圖	47
圖 4-5	YbMnO <sub>3</sub> 靶材之 $\chi$ -T & $\chi^{-1}$ -T 圖	47
圖 4-6	不同鍍膜溫度下薄膜 XRD 圖	49
圖 4-7	不同鍍膜氧壓下薄膜 XRD 圖	50
圖 4-8	薄膜相對基板 $\Phi$ scan 圖	52
圖 4-9	YbMnO <sub>3</sub> /STO(001) 示意圖	53
圖 4-10	<i>o</i> -YbMnO <sub>3</sub> 薄膜 AFM 圖	53
圖 4-11	鏡錳氧不同軸向之 $\chi$ -T 圖	54
圖 4-12	鏡錳氧 <i>c</i> 軸(out-of-plane)之 $\chi$ -T 及 $d\chi/dT$ 圖	56
圖 4-13	鏡錳氧 <i>c</i> 軸(out-of-plane)之 $\chi^{-1}$ -T 圖	56
圖 4-14	鏡錳氧 <i>a, b</i> <sup>(I)</sup> 軸(in-plane)之 $\chi$ -T 及 $d\chi/dT$ 圖	57
圖 4-15	鏡錳氧 <i>a, b</i> <sup>(I)</sup> 軸(in-plane)之 $\chi^{-1}$ -T 圖	57
圖 4-16	鏡錳氧 <i>a, b</i> <sup>(II)</sup> 軸(in-plane)之 $\chi$ -T 及 $d\chi/dT$ 圖	58
圖 4-17	鏡錳氧 <i>a, b</i> <sup>(II)</sup> 軸(in-plane)之 $\chi^{-1}$ -T 圖	58
圖 4-18	鏡錳氧 <i>a, b</i> 軸(in-plane)不同磁場下之 $\chi$ -T 圖	59
圖 4-19	鏡錳氧 <i>a, b</i> <sup>(I)</sup> 軸之電容隨溫度變化圖	60
圖 4-20	標準電容之 P-V 圖	62
圖 4-21	標準電阻之 P-V 圖	62
圖 4-22	壓電材料 PZT 之 P-V 圖	62
圖 4-23	電極化強度與電場關係圖	63
圖 4-24	殘餘極化量與溫度關係圖	63
圖 4-25	多晶之正交結構稀土錳氧化物電極化強度圖	64
圖 4-26	相變溫度比較圖	64
圖 4-27	正交結構欽錳氧電極化強度與電場關係圖	67
圖 4-28	多晶之正交結構稀土錳氧化物電極化強度圖	67

## 表目錄

表 1-1	鐵電物質分類表 .....	2
表 1-2	鈦錳氧晶格常數和基板應力關係表 .....	5
表 1-3	鎳錳氧晶格常數和基板應力關係表 .....	6
表 4-1	鈦酸鋇基板與鎳錳氧塊材匹配 .....	48
表 4-2	不同溫度 $o$ -YbMnO <sub>3</sub> (002)繞射峰半高寬與位置比較 .....	49
表 4-3	不同氧壓 $o$ -YbMnO <sub>3</sub> (002)繞射峰半高寬與位置比較 .....	51
表 4-4	薄膜樣品之晶格常數和扭曲程度 .....	53
表 4-5	鈦錳氧晶格常數和基板應力關係表 .....	65
表 4-6	鎳錳氧晶格常數和基板應力關係表 .....	65



# 第一章 緒論

## 1-1 背景簡介與文獻回顧

多鐵材料(multiferroic material)廣義上指同時具有兩種以上長程有序參數(order parameter)的材料 [ 1 ]。有序參數可以是磁矩、電荷或晶格排列的有序性，例如:(反)鐵磁性、(反)鐵電性、(反)鐵彈性...等物理性質。近年來，同時具有鐵電性與磁性的多鐵材料，因彼此間存在強烈的磁電耦合效應(magneto-electric coupling effect)，而引起廣泛的研究興趣。磁電耦合意指外加磁場可使物質產生電極化(polarization)，或是外加電場使材料產生磁化(magnetization)。如圖1-1 [ 1 ] 所示，藉由電場(E)、磁場(H)及應力( $\sigma$ )作用下，產生極化(P)、磁化(M)和張力( $\epsilon$ )之間的關係相互影響。但由於磁性和電性具有不同對稱性，產生有序參數的機制和條件經常相互排斥，故此類材料並不常見。

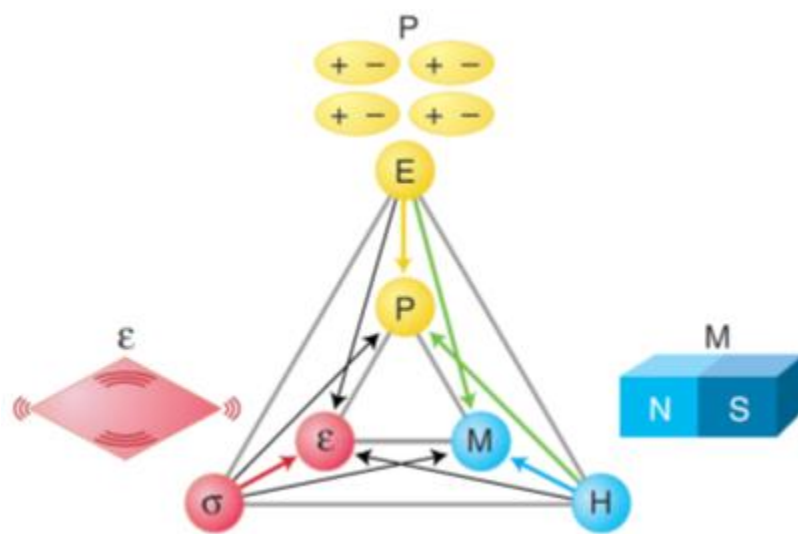


圖 1-1 多鐵性控制示意圖 [ 1 ]

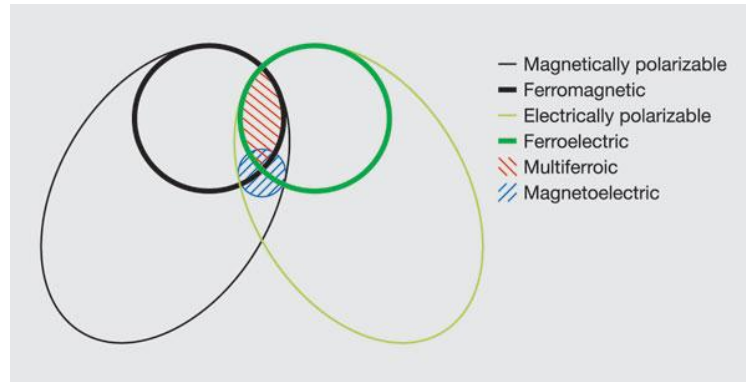


圖 1-2 多鐵材料和磁電材料關係圖 [ 3 ]

從經驗來看，多數的鈣鈦礦結構鐵電化合物中，造成電極化的離子， $d$ 軌域大多為不具有電子的 $d^0$ 電子組態，如 $\text{BaTiO}_3$ [ 2 ]。然而離子要帶有磁性， $d$ 軌域則需具有不成對電子。因此同時具有磁和電有序特性的多鐵材料並不常見，而又存在磁電耦合現象的材料更是寥寥無幾，如圖1-2 [ 3 ] 所示。因此多鐵性材料剛被發現時，由於磁電耦合不強烈，故並未引起廣泛的研究興趣。

Cheong 等人 [ 4 ] 將鐵電材料分為兩類：正規的(proper)與非正規的(improper)兩種類型，區別方式在於反對稱性破壞(inversion symmetry breaking)的物理機制不同。

表 1-1 鐵電物質分類表 [ 4 ]

Classification of ferroelectrics		
	Mechanism of inversion symmetry breaking	Materials
Proper	Covalent bonding between $3d^0$ transition metal (Ti) and oxygen	$\text{BaTiO}_3$
	Polarization of $6s^2$ lone pair of Bi or Pb	$\text{BiMnO}_3$ , $\text{BiFeO}_3$ , $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$
Improper	Structural transition 'Geometric ferroelectrics'	$\text{K}_2\text{SeO}_4$ , $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ hexagonal $\text{RMnO}_3$
	Charge ordering 'Electronic ferroelectrics'	$\text{LuFe}_2\text{O}_4$
	Magnetic ordering 'Magnetic ferroelectrics'	Orthorhombic $\text{RMnO}_3$ , $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , $\text{CoCr}_2\text{O}_4$

在正規的鐵電物質，造成電極化的主要原因是電子的配對鍵結，使得離子位移造成電極化；而非正規的鐵電物質，其鐵電特性則是由於複雜的晶格扭曲或是其他特性的有序排列所造成的副產物，如表 1-1 [4]。其中尤其以磁矩有序排列所導致電極化的材料，在感測儀器和數據儲存系統的應用上，深具潛力，受到研究者重視。

鈣鈦礦(perovskite)結構的稀土族錳氧化物( $ReMnO_3$ )近年備受矚目，主要起因於 T. Kimura [5] 等人在其 2003 年發表的文章中指出，鈰錳氧( $TbMnO_3$ )中存在有顯著的磁電效應。由於鈰錳氧所具有的螺旋狀磁有序結構，其磁矩週期變化的轉軸方向與磁矩波行進方向相互垂直，引起非中心對稱的晶格扭曲，造成鐵電極化 [6] [7]。隨後，Sergienko 等人 [8] 更預測鈣鈦礦結構的鈰錳氧( $HoMnO_3$ )低溫時形成的 *E*-type 反鐵磁結構之中，鐵磁 Z 字鍊(zigzag chain)受到雙交換機制影響，所造成的電荷極化，將會比鈰錳氧的自發極化大兩個數量級。此外，Zhou 等人 [9] 也證實鈣鈦礦結構的稀土族錳氧化物( $ReMnO_3$ ;  $Re=Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ )，溫度降至  $T_L$  (lock-in temperature) 以下，其磁結構可能為 *E*-type 反鐵磁 [10]。

但在常態下製備稀土族錳氧化物( $ReMnO_3$ ;  $Re=Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ )，其穩定結構為六方晶系(hexagonal)結構。需使用高溫高壓法或利用基板和薄膜間的磊晶應力才可成長出正交晶系(orthorhombic)結構。而後者又可進一步成長出軸向明確的薄膜結構，使我們能夠對材料的磁、電和結構的各向

異性(anisotropy)及基板應力對薄膜各軸造成的影響做研究。

本文討論之正交晶系結構,除圖 2-2 採  $Pnma$  空間群(space group)之外,均使用  $Pbnm$  空間群對稱性表示,而六方晶系結構均採用  $P6_3cm$  空間群對稱性表示。





## 1-2 實驗動機

根據 Sergienko 等人 [8] 的理論預測，鈣鈦礦結構的鈦錳氧，在尼爾溫度  $T_N$  (Néel temperature) 之下，其錳離子磁矩應沿著  $b$  軸方向做週期性的調適，至更低溫度  $T_L$  (lock-in temperature) 之後進入  $E$ -type。然而根據 Lin 等人 [11] 的研究發現， $T_L$  只出現在  $c$  軸方向上，並沒有在  $a$ 、 $b$  軸向上發現。依據 Lin 等人的描述，可能造成的原因有二，一者或許是基板應力拉扯，造成  $T_L$  由  $b$  軸方向偏轉至  $c$  軸方向上；又或是因為鈦離子磁矩的有序排列溫度較高(約 11 K ~ 15 K) [12] [13]，雖  $T_L$  還未到鈦離子的磁矩有序排列的溫度，但或許有部分磁矩已開始排列，進而影響到錳離子的週期調適。

以下針對鈦錳氧 [11] 和鏡錳氧 [14] 成長在鋁氧 LAO(110) 基板上造成的晶格扭曲及應力大小作比較。兩者都有晶格形變產生，而且鏡錳氧在  $b$  軸上的壓縮應力大於鈦錳氧，但第二個相變  $T_L$  仍在  $b$  軸上出現。可知上述行為無法單純用基板應力解釋，故或許可嘗試由鈦離子和鏡離子的差別來切入說明。

表 1-2 鈦錳氧晶格常數和基板應力關係表 [11]

HoMnO <sub>3</sub>	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
database	5.26 Å	5.84 Å	7.36 Å
<i>o</i> -HMO(010)/LAO(110)	5.28 Å	5.80 Å	7.51 Å
LAO(110) substrate	5.358 Å		7.578 Å
(in-plane length)	$\sqrt{2}a$		$2a$
in-plane mismatch with substrate	1.83 %		2.88 %
strain factor	0.380 %	-0.685 %	2.038 %
thickness: 180 nm	$T_L = 30.4 \text{ K along } c\text{-axis}$	( <i>Pbnm</i> space group)	

表 1-3 鏡錳氧晶格常數和基板應力關係表 [ 14 ]

YbMnO <sub>3</sub>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
database	5.2208 Å	5.8033 Å	7.3053 Å
<i>o</i> -YMO(010)/LAO(110)	5.228 Å	5.750 Å	7.411 Å
LAO(110) substrate	5.358 Å		7.578 Å
(in-plane length)	$\sqrt{2}a$		2 <i>a</i>
in-plane mismatch with substrate	2.56 %		3.60 %
strain factor	0.138 %	-0.918 %	1.447 %
thickness:240 nm	$T_L = 36$ K along <i>b</i> -axis	( <i>Pbnm</i> space group)	

鈦離子(Ho<sup>3+</sup>)在 4*f* 軌域有四個未成對電子，磁性比在 4*f* 軌域只有一個未成對電子的鏡離子來的大。並且鈦離子的磁矩進入有序狀態溫度(約 11 K ~ 15 K) [ 12 ] [ 13 ] 較鏡離子(~ 4 K) [ 15 ] 高。雖鈦離子磁矩在 30 K 左右時還未完全進入長程有序排列狀態，但磁性大小或許已經足以改變錳磁矩的行為，導致  $T_L$  出現在 *c* 軸上。

在許多實驗中，稀土離子也扮演著重要的角色。例如 Lorenz 等人 [ 12 ] 的研究發現，正交晶系鈦錳氧，在電極化強度隨溫度變化關係圖中(圖 1-3)，極化強度在  $T_L$ (~ 26 K) 之下緩慢上升，之後又在 15 K 左右急遽上升。暗示了鈦離子的磁矩有序排列可能會使電極化離子的位移更加穩定。除此之外，其他文獻也指出 [ 16 ]，在鈦錳氧化合物中，由於鈦離子的順磁性影響，造成錳離子磁矩缺乏長程有序性。

因此在本實驗選擇鏡錳氧，此材料其稀土離子磁性較弱，且磁矩有序排列溫度較低，以減少稀土離子磁性對錳離子磁矩排列的影響。並將鏡錳氧成長在鈦酸鋁 STO(001) 的基板上，使鏡錳氧 *c* 軸朝上。若上述說法正確，



即使將鎢錳氧成長在其他基板上，改變薄膜各軸承受應力，錳離子磁矩也應當不會沿著  $c$  軸做調適。

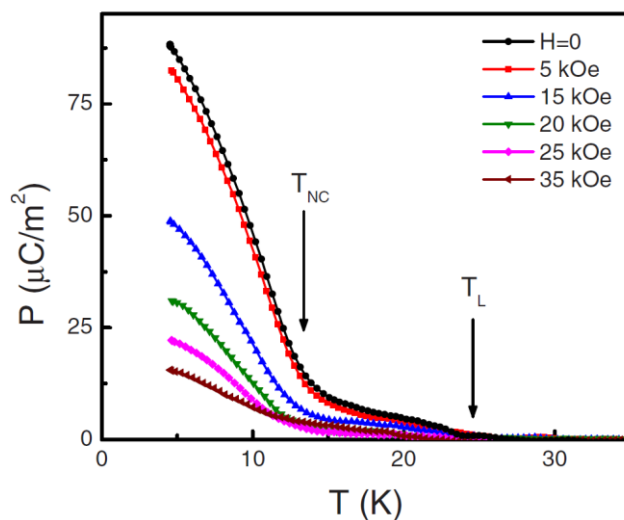


圖 1-3 不同磁場下鈦錳氧電極化和溫度關係圖 [12]



## 第二章 樣品基本特性及理論簡介

### 2-1 鈣鈦礦結構

鈣鈦礦(perovskite)結構一般通式常以  $ABO_3$  表示，如圖 2-1 所示。其中 A-site 離子被十二個氧離子包圍，這些氧來自於八個  $BO_6$  八面體的共用氧離子。鈣鈦礦結構的穩定性亦是由此八面體的排列所決定。在有限的空隙內排入 A 離子，A 離子必須有適當的大小。

因此，形成穩定鈣鈦礦結構的條件如下〔17〕〔18〕：

1.  $r_A > 0.90 \text{ \AA}$
2.  $r_B > 0.51 \text{ \AA}$
3.  $1.00 > \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} > 0.75$

條件 3 稱為 Tolerance factor，是考慮等軸晶體的構造所定義，為鈣鈦礦結構之特性。

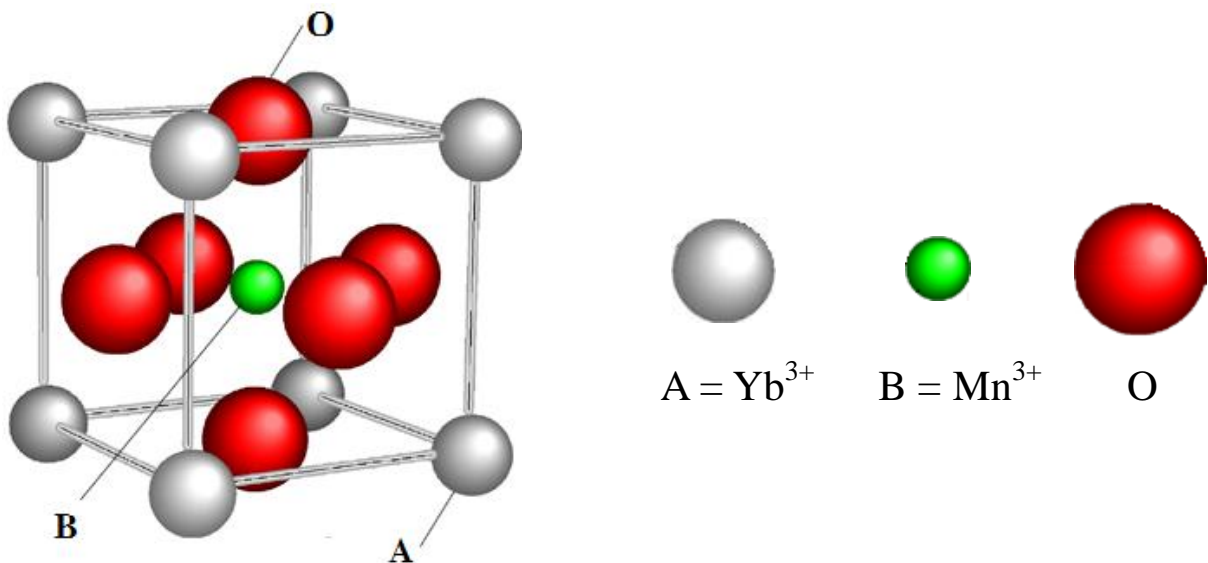


圖 2-1 鈣鈦礦結構示意圖

在本實驗的材料  $\text{YbMnO}_3$  中，各離子半徑分別為，鐿離子  $0.99 \text{ \AA}$ 、錳離子  $0.64 \text{ \AA}$ 、氧離子  $1.32 \text{ \AA}$ 。Tolerance factor 約為 0.83，因此可以形成鈣鈦礦結構。

舉稀土族錳氧化物為例，以錳離子為中心和鄰近的六個氧離子形成的八面體中，因錳離子的  $3d$  軌域和氧離子的  $2p$  軌域上電子彼此間作用力具有大小及方向性，造成電荷、自旋及軌域間的耦合作用，並與晶體結構相結合。使得這類強電子關聯的稀土族錳氧化物展現出豐富且有趣的物理現象。



## 2-2 稀土族錳氧化物結構

稀土族錳氧化物的晶體結構會隨著  $RE\text{MnO}_3$  中稀土離子( $RE^{3+}$ )的大小改變，而呈現不同的穩定結構。圖 2-2 [ 19 ] 中標示出不同稀土族元素的離子半徑下，所對應到的穩定結構相圖。其中離子半徑較大的稀土族錳氧化物，從鑰離子( $\text{La}^{3+}$ )到鐳離子( $\text{Dy}^{3+}$ )，在常態下的結晶構造為正交晶系(orthorhombic)的結構。而離子半徑小於鈦離子( $\text{Ho}^{3+}$ )時，即鈦離子( $\text{Ho}^{3+}$ )到鐳離子( $\text{Lu}^{3+}$ )，則會以六方晶系(hexagonal)為穩定的結構。

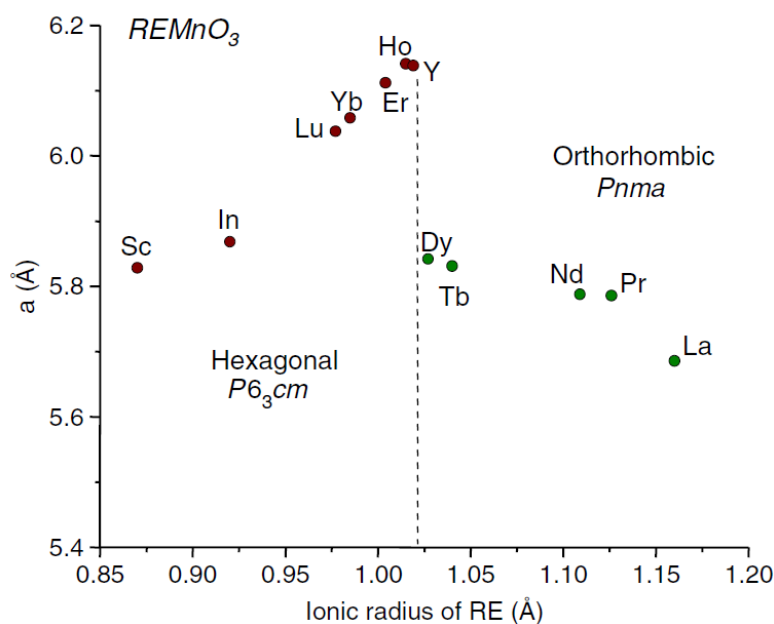


圖 2-2 不同稀土族元素離子半徑對應晶格常數及結構圖 [ 19 ]

然而，我們可以利用基板與磊晶應力方式，使六方晶系稀土族錳氧化物在合適的基板上成長為正交晶系的結構；同樣也可利用此方式將正交晶系的稀土族錳氧化物成長為六方晶系結構。

## 2-3 鈣鈦礦結構稀土族錳氧化物磁特性

鈣鈦礦結構的稀土族錳氧化物也會隨著稀土族元素的離子半徑改變，而有不同的磁結構及特性。如圖 2-3 [ 20 ]，可見離子半徑與磁矩結構彼此間相互影響造成的豐富相圖。

其中由鐳(La)到釷(Sm)的錳氧化物，只存在一個磁性相變點，即從尼爾溫度( $T_N$ )之上的順磁性，轉變為 A-type 反鐵磁結構，圖 2-4 [ 21 ]。另外由鈾(Eu)到鐳(Lu)的錳氧化物，磁特性在降溫過程中，首先在尼爾溫度( $T_N$ )，由順磁轉變為不相稱(incommensurate)的反鐵磁結構，在此結構時，磁矩週期會沿著特定軸向做調適。並且在第二個磁的相轉變溫度後，鈾(Eu)和釷(Gd)的錳氧化物會進入 A-type 的反鐵磁結構；鈾(Tb)和鐳(Dy)的錳氧化物會進入螺旋狀排列的反鐵磁結構，如圖 2-5；而釷(Ho)到鐳(Lu)的錳氧化物則會固定為 E-type 的反鐵磁結構，如圖 2-4 [ 21 ]。

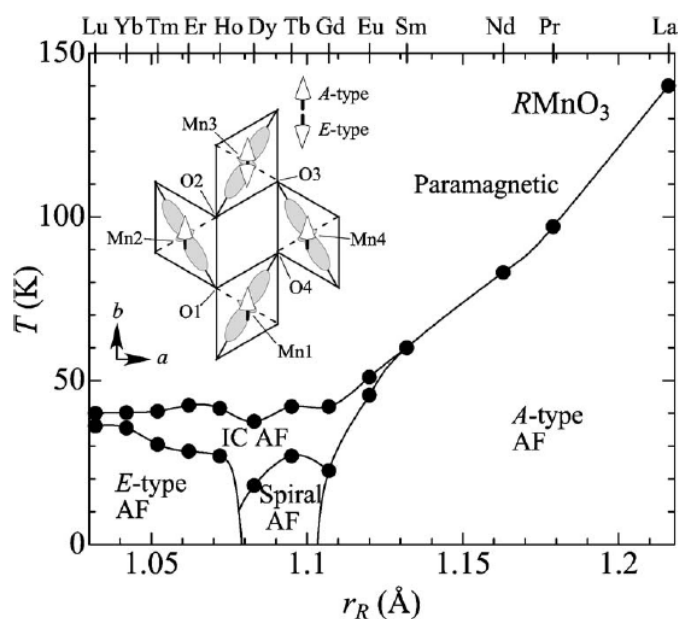


圖 2-3 不同稀土族元素離子半徑對應之磁結構相圖 [ 20 ]

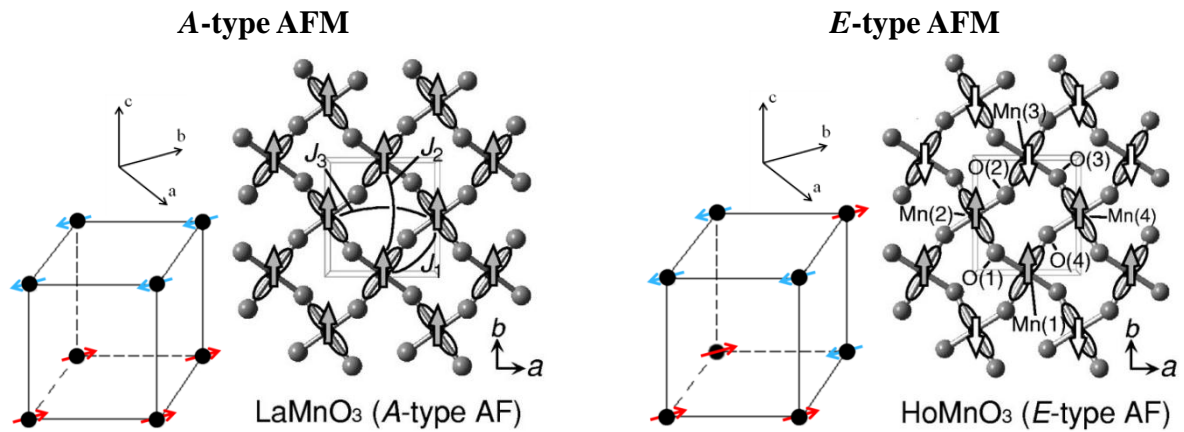


圖 2-4 A-type 和 E-type 反鐵磁結構示意圖 [ 21 ]

如圖 2-4 [ 21 ]，A-type 反鐵磁特徵為，磁矩指向  $b$  軸的鐵磁平面沿著  $c$  軸反平行相互交錯而成的反鐵磁結構；E-type 反鐵磁特徵為，沿著  $a$  軸形成的鐵磁 Z 字鍊與兩側的鐵磁 Z 字鍊磁矩反向，並沿著  $c$  軸反平行相互交錯而成的反鐵磁結構。

螺旋反鐵磁結構，如圖 2-5 [ 6 ] [ 22 ] [ 23 ]，為錒錳氧( $TbMnO_3$ )在溫度低於  $T_L$  後的磁結構。可看出磁矩沿著  $b$  軸做週期性行進，並且在磁矩旋轉平面上且與行進方向垂直的方向上造成鐵電極化。

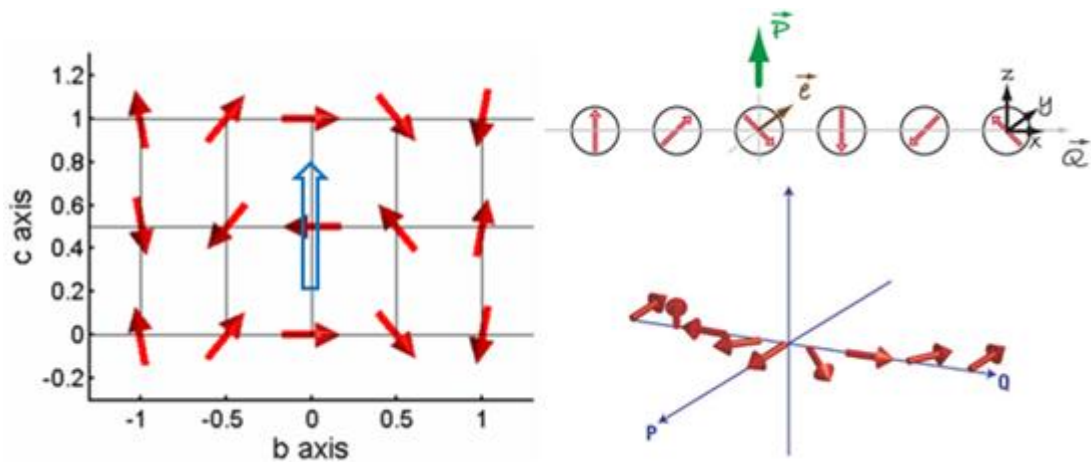


圖 2-5 螺旋反鐵磁結構示意圖 [ 6 ] [ 22 ] [ 23 ]



正弦反鐵磁結構和 *E*-type 反鐵磁結構類似，磁矩一樣在 *b* 軸上做週期性的變化，並且 *ab* 平面上存在著沿 *a* 軸方向自旋同向的 Z 字鍊。和 *E*-type 反鐵磁不同的是正弦反鐵磁沿著 *b* 軸的自旋週期和晶格結構週期是不相稱的。

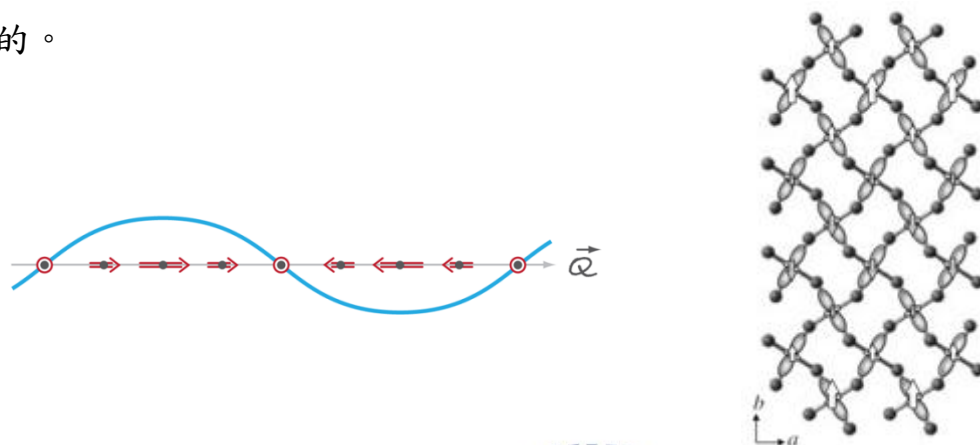


圖 2-6 正弦反鐵磁結構示意圖 [6][24]

圖 2-7 分別為相稱(commensurate)與不相稱(incommensurate)的情形下，磁矩週期與晶格結構的相對表示。左圖為不相稱(incommensurate)的情形，此狀態為磁結構與晶格結構的週期比值為無理數，磁結構和晶格不相稱，即是磁結構不會在晶格點上做週期性的重複；右圖為相稱(commensurate)的情形，這時磁結構與晶格結構的週期比值為有理數，磁結構和晶格相稱，所以磁結構在一定週期後會在晶格點上重複。

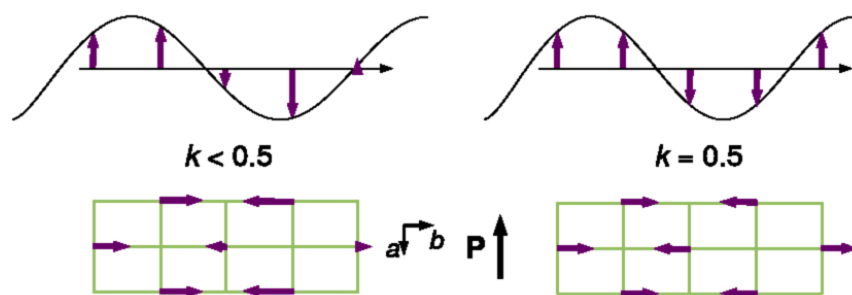


圖 2-7 在 *a*、*b* 軸方向上磁矩排列狀態 [8]

以欽錳氧( $\text{HoMnO}_3$ )為例，如圖 2-7 [ 8 ]，隨溫度下降，磁結構和晶格結構會由左圖的不相稱( $T_L < T < T_N$ )轉變為右圖的相稱( $T < T_L$ )，轉變溫度稱之為  $T_L$ ，磁結構也由正弦反鐵磁排列固定成  $E$ -type 的反鐵磁結構。





## 2-4 晶體內電子與軌域作用

### 2-4-1 晶體場理論(crystal field theory)與姜-泰勒效應(Jahn-Teller effect)

離子化合物中，晶體中心處離子受到周圍離子所產生靜電場的影響，會使具有簡併態的軌域發生能級分裂，軌域電子重新分布，使化合物趨於穩定，即所謂晶體場理論。以錳氧化物( $\text{MnO}_6$ )八面體晶體場為例，當錳離子位於  $\text{MnO}_6$  八面體中心，受到鄰近六個氧離子的庫倫作用力，使錳離子五重簡併的  $d$  軌域，分裂成能量較高的  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  和  $d_{3z^2-r^2}$ ) 以及能量較低的  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$  和  $d_{zx}$ )，如圖 2-8 所示 [25]。其中  $e_g$  軌域電子雲直接朝向各晶軸上帶負電的氧離子，因此受到較強的靜電排斥力； $t_{2g}$  軌域則朝向離子之間，受到靜電排斥力較弱。 $e_g$ 、 $t_{2g}$  之間能量差記為  $10 D_q$ ，且受到微擾的  $d$  軌域平均能量不變。假設  $d$  軌域在球形對稱電場下升高能量為  $E$ ，因此相對於  $E$ ， $e_g$  能量被提高  $6 D_q$ ，而  $t_{2g}$  被降低  $4 D_q$ ，如圖 2-9 [26]。

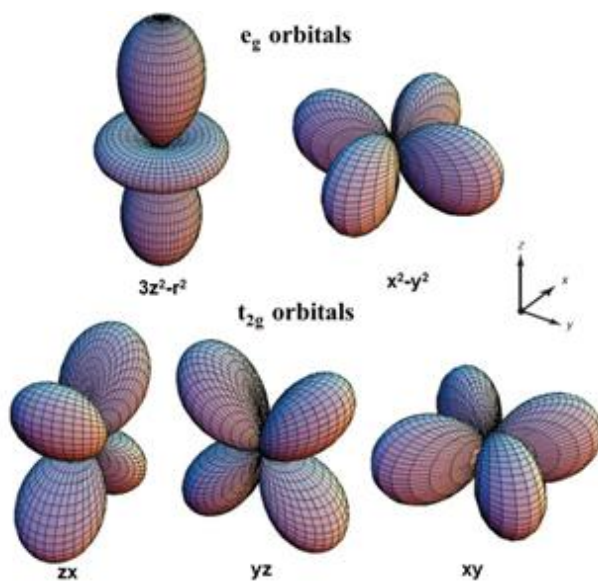


圖 2-8  $d$  軌域在晶體場下電子雲分布 [25]

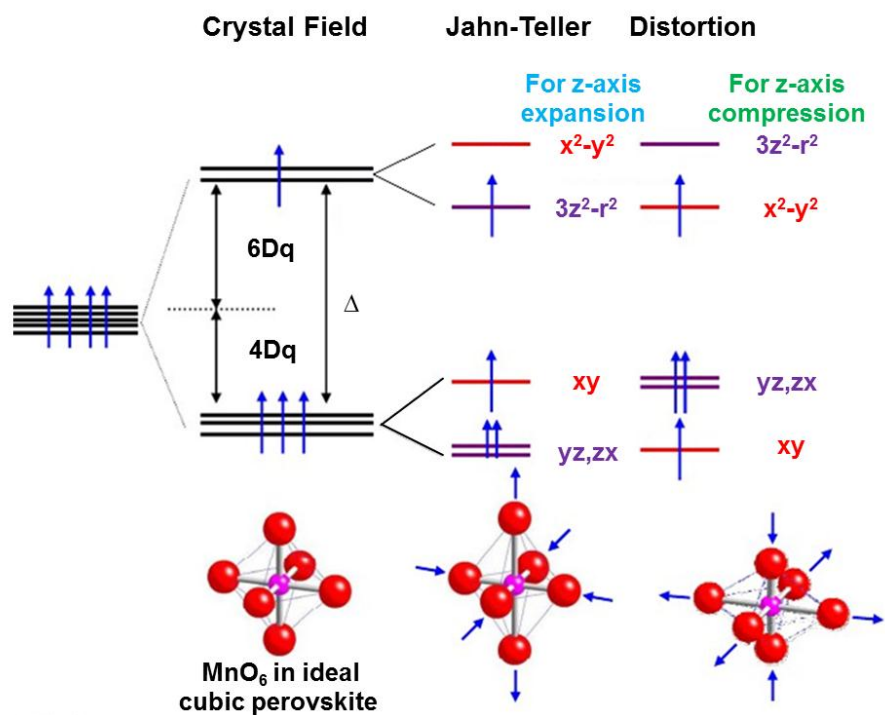


圖 2-9  $d$  軌域因晶體場及姜-泰勒效應之能級分裂 [26]

即是在高度對稱的分子中，總是存在不完全對稱的震動，使電子軌域的簡併態不穩定，系統為了趨近更低能量的穩定狀態，而產生晶格扭曲，此行為即是姜-泰勒變形(Jahn-Teller distortion)。在此作用下， $e_g$  和  $t_{2g}$  更進一步分裂開，如圖 2-9 [26]，當  $z$  軸伸張時，朝向  $z$  方向的軌域( $d_{3z^2-r^2}$ )排斥力變小，能量降低；當  $z$  軸壓縮時，朝向  $z$  方向的軌域排斥力變大( $d_{3z^2-r^2}$ )，能量上升。

## 2-4-2 超交換作用(superexchange interaction)

超交換作用是描述一非直接的交互作用，發生在兩個次鄰近的磁性陽離子，藉由中間不具磁性的陰離子，產生反鐵磁耦合的現象。例如圖 2-10，在一氧化錳(MnO)中錳-氧-錳( $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ )鏈的錳磁矩行為。因為鄰近錳離子彼此間距太長，不能直接作用，所以必須藉由錳離子的  $d$  軌域與氧離子的  $p$  軌域混成的鍵結作為媒介。

如圖 2-11 所示，混成的軌域使氧離子上的電子( $p'$ )部分佔據錳離子上的空態，而根據罕德定則(Hund's rule)，此電子的自旋方向必須和錳離子上原有的電子( $d_i$ )自旋方向相反。此外，依據包利不相容原理(Pauli exclusion principle)，在氧離子上剩下的電子( $p$ )，必須和同在氧離子上且部分佔據錳離子上空態的電子自旋方向相反。最後，由於另一錳離子上的電子與氧離子上電子彼此間的作用，使得彼此電子的自旋方向相反。

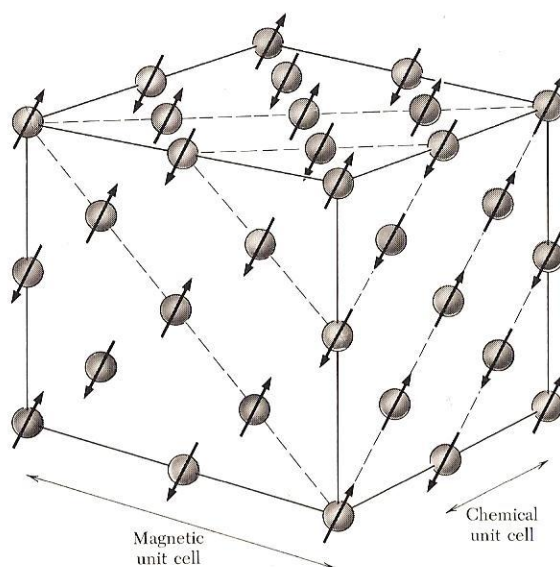


圖 2-10 氧化錳(MnO)晶體示意圖(箭頭為錳離子磁矩) [ 27 ]

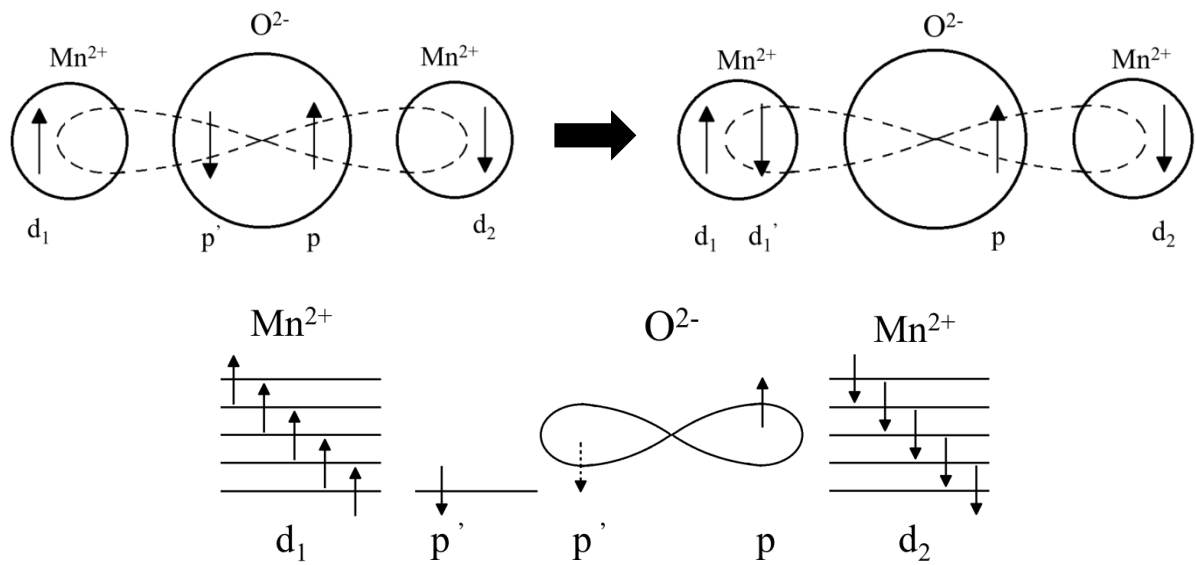


圖 2-11 超交換作用機制示意圖 [ 28 ]

因此鄰近的錳離子經由氧離子的媒介產生耦合作用，並且形成反鐵磁排列。上例為錳-氧-錳夾角為  $180^\circ$  的情形，若錳-氧-錳間鍵結的夾角變小，超交換的作用也會變弱。



### 2-4-3 雙交換作用(double exchange interaction)

未摻雜的鑷錳氧(LaMnO<sub>3</sub>)是典型的 A-type 反鐵磁。其中錳離子(Mn<sup>3+</sup>)的四個電子，符合罕德定則(Hund's rule)，自旋方向一致。三個電子先填在能量較低的 t<sub>2g</sub> state，剩餘一個電子填在能量較高的 e<sub>g</sub> state。在 t<sub>2g</sub> state 上的電子，因為能量較小，無法和鄰近的氧離子的 2p 軌域混成。而能量較高的 e<sub>g</sub> state 電子，雖能量足夠，但沒有電洞，所以本質的鑷錳氧為絕緣體。在鑷錳氧參雜二價離子(A<sup>2+</sup>)取代鑷離子時(La<sub>x</sub>A<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub>)，由於 A<sup>2+</sup> 只有兩個價電子，造成正三價錳離子(Mn<sup>3+</sup>)與正四價錳離子(Mn<sup>4+</sup>)混雜。於是在 e<sub>g</sub> state 形成電洞，電子就有機會傳遞到另一 e<sub>g</sub> state 未被佔據的正四價錳離子(Mn<sup>4+</sup>)上。Zener [ 27 ] 將電子的移動表示為：



在 1955 年，Anderson 和 Hasegawa 提出 [ 30 ]，在 Zener 提出的兩種狀態中間存在一過程狀態，如下：



電子會先由氧離子躍遷到四價錳離子，如圖 2-12 [ 26 ]，此電子須符合罕德定則(Hund's rule)，自旋方向與四價錳離子上原有電子相同。這時氧離子缺少一個電子，活性強，於是左側三價錳離子的電子躍遷至氧離子上，躍遷的電子自旋方向須與氧離子另一電子相反，於是使磁結構形成鐵磁性。此種非直接的電子傳遞方式即是雙交換作用，會使材料具有一定程度的導



電性。

假設兩鄰近錳離子局域自旋電子所產生的磁矩有一夾角 $\theta$ ，而電子躍遷機率正比  $\cos(\theta/2)$ 。磁矩平行( $\theta = 0^\circ$ )，躍遷機率最大；磁矩反平行( $\theta = 180^\circ$ )，躍遷機率為零。  $t_{\text{eff}} = t \times \cos(\theta/2)$ 。

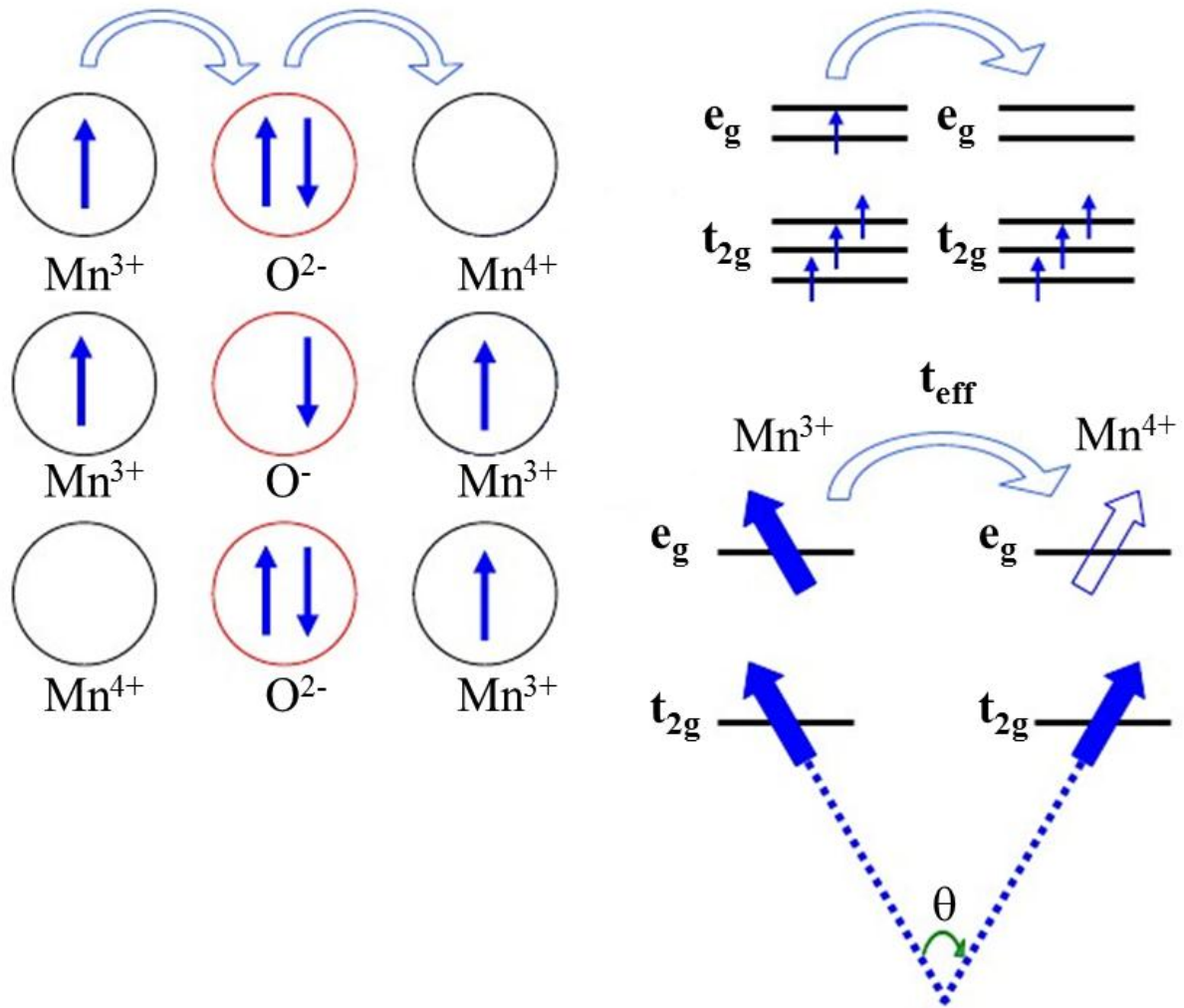


圖 2-12 雙交換作用機制示意圖 [26]

## 2-5 稀土族錳氧化物之磁電效應

鈣鈦礦結構的稀土族錳氧化物中，於錳錳氧( $\text{TbMnO}_3$ )中發現相當明顯的磁電效應。如圖 2-13 [5] 所示，沿著  $b$  軸外加磁場，分別量測在  $a$  軸及  $c$  軸上的電荷極化，可看出在 27 K ( $T_L$ ) 以下， $c$  軸開始產生極化，並且在外加磁場大於 5 T 後，電荷極化明顯由  $c$  軸偏轉到  $a$  軸上。隨著外加磁場越大，在  $a$  軸上的電荷極化現象越強烈。但自發極化大小並不理想 ( $\sim 8 \times 10^{-4} \text{ C/m}^2$ ) [5] [31]。

稀土族錳氧化物( $\text{ReMnO}_3$ ;  $\text{Re}=\text{Y}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ )，在使用固態反應法製成的六方晶系結構下，順電及鐵電轉變溫度( $T_C$ )都大於 600 K，然而順磁及反鐵磁轉變溫度( $T_N$ )大約落在 70 K~100 K 之間，如圖 2-14 [32] 所示。兩者相變溫度相差甚遠，隱含磁性及電性彼此間交互作用並不強烈。雖然自發極化 ( $\sim 6 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ ) [33] 大於錳錳氧，但磁電耦合不明顯，導致實用性不高。

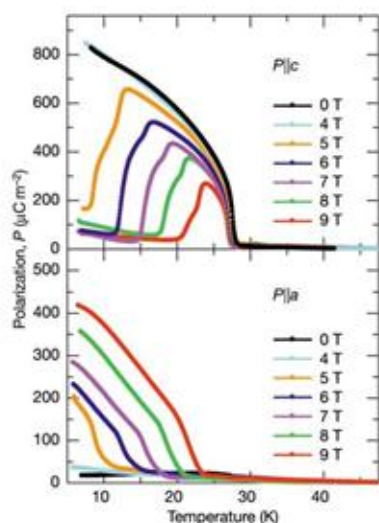


圖 2-13 錳錳氧磁電耦合 [5]

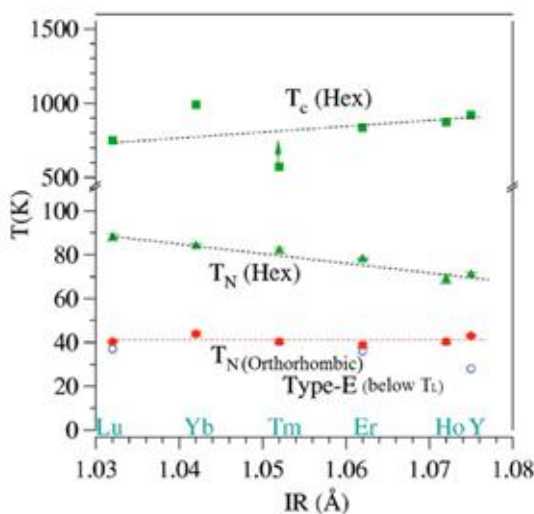


圖 2-14  $\text{ReMnO}_3$  相轉變溫度 [32]

## 2-6 *E*-type 反鐵磁結構與鐵電極化

於 Sergienko 等人 [8] 發表的論文中，由理論推算預測由 *E*-type 反鐵磁結構相變( $ReMnO_3$ ;  $Re=Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ )誘發的鐵電極化，會比由螺旋反鐵磁結構相變誘發的鐵電極化大兩個數量級左右。

正交結構稀土族錳氧化物( $ReMnO_3$ ;  $Re=Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ )，在溫度低於  $T_L$  之後，系統進入 *E*-type 的反鐵磁結構，如圖 2-15(b)，其鐵磁  $Z$  字鍊由實線標示，沿著  $a$  軸排列。錳-氧-錳鍊，圖 2-15 (a)，由於雙交換機制的影響，當鄰近錳離子的磁矩平行時，電子在錳-氧-錳鍊間躍遷所需的能量就會降低，因此會使得  $\varphi_0$  角趨近於  $180^\circ$ 。圖 2-15 (c)左，為不包含雙交換機制時，晶格最穩定狀態。當加上雙交換機制後，鐵磁鍊上的  $\varphi_0$  角傾向變大，然而隨著  $\varphi_0$  角變大會使晶格扭曲的彈力位能增加，使系統總能量增加。因此  $\varphi_0$  角會趨向於一定值，使系統總能量最低。

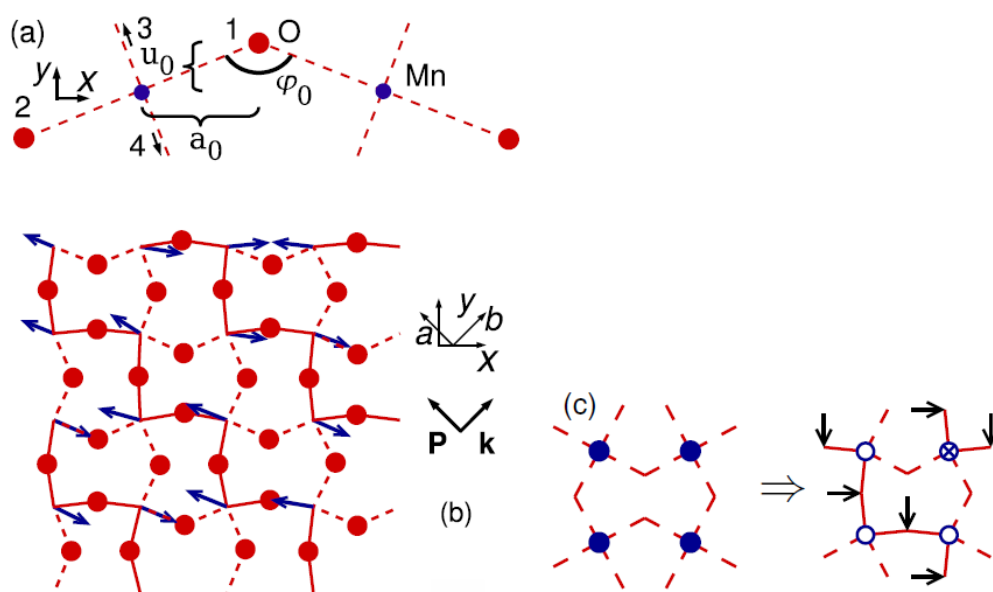


圖 2-15 *E*-type 誘發鐵電極化示意圖 [8]



並且在 $\varphi_0$ 角變大同時，也使得氧離子偏離原位。由於氧離子帶負電，因此氧離子的位移使其原本所在位置帶正電，和氧離子的負電形成鐵電極化。如圖 2-15 (b)，加總後此一鐵電極化沿著  $a$  軸形成。可見其反鐵磁特性和鐵電特性彼此間的耦合有極大關聯。



## 2-7 正交晶系鎳錳氧特性

Huang 等人 [ 15 ] 利用高溫高壓法在 5 GPa 和 1100 °C 下成功製備正交晶系鎳錳氧塊材。

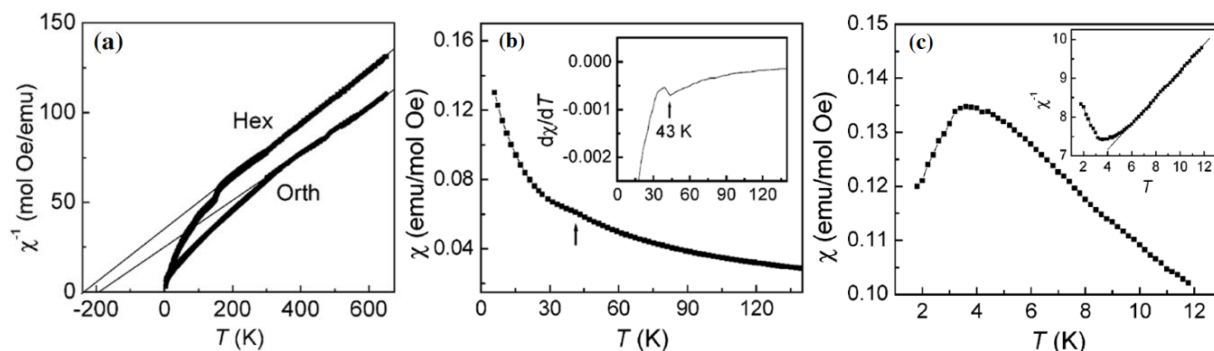


圖 2-16 正交晶系鎳錳氧塊材磁化率倒數及磁化率對溫度變化圖 [ 15 ]

如圖 2-16 (a)，塊材樣品符合居里外斯定律 (Curie-Weiss Law)， $\chi = C / (T - \theta)$ ，溫度在 240 K 以上磁化率倒數與溫度呈線性正比，並且與縱軸截距  $\theta = -189$  K，在尼爾溫度  $T_N = 43$  K 後呈現反鐵磁特性，圖 2-16 (b)。Huang 等人同時也發現在低溫  $T = 4$  K 時，存在另一反鐵磁相變，圖 2-16 (c)，經過推論，將此相變歸因於鎳離子所含磁矩開始有序排列造成。

Tachibana 等人 [ 34 ] 也利用高溫高壓法在 6 GPa 和 1300 °C 下將一系列六方晶系的稀土族錳氧化物 ( $ReMnO_3$ ;  $Re = Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) 粉末製備成鈣鈦礦正交結構的塊材。如圖 2-17，每一種化合物皆在  $T \sim 40$  K 時，出現一明顯相變，為反鐵磁轉變的尼爾溫度 ( $T_N$ )。除此之外，在尼爾溫度以下出現另一轉變，並具有熱滯 (thermal hysteresis) 的特徵。他們將此一現象解釋為溫度低於  $T_L$  時，材料之磁結構，由非配適性之反鐵磁結構轉變為  $E$ -type 的反鐵磁結構。此一現象隨著稀土離子半徑變大，相變越不明顯。

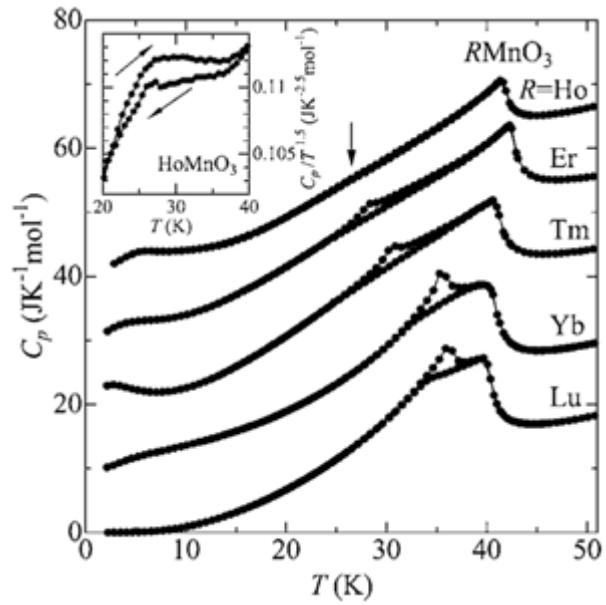
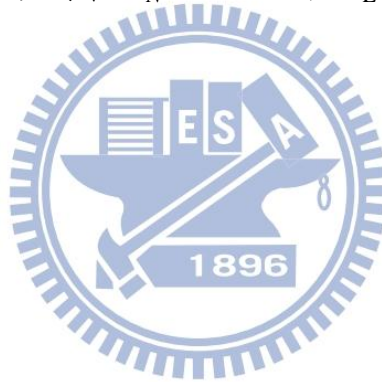


圖 2-17 稀土族錳氧化物( $R=Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Yb$ 、 $Lu$ )莫耳熱容對溫度變化圖 [ 34 ]

其中鐿錳氧的相變分別在  $T_N = 42$  K 和  $T_L = 36$  K 。（插圖為鈦錳氧

$C_p / T^{1.5}$  對  $T$  變化圖）。



### 第三章 實驗流程與操作原理

本章介紹薄膜樣品的製備方式及量測其結構、磁特性與電特性之儀器的操作原理。

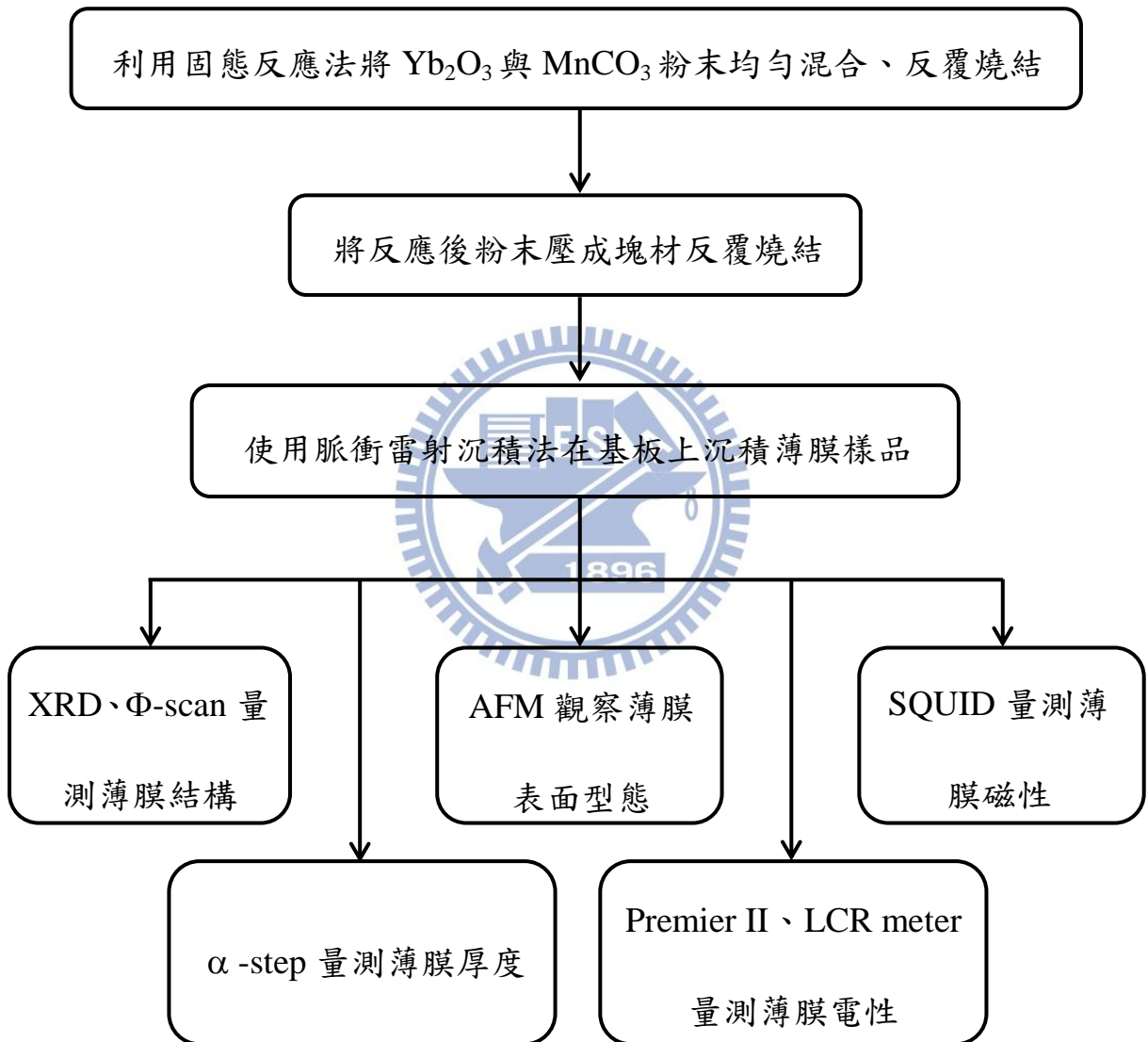


圖 3-1 實驗流程架構圖

## 3-1 鏡錳氧薄膜製備

### 3-1-1 靶材製作

本實驗使用脈衝雷射沉積法 (Pulse Laser Deposition PLD) 來製備薄膜。此方法是利用雷射光束聚焦在靶材上，瞬間將靶材表面物質蒸發，並沉積在基板上。其優點之一為靶材成分比例與所製備薄膜相同。因此靶材製作對薄膜性質相對重要。

鏡錳氧靶材的製作採用  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  與  $\text{MnCO}_3$  兩種材料之粉末，以莫耳數 1:2 的比例混合，並以固態反應法(solid state reaction method)使其反應生成  $\text{YbMnO}_3$ 。



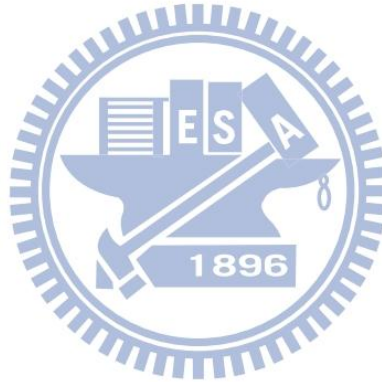
製備流程如下:

1. 以微量天秤秤取高純度之  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (99.9%) 與  $\text{MnCO}_3$  (99.95%) 粉末，將之倒入瑪瑙研鉢中，研磨 30 分鐘，使其均勻混合。
2. 將粉末倒入已清潔好之氧化鋁坩鍋，放入高溫爐中，以  $1200^\circ\text{C}$  進行燒結，持溫 24 小時，升降溫速率  $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 。
3. 取出燒結後的粉末，再倒入瑪瑙研鉢中，研磨 30 分鐘，使其均勻混合。置入  $1200^\circ\text{C}$  進行燒結 24 小時，以確保反應物均勻反應。此步驟重複 2~3 次，至反應完全為止。

4. 將生成物倒入模具中，以高壓鑄成圓柱塊材。取出塊材，放置於氧化鋁板上，以 1200 °C 進行燒結 24 小時，升降溫速率 6 °C/min。
5. 取出燒結後的靶材，置於瑪瑙研鉢中搗碎，研磨 30 分鐘，使其均勻混合。重複步驟 4。
6. 重複步驟 5.兩次。

從燒結完成的靶材上，刮取些許粉末，以研鉢磨細。並以 X 光繞射分析儀(X - ray diffractometer ; XRD)量測燒結後生成結構，確定為正確成份。

先前研究發現，重複壓靶、燒結和同時加溫、加壓有相同效果。可使靶材密度、強度變強。



### 3-1-2 脈衝雷射沉積簡介

脈衝雷射沉積 (Pulse Laser Deposition PLD)系統是利用高功率脈衝雷射光束，經過聚焦照射在真空腔內的靶材上。使靶材表面吸收能量，瞬間氣化，形成具有高動能的電漿氣體，濺射至待鍍基板上形成薄膜。脈衝雷射沉積法具有蒸鍍速率高、薄膜的成分比例幾乎與原靶材相同、不需額外電源即可產生電漿環境等優點。

#### 系統介紹:

脈衝雷射光源採用波長 248 nm 的 KrF 準分子雷射，脈衝寬度 12 ns。最高能量輸出 500 mJ，脈衝頻率可由 1 Hz~100 Hz。由於雷射波長屬於紫外光波段，所以另外採用 Nd-YAG 綠光雷射作為光路校正光源。又脈衝雷射能量非平均分佈，所以使用方形擋板，擷取雷射中央能量較均勻部份。再經過一焦距 40 cm 抗反射覆膜透鏡聚焦後，與靶材表面呈 45° 角，在靶材表面形成 4 mm<sup>2</sup> 的焦點。於一內直徑 25 cm、高 25 cm 的不銹鋼圓柱腔體進行薄膜沉積；真空系統使用機械幫浦 (rotary pump)和渦輪分子幫浦 (turbo pump)可將真空度抽至  $1 \times 10^{-6}$  torr 以下。圖 3-2 是 PLD 系統及真空腔內部示意圖。

我們使用鹵素燈泡加熱器和溫控裝置穩定鍍膜時基板溫度；準確控制氧氣流量確保腔體內氧氣壓力及火焰大小。調整雷射能量、頻率以及靶材與基板間距也都將影響薄膜品質。



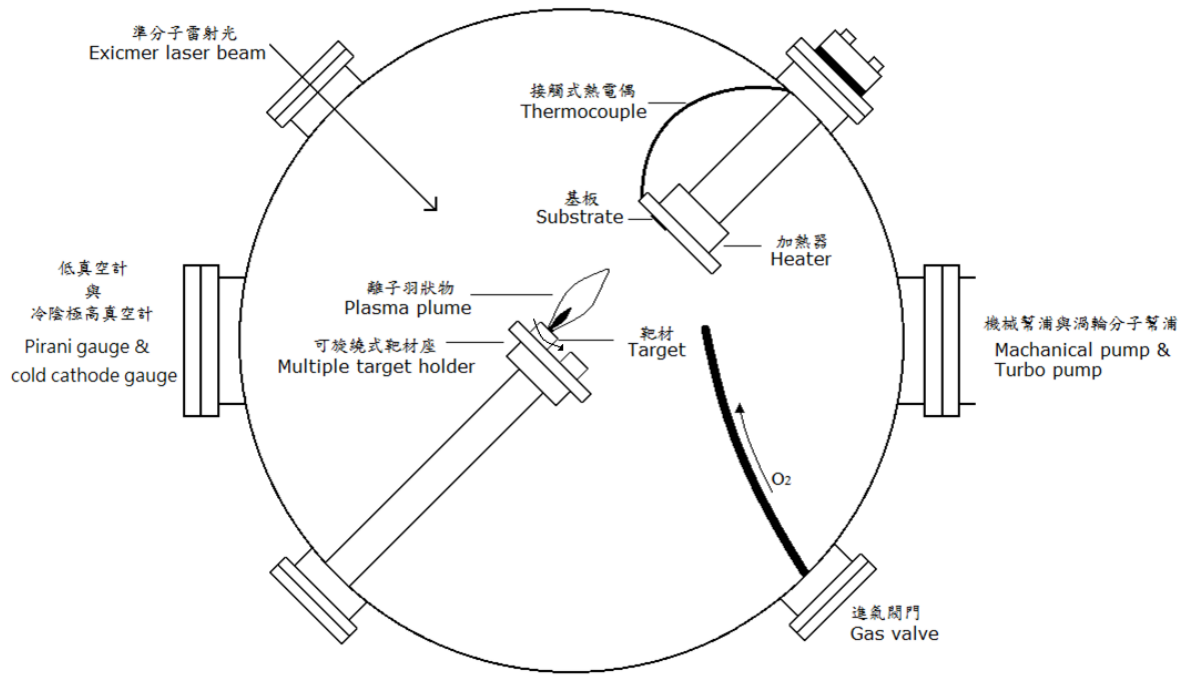
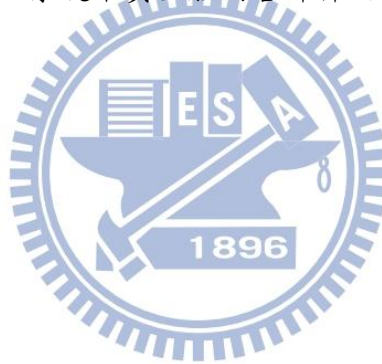


圖 3-2 PLD 系統中真空腔內各部件之裝置示意圖





### 3-1-3 鍍膜實驗步驟

基板表面狀況與成長出的薄膜品質有絕對關係，因此基板清潔實為重要。

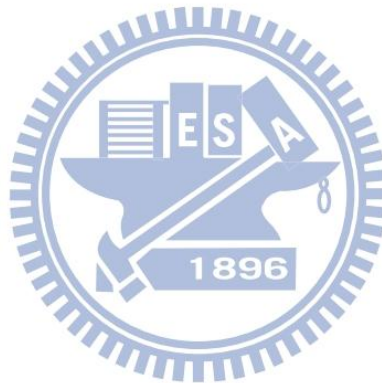
#### 基板清潔:

1. 將基板拋光面朝上，放置於裝有丙酮(acetone)的燒杯中，以超音波震盪器震盪五分鐘。去除基板表面油脂。
2. 放置於甲醇(methyl alcohol)中，以超音波震盪器震盪五分鐘。洗去基板上丙酮。
3. 放置於去離子水(D.I. water)中，以超音波震盪器震盪五分鐘。去除表面殘留甲醇。
4. 使用氮氣槍吹乾基板表面的水。

#### 鍍膜步驟:

1. 將清潔好的基板以銀膠黏貼於鋼板上，並以牙籤輕壓基板(確保受熱均勻)，放置於加熱器上以  $100^{\circ}\text{C}$  加熱 10 分鐘，將銀膠烤乾。
2. 將鋼板放置於腔體內架上，插上熱電偶。
3. 以綠光雷射校準光路，使雷射準確聚焦在靶材上。
4. 將進氣噴嘴對準基板。
5. 關上腔體，打開 Scroll Pump 閥門，將真空度抽至  $2 \times 10^{-2}$  torr 之後，關閉 Scroll Pump 閥門。

6. 打開 Turbo Pump 電源，待轉速至全速運轉後，開啟 Turbo Pump 閥門，使真空度抽至 $1 \times 10^{-6}$  torr 以下。
7. 設定溫控器，待基板加熱至鍍膜所需溫度。
8. 關閉高真空計閥門，並將 Turbo Pump 閥門關小。通入高純氧，控制其流量至鍍膜所需氧壓。確定溫度及氧壓穩定後，開啟雷射，開始鍍膜。
9. 鍍膜完成後，關閉 Turbo Pump 閥門、高純氧管線、加熱器。通入氧氣，進行淬冷 (quench)。
10. 待降至室溫取出樣品。



### 3-1-4 電極製作

我們參考文獻〔35〕使用的量測方法，利用金屬遮罩製備平面電極。其方法為：將試片黏貼在金屬遮罩背面，使用電子束蒸鍍法(Electron Beam Evaporation)，在試片表面鍍上鋁電極。鍍上薄膜表面的電極，使得電場能沿著某個特定方向，提供我們對平面上軸向的電性量測。

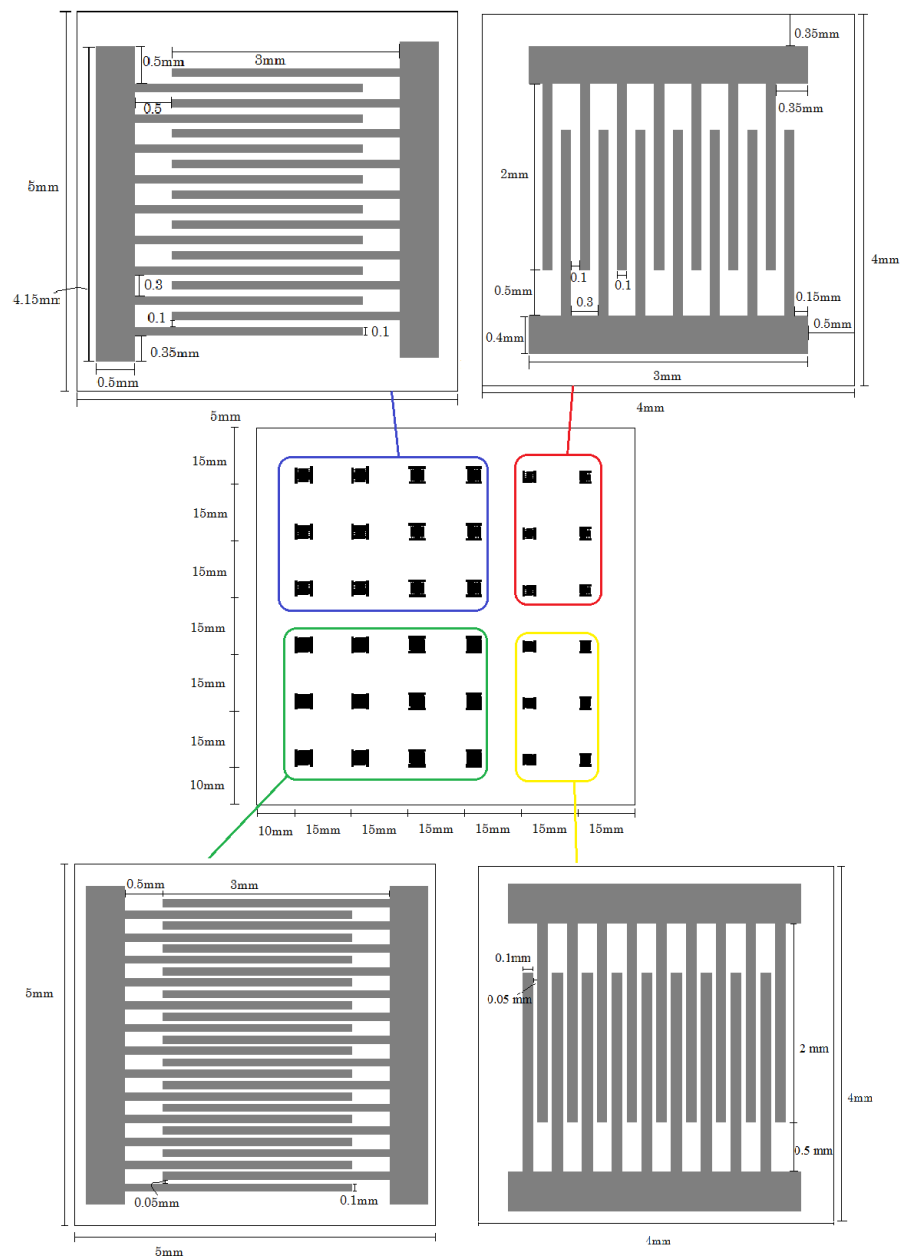


圖 3-3 金屬遮罩示意圖

## 3-2 薄膜特性量測與分析

薄膜成長完成後，我們使用 XRD 量測樣品結構； $\alpha$  - step 量測薄膜厚度； $\Phi$  - scan 檢視薄膜對基板軸向之相對位置，同時決定  $a$ 、 $b$ 、 $c$  軸向的晶格常數；SQUID 量測樣品磁性；LCR meter 量測薄膜電容隨溫度變化之關係；precision premier II 量測極化和電場關係。

### 3-2-1 X 光繞射分析儀(X - ray diffractometer)

本實驗室使用的 X 光繞射分析儀是 Rigaku 二環式薄膜繞射儀。在放置樣品的基座平面和 X 光入射線夾的角度  $\theta$  可以改變，而偵測器可以根據基座旋轉  $\theta$  角，作  $2\theta$  角的變動。當 X 光入射樣品，產生繞射，依據布拉格繞射 (Bragg diffraction) 條件： $2d \times \sin \theta = n\lambda$

$d$ : 晶格平面間距  $\theta$ : 樣品面和入射光夾角  $\lambda$ : 入射光波長  $n$ : 正整數

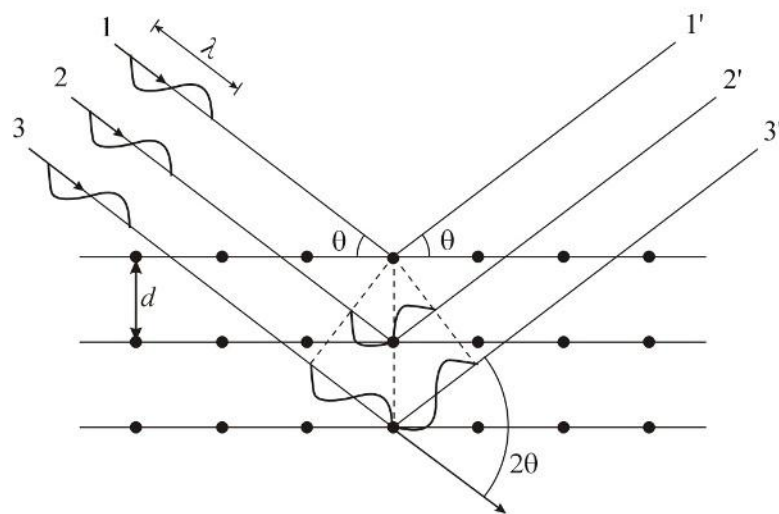


圖 3-4 布拉格繞射示意圖 [36]

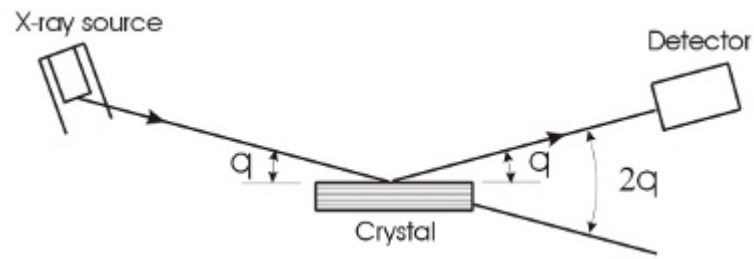


圖 3-5 X 光繞射分析儀示意圖 [ 36 ]

本實驗室的 X 光繞射分析儀採用銅靶，銅靶的特徵光譜波長為  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ 。入射光角度( $\theta$ )可由  $0^\circ \sim 45^\circ$ ，偵測器角度( $2\theta$ )可由  $0^\circ \sim 90^\circ$ 。利用得到的繞射 X 光強度(I)對偵測器角度( $2\theta$ )的關係圖與資料庫做比對，可得知在不同角度所對應到的密勒指數(Miller index)。有此可知薄膜的晶格平面間距、結晶性、以及存在於材料中的所有相。



### 3-2-2 表面輪廓儀 (alpha step profilometer ; $\alpha$ - step)

本實驗利用基板與薄膜之間的應力來穩定薄膜的特定結晶型態，使薄膜與靶材結構不同。若成長薄膜過厚，累積的應力以形成結構缺陷的方式釋放，產生部分薄膜不是本實驗所欲研究的結構。而且想得知單位體積的磁化量，量測薄膜厚度是必要的。

表面輪廓儀是利用一定力，讓探針直接在待測物表面輕輕劃過，由於待測物表面輪廓起伏，探針將產生上下位移。因此我們可以量測有薄膜處與沒薄膜處的高低差。

產生膜厚高低差的方式有兩種，一者利用酸性溶液蝕刻部分薄膜，另一是鍍膜時遮去部分基板。



#### 量測步驟

1. 將樣品黏在基座上。
2. 調整平台斜率，使基板盡量水平。
3. 使探針掃過高低膜面，選取段落斜率做歸一，紀錄高低差。
4. 重複 3. 數次，求膜厚平均值。



### 3-2-3 四環繞射儀 (four-circle diffractometer ; $\Phi$ - scan )

依據布拉格繞射條件，入射光及反射光需和樣品的待測平面法線在同一平面上。X 光繞射分析儀中，固定入射光的情況下，需要使薄膜做任意立體角度的轉動，才能使得待測平面法線與入射光、反射光同平面。這是在先前的 X 光繞射分析儀中無法達到的，因此需要利用四環繞射儀，使薄膜可以改變  $\chi$ 、 $\theta$ 、 $\phi$  三個圓環角度，而滿足上述條件。

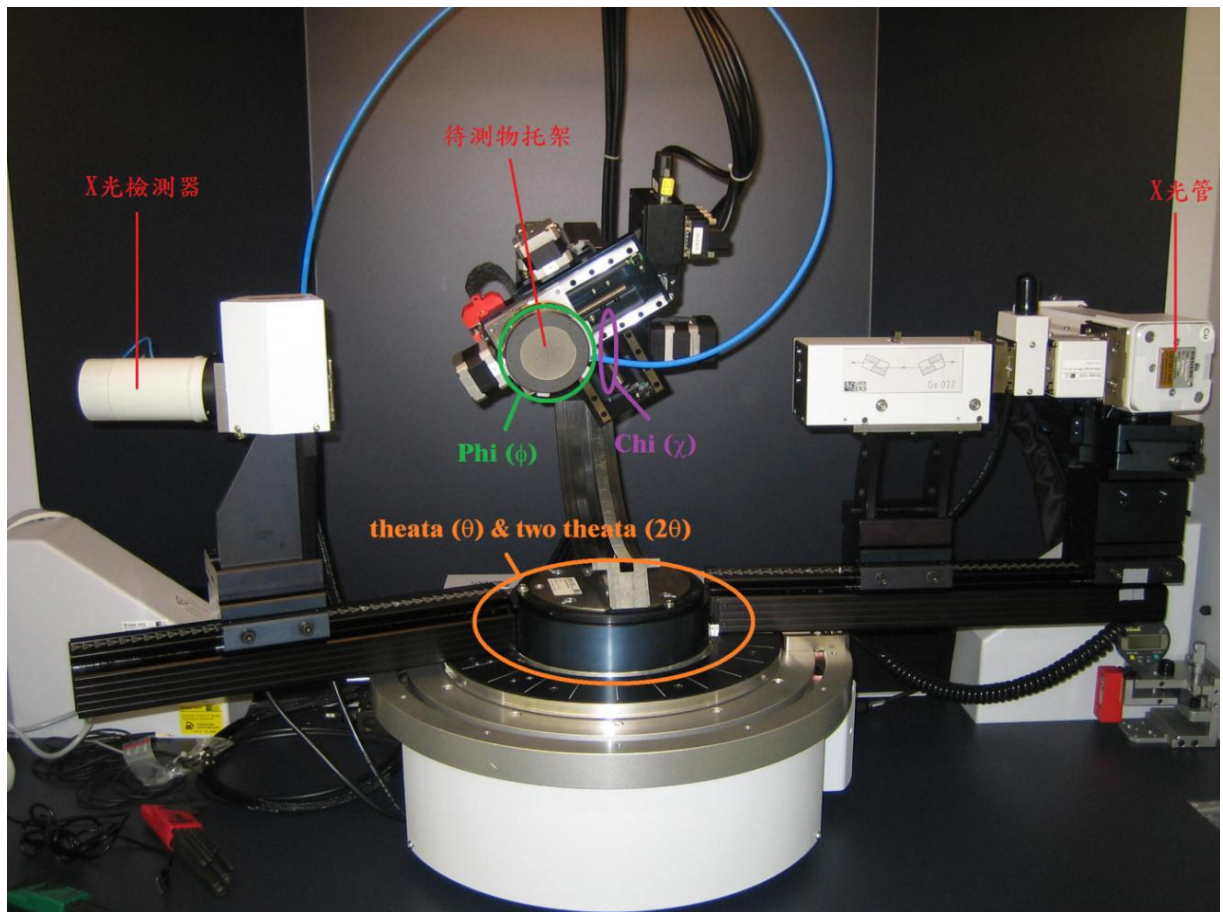


圖 3-6 四環繞射儀

藉由轉動 $\phi$ 角，可知薄膜平面是否為穩定單一軸向結構，以及薄膜與基板軸向的相對位置。由此可推算個軸的晶格常數，進而得知不同軸向上基板對薄膜造成的應力大小。

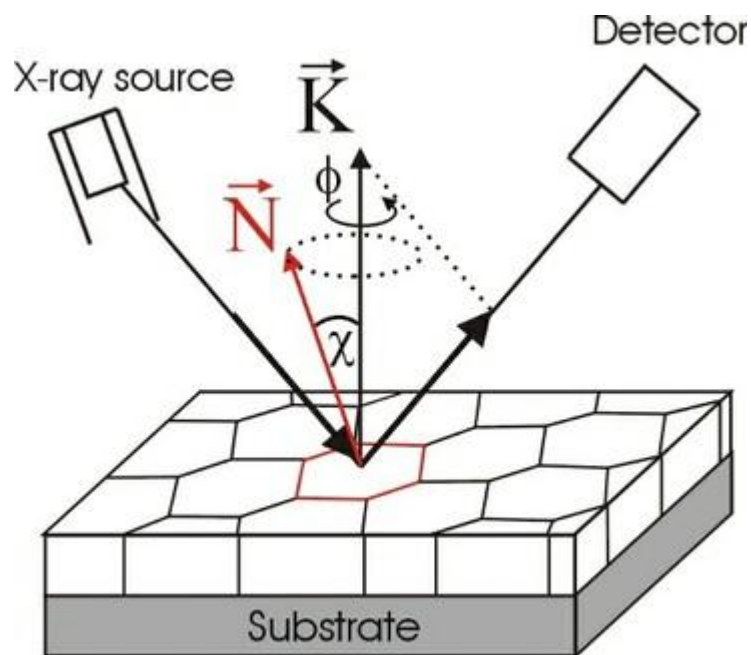


圖 3-7  $\Phi$  - scan 量測示意圖 [36]

如圖 3-7，其中  $\vec{N}$  是待測晶格平面的法向量，而  $\vec{K}$  是載台平面的法向量。兩向量之夾角為  $\chi$  角，平台以  $\vec{K}$  方向為轉軸旋轉角度為  $\phi$  角。首先將平面法向量傾斜角度  $\chi$  (經由理論計算)，使得  $\vec{N}$  向量能有機會轉至  $\vec{K}$  向量原本位置，即隨著  $\phi$  角轉動，在特定  $\phi$  角時，待測平面法向量  $\vec{N}$  會與 X 光入射光、反射光同平面。並且經由待測平面間距來計算理論的  $2\theta$  值。在固定  $\chi$  角和  $2\theta$  角的情形下，轉動  $\phi$  角，量測出現極值位置，即待測平面此時垂直原  $\vec{K}$  向量方向。之後固定  $\phi$  角和  $\chi$  角，量測  $2\theta$  角出現極值位置。接著固定  $\phi$  角和  $2\theta$  角，量測  $\chi$  角出現極值位置。反覆量測，求得實際  $\chi$ 、 $\theta$ 、 $\phi$  角，即可推算各軸晶格常數以及薄膜與基板軸向之相對位置。

### 3-2-4 超導量子干涉儀 (superconducting quantum interference device SQUID)

#### 約瑟芬穿隧效應

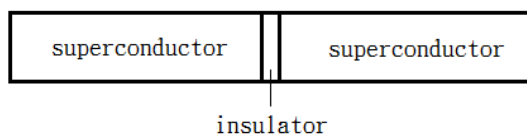


圖 3-8 約瑟芬接面示意圖

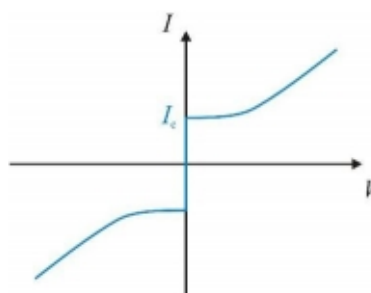


圖 3-9 約瑟芬接面 I-V 特性

約瑟芬接面是在兩邊超導體中間夾一層極薄的絕緣層，所組成的超導元件。當絕緣層薄膜大約在數個 Å 的厚度時，則庫柏電子對 (Cooper pair) 可由一邊超導體穿隧到另一邊超導體，此現象即是約瑟芬穿隧效應 (Josephson tunneling)。當經過此超導元件的電流大於臨界電流時，元件會出現電壓，即開始產生電阻。這種穿隧行為是英國學家 B.D. Josephson 經由量子力學方程式推導所預測。如圖 3-10，

$$I = I_C + I_R + I_J, \text{ 其中 } I_C = C \frac{dV}{dt}; I_R = \frac{V}{R}; I_J = I_0 \sin \phi。$$

將約瑟芬效應關係式  $\frac{d\phi}{dt} = \frac{2eV}{\hbar}$  帶入上式中，

$$\text{可得 } I = \left(\frac{\hbar}{2e}\right)C \frac{d^2\phi}{dt^2} + \left(\frac{\hbar}{2e}\right)\left(\frac{1}{R}\right)\frac{d\phi}{dt} + I_0 \sin \phi,$$

經計算，即可知  $\phi$  (兩超導體間電子對之波函數相位差)。

其中  $I_0$  為臨界電流，在臨界電流以下電阻為零；在臨界電流之上，元件出現電壓  $V$ ，此時符合約瑟芬效應關係式。

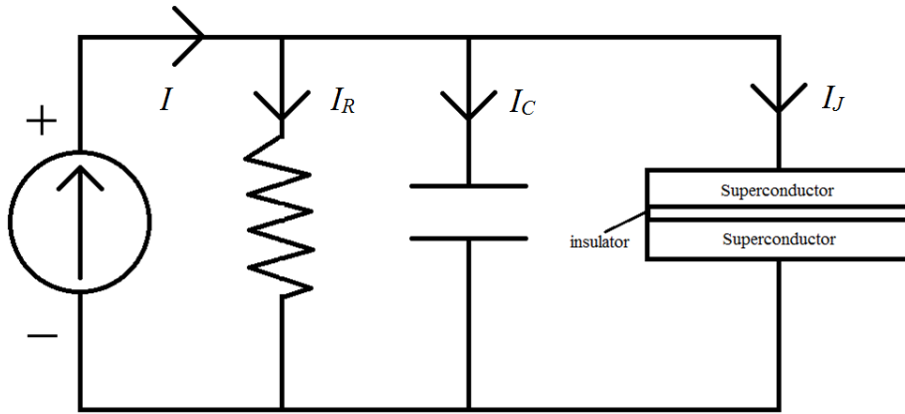


圖 3-10 具約瑟芬接面之電路圖

### 超導量子干涉儀

SQUID 是由兩個約瑟芬接面並聯組合而成，如圖 3-11 所示，是能夠偵測極低磁場的感測器。此一超導環，當遇到外界磁場變化時，磁力線會穿過絕緣層進入超導環中，使元件感應造成描述庫柏電子對波函數之相位產生變化，產生元件電壓的震盪。經過此超導元件的總磁通量是外來磁力和超導電流所產生的通量總和。將電壓讀值經過換算，可測求得其磁場變化。

SQUID 在做 RSO(Reciprocating Sample Option)量測時，樣品會在磁場捕捉線圈(pick-up coil)來回震盪量測，如圖 3-13。

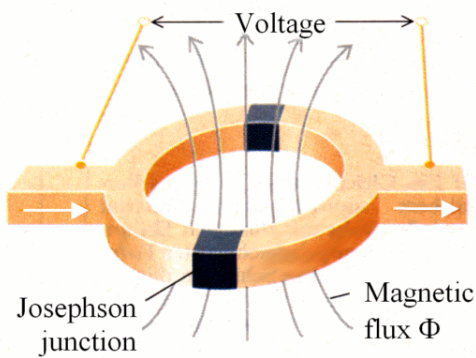


圖 3-11 SQUID 超導環

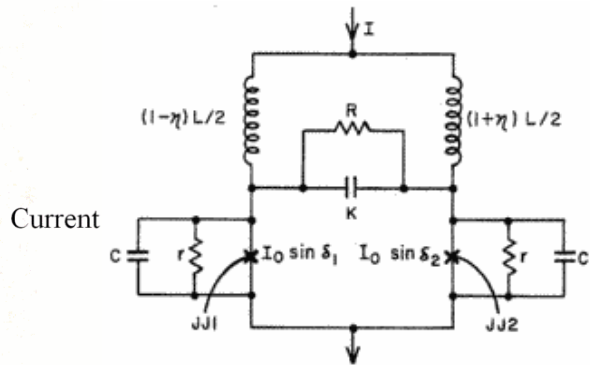


圖 3-12 SQUID 超導環等效電路圖

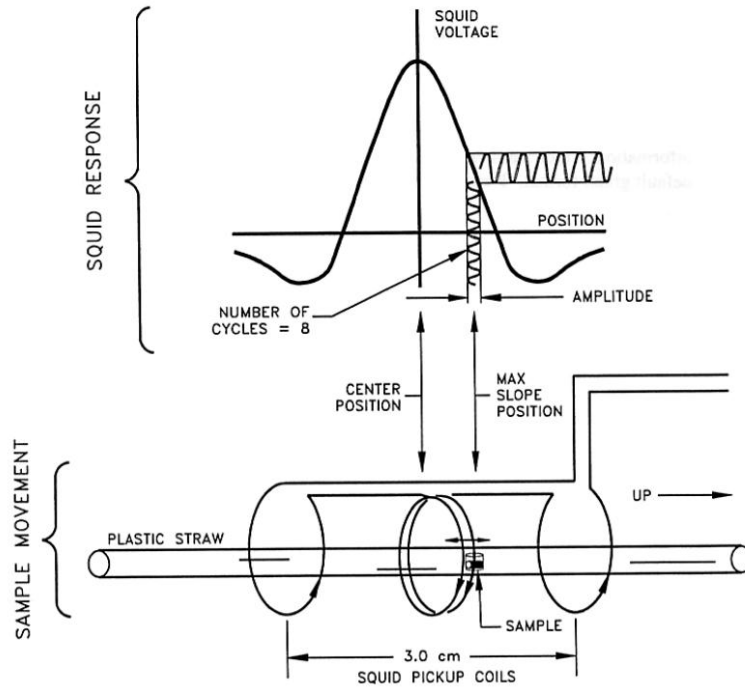


圖 3-13 RSO 量測及響應電壓 [ 37 ]





### 3-2-5 電性量測

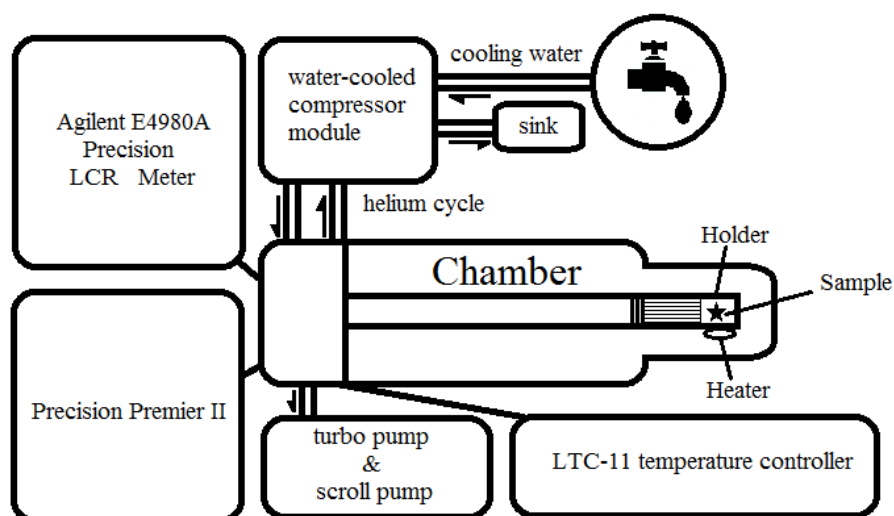


圖 3-14 電性量測系統

#### 低溫冷卻系統

我們利用機械幫浦和渦輪幫浦將腔體真空度抽至 $1 \times 10^{-6}$  torr 以下，再利用壓縮機使氦循環冷卻腔體，同時使用冷卻水冷卻壓縮機。而 LTC-11 溫度控制器，可提供電流加熱樣品載台，並同時監控溫度。如此溫度可在 11 K~400 K 之間做調控。

#### Agilent E4980A LCR meter

我們使用 LCR meter 量測待測薄膜的電容隨溫度改變的關係。頻率可由 20 Hz 到 20 MHz，測試訊號的交流電壓可由  $0 V_{\text{rms}}$  到  $20 V_{\text{rms}}$ ，測試訊號的直流電壓可由  $0 V_{\text{rms}}$  到  $40 V_{\text{rms}}$ ，測試訊號電流可由  $0 A_{\text{rms}}$  到  $20 \text{ mA}_{\text{rms}}$  依樣品電性做調整。

$$\text{平行板電容器: } C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon A}{d} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d}$$



$C$ : 電容 (capacitance) 、 $\epsilon$ : 電容率 (permittivity) 、 $\epsilon_r$ : 相對電容率 (relative permittivity) 、 $\epsilon_0$ : 真空電容率 (vacuum permittivity) 。

### 鐵電壓電材料測試系統(Precision Premier II)

我們使用鐵電壓電材料測試系統(precision premier II)量測待測薄膜的電極化強度(polarization ;  $P$ )和外加電場(electric field ;  $E$ )的關係。此儀器在電滯曲線的量測上，利用外加一系列電壓脈衝，使樣品誘發電流。電流先經過放大再經過積分器(integrator)。由積分器輸出的電壓直接反應待測物總電荷量。

$$P(\mu\text{C}/\text{cm}^2) = \frac{Q}{A} = \frac{CV}{A} = \frac{\text{sense capacitor} \times \text{integrator volts}}{\text{sample area}}$$

$C$  是電容(capacitance) 、 $V$  是積算器電壓(integrator volts) 、 $A$  是待測物面積

內建電壓放大器 $\pm 100$  V，最小電荷解析度 0.8 fC，最大電荷解析度 5.26 mC，頻率可由 0.03 Hz 到 100 KHz。

## 第四章 結果與討論

### 4-1 鏡錳氧靶材

圖 4-1 是以固態反應法製備的鏡錳氧靶材之 X 光繞射圖譜。X 光光源波長為  $1.5406 \text{ \AA}$ 。藍線部分是從靶材上刮取下的粉末量測出的 X 光繞射圖譜；紅線部分是 X 光繞射圖譜資料庫中六方晶系鏡錳氧的繞射圖譜，晶格常數為  $a = 6.0682 \text{ \AA}$  和  $c = 11.3533 \text{ \AA}$  ( $P6_3cm$  空間群)。兩者比較，可見靶材粉末出現峰值的位置皆與資料庫的圖譜相吻合。由此可判斷固態反應法製備出的靶材結構確實為純相六方晶系鏡錳氧的晶體結構。

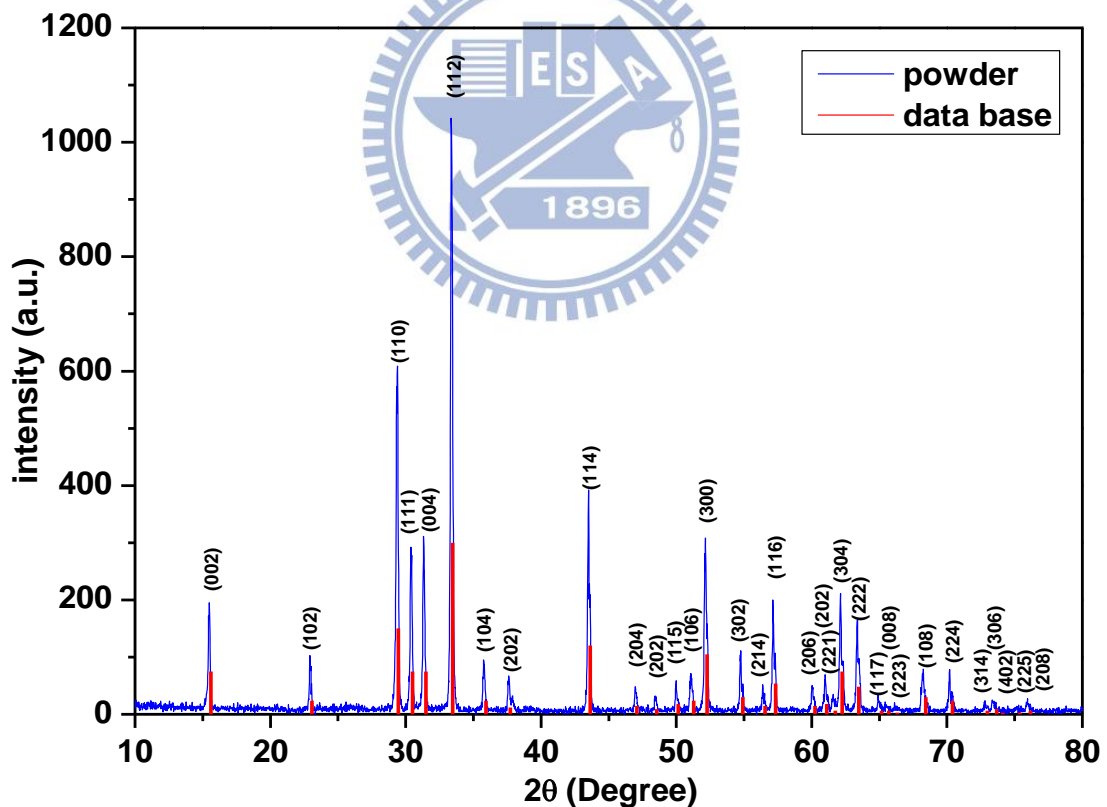


圖 4-1  $\text{YbMnO}_3$  靶材之 XRD 圖

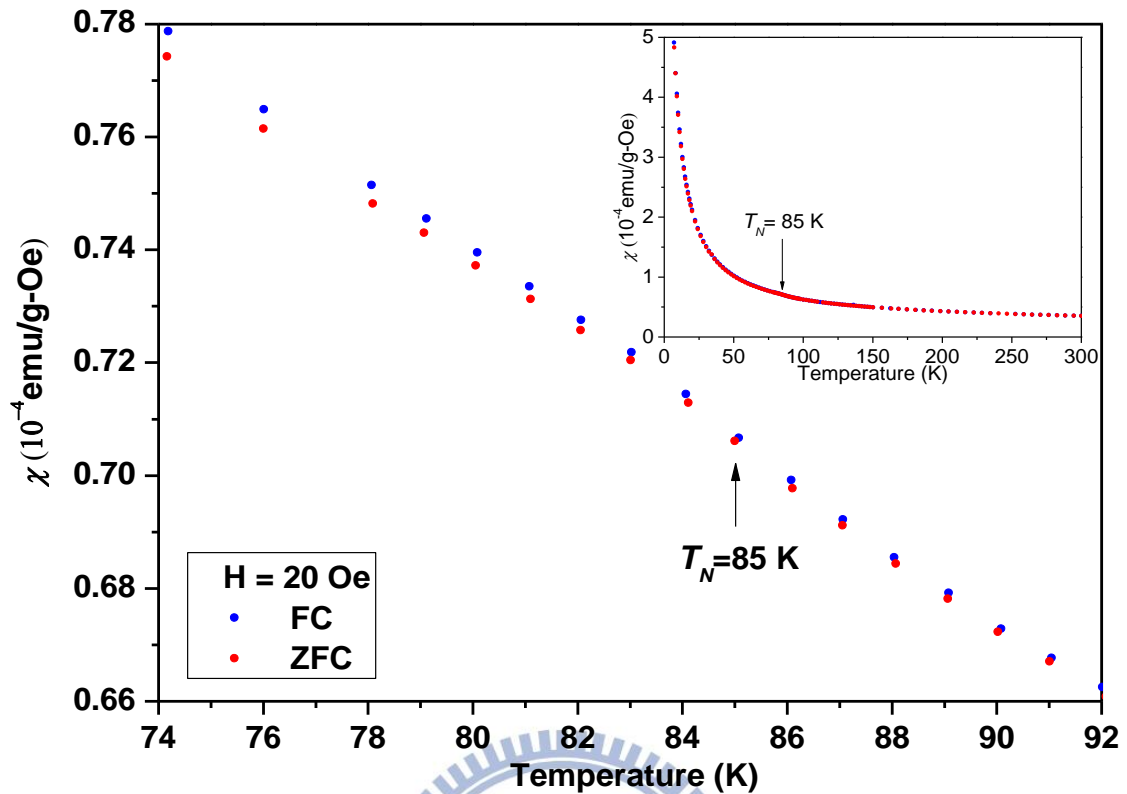


圖 4-2 YbMnO<sub>3</sub> 靶材之  $\chi$ -T 圖

圖 4-2 為鏡錳氧靶材粉末的磁化率對溫度之關係圖，圖中藍色點表示在外加磁場 20 Oe 下由室溫降至低溫(場冷卻)，之後由低溫開始至室溫，量測樣品磁化率隨溫度變化；紅色點表示在無外加場的情況下由室溫降至低溫(零場冷卻)，也同樣由低溫量測樣品磁化率至室溫。插入圖為 2 K ~ 300 K 完整數據。圖 4-2 中看出在 85 K 時，場冷卻和零場冷卻的訊號開始分離。依據 Huang 等人 [15] 發表的結果，在外加磁場 100 Oe 下，量測六方晶系鏡錳氧的磁化率時，在 88 K 處存在明顯的相轉變，並判斷此溫度即為尼爾溫度( $T_N$ )，此時錳離子磁矩開始反鐵磁有序排列。

圖 4-3 為鏡錳氧靶材磁化率倒數對溫度的變化圖，由圖可看出在溫度 160 K 以上，靶材粉末的磁化率倒數對溫度成線性正比。

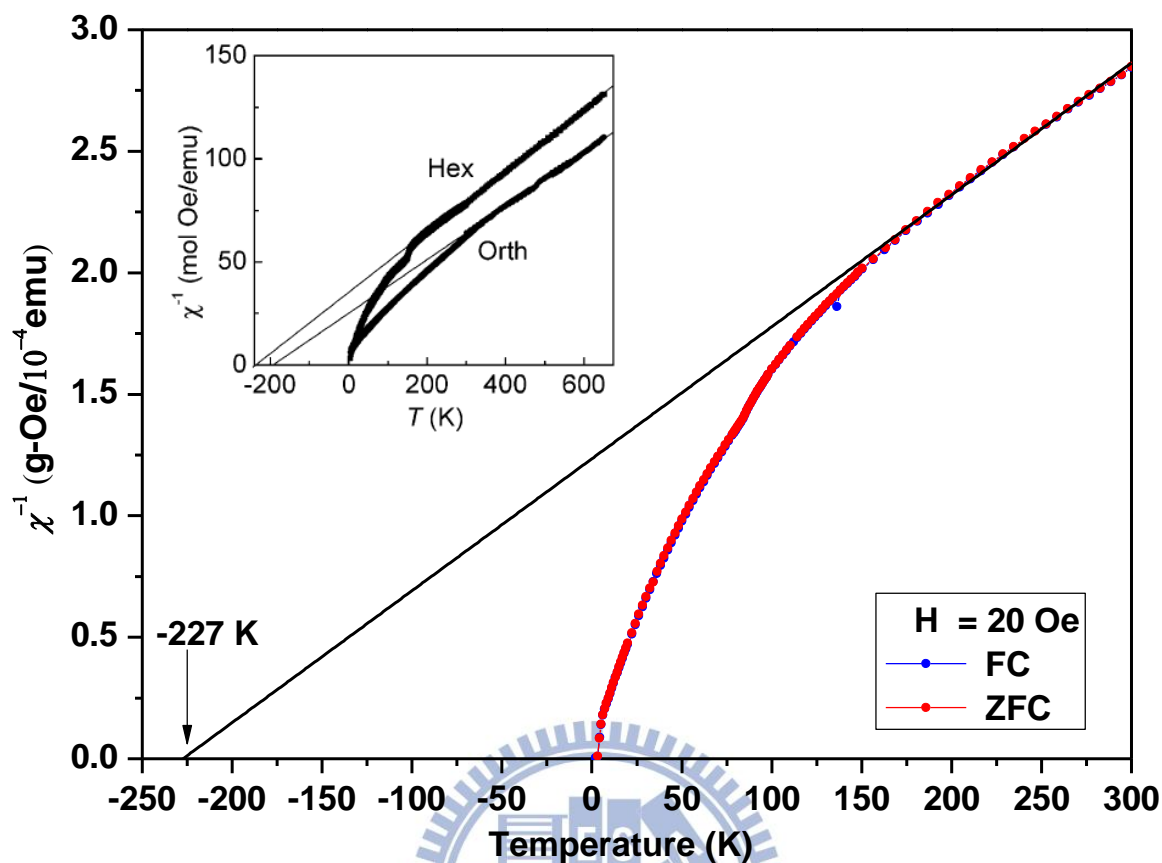


圖 4-3 YbMnO<sub>3</sub> 靶材之  $\chi^{-1}$ -T 圖。

插圖為 Huang 等人 [15] 的實驗結果，可看出與本實驗結果相符。

即在高溫時遵守居里外斯定律 (Curie-Weiss Law),  $\chi = C / (T - \theta)$ , 其中外斯溫度  $\theta = -227$  K 和 Huang 等人 [15] 發表的結果相同。說明此一材料具有反鐵磁的特性。

另外，圖 4-4 是溫度在 2 K ~ 12 K 靶材粉末磁化率對溫度變化圖，在此低溫下錳離子的磁矩和鎳離子的磁矩彼此交互作用，在 4 K 附近出現相變點。由插入的磁化率倒數對溫度的變化圖，可看出在 7 K 以上遵守居里外斯定律。符合 Huang 等人 [15] 的發表，如圖 4-5，說明 4 K 附近的相變點為鎳離子開始有序排列的相變溫度。

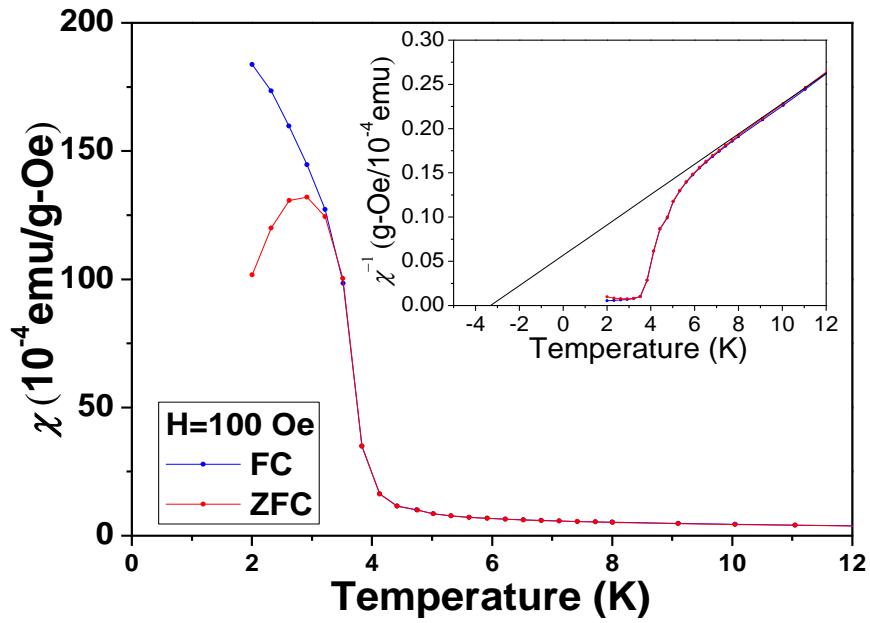


圖 4-4 YbMnO<sub>3</sub> 靶材之  $\chi$ -T &  $\chi^{-1}$ -T 圖

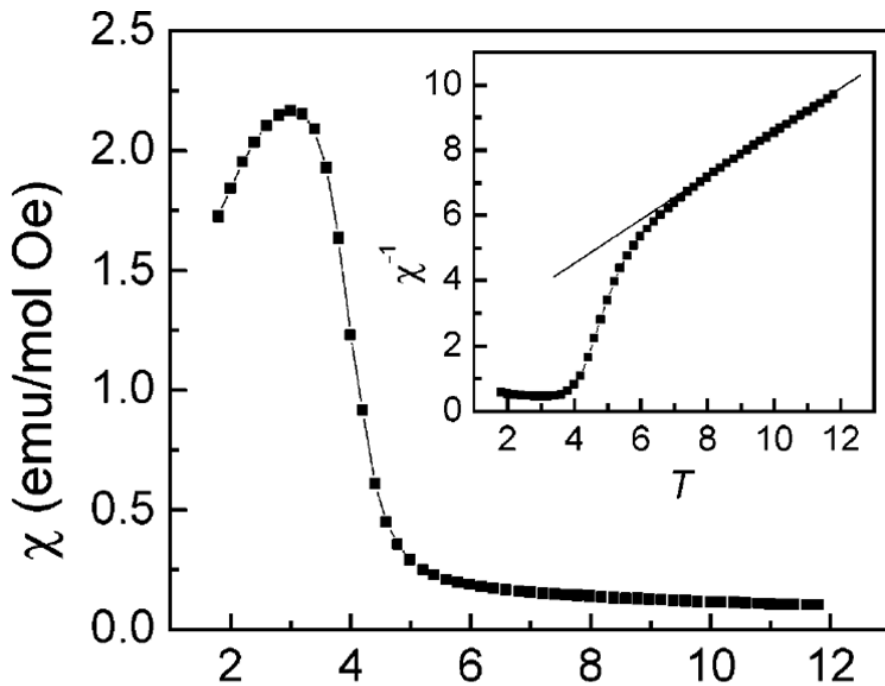


圖 4-5 YbMnO<sub>3</sub> 靶材之  $\chi$ -T &  $\chi^{-1}$ -T 圖 [ 15 ]

因此再度印證本實驗所燒結出的靶材，應是純相的六方晶系鎳錳氧化  
 合物。

## 4-2 薄膜結構

薄膜的成長結構與基板的選擇直接相關。當基板表面的結構與沉積薄膜的結構存在晶格常數的差異，系統藉由彈性形變抵銷因表面積變化造成的能量增加。在系統形變量還未大到需要藉由產生晶格缺陷，使形變的彈性能得到釋放的情況下，此時在界面上薄膜原子有依附基板晶面構造堆疊的趨勢，這現象稱為「磊晶穩定」(epitaxial stabilization)。像這樣薄膜材料原子排列與基板間維持固定關係，即為同調結構(coherent structure)。此情形下彈性能與表面位能間彼此競爭，造成各種結構與物理特性的變化。

多晶的正交結構鎳錳氧受到鎳離子半徑所限，只能在某些環境下製備。如 Huang 等人 [15]，在高溫高壓下成功製備出正交晶系鎳錳氧塊材。而本實驗為了能研究鎳錳氧各軸不同的物理特性，比較了基板與材料的晶格不匹配程度後，採用 STO(001)平面的基板，期望能成長出  $c$  軸朝上單一軸向的鎳錳氧薄膜。 $\text{mismatch} = (d_{\text{substrate}} - d_{\text{bulk}}) / d_{\text{substrate}}$ 。

表 4-1 鈦酸鋇基板與鎳錳氧塊材匹配

sample	axis	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
$o$ -YbMnO <sub>3</sub> database		5.2208 Å	5.8033 Å	7.3053 Å
STO(001) substrate		5.522 Å	5.522 Å	
(in plane length)		$\sqrt{2}a$	$\sqrt{2}a$	
in plane mismatch		5.46 %	-5.08 %	

鈦酸鋇(001)基板的平面軸向 [110] 及 [110] 的晶格常數和正交晶系鎳錳氧塊材的  $a$ 、 $b$  軸晶格常數較接近。所以能將  $a$ 、 $b$  軸固定在平面上，而成長出  $c$  軸向上的結構。



#### 4-2-1 薄膜 X 光繞射分析

本實驗首先針對鍍膜時基板溫度對薄膜結構的影響進行研究。圖 4-6 與表 4-2 為在氧壓 0.4 torr、雷射能量 350mJ、雷射頻率 5 Hz、脈衝數 9000 pulses、不同基板溫度下成長的薄膜的 XRD 繞射圖譜，與(002)繞射峰之位置與半高寬分析，可據以析比較，薄膜在不同溫度成長的結晶狀態。

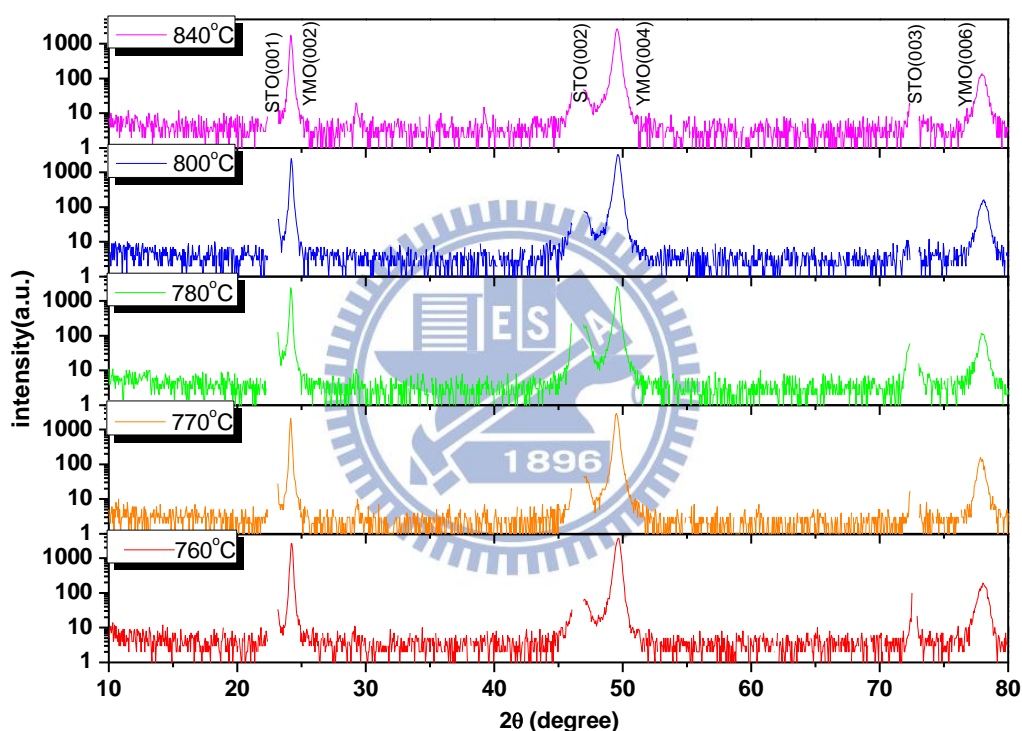


圖 4-6 不同鍍膜溫度下薄膜 XRD 圖

表 4-2 不同溫度 *o*-YbMnO<sub>3</sub>(002)繞射峰半高寬與位置比較

鍍膜溫度 (°C)	<i>o</i> -YbMnO <sub>3</sub> (002)半高寬 (degree)	<i>o</i> -YbMnO <sub>3</sub> (002)繞射峰位置 (degree)
840 °C	0.172 °	24.175 °
800 °C	0.164 °	24.207 °
780 °C	0.156 °	24.182 °
770 °C	0.149 °	24.152 °
760 °C	0.187 °	24.227 °

圖中  $2\theta = 22.7^\circ$ 、 $46.5^\circ$ 、 $72.7^\circ$  的繞射峰來自鈦酸鋇基板；而  $2\theta = 24.2^\circ$ 、 $49.6^\circ$ 、 $78.0^\circ$  為鎳錳氧薄膜的繞射峰。另表 4-2 中，繞射峰位置判定方式為，半高寬之中心點所對應到的角度。可見大約在  $770^\circ\text{C}$  時，鎳錳氧(002)的繞射峰之半高寬最狹窄，顯示在此溫度下成長，薄膜結晶性較佳，故本實驗選擇  $770^\circ\text{C}$  作為後續實驗的鍍膜溫度。

除了溫度的因素之外，在製備氧化物薄膜時，氧氣壓力為另一重要製程參數。隨著腔體內氧氣壓力大小的變化，會影響雷射火焰形狀、薄膜含氧量、鍍膜速率以及到達薄膜表面之材料顆粒...等條件。因此我們固定鍍膜溫度  $770^\circ\text{C}$ 、雷射能量 350mJ、雷射頻率 5 Hz、脈衝數 12000 pulses 和靶材與基板之間距 5 cm，只變動氧氣壓力，觀察薄膜結晶情形。

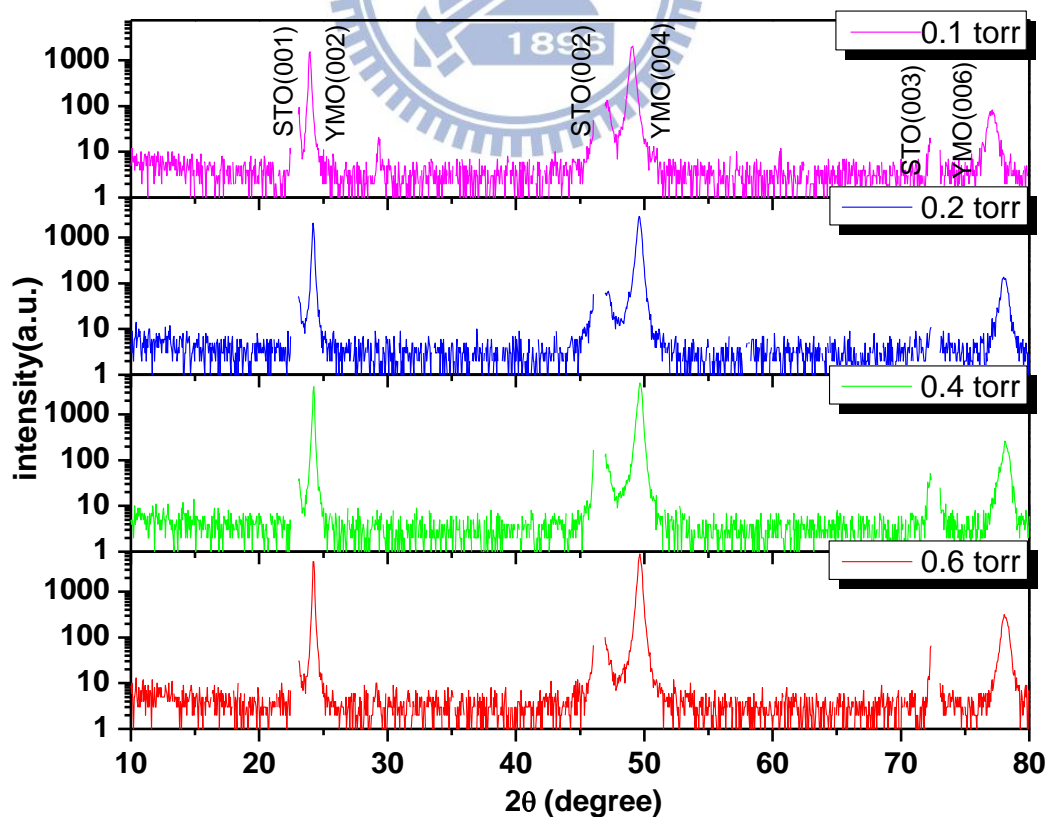
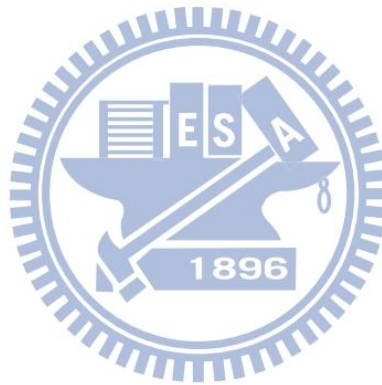


圖 4-7 不同鍍膜氧壓下薄膜 XRD 圖

表 4-3 不同氧壓  $o$ -YbMnO<sub>3</sub>(002)繞射峰半高寬與位置比較

鍍膜氧壓 (torr)	$o$ -YbMnO <sub>3</sub> (002)半高寬 (degree)	$o$ -YbMnO <sub>3</sub> (002)繞射峰位置 (degree)
0.1 torr	0.178 °	24.943 °
0.2 torr	0.158 °	24.182 °
0.4 torr	0.134 °	24.236 °
0.6 torr	0.152 °	24.232 °

由結果可看出在氧氣壓力 0.4 torr 時，正交鏡錳氧之(002)繞射峰有最小的半高寬值，因此我們選擇氧壓 0.4 torr 作為我們後續鍍膜時的壓力條件。



#### 4-2-2 $\Phi$ scan 量測

為了定位薄膜在平面上的軸向及了解基板應力在平面上的貢獻，我們使用四環繞射儀，針對薄膜的平面方向做量測。量測樣品是以 770 °C、氧氣壓力 0.4 torr、雷射能量 350 mJ、雷射頻率 5 Hz、脈衝數 9k pulses 的條件製備的(002)軸向正交鏡錳氧薄膜，並且以 $\alpha$ -step 確認薄膜厚度為 130 nm。

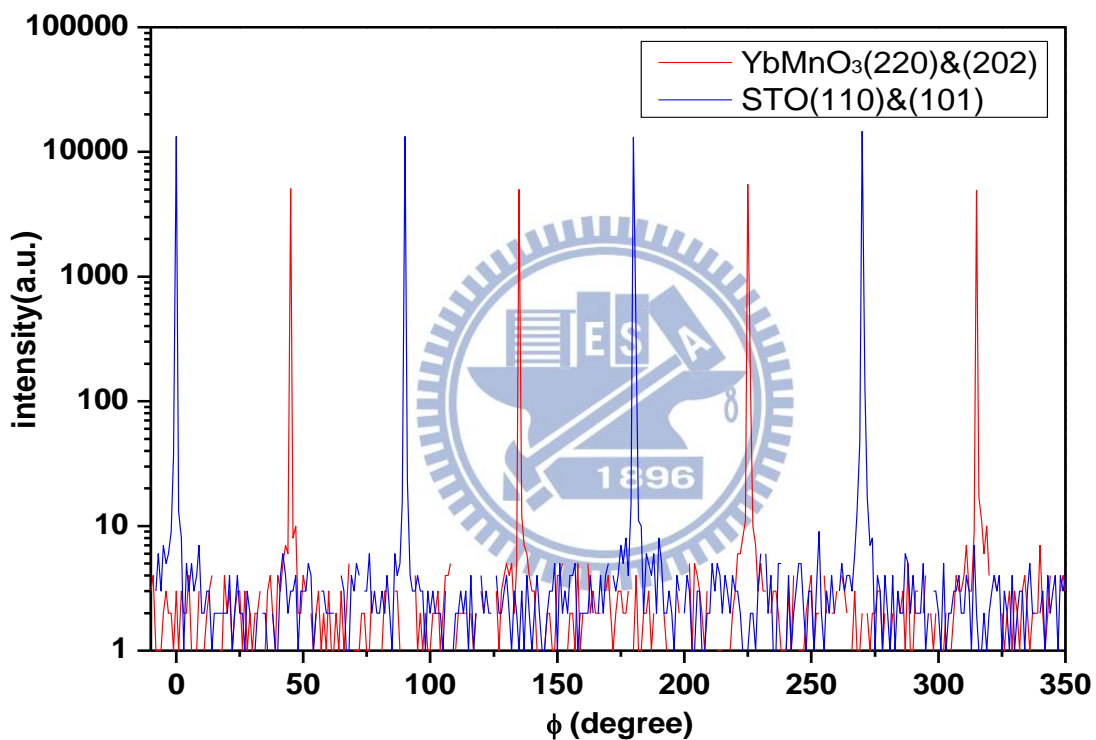


圖 4-8 薄膜相對基板 $\Phi$  scan 圖

圖 4-8 藍色線表示鈦酸鋇基板(110)面和(101)面，在固定  $2\theta$  以及  $\chi$  角的情形下，隨  $\phi$  角的強度變化；紅色線表示正交晶系鏡錳氧(220)面和(202)面，在固定  $2\theta$  以及  $\chi$  角的情形下，隨  $\phi$  角的強度變化。可以看出基板峰值出現在  $\phi = 0^\circ、90^\circ、180^\circ、270^\circ$ ，而薄膜出現在  $\phi = 45^\circ、135^\circ、225^\circ、315^\circ$ ，顯示薄膜的  $a、b$  軸沿著基板晶格的對角線成長。並且因為薄膜在四個角度皆出現

訊號，有四重對稱性質，表示  $a$ 、 $b$  軸在平面上軸向混雜不可區分，可以用

圖 4-9 之示意圖說明如下。

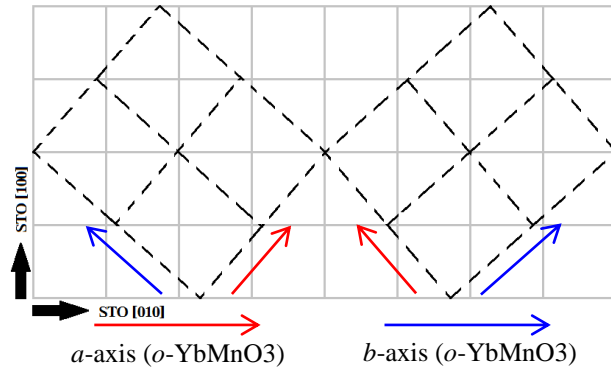


圖 4-9 YbMnO<sub>3</sub>/STO(001)示意圖

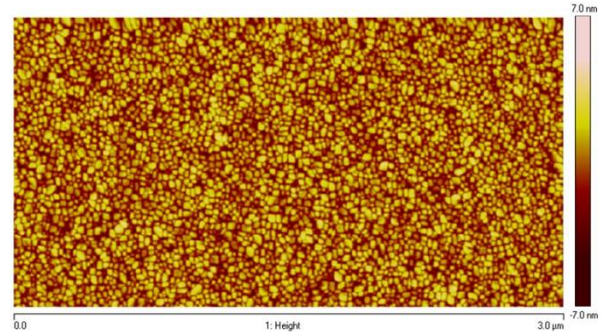


圖 4-10  $o$ -YbMnO<sub>3</sub> 薄膜 AFM 圖

由示意圖 4-9 可知，因為鈦酸鋇基板的  $[1\bar{1}0]$  及  $[110]$  方向晶格長度相同，皆與正交晶系鎳錳氧的  $a$ 、 $b$  軸晶格常數相互匹配，因此會產生平面上軸向混雜的情形。此亦可由圖 4-10 所示之 AFM 影像發現，薄膜晶粒形狀大部分呈現方形，表示晶粒確實沿著特定軸向成長。

為了確定平面正交之不同方向上的晶格常數，我們更進一步，在固定  $\phi = 45^\circ$ 、 $\chi = 55^\circ$  的情形下進行  $2\theta$  掃描，發現分別在  $2\theta = 39.74^\circ$  以及  $2\theta = 39.84^\circ$  的位置上有訊號。經過反覆改變  $2\theta$  及  $\chi$  角的量測下，確定的確存在有兩個峰值，並且只在  $\chi = 55^\circ$  附近可觀察到最大峰值。經過計算，我們獲得分別在  $a$ 、 $b$ 、 $c$  軸向上的晶格常數及基板應力分佈情形，如表 4-4 所示。其中 strain factor  $\equiv (d_{\text{film}} - d_{\text{bulk}})/d_{\text{bulk}}$ 。

表 4-4 薄膜樣品之晶格常數和扭曲程度

sample	axis	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
$o$ -YbMnO <sub>3</sub>	database	5.2208 Å	5.8033 Å	7.3053 Å
$o$ -YbMnO <sub>3</sub>	on STO(001)	5.520 Å	5.533 Å	7.364 Å
	strain factor	5.732 %	-4.651 %	0.804 %

### 4-3 磁性分析

在確認薄膜結構以及薄膜與基板之相對軸向後，我們採用超導量子干涉儀對薄膜的不同軸向做磁性分析。由於本樣品在低溫時，磁矩較室溫時明顯，因此量測步驟先將溫度降至2 K後，再外加一磁場，以取得樣品訊號最好位置；接著對樣品進行消磁，再分別以不同外加磁場量測樣品零場冷卻(zero field cool; ZFC)及場冷卻(field cool; FC)的磁矩對溫度的變化訊號；將所得訊號扣除在相同鍍膜環境下處理過的基板訊號，即可求得實際的薄膜訊號，並同時刪除偏離標準差過大的量測數據。

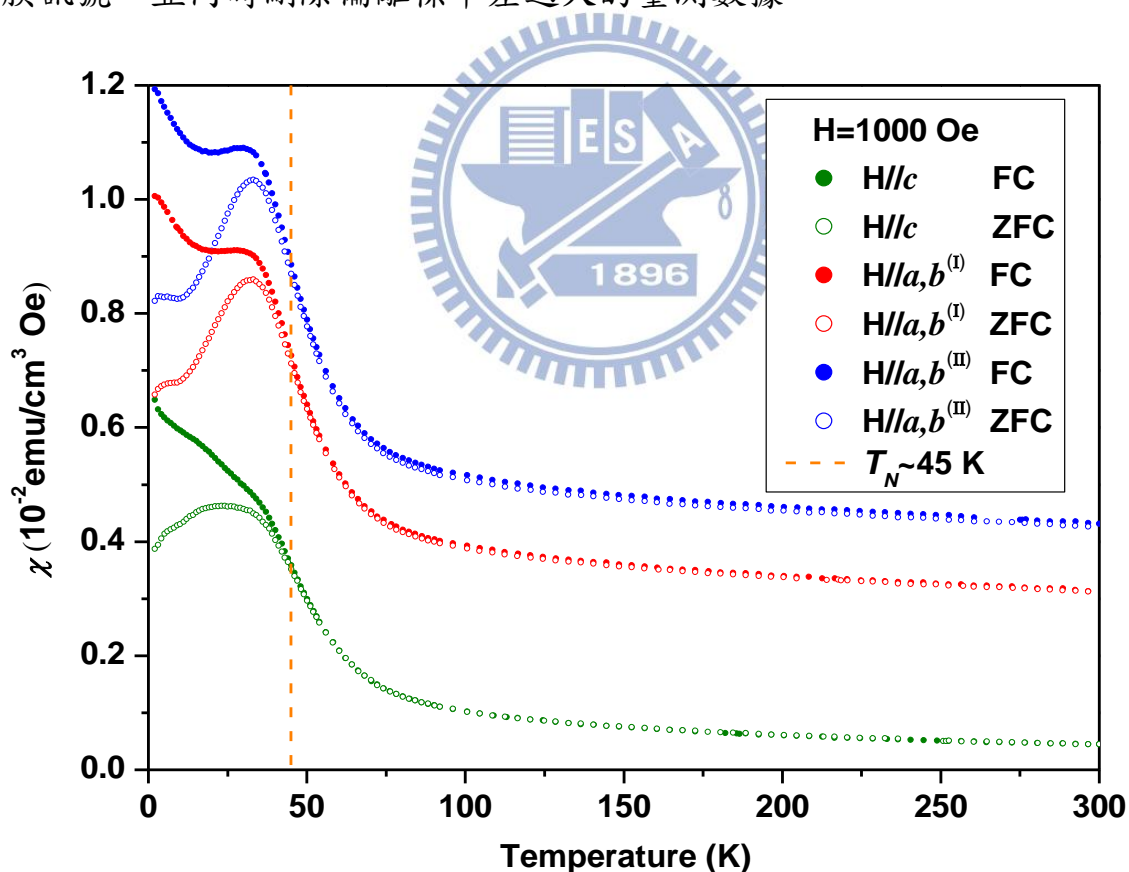


圖 4-11 鏡錳氧不同軸向之 $\chi$ -T 圖

圖4-11中標示薄膜沿各軸向的場冷卻和零場冷卻的磁訊號，其中因為薄膜 $a,b$ 軸混雜，因此對樣品的兩個方向皆量測，並分別標示為(I)和(II)。



圖中可以觀察到薄膜各軸在 50 K 以上，皆沒有出現任何明顯轉折，顯示該溫度範圍內沒有磁結構相變發生。在溫度為 45 K 附近，場冷卻和零場冷卻的曲線開始分離，且發生分離的溫度和外加場方向無關(圖 4-11 垂直方向虛線)此一場冷卻和零場冷卻曲線發生分離的現象，一般認為係因系統中有部分磁矩開始產生有序排列所致。將此結果對照 Huang 等人 [ 15 ] 在正交晶系鏡錳氧塊材上發現的 43 K 磁性變異，可以初步判定該相變溫度為錳離子磁矩開始由順磁性進入不相稱反鐵磁有序排列的尼爾溫度( $T_N$ )。

以下我們針對個別的軸向所顯現的行為進行討論。首先在圖 4-12 可觀察到在鏡錳氧  $c$  軸上，除了存在 45 K 的錳離子磁矩反鐵磁相變和 4 K 附近的錳離子磁矩反鐵磁有序排列之外，沒有觀察到其他明顯的磁化率變化。並且可由磁化率的倒數對溫度圖(圖 4-13)看出外斯溫度  $\theta$  為負值，表示錳磁矩在尼爾溫度( $T_N$ )之下為反鐵磁排列。

而在平面正交的不同方向上，如圖 4-14~圖 4-17 所示，除了尼爾溫度 (45 K)和錳離子磁矩有序排列(4K)之外，還存在有另一個明顯的相轉變位於 33 K 附近。由於錳離子磁矩有序排列溫度遠小於此相變溫度，因此該相變可能來自於錳離子的磁矩有序轉變，進而影響到磁化率的變化。根據 Tachibana 等人 [ 34 ] 對一系列正交結構稀土錳氧化物的莫耳熱容量測中，發現同樣在尼爾溫度之下有著相似的另一相轉變，並將此現象歸因於錳磁矩由非配適性之反鐵磁結構轉變為  $E$ -type 的反鐵磁結構所導致。不過我們

無法由此確定該相變溫度即為  $T_L$ ，因此我們進一步觀察在不同磁場下對此磁矩排列重組的影響。

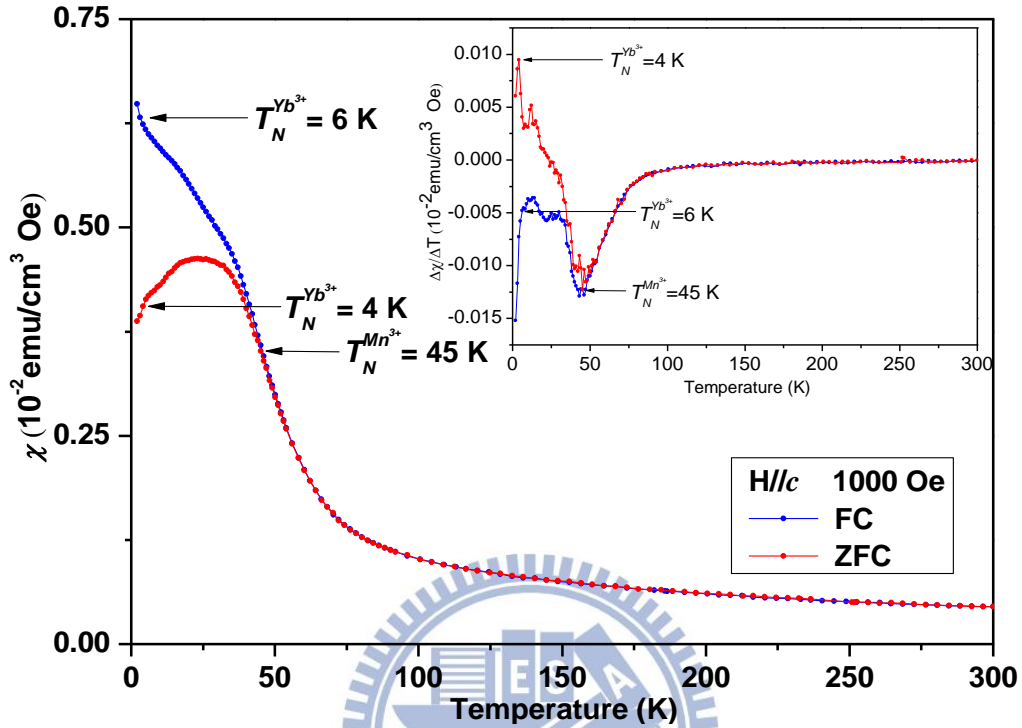


圖 4-12 鏡錳氧  $c$  軸(out-of-plane)之  $\chi$ -T 及  $d\chi/dT$  圖

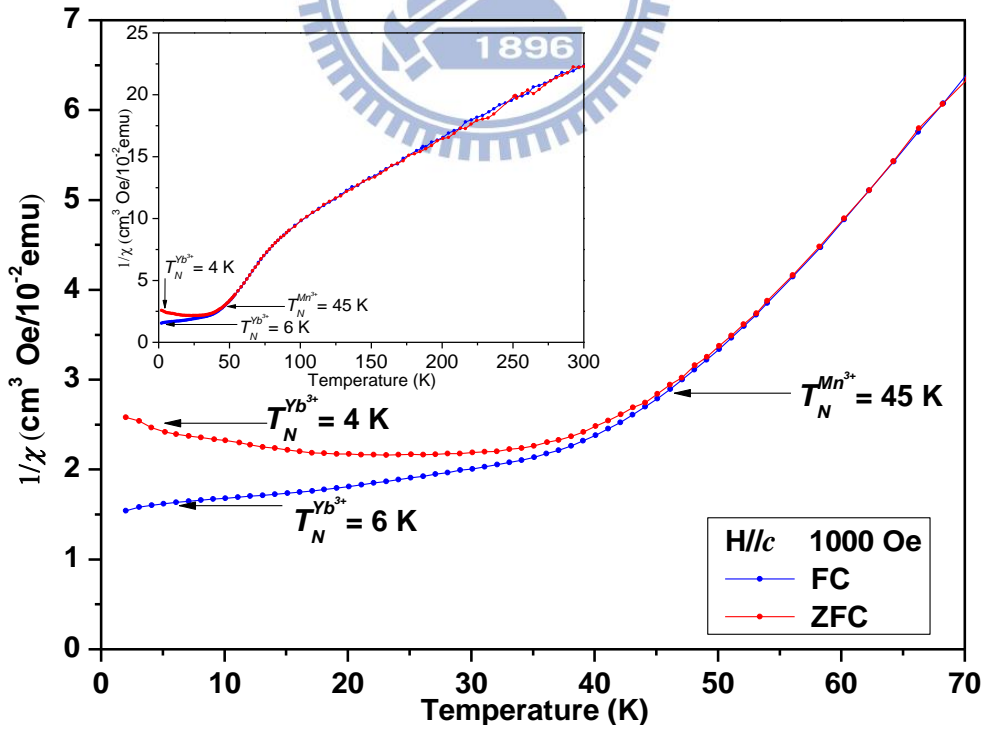


圖 4-13 鏡錳氧  $c$  軸(out-of-plane)之  $\chi^{-1}$ -T 圖

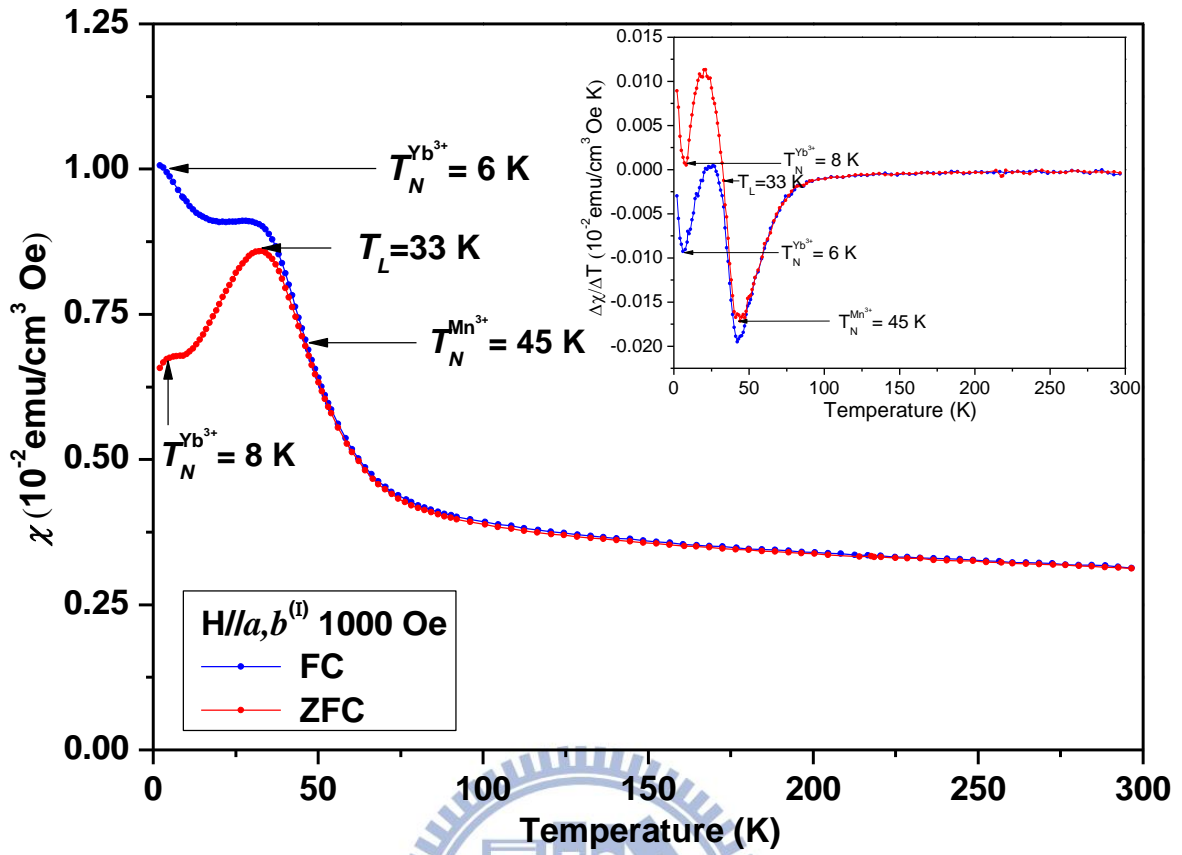


圖 4-14 鏡錳氧  $a,b^{(1)}$  軸(in-plane)之  $\chi$ -T 及  $d\chi/dT$  圖

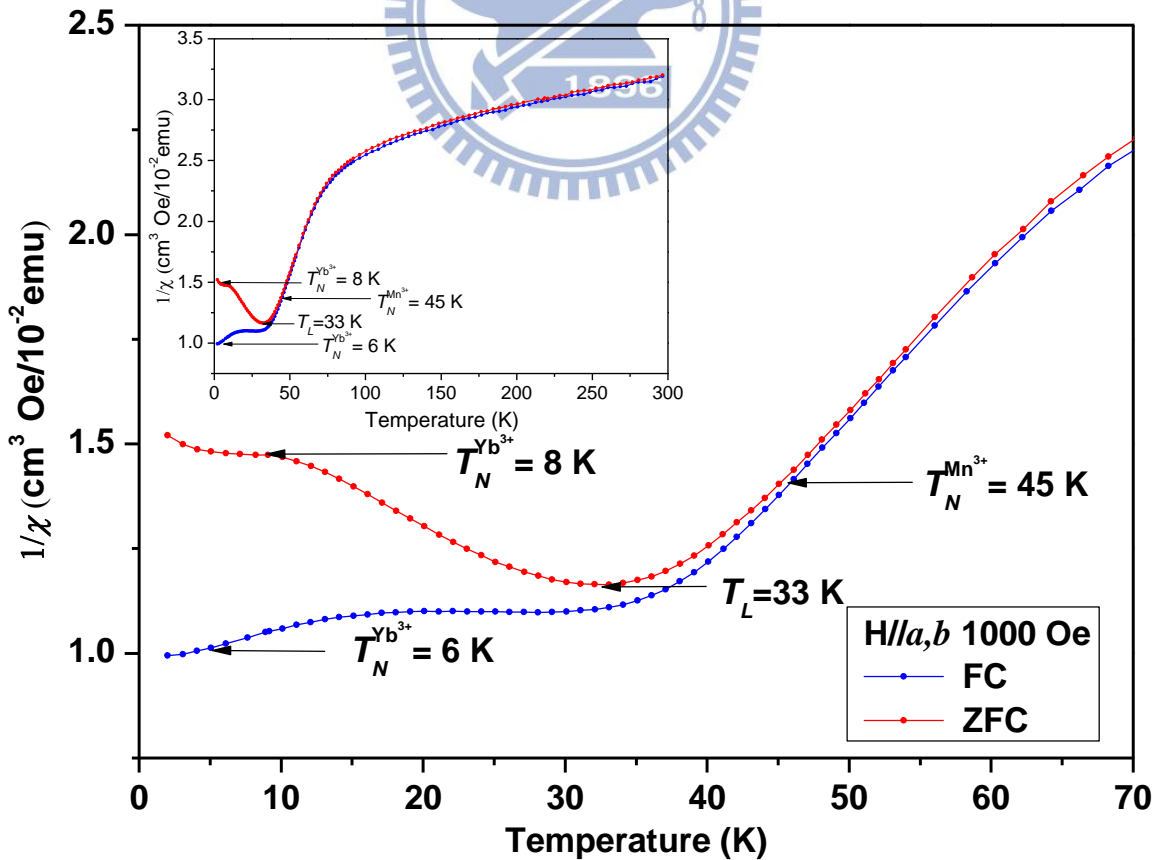


圖 4-15 鏡錳氧  $a,b^{(1)}$  軸(in-plane)之  $\chi^{-1}$ -T 圖

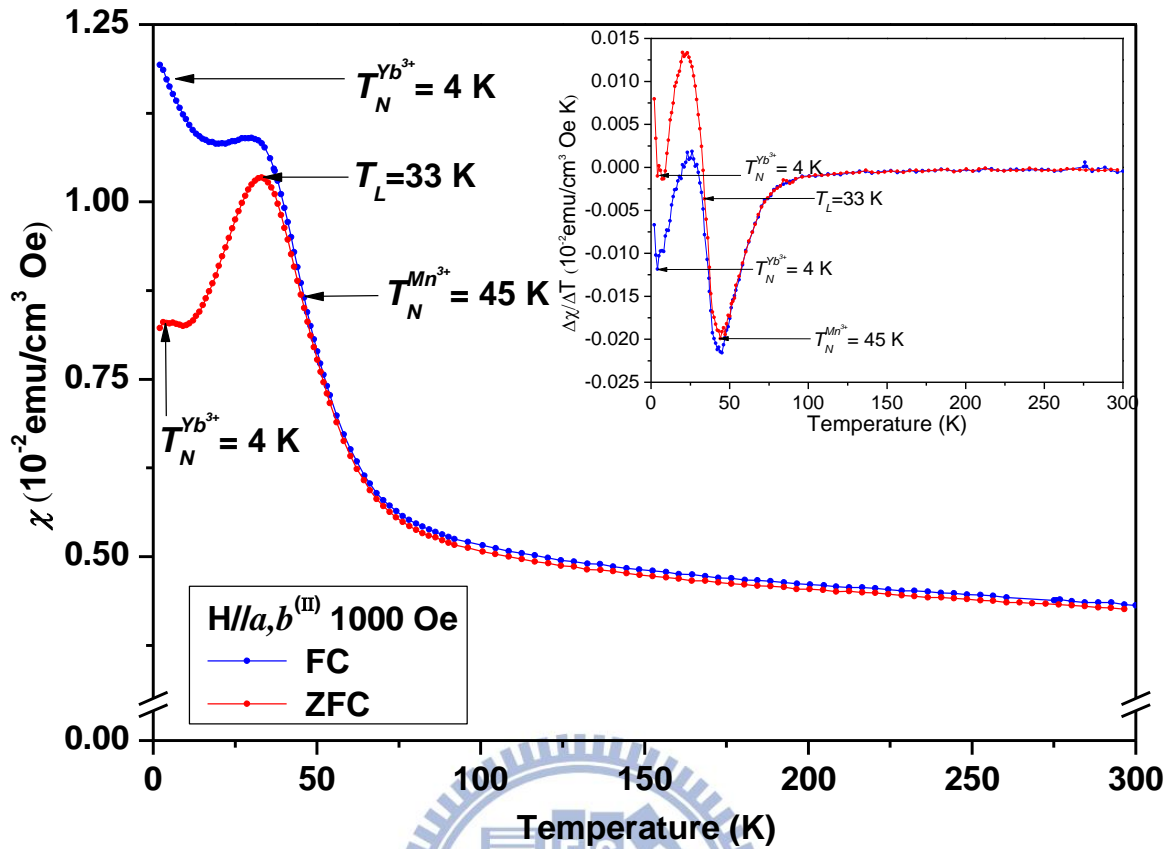


圖 4-16 鏡錳氧  $a, b^{(II)}$  軸(in-plane)之  $\chi$ -T 及  $d\chi/dT$  圖

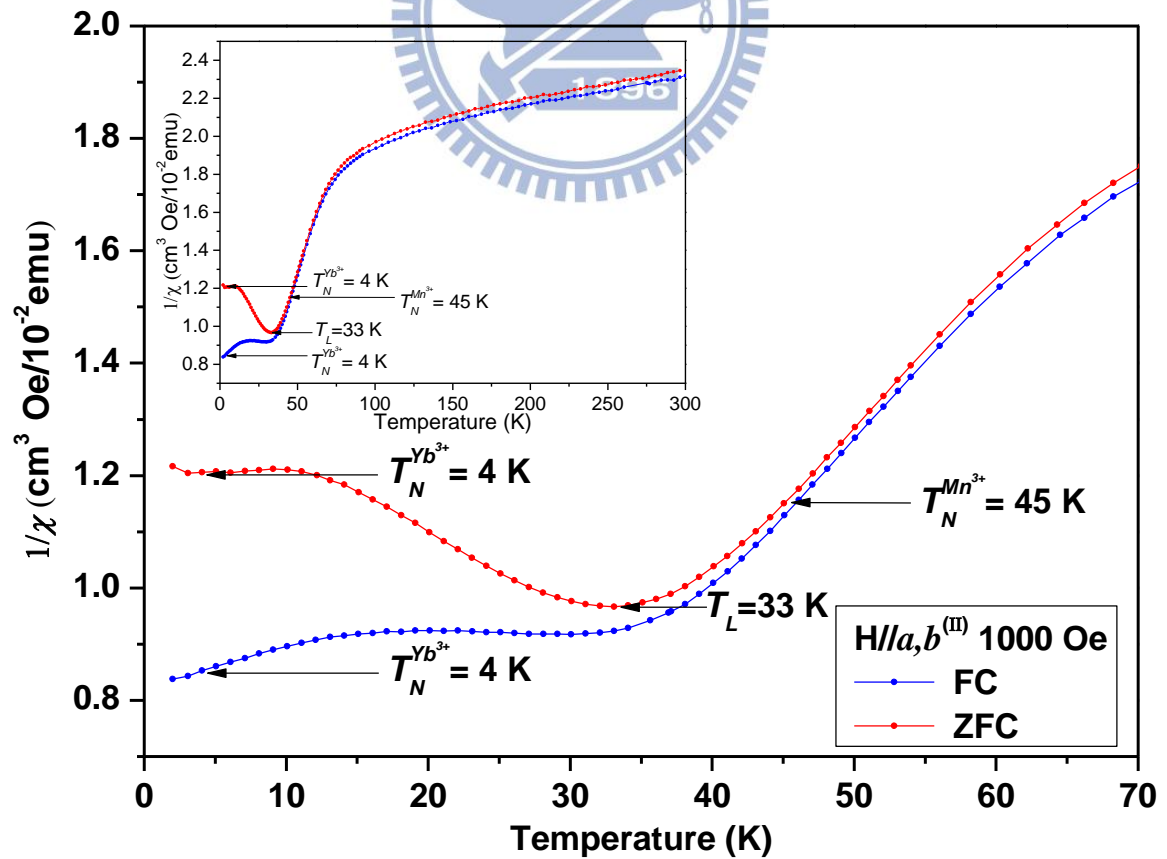


圖 4-17 鏡錳氧  $a, b^{(II)}$  軸(in-plane)之  $\chi^{-1}$ -T 圖

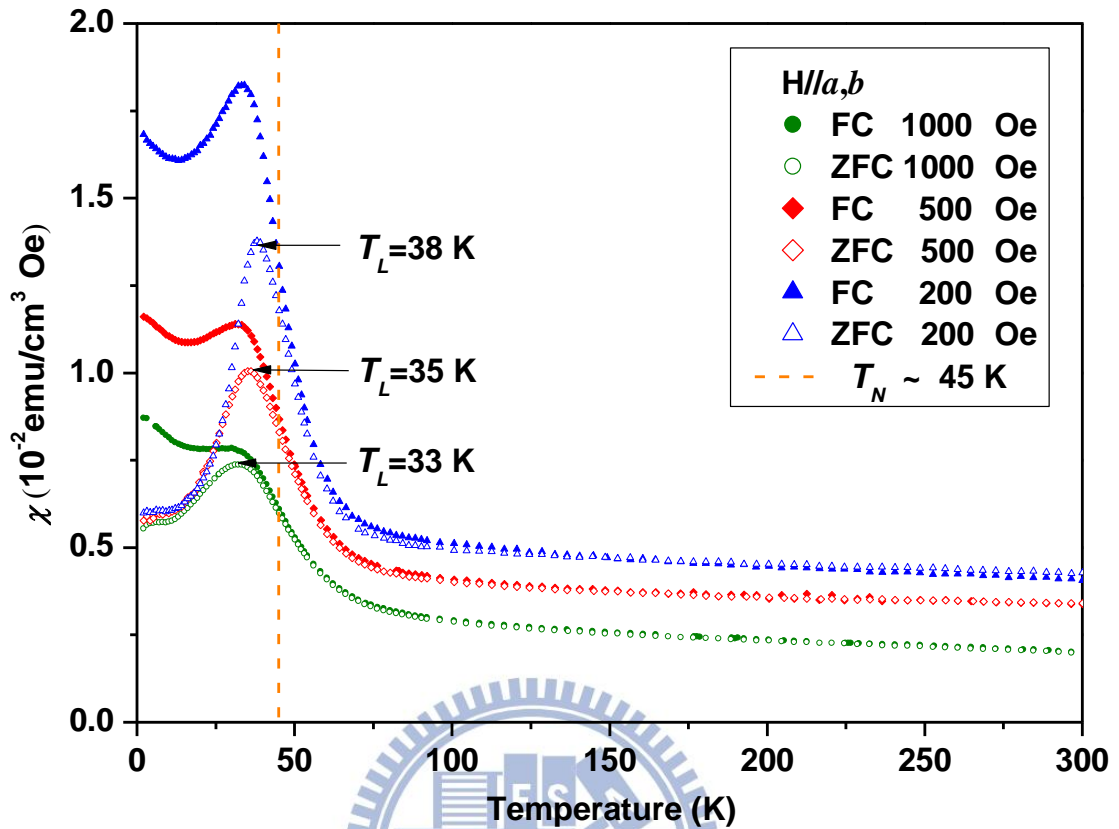


圖 4-18 鏡錳氧  $a,b$  軸(in-plane)不同磁場下之 $\chi$ -T 圖

由圖 4-18 所示，第二個相轉變溫度隨著外加磁場加大逐漸變低，而 45 K 的相變溫度( $T_N$ )並沒有隨著外加磁場變化而有明顯的移動，此一結果和 Lin 等人 [11] 對  $E$ -type 反鐵磁結構的鈦錳氧研究結果相似；同樣在 Kimura 等人 [31] 發表的文獻中亦指出具有螺旋反鐵磁結構的鈹錳氧( $TbMnO_3$ )和鎘錳氧( $DyMnO_3$ )其  $T_L$  會隨外加磁場加大而降低。然而在 Kimura 等人的實驗裡，外加的磁場需到達特斯拉(Tesla)尺度才能使  $T_L$  溫度產生改變，相對而言本實驗所觀測到的此一磁結構相變溫度較易受到磁場影響。

## 4-4 電性分析

理論預測當錳離子磁矩開始有序排列後，會在  $a$  軸方向上誘發鐵電極化，並且在  $T_L$  相轉變的溫度之下， $E$ -type 反鐵磁結構產生的電極化強度會比螺旋反鐵磁結構所誘發的電極化強度大上兩個數量級 [8]。因此我們參考 Nakamura [35] 發表論文中所述的方法，在薄膜表面鍍上鋁電極，藉以量測薄膜表面的電特性。由電容(capacitance)隨溫度變化的關係以及電極化強度(Electric polarization)與外加電場(electric field)的關係，確認第二個相轉變是否為 lock-in transition，並觀察磁相變誘發鐵電極化之行為。

### 4-4-1 電容與溫度關係(C-T 圖)

我們可由電容對溫度關係圖了解樣品在電性上的相變溫度，並與磁性方面的數據做比較，進而在特定溫度範圍對薄膜樣品做電極化強度與外加電場之關係。

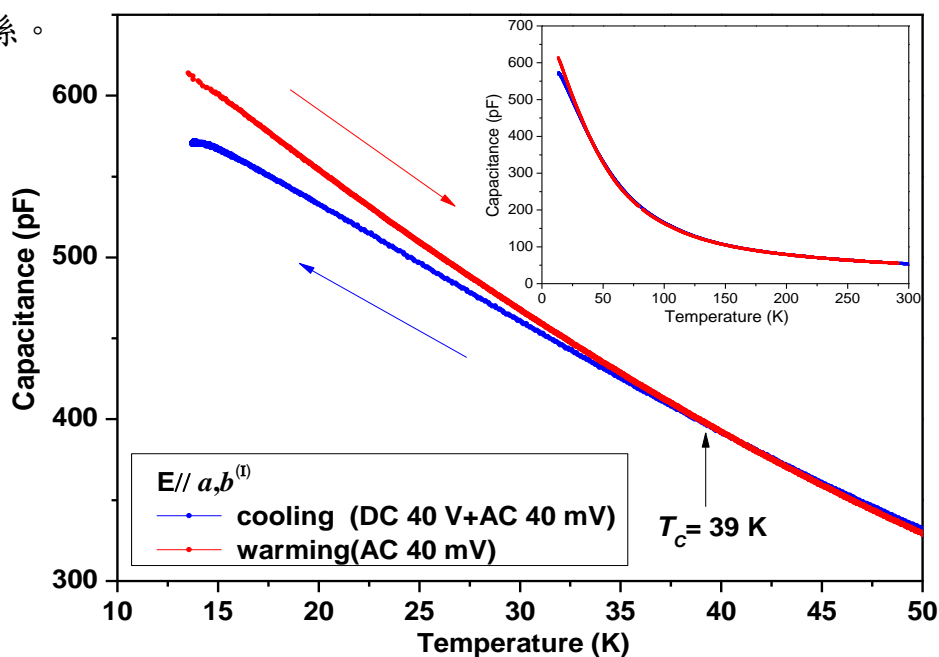


圖 4-19 錳錒氧  $a, b^{(1)}$  軸之電容隨溫度變化圖



如圖 4-19 所示，為外加直流電場 8 kV/cm 由室溫降至 13 K，在低溫時去除電場，升溫至室溫，並且使用一 10 kHz、8 V/cm 交流電壓量測薄膜樣品的電容對溫度的變化情形。可以發現，降溫曲線(藍色)以及升溫曲線(紅色)在 39 K 處開始明顯分離，這表示在此相變溫度以下，開始具有極化的電偶極矩。此相變溫度與在做磁性量測時，外加 200 Oe 磁場所觀測到的第二相轉變  $T_L \sim 38$  K 相近。又因在變磁場量測下，此相變溫度會隨外加磁場升高而降低，因此在不加磁場的情形下，此相轉變有可能出現在 39 K 附近。於是我們將該相變溫度認定為  $T_L$ ，進一步對此溫度前後作電極化強度與電場關係圖，深入了解其電特性變化。

值得一題的是量測所得訊號，除了薄膜樣品的貢獻外，還具有電阻及順電性材料的貢獻，因此我們無法只由升溫或降溫曲線看出電極化相變溫度。

#### 4-4-2 電極化強度與電場關係(P-E 圖)

在初步確認樣品在電性上的相變溫度後，我們以此溫度為標準，在該溫度附近作電極化強度量測。極化量測係，利用 Fukunaga 等人 [38] 所發表的 Double-Wave Method，將電阻以及順電材料的貢獻去除，以獲得純鐵電材料的貢獻。首先我們對內建的標準電容(1 nF)、電阻(2.5 M $\Omega$ )、壓電材料(PZT)做量測，確認儀器準確性。如圖 4-20~圖 4-22 所示，本實驗室儀器針對不同元件測試所得之 P-V 曲線顯示儀器量測正常，因此可開始對薄膜樣品進行量測。

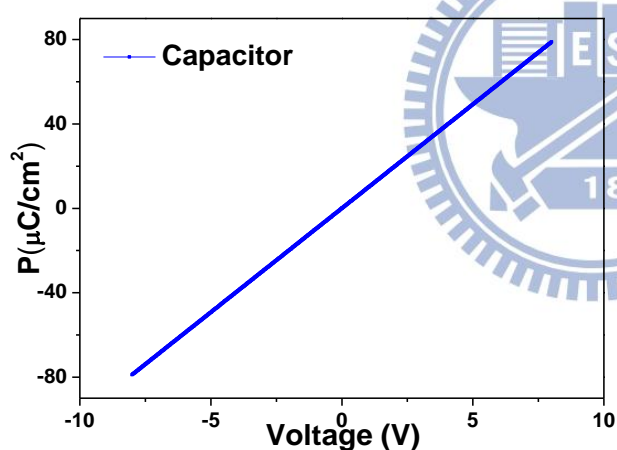


圖 4-20 標準電容之 P-V 圖

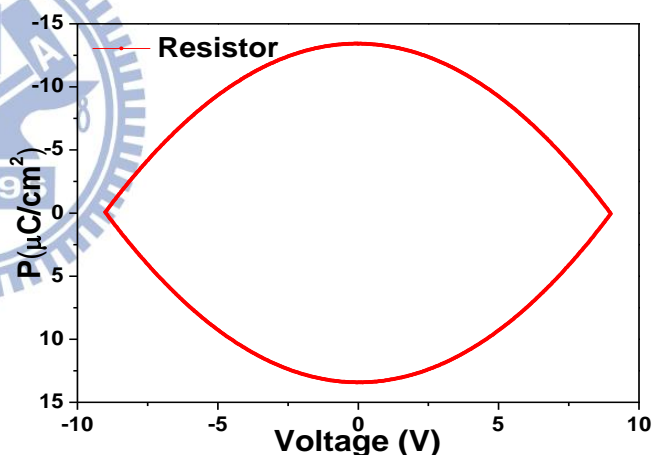


圖 4-21 標準電阻之 P-V 圖

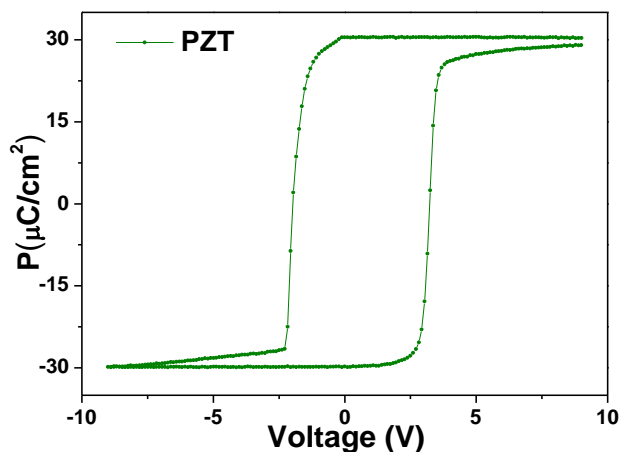


圖 4-22 壓電材料 PZT 之 P-V 圖

我們同樣外加直流電場 8 kV/cm 由室溫降至 13 K，在低溫時去除電場，之後量測至室溫。其中量測之交流電場頻率為 1 kHz。

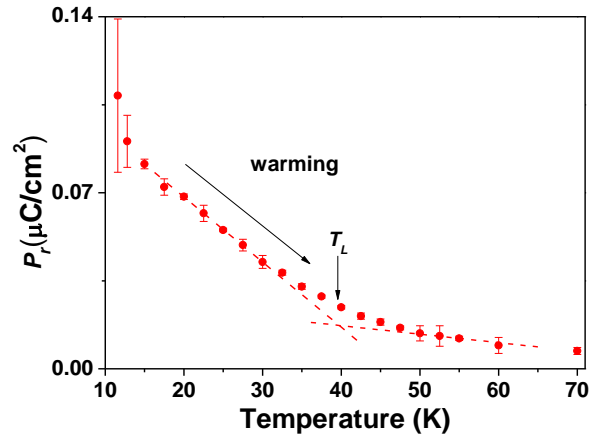
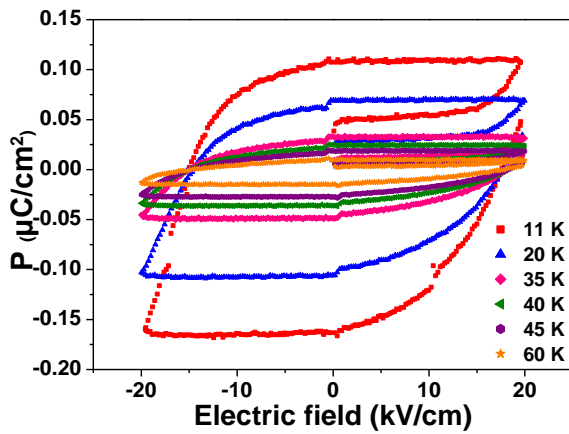


圖 4-23 電極化強度與電場關係圖

圖 4-24 殘餘極化量與溫度關係圖

由圖 4-23 和圖 4-24 可看出在  $T_L$  之前殘餘極化量緩慢增加，在  $T_L$  之後極化量大幅度增加。這或許是因為在  $T_L$  之後，錳磁矩固定住，不再做週期性的調適，此時雙重交換機制對氧離子位移造成的影響最大，使電極化強度急遽上升。然而，如圖 4-23 顯示，即使是 60 K 也還是存在有鐵電性。這或許是因為 Double-Wave Method 只能去除電阻以及順電性材料的貢獻，而不能扣除其他因素造成的電極化貢獻。

接著我們將磁性以及電性量測做比較。如圖 4-26，可觀察到磁性的第二相變明顯和電極化相關。在 39 K 相變溫度之前，沒有明顯電極化產生；在此相變溫度之後，殘餘極化量急遽上升。這和 Ishiwata 等人 [39] 在 2010 年對多晶的正交結構稀土錳氧化物量測的極化強度結果相似，如圖 4-25，多晶的正交結構鏡錳氧在溫度約 38 K 附近，極化強度開始上升。更加確定

該相變即為 lock-in transition 所造成。另本實驗除了在 10 K~ 40 K 之  $P_r$  為線性變化，與圖 4-25 所示結果行為不同之外，低溫極值接近  $1000 \mu\text{C}/\text{m}^2$  與文獻報導相當。

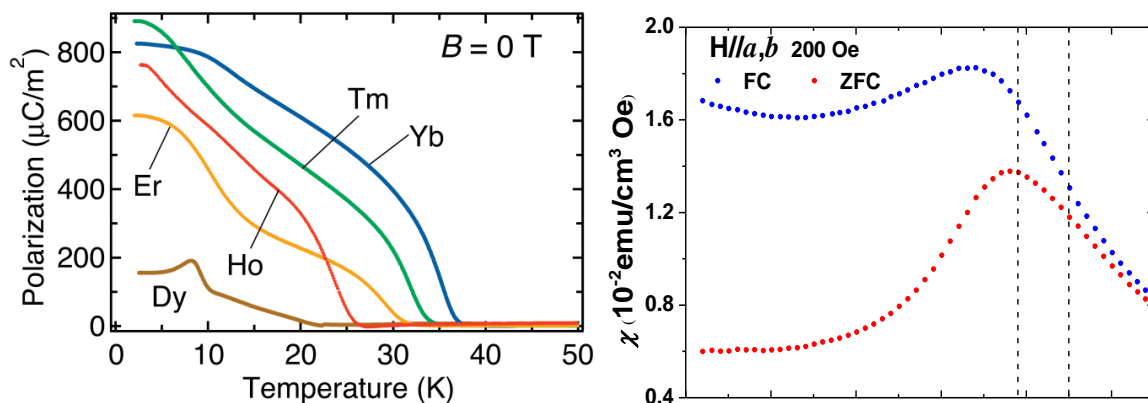


圖 4-25 多晶之正交結構稀土錳氧化物電極化強度圖 [39]

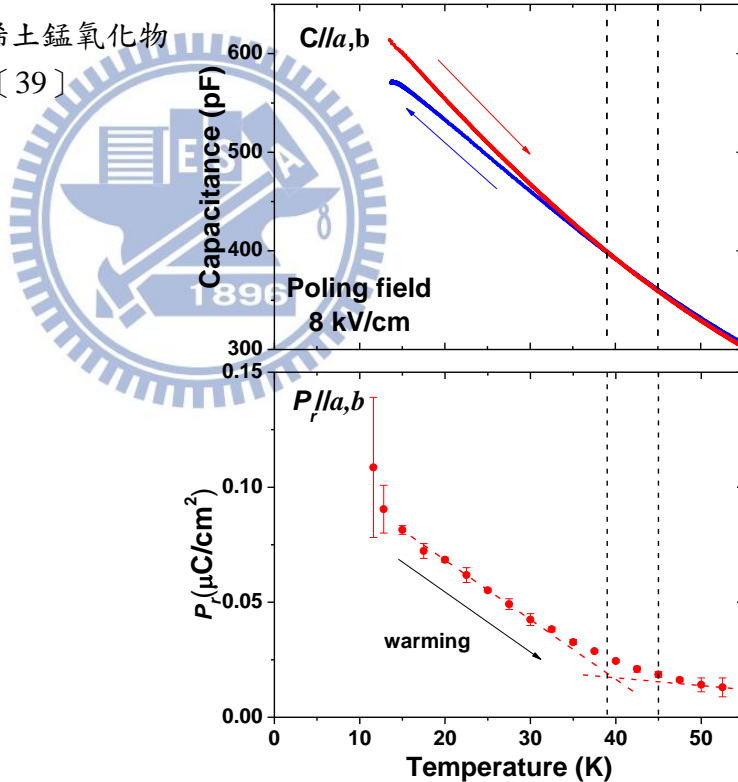


圖 4-26 相變溫度比較圖

## 4-5 結果比較與討論

我們進一步將本實驗結果和 Lin 等人 [40] 將鈦錳氧同樣成長在鈦酸鋇(001)基板上的結果比較。如下:在磁性量測方面，發現鎳錳氧薄膜  $b$  軸方向的應力甚大於鈦錳氧  $b$  軸上所受到的壓縮應力，但  $T_L$  卻沒有因此偏轉到  $c$  軸上，顯示應力並非造成反鐵磁有序像  $c$  軸傾斜的主要原因，而是稀土元素  $f$ -軌域電子之磁有序相變所造成影響。雖然可能因  $a$  軸上受到的伸張應力，使得  $T_L$  有向  $a$  軸偏轉的可能。但因為本實驗選擇基板所成長之薄膜在平面上  $a$ 、 $b$  軸向無法區分，此一可能性無法驗證。

表 4-5 鈦錳氧晶格常數和基板應力關係表 [40]

HoMnO <sub>3</sub>	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
Database	5.257 $\text{\AA}$	5.835 $\text{\AA}$	7.361 $\text{\AA}$
<i>o</i> -HMO(010)/STO(001)	5.251 $\text{\AA}$	5.767 $\text{\AA}$	7.464 $\text{\AA}$
STO(001) substrate	5.522 $\text{\AA}$	5.522 $\text{\AA}$	
(in-plane length)	$\sqrt{2}a$	$\sqrt{2}a$	
in-plane mismatch with substrate	4.80 %	-5.67%	
strain factor	-0.114 %	-1.165 %	0.140 %
H// $c$ (500 Oe)    thickness:200 nm	$T_L = 33.6 \text{ K along } c\text{-axis}$		( <i>Pbnm</i> space group)

表 4-6 鎳錳氧晶格常數和基板應力關係表

YbMnO <sub>3</sub>	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
Database	5.2208 $\text{\AA}$	5.8033 $\text{\AA}$	7.3053 $\text{\AA}$
<i>o</i> -YMO(010)/STO(001)	5.520 $\text{\AA}$	5.533 $\text{\AA}$	7.374 $\text{\AA}$
STO(001) substrate	5.522 $\text{\AA}$	5.522 $\text{\AA}$	
(in-plane length)	$\sqrt{2}a$	$\sqrt{2}a$	
in-plane mismatch with substrate	5.46 %	-5.08%	
strain factor	5.732 %	-4.651 %	0.940 %
H// $a,b$ (500 Oe)    thickness:130 nm	$T_L = 35 \text{ K along } a,b\text{-axis}$		( <i>Pbnm</i> space group)

另外，值得注意的是Lin等人[11][40][41]將欽錳氧分別在STO(110)、LAO(110)、STO(001)基板上成長 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 軸軸向的薄膜，皆在 $c$ 軸方向上發現到此一相轉變。表示薄膜在不同的應力下， $T_L$ 皆由 $b$ 軸偏轉至 $c$ 軸上。

相對而言，鎳錳氧同樣成長在此三種基板上[14][42]，除了STO(001)基板上薄膜無法確定為 $a$ 或 $b$ 軸以外，其餘薄膜皆在 $b$ 軸上發現lock-in transition。這表示除了應力對薄膜的影響外，稀土離子的磁矩或許是間接影響錳離子磁矩的週期性調適的一重要因素。

在電性量測方面，Lin等人[40]在正交結構欽錳氧薄膜在 $c$ 軸所量測到的電極化強度約為Ishiwata等人[39]在多晶之正交結構欽錳氧上所量測到的三倍左右，如圖4-27、圖4-28。可推測電極化強度貢獻皆來自於 $c$ 軸方向，而 $a$ 、 $b$ 軸向上不存在明顯電偶極。對於本實驗鎳錳氧在電性上的量測，最大電極化強度約為 $0.12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，是Ishiwata[39]等人量測到的1.5倍。或許是薄膜平面上 $a$ 、 $b$ 軸向各半，造成電極化為多晶樣品的1.5倍，因此可推測 $c$ 軸方向不具電極化。

然而無論是Lin等人[40]或是本實驗所量測到之電極化強度都沒有如理論預期[8]，比螺旋磁矩有序結構的 $\text{TbMnO}_3$ 大上兩個數量級。此或許是因薄膜上正負電極距離過遠，電場最大值有限，以至於電極化量尚未達到飽和，關於此方面需再多做確認。



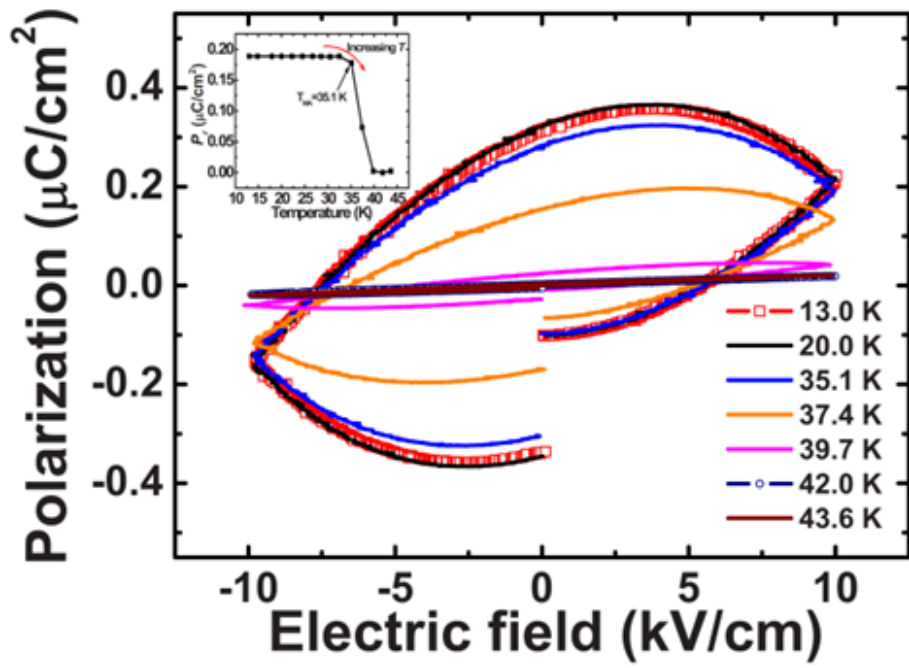


圖 4-27 正交結構鈦錳氧電極化強度與電場關係圖 [ 40 ]

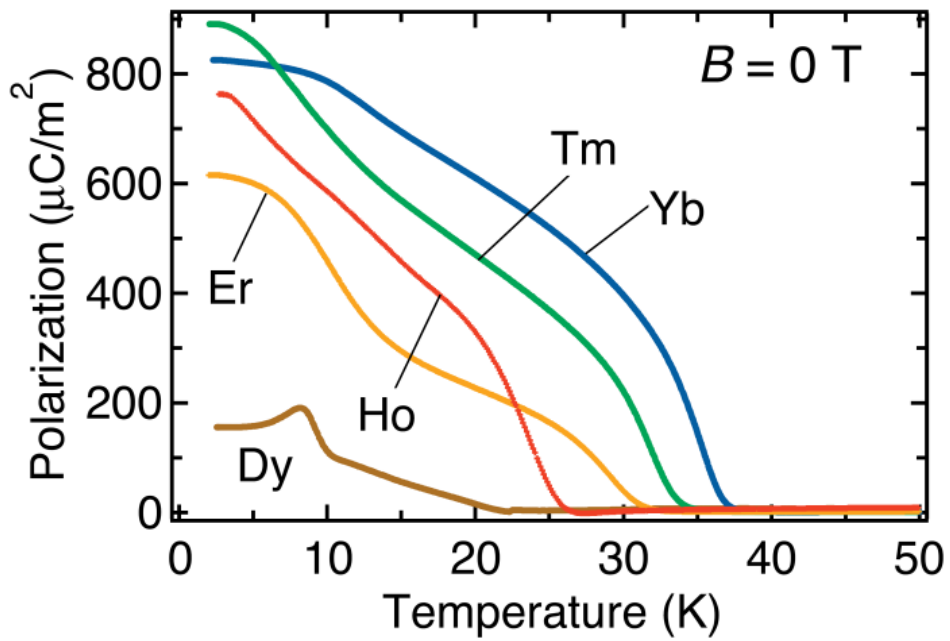


圖 4-28 多晶之正交結構稀土錳氧化物電極化強度圖 [ 39 ]

## 第五章 總結

本實驗成功利用脈衝雷射沉積法在 STO(001) 鈦酸鋇基板上成長出正交結構鏡錳氧  $c$  軸垂直基板平面的薄膜。並且利用 X 光繞射分析儀以及四環繞射儀確認薄膜結構，薄膜確實為  $c$  軸垂直， $a$ 、 $b$  平行於平面成長之正交結構。

由薄膜磁化率對溫度關係圖中，明顯可見於 45 K 附近，各軸向上都存在反鐵磁有序排列之尼爾溫度 ( $T_N$ )，並且該溫度不隨外加磁場大小改變而有所變化。除此之外，沿平面正交的不同方向皆有觀測到與磁結構相變相關的另一轉折點位於 33 K。隨量測磁場由 1000 Oe 降至 200 Oe，此相變溫度跟著由 33 K 變化至 38 K。

而在薄膜電性的量測上發現於 39 K 處出現轉折，和文獻結果比對後，推測此相變即為 lock-in transition 之相變溫度  $T_L$ 。而磁性第二相變在 200 Oe 量測時，出現在 38 K，因此推測不具外加磁場時此一相變極有可能出現在 39 K 處和  $T_L$  有相當的關連性。

比較鈦錳氧薄膜文獻 [11][40][41] 和鏡錳氧薄膜文獻 [14][42] 後，發現除了應力對薄膜的影響外，稀土離子的磁矩或許也會間接影響錳離子磁矩的週期性調適，造成  $T_L$  出現軸向偏轉。

要確定此一論點，需要再做更全面的稀土錳氧化物的磁性分析。

## 參考文獻

- [ 1 ] N. A. Spaldin, M. Fiebig, *Science* **309** (2005) 391.
- [ 2 ] N. A. Hill, A. Filippetti, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **242-245** (2002) 976-979.
- [ 3 ] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, *Nature* **442** (2006) 759-765.
- [ 4 ] S. W. Cheong, M. Mostovoy, *Nature Materials* **6** (2007) 13-20.
- [ 5 ] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura *Nature* **426** (2003) 55-58.
- [ 6 ] D. Khomskii, *Physics* **2** (2009) 20.
- [ 7 ] H. Katsura, N. Nagaosa, A. V. Balatsky, *Physical Review Letters* **95** (2005) 057205.
- [ 8 ] I. A. Sergienko, C. Sen, E. Dagotto, *Physical Review Letters* **97** (2006) 227204.
- [ 9 ] J. S. Zhou, J. B. Goodenough, *Physical Review Letters* **96** (2006) 247202.
- [ 10 ] E. O. Wollan, W. C. Kqehler, *Physical Review* **100** (1955) 545.
- [ 11 ] T. H. Lin, C. C. Hsieh, H. C. Shih, C. W. Luo, T. M. Uen, K. H. Wu, J. Y. Juang, J.-Y. Lin, C.-H. Hsu, S. J. Liu, *Applied Physics Letters* **92** (2008) 132503.
- [ 12 ] B. Lorenz, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Physical Review B* **76** (2007) 104405.
- [ 13 ] A. Muñoz, M. T. Casáis, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, M. T. Fernández-Díaz, *Inorganic Chemistry* **40** (2001) 1020-1028.
- [ 14 ] C. Y. Yang, “*Magnetic Phase Transition in Orthorhombic YbMnO<sub>3</sub> Thin Films,*” A Master Dissertation Submitted to NCTU, R. O. C. (2009).
- [ 15 ] Y. H. Huang, H. Fjellvåg, M. Karppinen, B. C. Hauback, H. Yamauchi, J. B. Goodenough, *Chemistry of Materials*, **18** (2006) 2130-2134.

- [ 16 ] F. Ye, B. Lorenz, Q. Huang, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, C. W. Chu, J. A. Fernandez-Baca, P. C. Dai, H. A. Mook, *Physical Review B* **76** (2007)060402.
- [ 17 ] J. B. Goodenough, J. M. Longo, Landolt-Börnstein New Series, K. H. Hellwege, M. Hellwege, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg Vol. III/4a (1970) 126.
- [ 18 ] R. J. H. Voorhoeve, *Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press, New York, (1977).
- [ 19 ] W. Prellier, M. P. Singh, P. Murugavel, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17** (2005) R803–R832.
- [ 20 ] M. Tachibana, T. Shimoyama, H. Kawaji, T. Atake, E. Takayama-Muromachi, *Physical Review B* **75** (2007) 144425.
- [ 21 ] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka, Y. Tokura, *Physical Review B* **68** (2003) 060403.
- [ 22 ] M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S.-W. Cheong, O. P. Vajk, and J.W. Lynn, *Physical Review Letters* **95** (2005) 087206.
- [ 23 ] M. Mostovoy, *Nature Materials* **7** (2008) 269.
- [ 24 ] R. Kajimoto, H. Mochizuki, H. Yoshizawa, H. Shintani, T. Kimura, Y. Tokura, *Journal of the Physical Society of Japan* **74** (2005) 2430–2433.
- [ 25 ] Y. Tokura, N. Nagaosa, *Science* **288** (2000) 462.
- [ 26 ] C. C. Hsieh, “*Magnetic and electronic characteristics of substrate-stabilized hexagonal and orthorhombic multiferroic rare earth manganite thin films,*” A Ph.D. Dissertation Submitted to NCTU, R. O. C. (2008).
- [ 27 ] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, (2004).
- [ 28 ] R. L. Comstock, *Introduction to Magnetism and Magnetic recording*, John Wiley & Sons, New York, (1999).

- [ 29 ] C. Zener, Physical Review **82** (1951) 403.
- [ 30 ] P. W. Anderson, H. Hasegawa, Physical Review **100** (1955) 675.
- [ 31 ] T. Kimura, G. Lawes, Physical Review B **71** (2005) 224425.
- [ 32 ] J. S. Zhou, J. B. Goodenough, J. M. Gallardo-Amores, E. Morán, M. A. Alario-Franco, R. Caudillo, Physical Review B **74**, (2006) 014422.
- [ 33 ] S. Picozzi, K. Yamauchi, B. Sanyal, I. A. Sergienko, E. Dagotto, Physical Review Letters **99** (2007) 227201.
- [ 34 ] M. Tachibana, T. Shimoyama, H. Kawaji, T. Atake, E. Takayama-Muromachi, Physical Review B **75** (2007) 144425.
- [ 35 ] M. Nakamura, Y. Tokunaga, M. Kawasaki, Y. Tokura, Applied Physics Letters **98** (2011) 082902.
- [ 36 ] K. U. Leuven contributors. X-ray diffraction [Internet]. K. U. Leuven; 2010 August 18[cited 2012 July 1]. Available from: <http://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/experimental-facilities/x-ray-diffraction-2013-brukerd8-discover>
- [ 37 ] Y. F. Huang, “*Magnetic Studies On Nano-scale Radical-containing Vanadium Oxide,*” A Master Dissertation Submitted to NSYSU, R. O. C. (1996).
- [ 38 ] M. Fukunaga, Y. Noda, Journal of the Physical Society of Japan **77** (2008) 064706.
- [ 39 ] S. Ishiwata, Y. Kaneko, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, T. Arima, Y. Tokura, Physical Review B **81** (2010) 100411.
- [ 40 ] T. H. Lin, C. C. Hsieh, C. W. Luo, J.Y. Lin, C. P. Sun, H. D. Yang, C.H. Hsu, Y. H. Chu, K. H. Wu, T. M. Uen, J. Y. Juang, Journal of Applied Physics **106** (2009) 103923.
- [ 41 ] T. H. Lin, “*Magnetoelectric characteristics of substrate-stabilized multiferroic orthorhombic HoMnO<sub>3</sub> thin films,*” A Ph.D. Dissertation Submitted to NCTU, R. O. C. (2009).

- [ 42 ] J. Y. Lin, “*Magnetic and Dielectric Properties of Mutiferroic Orthorhombic (100) YbMnO<sub>3</sub> Thin Films,*” A Master Dissertation Submitted to NCTU, R. O. C. (2009).

