

國立交通大學

材料科學與工程學系所

碩士論文

鐵酸鈹-鈷鐵氧自組裝奈米結構之管狀介面區域導電  
現象

Local Conduction at the  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Tubular Oxide  
Interface

研究生：謝嫻慧

指導教授：朱英豪 博士

中華民國 一 百 零 二 年 六 月

國立交通大學

材料科學與工程學系所

碩士論文

鐵酸鈹-鈷鐵氧自組裝奈米結構之管狀介面區域導電  
現象

Local Conduction at the  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Tubular Oxide  
Interface

研究生：謝嫻慧

指導教授：朱英豪 博士

中華民國 一 百 零 二 年 六 月

鐵酸鈹-鈷鐵氧自組裝奈米結構之管狀介面區域導電  
現象

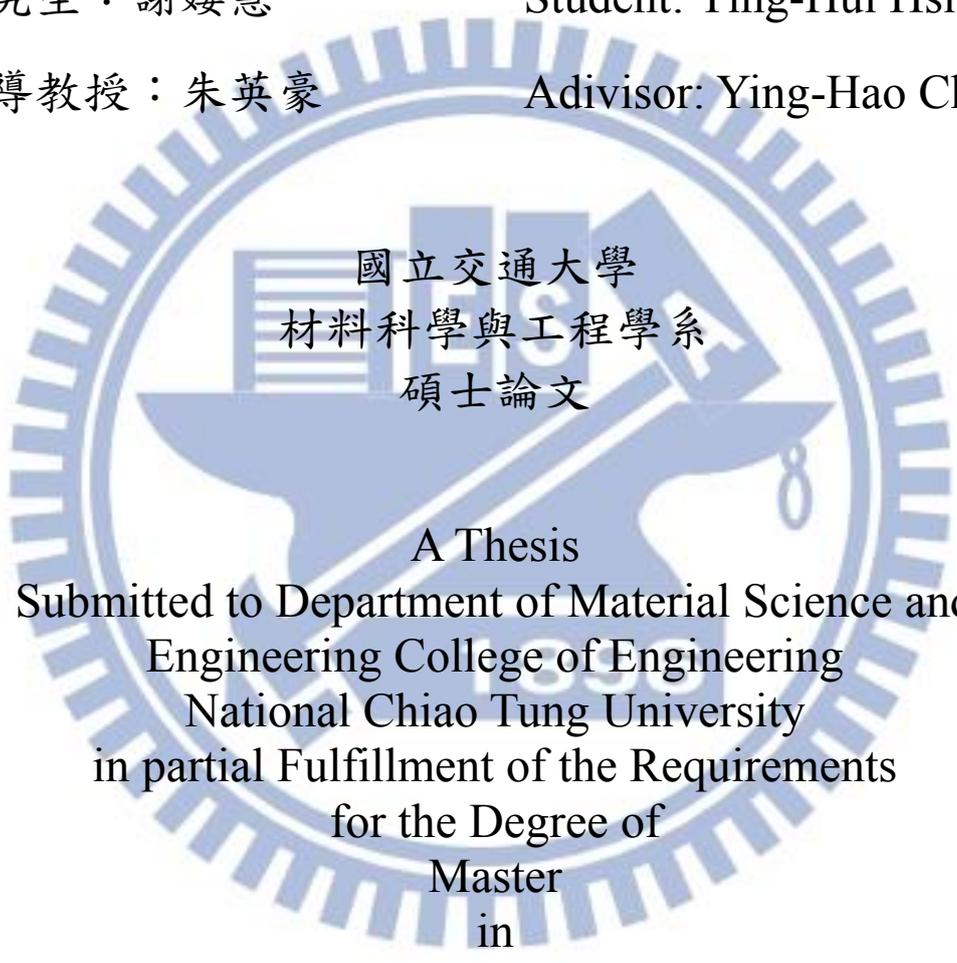
Local Conduction at the  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Tubular Oxide  
Interface

研究生：謝嫻慧

Student: Ying-Hui Hsieh

指導教授：朱英豪

Advisor: Ying-Hao Chu

The logo of National Chiao Tung University is a circular emblem. It features a gear-like outer ring. Inside the ring, there is a stylized figure of a person holding a torch, with a book and a graduation cap (mortarboard) above them. The text '國立交通大學' (National Chiao Tung University) is at the top, '材料科學與工程學系' (Department of Material Science and Engineering) is in the middle, and '碩士論文' (Master's Thesis) is at the bottom.

國立交通大學  
材料科學與工程學系  
碩士論文

A Thesis  
Submitted to Department of Material Science and  
Engineering College of Engineering  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
in

Material Science and Engineering

June 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年六月

## 摘要

強關聯氧化物介面上晶格、電荷、軌道及自旋等自由度間的交互作用產生獨特的電子行為並導致許多新穎現象，如  $\text{LaAlO}_3\text{-SrTiO}_3$  異質介面的二維電子氣以及鐵係氧化物疇域壁的導電現象。因此，複雜氧化物介面提供一新的管道以發掘新穎現象。但，除了人為操作的雙層異質介面以及材料為降低能量而產生之同質介面，是否還存在另一種氧化物介面？為尋找新的複雜性氧化物介面，我們檢視了目前存在的氧化物異質結構，發現了自組裝奈米結構中的管狀氧化物介面仍未被仔細研究。自組裝奈米結構常被用於研究兩相材料性質之結合，如鐵電性  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) 與亞鐵磁  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) 系統的磁電耦合效應或是光伸縮  $\text{SrRuO}_3$  與磁伸縮 CFO 系統的光磁耦合現象等。實驗中我們選用 BFO- CFO 自組裝奈米薄膜並透過導電原子力顯微鏡(C-AFM)以及掃描穿隧顯微鏡(STM)於微觀尺度下觀察及研究管狀介面局部導電現象。從 I-V 曲線分析可知其介面區域導電現象受兩種導電機制主導而導電成因可能為氧空缺於管狀介面累積所致。研究中所獲得之結果可以作為協助未來於整合奈米複合材料至功能性微電子元件的基礎。

## Abstract

The interplay among degrees of freedom - lattice, charge, orbital and spin – at the interfaces of strongly correlated oxides generate unique electronic phases and cause many intriguing phenomena, such as 2 dimensional electron gas at the  $\text{LaAlO}_3$  - $\text{SrTiO}_3$  hetero-interface and the electrical conduction at the domain walls (homo-interface) in ferroics. Therefore, complex oxides provide a new arena to explore novel phenomenon. However, is there another oxide interface existing beside the artificial manipulated bi-layer heterointerfaces and homointerfaces due to the reduction of free energy? In order to search for new types of complex oxide interfaces, we examined the existing oxide heterostructures and found that the tubular oxide interfaces in self-assembled hetero-epitaxial nanostructures, which form spontaneously during the growth process due to competition of the surface energies, have not been explored yet. Self-assembled nanostructures are used to study the properties of the combination by two materials, such as the magnetoelectric coupling in the system of ferroelectric  $\text{BiFeO}_3$  (BFO)-ferrimagnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) or the photomagnetic coupling in the photostrictive  $\text{SrRuO}_3$  – magnetostrictive CFO system.

In this study, we adapted the BFO- CFO as a model system to carry out the systematic research on the BFO-CFO tubular interface and the phenomenon of local conduction at the tubular interface was observed and studied at the nano scale through conducting atomic force microscope (C-AFM) as well as scanning tunneling microscope (STM). From the analysis of I-V curves, two transport models are found to be the dominant conduction mechanism and the nature of the interfacial band structure is also resolved. Knowledge extracted from our results could serve as a guide for future works on integration of nano-composites into functional nanoelectronic devices.

## 致謝

從專題生進入 Smart Group，一待就是四年多；從一開始只想出國卻不知道目標是甚麼到現在有了一個明確的目標和規劃。在還沒進入實驗室前，我一直以為自己是個很好的人，直到進入實驗室後，和老大及實驗室的各位們有更頻繁的互動後，我才發現自己原來有這麼多的缺點。謝謝老大，不論在研究或生活上，你總是那麼有耐心地帶領和教導我，也謝謝你的包容，在每一次和你爭吵後，你仍不計前嫌且有耐心地和我溝通。謝謝實驗室的大學長楊展其，我從大一就認識了你，對你講話也就比較不客氣，甚至有點刻薄，但你總是像個大哥一樣，在我有困難時始終願意幫我。謝謝文怡，每次和你聊天總是可以獲得不一樣的意見和想法，也從你身上學到如何妥善安排時間。謝謝恆睿學長在我感到困惑時，總是幫我分析解答。謝謝 TRA，總是不厭其煩地跟我講解物理和實驗，以及你好吃的越南菜。永倫，專題兩年加上碩班兩年，一起奮鬥的日子也隨著畢業的來臨而將結束，你各方面都比我優秀，相信你在業界一定會大紅大紫的。兩位小碩一，小馬和眼睛，轉眼間你們就要升碩二了，眼睛實驗上終於有突破了但也要繼續加油，小馬也不要灰心，繼續加油，新製程總是有一定的難度。謝謝昶鴻，雖然我們認識不久，但你卻仍關心我。謝謝小郭和薇詩，你們豐富了我的國外世界

的想像。長城，你讓我看到中國學生是多麼地認真，和你們相比，我還需要更努力才行。謝謝均晏、宜芳和盈臻，陪我哭、陪我笑、陪我發瘋，只能說認識你們真好。

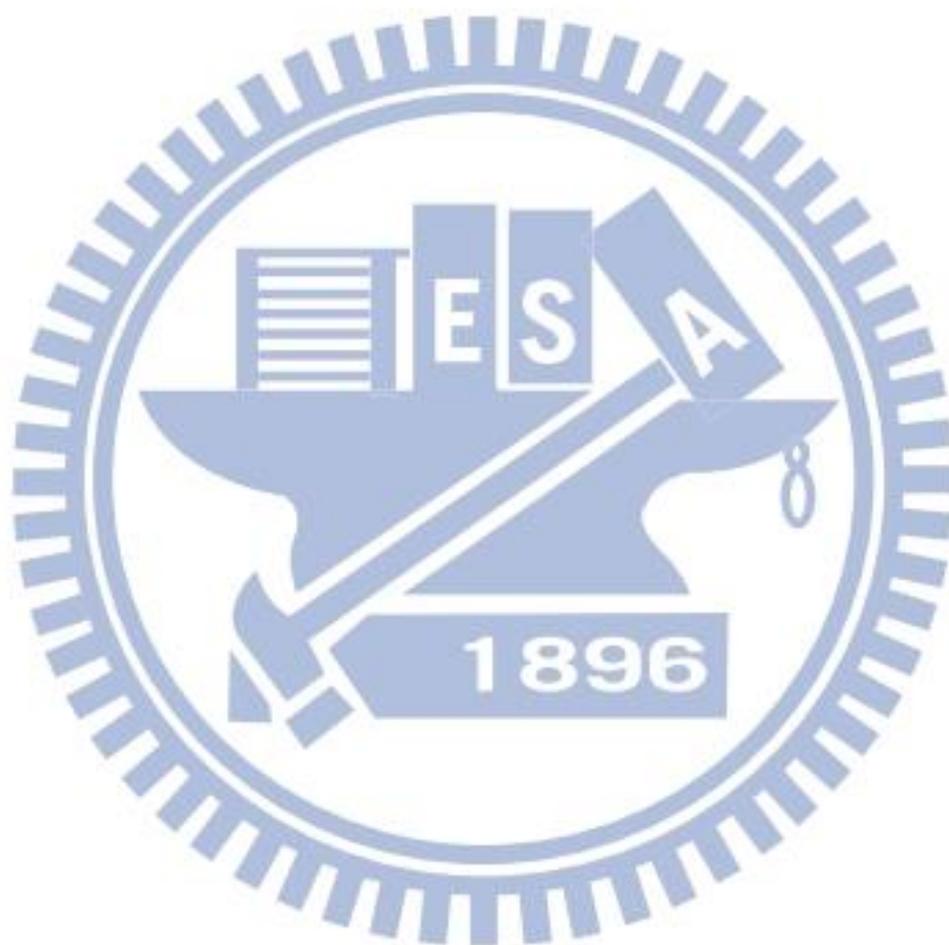
最重要的，感謝我的家人，爸爸媽媽你們總是努力地工作，讓我無後顧之憂而可專心地追求我的目標，也在我感到疲憊和遇到挫折時，作為我的避風港。姊姊、哥哥和弟弟，雖然我大部分時間都在新竹，但你們總是會和我分享家中的大小事，也陪我吵吵鬧鬧、哭哭笑笑，可以誕生在這個家真的很幸運。

我覺得我是個幸運的人，生在一個溫暖的家，一路上也遇到許多好人，遇到困難時也總會得到幫助。在此，我真的只能說，要感謝的人太多了，那就謝天吧！

# 目錄

|   |     |
|---|-----|
| 摘要.....   | I   |
| Abstract .....  | II  |
| 致謝.....   | III |
| 圖目錄.....  | VII |
| 一、 緒論 .....   | 1   |
| 二、 文獻回顧.....  | 2   |
| 2.1 氧化物介面 .....   | 2   |
| 2.2 BiFeO <sub>3</sub> -CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 自組裝奈米複合薄膜..... | 4   |
| 2.2.1 BiFeO <sub>3</sub> -CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 介紹.....      | 4   |
| 2.2.2 薄膜成長 .....  | 7   |
| 三、 實驗方法.....  | 19  |
| 3.1 實驗流程.....   | 19  |
| 3.2 實驗儀器介紹.....   | 19  |
| 3.2.1 脈衝雷射沉積系統.....   | 19  |
| 3.2.2 掃描探針顯微鏡.....  | 24  |
| 3.2.3 穿透式電子顯微鏡.....   | 26  |
| 3.2.4 掃描穿隧顯微鏡.....  | 29  |
| 四、 結果與討論.....   | 32  |
| 4.1 管狀介面電性分析.....   | 32  |

|                     |    |
|---------------------|----|
| 4.2 管狀介面結構分析.....   | 38 |
| 4.3 管狀介面能帶結構分析..... | 40 |
| 五、 總結.....          | 41 |
| 六、 參考文獻.....        | 42 |



# 圖目錄

|  |    |
|--|----|
| 圖 1 LAO/STO 不同終止面示意圖 .....                                     | 2  |
| 圖 2 BFO 不同疇域壁之導電性差異.....                                       | 3  |
| 圖 3 CFO(左)與 BFO(右)成長於不同 STO 基板軸向上的平衡形狀 ...                     | 5  |
| 圖 4 以基板調控 CFO 奈米柱之軸向.....                                      | 6  |
| 圖 5 三種基本成長模式.....  | 8  |
| 圖 6 基本原子成核過程.....  | 9  |
| 圖 7 直接穿隧示意圖.....   | 12 |
| 圖 8 福勒-諾漢德穿隧示意圖.....   | 13 |
| 圖 9 普爾-法蘭克效應示意圖.....   | 15 |
| 圖 10 影像力電荷示意圖.....   | 17 |
| 圖 11 蕭基發射示意圖.....  | 17 |
| 圖 12 實驗流程圖 .....   | 19 |
| 圖 13 脈衝雷射磊晶系統(PLD)示意圖 .....                                    | 20 |
| 圖 14 由 RHEED 監控 BFO-CFO 磊晶於 STO(001)基板之及時繞射圖<br>形(右下角數目為雷射發數)。 | 21 |
| 圖 15 電子束入射方向為 STO[100]所產生之 BFO 與 CFO 繞射圖形<br>.....             | 21 |
| 圖 16 BFO-CFO 自組裝奈米薄膜成長過程.....                                  | 23 |
| 圖 17 SPM 結構示意圖.....  | 24 |

|   |    |
|---|----|
| 圖 18 電子束穿透樣品後之路徑示意圖 .....   | 27 |
| 圖 19 STM 示意圖 .....  | 31 |
| 圖 20 (a)為 BCFO/SRO/STO(001)之表面形貌(b)為電流分布圖。 ....                               | 32 |
| 圖 21 (a)~(e)為不同電壓下所取得之電流分布圖，圖中所示數值為外加電壓值。(f)在同一切面下所擷取之表面形貌與電流曲線比較圖。 .....     | 33 |
| 圖 22 動態 I-V 曲線量測 .....  | 34 |
| 圖 23 變溫 I-V 曲線量測 .....  | 35 |
| 圖 24 活化能擬和曲線.....   | 36 |
| 圖 25 空間電荷限制電流與蕭基發射擬合曲線.....   | 37 |
| 圖 26 (a)BFO-CFO 橫截面形貌(b)沿[100]軸向的電子繞射圖(c)BFO-CFO 介面之高解析影像，其電子束沿[1-10]入射 ..... | 39 |
| 圖 27 介面周圍之掃描穿隧顯微鏡及圖譜.....   | 40 |

# 一、緒論

過渡金屬氧化物介面因其自旋、軌域、電荷及晶格的自由度交互作用產生許多新穎現象而成為凝態物理近年來的研究重點之一<sup>[1]</sup>。於強關聯氧化物系統中，依其介面形成方式可大致區分為兩類：人為合成將兩相材料結合所產生的異質介面以及單相材料磊晶過程中，為降低自由能而產生的同質介面。於異質介面中所發現之性質如鋁氧 (LaAlO<sub>3</sub>)-鈦鈦氧 (SrTiO<sub>3</sub>) 介面上的二維電子氣行為<sup>[2,3]</sup>，藉由操控兩相材料的終止面而可控制介面電性為導電或絕緣。同質介面如鐵酸鈹(BiFeO<sub>3</sub>)之疇域壁於近年來被發現具有導電現象<sup>[4]</sup>。除了異質介面和同質介面，仍有另一種介面存在卻鮮少被探討其特性，即存在於異質磊晶自組裝奈米結構系統中的管狀介面(tubular interface)<sup>[5]</sup>。過去對於自組裝系統的研究多專注於其兩相材料結合後所產生或增進的性質，如磁電耦合現象<sup>[6]</sup>、鐵電性<sup>[7]</sup>以及受低場驅使之磁阻<sup>[8]</sup>，而管狀介面則未曾如上述兩種介面被系統化研究。

本實驗藉由導電原子力顯微鏡和掃描隧道顯微鏡發現位於 BFO-CFO 自組裝奈米結構系統中管狀介面區域導電現象並分析其傳導機制及起源。此研究開闢了一新途徑去創造和設計新穎複雜氧化物管狀介面的介面性質。

## 二、文獻回顧

### 2.1 氧化物介面

過渡金屬氧化物介面因其自身結構對稱性的破壞<sup>[1]</sup>以及電子相關效應的加強<sup>[9]</sup>而生許多在塊材中不曾擁有的新現象以及功能。操控電子中自旋、電荷以及軌道的三個自由度相互作用使得電子行為受到改變而產生新的元件功能，如感測、非揮發記憶，為下一代元件總類與功能提供了更多可能性。

氧化物介面上的自由度相互作用產生一些新穎現象。以異質介面而言，如在 LAO-STO 上的二維空間類電子氣行為<sup>[2,3]</sup>。LAO 與 STO 皆為鈣鈦礦結構( $ABO_3$ )，如圖 1 所示，在 $[001]$ 方向上，LAO 以  $(AlO_2)^-$  及  $(LaO)^+$  交替堆疊而 STO 則以  $(SrO)^0$  及  $(TiO_2)^0$  交替堆疊。研究中表示， $(AlO_2)^- / (SrO)^0$  介面為 P-type 絕緣介面，而  $(LaO)^+ / (TiO_2)^0$  則形成 N-type 導電介面。

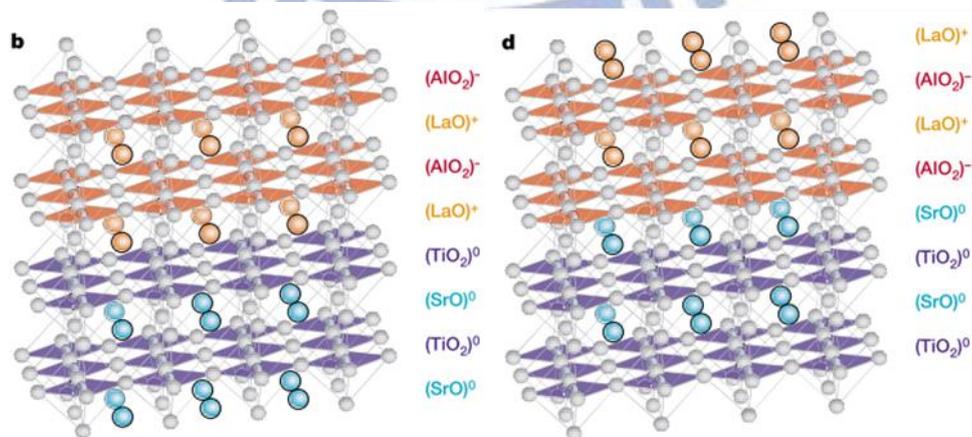


圖 1 LAO/STO 不同終止面示意圖

為了讓材料本身靜電能及彈性能最小化而使得同質介面以疇域壁(domain wall)形式出現於氧化物材料中<sup>[4,10,11]</sup>。如圖 2 所示，以 BiFeO<sub>3</sub> 為例，其具有 71°、109° 及 180° 等三種疇域壁。利用直流電壓反轉極化方向，使得三種疇域壁同時存在。再透過導電原子力顯微鏡可發現 109° 及 180° 於室溫下區域性具有導電現象<sup>[4]</sup>且導電性可藉由疇域壁寬度來活化和控制。

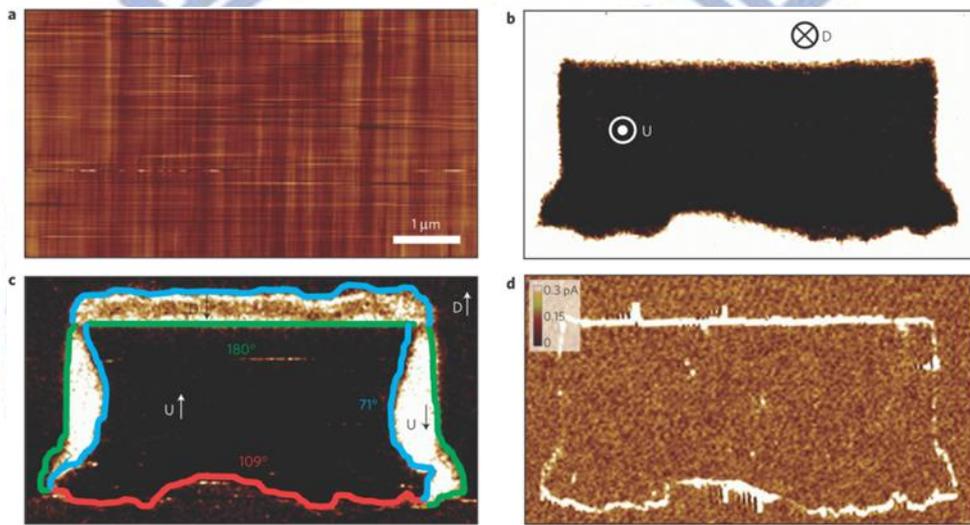


圖 2 BFO 不同疇域壁之導電性差異

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

### 2.2.1 BiFeO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 介紹

2006 年，H. Zheng 等人利用鈣鈦礦與尖晶石兩結構表面自由能差異，透過基板控制使得兩相材料呈現不同成長模式<sup>[12]</sup>。CFO 的 {111} 面具有最低表面能，因此其平衡形狀為由八個 {111} 面所組成的八面體；相對地，BFO 最低表面能為 {100} 面，因此其平衡形狀為由六個 {100} 面所組成的立方體。當 BFO 和 CFO 成長於 (001)STO 基板時，如圖 3 所示，BFO 將完全潤濕(wet)基板表面以層狀方式成長而 CFO 則以島狀方式成長形成奈米柱鑲嵌於 BFO 基底中，這是因為 BFO 最低表面能 {001} 面與 (001)STO 表面能相近而 CFO 最低表面能面 {111} 與 (001)STO 表面能差異大；而當 BFO-CFO 磊晶於 (111) STO 基板時，因 CFO(111)與 STO(111)的表面能差異比 BFO(111)與 STO(111)的表面能差異小，則將由 CFO 以層狀方式成長而 BFO 以島狀方式成長形成奈米柱鑲嵌於 CFO 基底中。因此，由 H. Zheng 的研究可知，BFO 與 CFO 將形成基底或奈米柱皆由基板所控制。

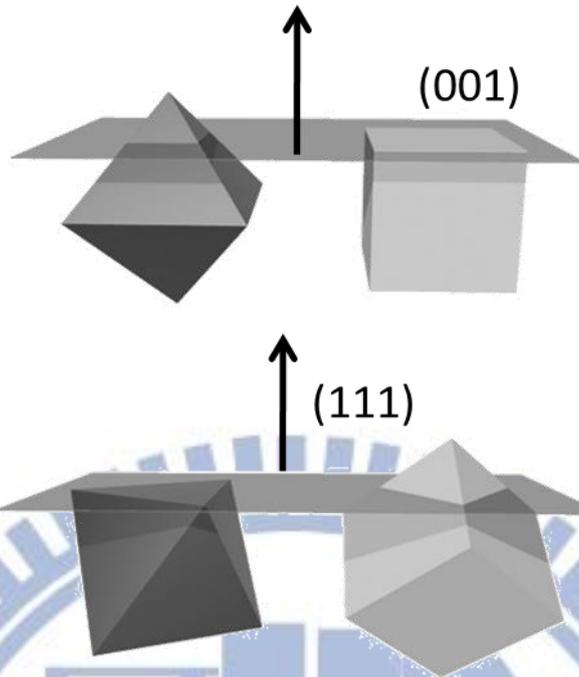


圖 3 CFO(左)與 BFO(右)成長於不同 STO 基板軸向上的平衡形狀

2011 年，S.J. Liao 等人則藉由不同基板調整 BFO 基底的應力狀態進而控制 CFO 奈米柱之晶體方向[13]，使得 CFO 奈米柱可以不同軸向鑲嵌於軸向固定的 BFO 基底中並產生不同的表面形貌，CFO 為金字塔狀於(001)STO 基板上，以屋頂狀於(011)DSO 基板上而三角平台於(011)NGO 基板，如圖 4 所示。

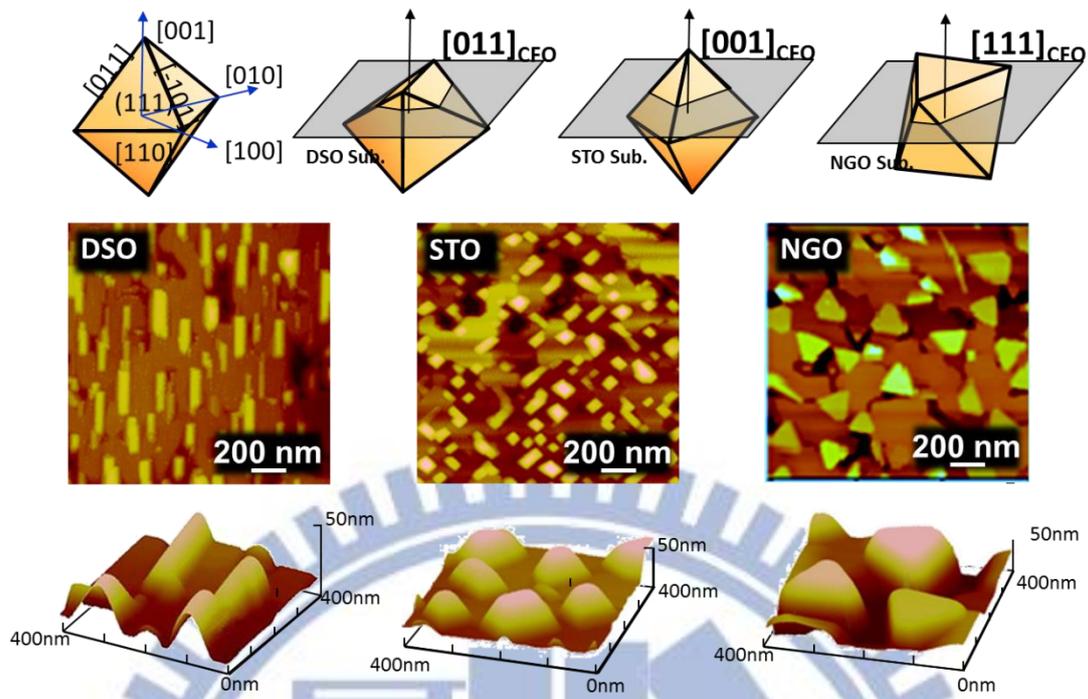


圖 4 以基板調控 CFO 奈米柱之軸向

## 2.2.2 薄膜成長<sup>[14,15]</sup>

薄膜形成可區分為三種基本成長模式：

- (1) Island (or Volmer-Weber)
- (2) Layer (or Frank –Van der Merwe)
- (3) Stranski-Krastanov

如圖 5 所示。最小穩定集群(cluster)成核於基板且往三度空間方向成長以形成島狀時，此即為島狀(Island)成長<sup>[16]</sup>。易發生於當原子或分子彼此間存在較強鍵結，而非原子或分子與基板間。金屬及半導體薄膜成長於氧化物基板時，最初將以島狀成長方式成長。層狀(Layer)成長<sup>[17]</sup>模式將呈現與島狀成長模式相反特性。最小穩定核的成長多往二度空間延伸而形成平面薄膜。在此成長模式，原子將與基板形成強烈的鍵結而非與其他原子，當在第一層單層膜覆蓋上第二層膜時，兩層膜之間的鍵結較鬆散。假如鍵結能持續降低並傾向塊材-晶體的值，則層狀成長模式將可持續進行。半導體之單晶磊晶成長即為此成長模式。Stranski-Krastanov<sup>[18]</sup>成長機制為結合層狀成長及島狀成長兩種模式的組合。形成一或多層膜後，後續成長轉變不傾向層狀成長模式反而傾向以島狀成長。以 S-K 模式的薄膜成長相當普遍且可在金屬-金屬及金屬-半導體系統中觀察到。

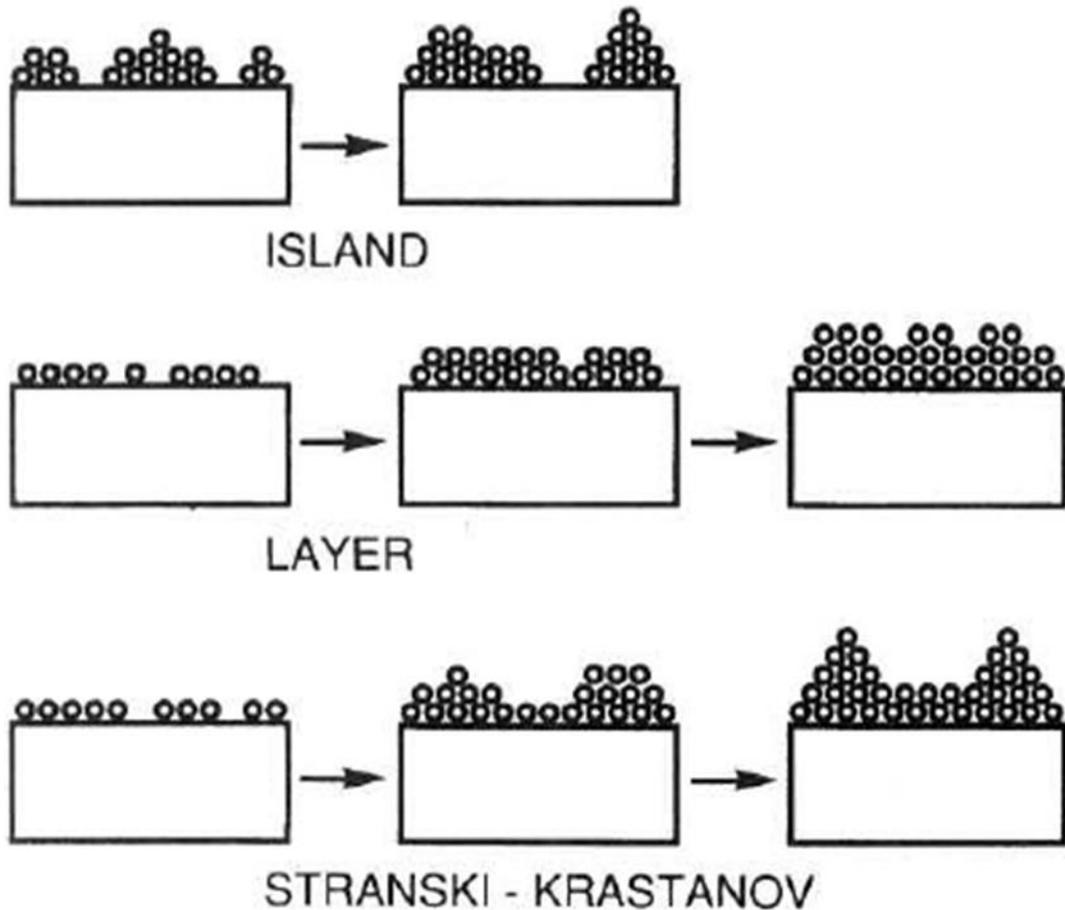


圖 5 三種基本成長模式

當原子或分子到達基板並於表面形成一空間半徑為  $r$  的核，則因為成核所造成的自由能變化為

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_v + a_1 r^2 \gamma_{fv} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sv}$$

和同質(homogeneous)成核一樣，單位體積自由能變化驅使凝結反應。在異質(heterogeneous)成核中，則須將由膜、基板及氣相所形成三個介面產生的表面張力( $\gamma_{fv}$ ， $\gamma_{fs}$ ， $\gamma_{sv}$ )列入考慮。如圖 6 所示，以半球狀固體核為例，彎曲表面積 =  $a_1 r^2$ 、投影於基板的圓形區域 =  $a_2 r^2$  及體積 =  $a_3 r^3$ ，其中  $a_1 = 2\pi(1 - \cos\theta)$ ， $a_2 = \pi \sin^2\theta$ ， $a_3 =$

$\frac{\pi}{3}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$ 。在核周圍的介面張力將因力學平衡而產生楊氏方程式(Young's equation)

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{sv}\cos\theta$$

或

$$\cos\theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{fs})/\gamma_{sv} \quad , \quad \theta : \text{wetting angle}$$

而楊氏方程式可用以分辨及了解上述所提到的三種薄膜成長機制。對於島狀成長模式而言， $\theta > 0$ ，因此 $\gamma_{sv} < \gamma_{fs} + \gamma_{sv}$ 。而在層狀成長模式下，薄膜潤濕了基板表面，因此 $\theta \cong 0$ 且 $\gamma_{sv} \geq \gamma_{fs} + \gamma_{sv}$ ，最後，對於 S-K 成長模式來說，其初始情況為 $\gamma_{sv} > \gamma_{fs} + \gamma_{sv}$ 。

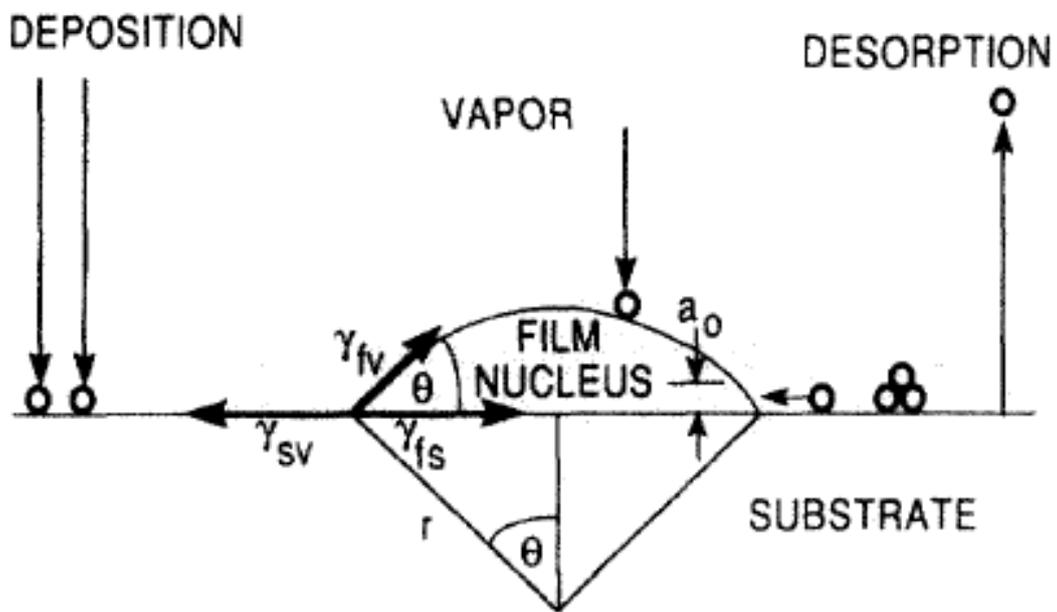


圖 6 基本原子成核過程

本實驗所研究之自組裝奈米結構為由鈣鈦礦  $\text{BiFeO}_3$  及尖晶石  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  兩種不同結構所形成。因兩材料晶體結構不同故具有不同之

表面能異向性(如下表 1 所示)。以鈣鈦礦結構而言，其最低表面能面為{100}面，因此易以六個{100}面形成最穩定的晶礦形狀—立方體；而尖晶石結構的最低表面能面為{111}面，因此將以此八個{111}面形成其最穩定的晶礦形狀—八面體<sup>[19,20]</sup>。

| structure  | materials                                      | surface energy (J/m <sup>2</sup> ) |                   |                        |
|------------|--|------------------------------------|-------------------|------------------------|
|            |  | (111)                              | (110)             | (001)                  |
| perovskite | SrTiO <sub>3</sub> <sup>18,20,22</sup>         | 2.5                                | 3.1,1.9,1.1       | ~1.0                   |
|            | BaTiO <sub>3</sub> <sup>17,19</sup>            |                                    | 2.23, 3.4,3.7,5.4 | 1.26                   |
|            | PbTiO <sub>3</sub> <sup>19</sup>               | PbTiO <sub>3</sub> <sup>19</sup>   |                   | 0.97                   |
|            |  |                                    |                   | (most stable)          |
|            | MgSiO <sub>3</sub> <sup>21</sup>               | MgSiO <sub>3</sub> <sup>21</sup>   |                   | 2.2, 2.7               |
|            |  |                                    |                   | (most stable)          |
| spinel     | CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>23</sup> | 0.208                              | 1.916             | 1.486                  |
|            | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>24</sup> | 0.207                              | 1.837             | 1.161                  |
|            | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>24</sup>   | 0.223                              | 2.164             | 1.451                  |
|            | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>24</sup> | 0.298                              | 2.702             | 1.446                  |
|            |  |                                    |                   | 1.7, 3.0 <sup>28</sup> |

表 1 鈣鈦礦晶體與尖晶石晶體表面能<sup>[20]</sup>

從之前研究可知<sup>[20]</sup>，由於兩結構表面能的差異，因此可透過基板控制自組裝奈米系統中基底與奈米柱之結構。

## 2.3 氧化物載子傳輸機制

由其他對於氧化物材料之導電機制分析可知<sup>[21,38,39]</sup>，可能機制

如下：

- (1)直接穿隧(Direct tunneling)
- (2)福勒-諾德漢穿隧(Fowler-Nordheim Tunneling)
- (3)普爾-法蘭克效應(Poole-Frenkel effect)
- (4)蕭基發射(Schottky emission) (a.k.a Thermionic emission)
- (5)空間電荷限制電流(Space charge limited current)



### 2.3.1 直接穿隧<sup>[22-26]</sup>

粒子能逃脫在古典力學中其無法逃脫的限制即稱為穿隧。以古典力學的角度來看，電子能量小於能障時，電子將完全受限於位能井中。但就量子力學而言，如圖 7 所示，因電子具備波粒二重性而可穿透過能障，所以由薛丁格方程式(Schrodinger equation)的推演後，可以解出電子位於能障前、中、後的波函數，進而求出電子的穿隧機率及穿隧電流大小。穿隧效應又可區分為直接穿隧與福樂-諾德漢穿隧。直接穿隧電流公式如下

$$J_t = -nv_{th}qT_t$$
$$T_t = \exp\left(\frac{-4\sqrt{2m^*q\phi_b^{3/2}}}{3\hbar|E|}\right)$$

$q$ ：一個載子的電荷量、 $E$  是氧化層的電場、 $\hbar$ ：浦朗克常數、 $\phi_b$ ：穿隧位能障的高度、 $m^*$ ：載子的等效質量、 $V_{th}$ 是施加在氧化層上的電位。由上述方程式可知直接穿隧電流會隨著氧化層厚度的縮小而成指數倍的增加，也會隨著穿隧位能障高度的增加呈指數型的衰減。

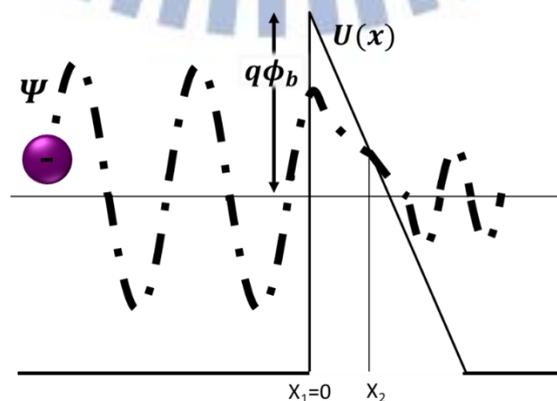


圖 7 直接穿隧示意圖

### 2.3.2 福勒-諾德漢穿隧(Fowler-Nordheim Tunneling)<sup>[21-23,25]</sup>

福樂-諾德漢穿隧，又稱場發射，為能障寬度受外加電場而形成一三角形能障，如圖 8 所示，使得電子波動方程式在通過能障時並不會消失，而以呈指數衰減形式通過能障，故在能障外將有一定機率發現電子。其公式為

$$J = \frac{q^3 E_{ox}^2}{16\pi^2 \hbar \phi_{ox}} \exp \left\{ -\frac{4\sqrt{2m^*} \phi_{ox}^{3/2}}{3\hbar q E_{ox}} \right\}$$

$q$ ：載子電荷量、 $E_{ox}$  是氧化層的電場、 $\hbar$ ：浦朗克常數、 $\phi_{ox}$ ：穿隧位能障的高度、 $m^*$ ：載子等效質量、 $V_{ox}$ ：施加在氧化層上的電位。

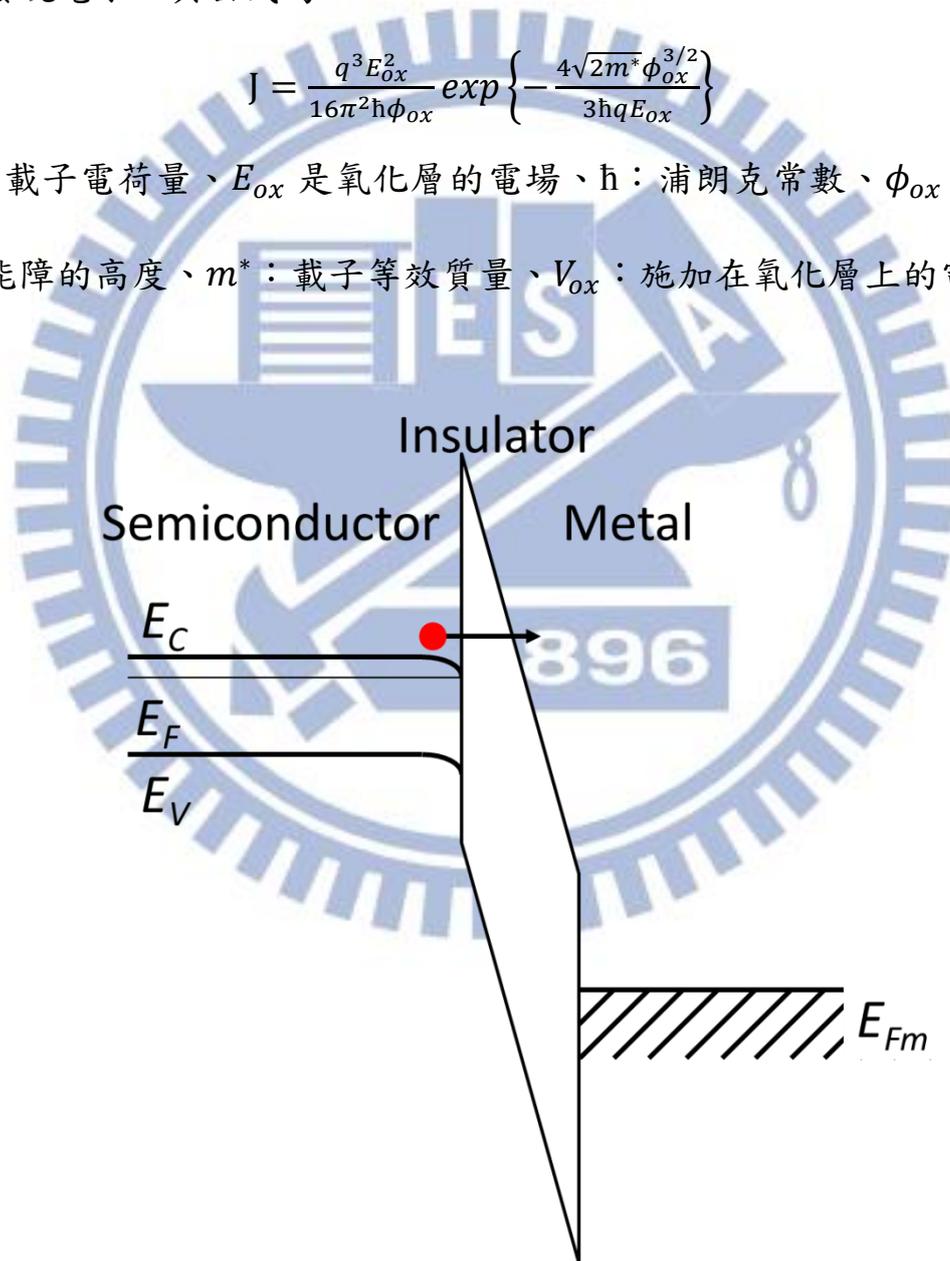


圖 8 福勒-諾德漢穿隧示意圖

### 2.3.3 普爾-法蘭克發射(Poole-Frenkel emission) [22,25]

此穿隧機制最常發生在高缺陷密度的材料中，這些缺陷密易在導電帶以及價電帶附近形成暫存能階，而電子-電洞對會被這些暫存能階捕獲住。當施加電場於材料兩端時，藉由電場輔助熱游離的方式可將被陷阱捕捉的電子-電洞激發躍升至導電帶或價電帶，形成載子的移動。這些可移動的載子經由數次的躍升/捕捉的過程，最後形成一電流，就稱之為普爾-法蘭克發射。因此發射原理為被缺陷捕獲之電子受熱而激發至導帶，又稱為內部蕭基效應。

電流公式如下

$$J = qn_t\mu E \exp\left(\sqrt{\frac{q^3}{\pi\epsilon_0\epsilon_r k_0 T}} \sqrt{E} - \frac{q\phi_B}{k_0 T}\right)$$

q：一個載子的電荷量、 $n_t$ ：缺陷數目、 $\mu$ ：載子在介電層中的遷移率、E：在介電層中的電場強度、 $\epsilon_0$ ：真空電容率、 $\epsilon_r$ ：介電係數、 $k_0$ ：波茲曼常數、T：絕對溫度、 $\phi_B$ ：缺陷的深度。在此機制中，缺陷數目決定了穿隧電流的大小

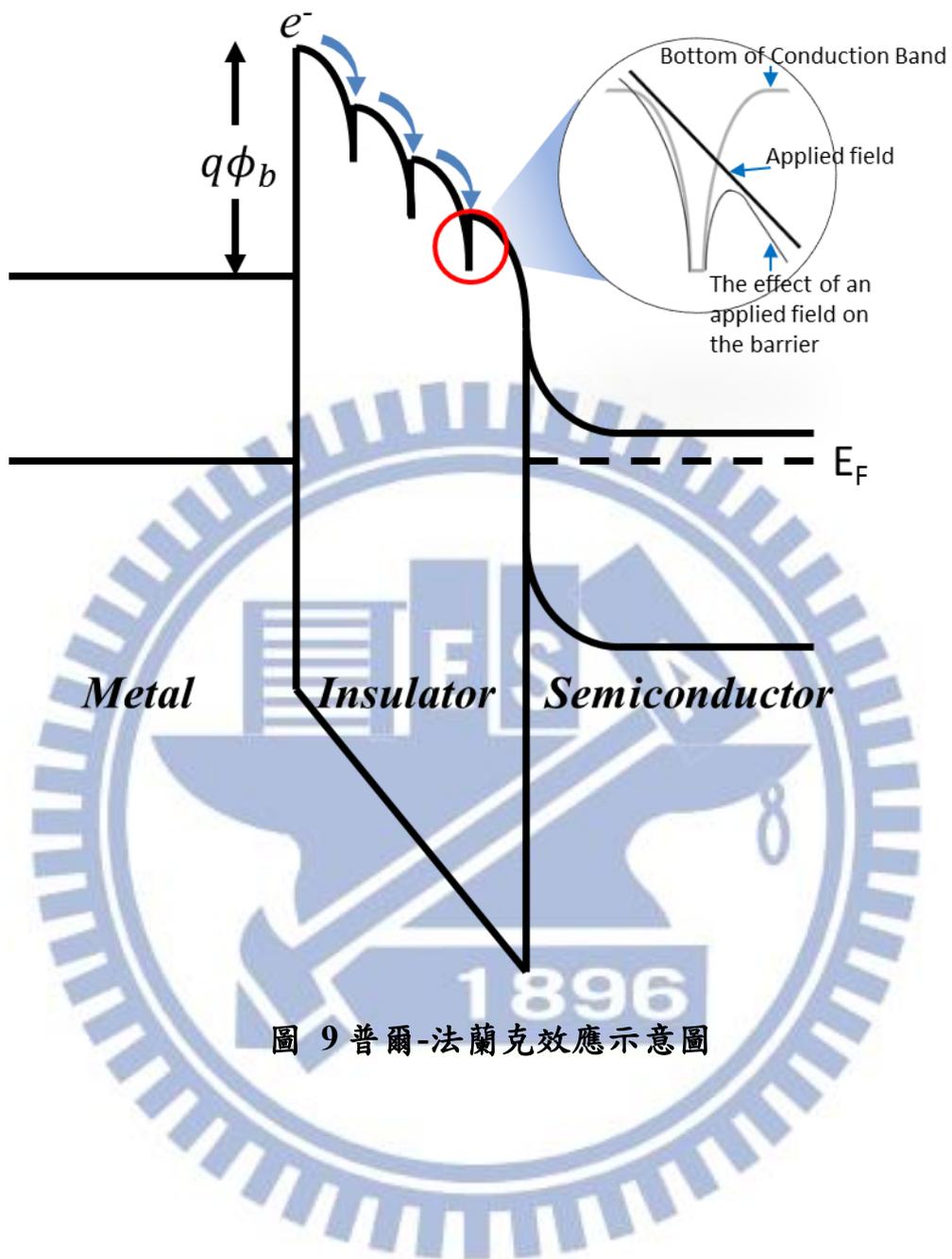


圖 9 普爾-法蘭克效應示意圖

### 2.3.4 蕭基發射(Schottky emission) [21-23,25,26]

蕭基效應(Schottky effect)為考慮一位於金屬表面外電子的位能，因電子將受到金屬中有效正電荷的吸引，為了表示此吸引力所造成之位能，將使用靜電學中的影像電荷定理，如圖 10 所示，即離導體表面  $x$  距離的電子擁有位能

$$PE_{image}(x) = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x}, \epsilon_0 : \text{絕對介電常數}$$

並定義當  $x=0$ ， $PE_{image}(x)$  為零，因此，金屬內部將維持  $PE=0$ 。遠離表面的 PE 則預期為  $(E_F + \Phi)$ ，故上式將修正為

$$PE_{image}(x) = (E_F + \Phi) - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x}$$

由位能定義，當在陰極與陽極間施加一電壓差時，在金屬表面外將有一 PE 梯度產生

$$PE_{image}(x) = -exE$$

則金屬外的電子總位能為

$$PE_{image}(x) = (E_F + \Phi) - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} - exE$$

故金屬外的 PE 最大值則不再是  $(E_F + \Phi)$ ，而是降為  $(E_F + \Phi_{eff})$ ，其中  $\Phi_{eff}$  為一有效功函數。藉由微分上式並使之等於 0，則可得到  $(E_F + \Phi_{eff})$ ，而有效功函數則為

$$\Phi_{eff} = \Phi - \left(\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0}\right)$$

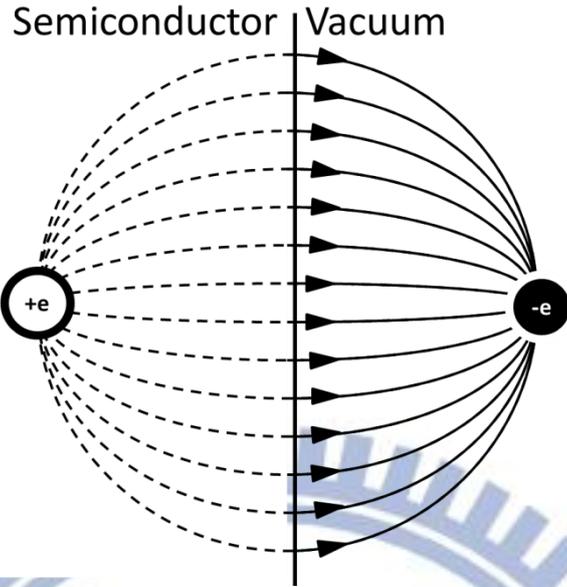


圖 10 影像力電荷示意圖

由 Richardson-Dushman 方程式則可求出電流密度

$$J = B_e T^2 \exp \left[ - \frac{(\Phi - \beta_s E^{\frac{1}{2}})}{kT} \right]$$

$$\beta_s = \left[ \frac{e^3}{4\pi\epsilon_0} \right]^{1/2} = 3.79 \times 10^{-5} \frac{eV}{\sqrt{Vm^{-1}}}$$

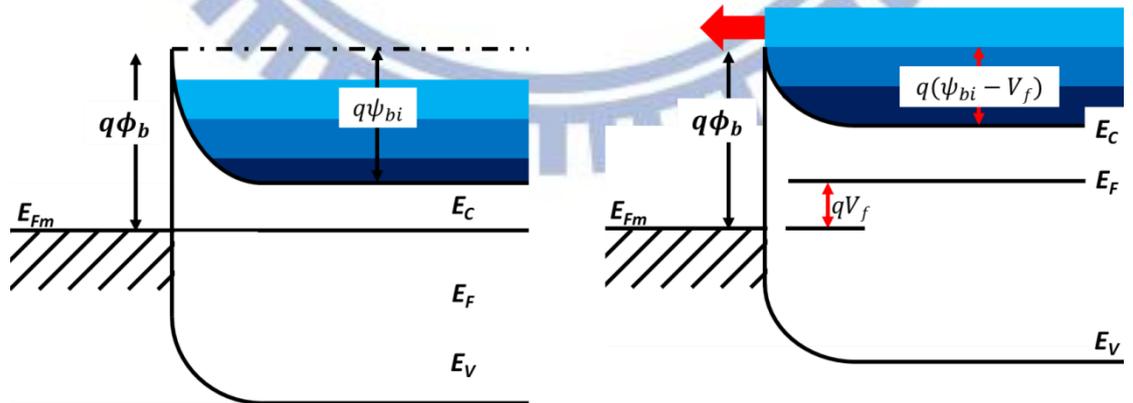


圖 11 蕭基發射示意圖

### 2.3.5 空間電荷限制電流(Space charge limited current)<sup>[22,24,25]</sup>

半導體中，空間電荷是由參雜濃度與自由載子從度所決定。

$$\rho = (p - n + N_D - N_A)$$

在半導體的中性區域， $n = N_D$ 且 $p = N_A$ ，使得空間電荷密度為零。

由不同材料所形成的接面附近，參雜種類與濃度， $n$ 及 $p$ 可能分別比 $N_D$ 及 $N_A$ 小或高。在空乏近似(depletion approximation)中，假設 $n$ 及 $p$ 為零，使得空間電荷等於多數載子的參雜水平。在偏壓下， $n$ 及 $p$ 的載子濃度將增加且超出其平衡值。當注入的 $n$ 或 $p$ 遠大於其平衡值以及參雜濃度，則將發生空間電荷效應(space-charge effect)。因此，注入的載子控制空間電荷及電場(electric-field profile)。此導致電場驅動電流的回饋機制反過來建立電場。空間電荷性應多發生於輕度參雜的材料中，且可發生於空乏區外。

在空間電荷效應的存在下，若電流受注入載子的漂移分量所影響，則此電流稱為空間電荷限制電流。因其為在電子注入下所產生之漂移電流，其公式為

$$J = \frac{9\varepsilon_s \mu V^2}{8L^3}$$

## 三、實驗方法

### 3.1 實驗流程

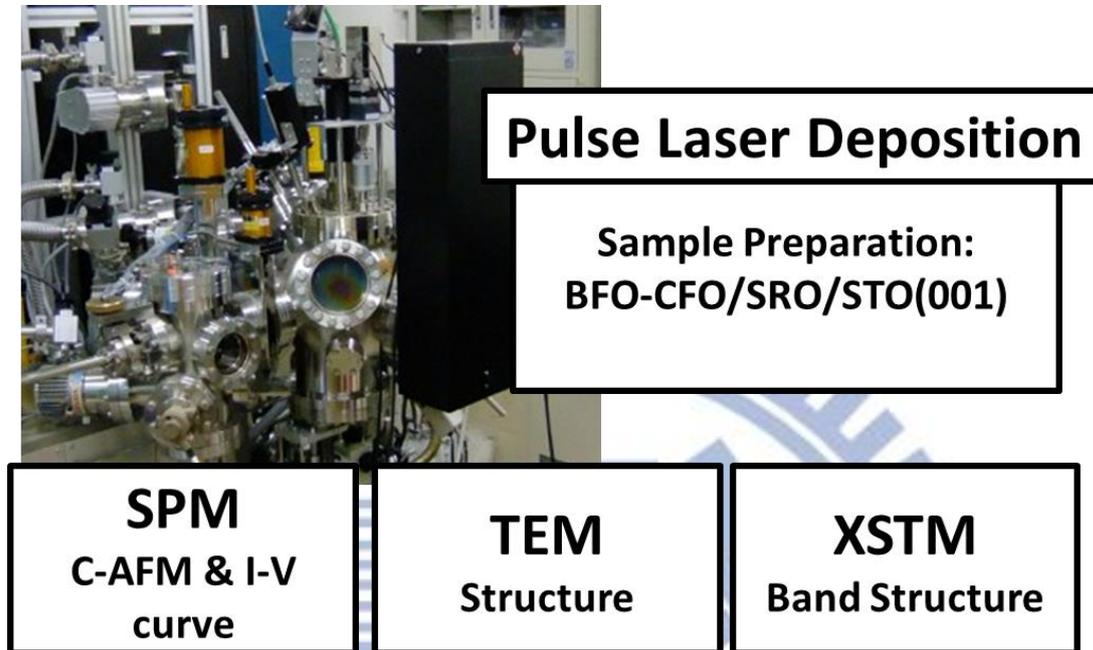


圖 12 實驗流程圖

### 3.2 實驗儀器介紹

#### 3.2.1 脈衝雷射沉積系統

本實驗樣品為透過脈衝雷射磊晶系統(Pulse Laser Deposition, PLD)<sup>[27-31]</sup>製備，PLD 系統示意圖如圖 13 所示，於成長溫度為 700°C、氧壓 100 mtorr 以波長為 248nm 的 KrF 雷射激發組成為 65%BFO-35%CFO(莫耳比)之靶材。由於基板 STO(001)不導電，因此，為後續電性量測(C-AFM、STM)，將先於 STO(001)基板上成長約 30nm 厚的 SrRuO<sub>3</sub> 作為底電極。

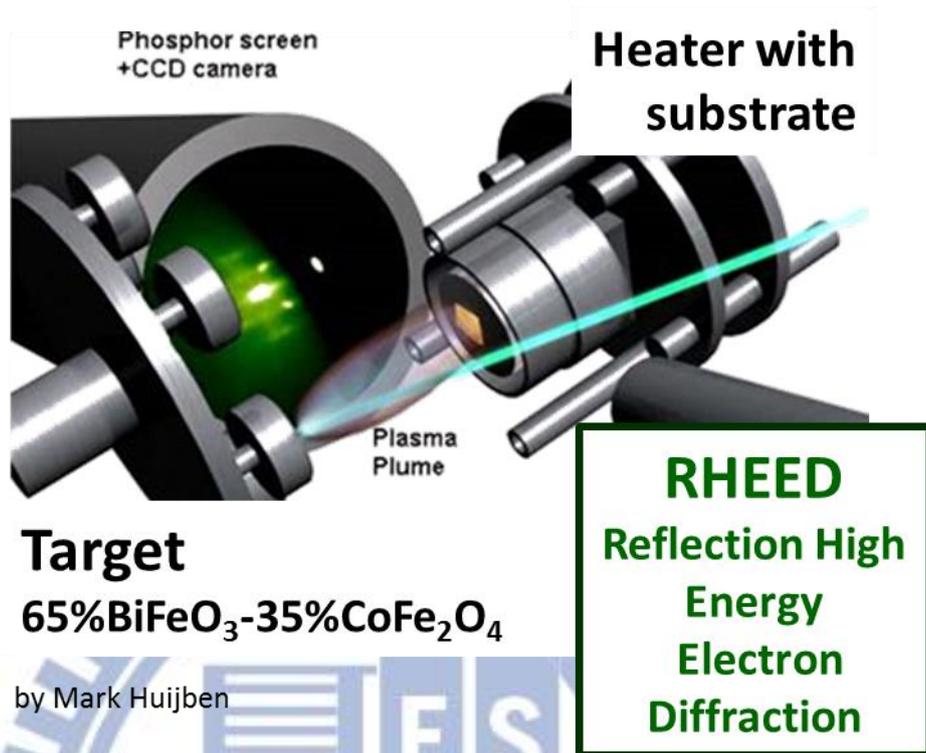


圖 13 脈衝雷射磊晶系統(PLD)示意圖

於薄膜磊晶成長同時，我們使用反射式高能電子束繞射 (Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED)<sup>[32]</sup>可即時監控薄膜成長情況。當雷射尚未轟擊把材表面時，RHEED 圖形因 STO(001)基板平整而呈現條狀繞射圖形，如圖 14(a)所示。隨著雷射發數增加，基板之條狀圖形逐漸模糊。當雷射發數至 150 發時，可注意到 RHEED 圖形呈現有別於基板繞射圖形之繞射點，如圖 14(c)所示。由圖 15 可知，圖 14(c)(d)紅圈所標示之繞射點是由 BFO{020}面與 CFO{040}面之繞射點組成，因其強度比其他繞射點強而容易被注意，此也表示 BFO 與 CFO 晶體已形成。隨著發數增加至 18000 發

時，RHEED 所呈現繞射圖形(圖 14(f))即為 BFO 與 CFO 兩繞射圖之組合(圖 15(c))。

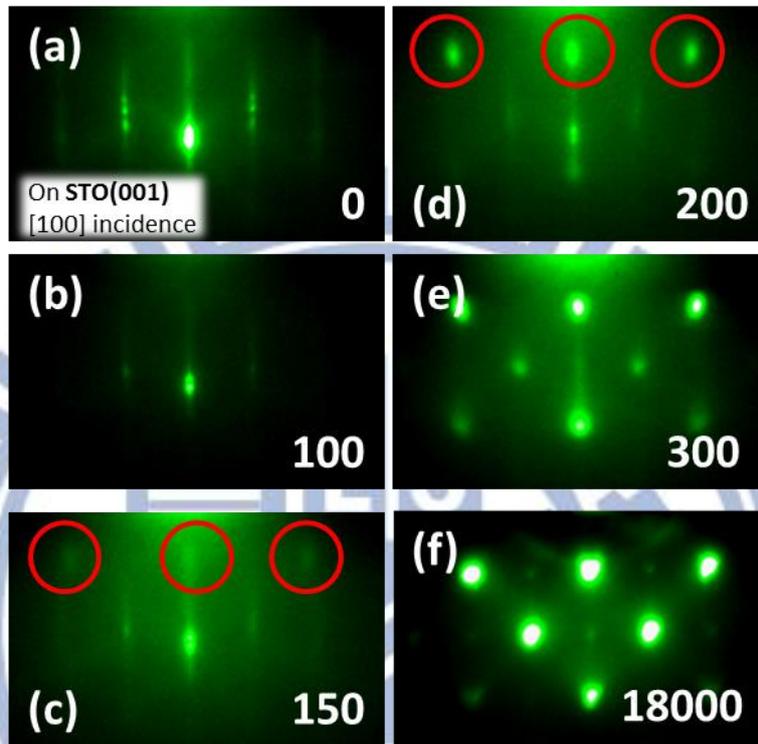


圖 14 由 RHEED 監控 BFO-CFO 磊晶於 STO(001)基板之及時繞射圖形(右下角數目為雷射發數)。

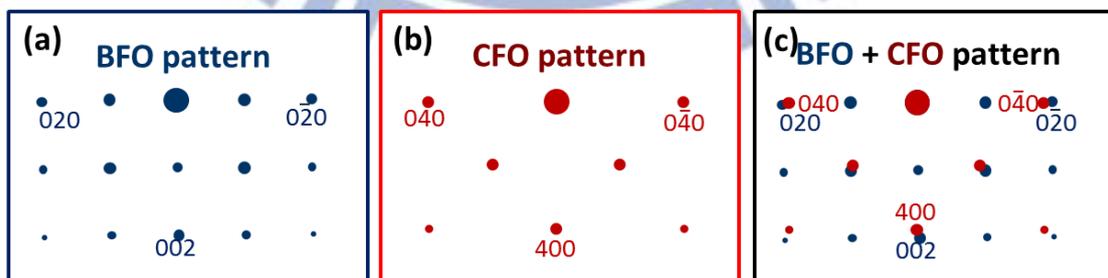


圖 15 電子束入射方向為 STO[100]所產生之 BFO 與 CFO 繞射圖形

根據 RHEED 繞射圖形之變化，BFO-CFO 自組裝奈米薄膜磊晶過程可由圖 16(a)~(d)呈現。當高能雷射轟擊靶材表面，靶材表面物質將因吸收雷射高能量而瞬間氣化形成高動能電漿氣團(plasma plume)。高動能電漿氣團將 Bi、Co、Fe、O 成分帶向 STO(001)基板表面。由圖 14(b)RHEED 繞射圖形可知在此時基板表面因靶材成分覆蓋而較不平整使得 STO(001)條狀繞射圖形隨雷射發數增加而逐漸模糊但仍尚未形成 BFO 與 CFO 晶體結構，如圖 16(b)所示。隨著雷射發數及時間增加，於適當氧壓和溫度條件下，沉積於基板表面之元素將彼此產生鍵結形成 BFO 與 CFO 晶體。由於 STO(001)基板與 BFO 和 CFO 之表面能差異所影響，磊晶成長過程中，BFO-CFO 將自動產生相分離且 BFO 將以層狀成長模式潤濕(wetting)基板表面而 CFO 則以島狀成長模式形成奈米柱，如圖 16(c)所示。當磊晶結束時，將可得到如圖 16(d)所示之 BFO-CFO 自組裝奈米結構薄膜。

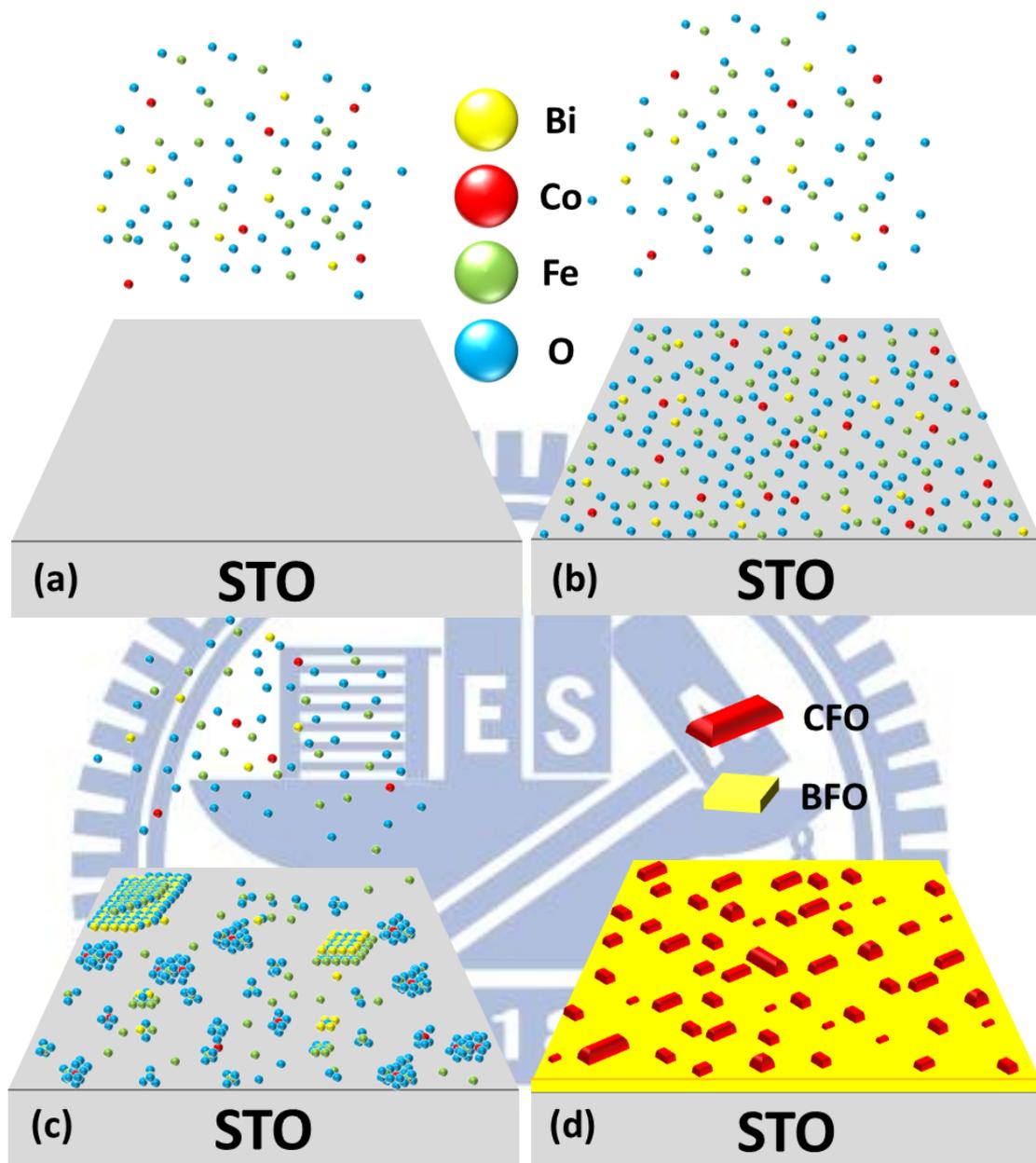


圖 16 BFO-CFO 自組裝奈米薄膜成長過程

### 3.2.2 掃描探針顯微鏡

掃描探針顯微鏡(Scanning Probe Microscopy, SPM)<sup>[33]</sup>之原理為藉由偵測探針針尖原子與樣品表面原子間之交互作用，如原子間作用力、電力與磁力等, 而得到樣品表面形貌、極化方向、表面電荷分布等訊息。如圖 17 所示，當針尖與表面的交互作用造成懸臂產生些微彎曲時，將使得自針懸臂背面反射至四象限光電二極體(Position Sensitive Photo Detector, PSPD)的雷射光之位置改變，並藉由偵測雷射光點於二極體上的偏移量而由電腦計算出懸臂的偏移。掃描過程所造的懸臂偏移量又將回饋制壓電陶瓷掃描器( Piezoelectric Scanner)以同步調整樣品與探針間距且以影像方式呈現各式交互作用圖象。

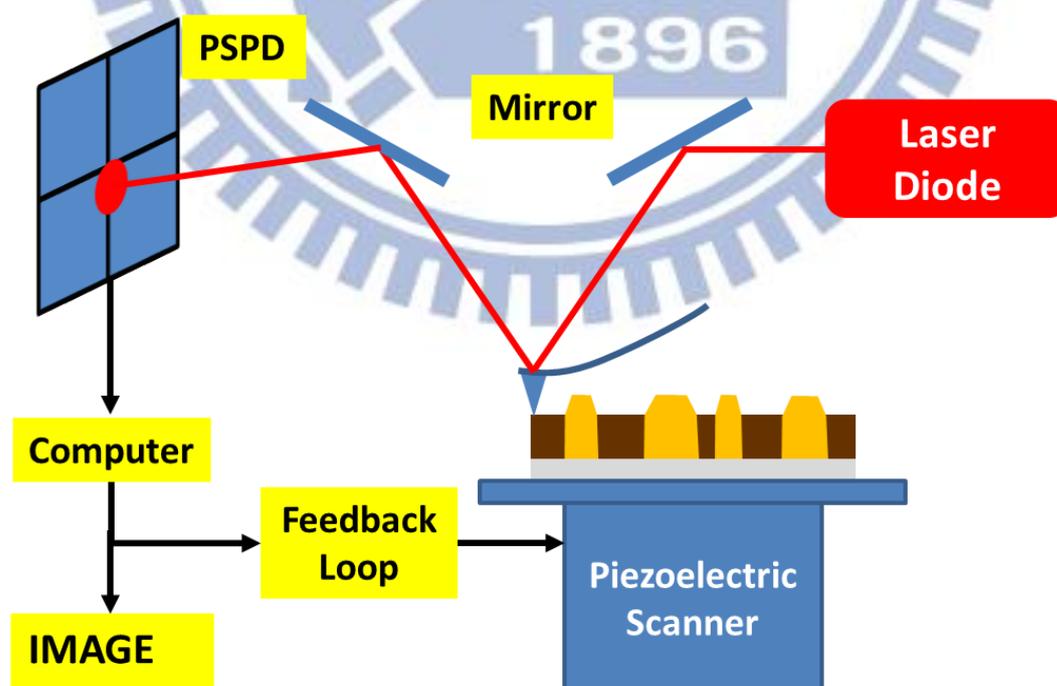


圖 17 SPM 結構示意圖

實驗中將使用原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)<sup>[34]</sup>與導電式原子力顯微鏡(Conductive AFM, C-AFM)。原子力顯微鏡之基本原理為探針針尖原子與樣品表面原子產生凡得瓦力(Van der Waals force)使得懸臂於掃描過程中隨樣品表面形貌變化而產生偏移，此偏移量將經由電腦處理後呈現樣品表面形貌圖。而導電式原子力顯微鏡為採用接觸式模式並使用導電探針以量測電性，可同時獲得表面形貌圖與電流分布圖並能進行 I-V 量測。



### 3.2.3 穿透式電子顯微鏡<sup>[35]</sup>

近幾年，穿透式電子顯微鏡（TEM）已經成為重要的表面分析技術之一。TEM 最重要特點是其具有高橫向空間解析以及可在單一樣品上同時提供影像和繞射信息的能力。除此之外，TEM 中所使用的高能電子束與樣品相互作用產生特性輻射(characteristic radiation)和粒子，利用 EDS、EELS、EXELFS、背向射和二次電子成像等方式量測這些信號將可提供關於材料特性的訊息。

聚焦電子束入射一厚度小於 200nm 的樣品，並得到來自未散射和散射電子穿透樣品的信號。在樣品位置及其下方存在一系列磁透鏡用以傳送信號至偵測器。因為短波長的入射電子導致顯著的放大倍率範圍，使得訊號於傳送過程中將被放大 50 至 1000000 倍。如圖 18 所示電子束穿透樣品後之未散射和散射電子路徑。

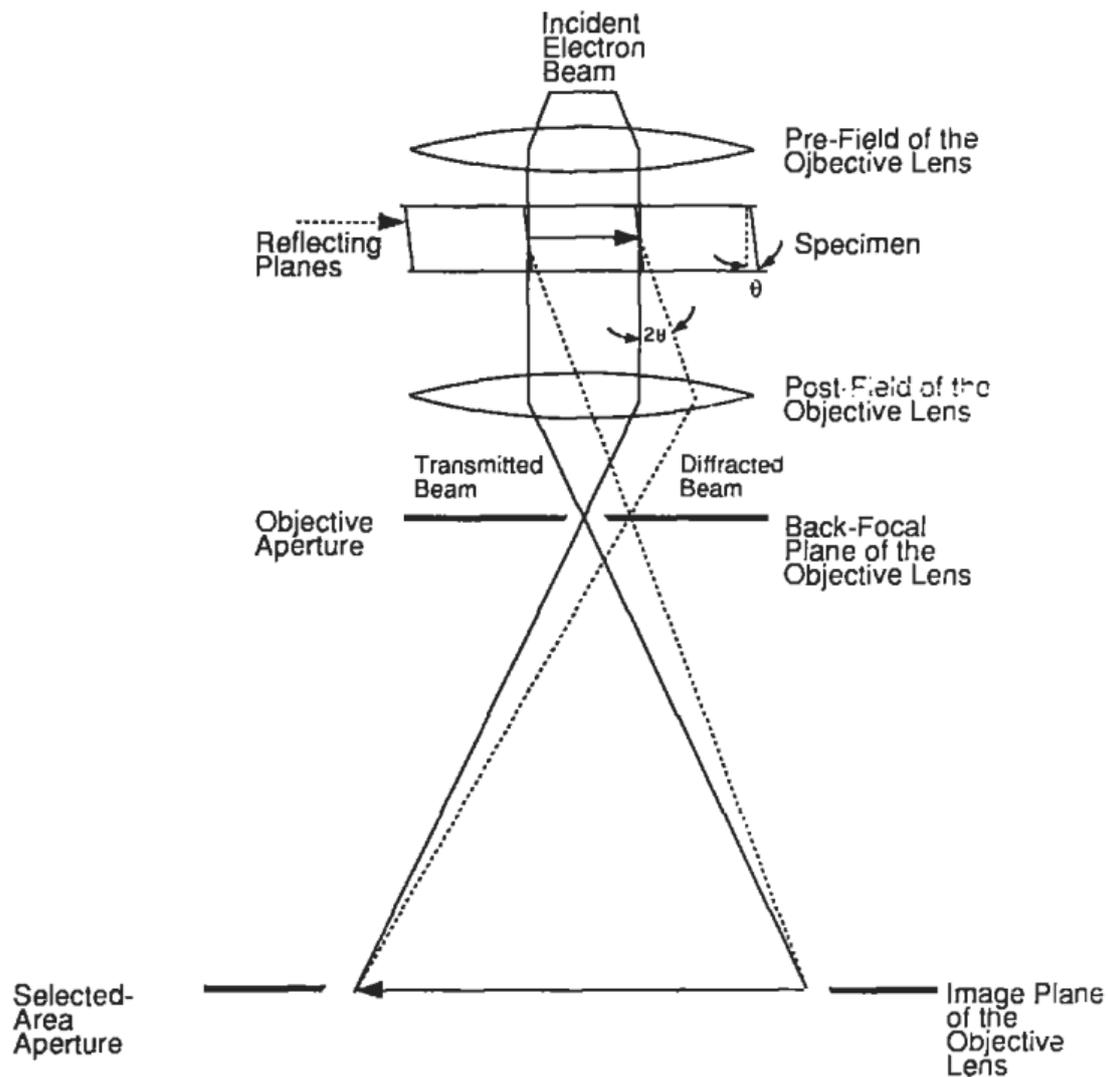


圖 18 電子束穿透樣品後之路徑示意圖

TEM 高橫向空間解析有幾個特點。首先，因使用高度聚焦電子束，使得 TEM 具有高度空間解析，而且電子槍被設計成可發射波長極小且單一能量的高相干性電子束。100 keV 電子其波長( $\lambda$ )只有 0.0037nm，遠小於其他分析技術中使用的光、X射線或中子。由於在 TEM 中的電子為同相(in phase)，相位關係與在材料內部散色中心(atom)間的空間關係相關。最後，高橫向空間解析通過非常薄的樣

品仍可維持。在大多數 TEM 實驗中，樣品厚度通常減薄至小於 200nm。對於大多數材料而言，這確保了當電子穿過樣品時，有相對較少的散射。這不僅限制電子束的擴散，且大部分入射光源的相干性也可以保留。TEM 的工作電壓越高，具有更好的橫向空間解析。理論上儀器的點對點(point-to-point)解析為正比於 $\lambda^{3/4}$ 。這表示相對於使用 100keV 的傳統 TEM，使用 400keV 的 TEM 在最小可分辨間距上可減少了 50% ( $\lambda$ 從 0.0037nm 減少至 0.0016nm)。因高能電子與物質相互作用比低能電子較不強烈，故高電壓 TEM 儀器具有更好電子滲透優點。因此，高電壓 TEM 是可用以觀測較厚的樣品。電子滲透是由電子散射的平均距離所決定，無論彈性或非彈性散射，愈少散射發生，則電子所能在樣品中穿透的距離越遠。

TEM 的缺點是其縱向解析有限。TEM 影像中電子散射資訊是源自一立體樣品，但被投影到一個二維偵測器上。此意味著在光束方向上的結構訊息被疊加在平面的影像上。因此，可採用傾斜樣品以獲得立體影像。

### 3.2.4 掃描穿隧顯微鏡<sup>[36, 37]</sup>

掃描穿隧顯微鏡其原理為當探針與樣品間距離極小時，於探針與樣品間施加一偏壓，則依量子力學中的穿隧效應原理，電子將有機會穿隧過相對能量較高的能障(如氧化層、真空層)而於探針與樣品間形成穿隧電流，並利用此穿隧電流回饋系統以改變施加於 Z 軸壓電材料之電壓進而控制探針與樣品垂直方向距離。穿隧電流( $I_t$ )和探針與樣品間距離( $d$ )之關係為

$$I_t = Ve^{-Cd}$$

其中  $V$  及  $C$  為大於零之常數。當距離增加時，穿隧電流將成指數遞減。

STM 取像模式可分為(一)定電流模式(二)定高度模式及(三)電流密度模式。

#### 1. 定電流模式

利用探針與樣品間的穿隧電流做回饋，使得探針與樣品間的距離固定。掃描過程，穿隧電流會隨著形貌高低不同而有所變化，可藉由回饋系統，調整探針高度，使得穿隧電流為一定值並由探針高度變化而得知樣品表面起伏程度，適合起伏較大樣品，但因需做回饋調整探針高度，故掃描速度較緩慢。

#### 2. 定高度模式

固定探針高度，於掃描過程中，探針與樣品的間距改變使得穿隧電流非固定值，可由穿隧電流值的變化得知表面形貌起伏程度，適合於表面平坦樣品做快速掃描。若樣品表面起伏太大，則易損壞探針。

### 3. 電流密度模式

結合定電流模式與定高度模式，並且其中引進偏壓調變作為取像之變數。先在定電流模式下使掃描過程中探針與樣品間距固定，於掃描每一點時關閉回饋系統且固定探針高度，並改變施加於探針與樣品間的偏壓以量測電壓與穿隧電流關係(I-V)。將特定偏壓於掃描範圍內所有的電流組合即可產生電流密度分布圖。

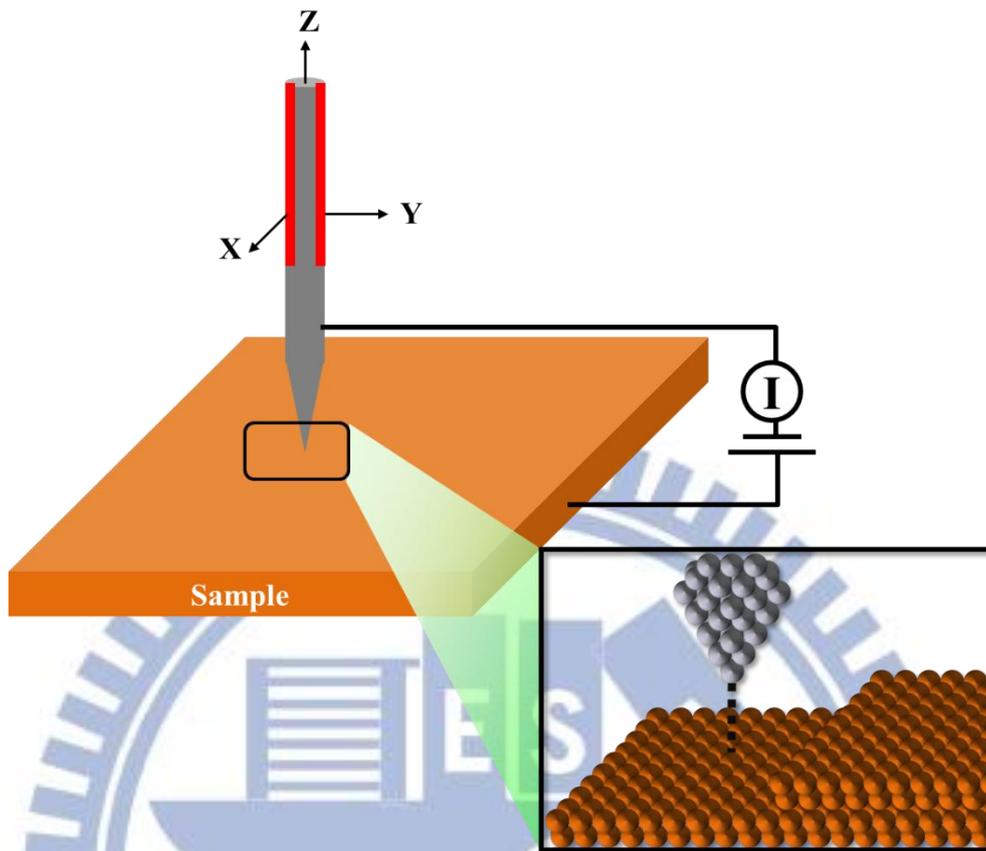


圖 19 STM 示意圖

## 四、結果與討論

### 4.1 管狀介面電性分析

進行導電原子力顯微鏡量測過程中，藉由外加電壓而可同時獲得 BCFO/SRO/STO(001) 表面形貌與電流分布。其表面形貌如圖 20(a) 所示，因 BFO 與 CFO 相比其表面能與 STO 更相近，故 CFO 以奈米柱形式鑲嵌於 BFO 基底中。於掃描過程中，同時外加電壓 (Sample Bias) 並透過導電探針即時取得電流訊號並形成電流分布圖，如圖 20(b) 所示，外加 0.05V 時，於 CFO 奈米柱與 BFO 基底兩者所形成之介面處可量測到電流訊號，而 CFO 奈米柱與 BFO 基底則並無量測到電流訊號。

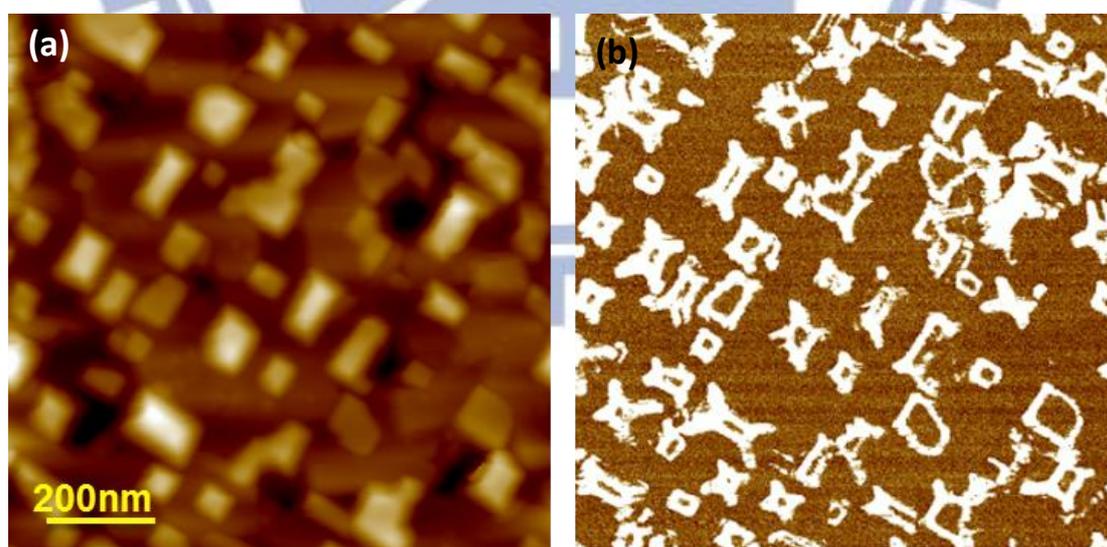


圖 20 (a)為 BCFO/SRO/STO(001)之表面形貌(b)為電流分布圖。

於一系列不同外加電壓的量測，從電流分布圖中取一 CFO 奈米柱比較其導電區域與表面形貌之關係。圖 21(a)~(e)不同外加電壓下之電流分布圖，沿圖中綠線所示擷取此切線上電流分布資訊，並與相對應之 CFO 奈米柱區域擷取高度分布比較，如圖 21(f)所示，電流強度隨外加電壓增加而增加且其導電區域位於 BFO-CFO 介面，相反地，在此外加電壓範圍，探針於 BFO 基底並無量測到任何電流訊號而 CFO 奈米柱則於電壓大於 0.4V 時，產生微小電流。

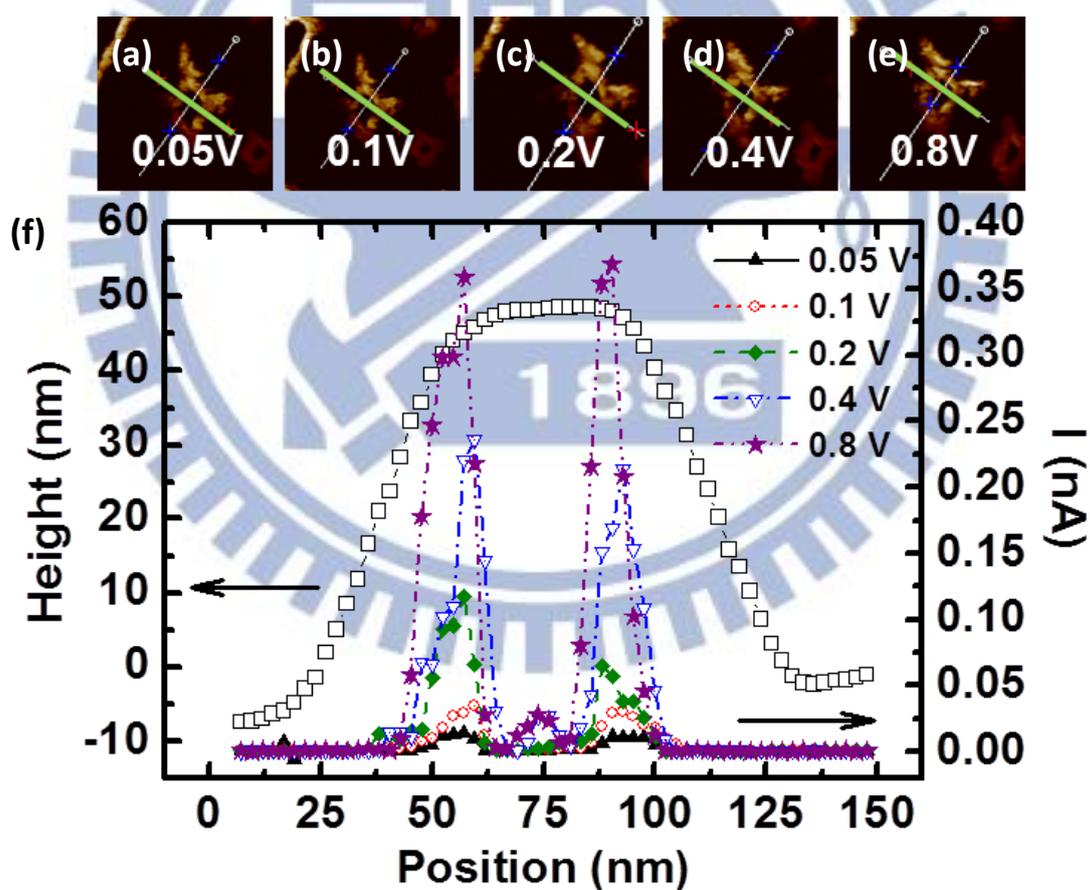


圖 21 (a)~(e)為不同電壓下所取得之電流分布圖，圖中所示數值為外加電壓值。(f)在同一切面下所擷取之表面形貌與電流曲線比較圖。

從 BFO 基底至 CFO 奈米柱的一系列 I-V 曲線量測則可觀察不同位置之導電性的動態變化。I-V 曲線的符號相對應與圖 22 中 AFM 圖的符號所標示位置。由 I-V 曲線可發現，相對於 BFO 基底和 CFO 奈米柱在 -1~3V 並無量測到電流訊號，當導電探針移動至介面處時，外加小電壓即產生電流訊號而一旦探針離開介面即無法量測電流訊號。

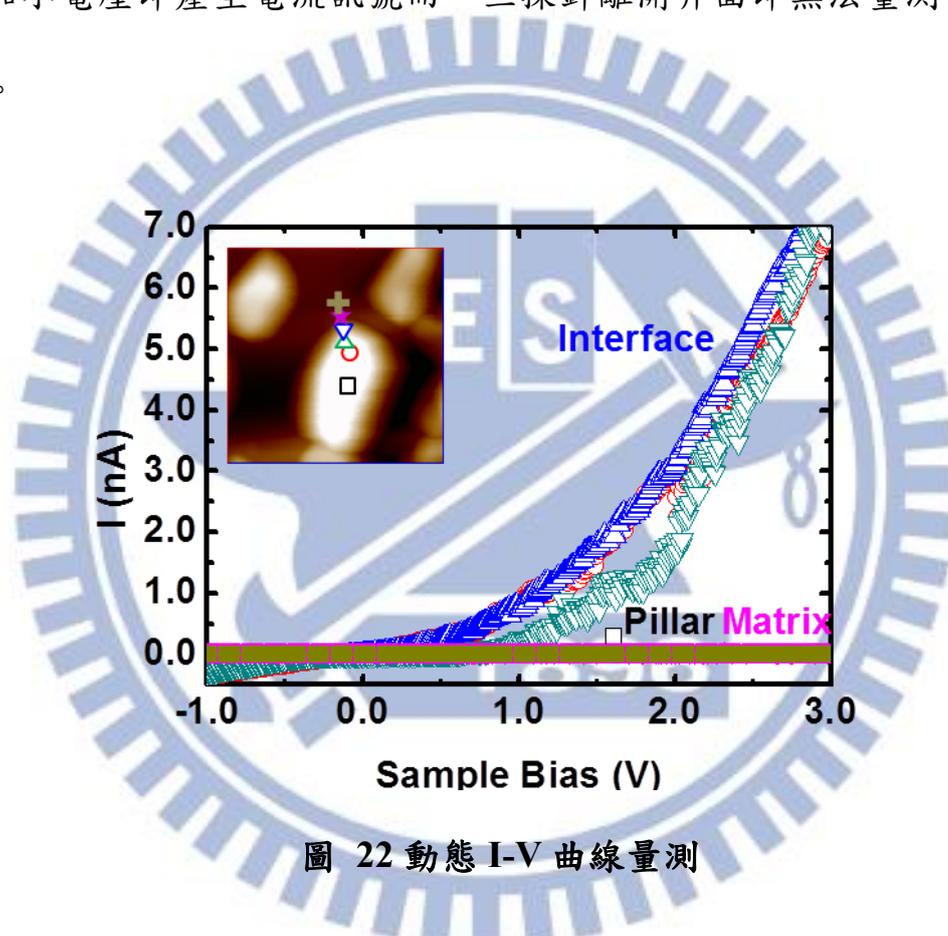


圖 22 動態 I-V 曲線量測

為了解 BCFO 介面導電現象之機制，我們利用 Escope 系統進行變溫 I-V 曲線量測，其結果如圖 23 所示。可發現在相同外加電壓下，BCFO 的介面電流是隨著溫度上升而增加，顯示其具有半導體特性。在 2.3 氧化物載子傳輸機制介紹中，由於直接穿隧與福勒-諾德漢穿隧兩機制所產生之電流與溫度無相依性，因此由變溫 I-V 曲線量測

可排除直接穿隧與福勒-諾德漢穿隧兩機制，而於先前對  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  薄膜之疇域壁導電分析即使用此方式排除與溫度無關之穿隧機制[38]。

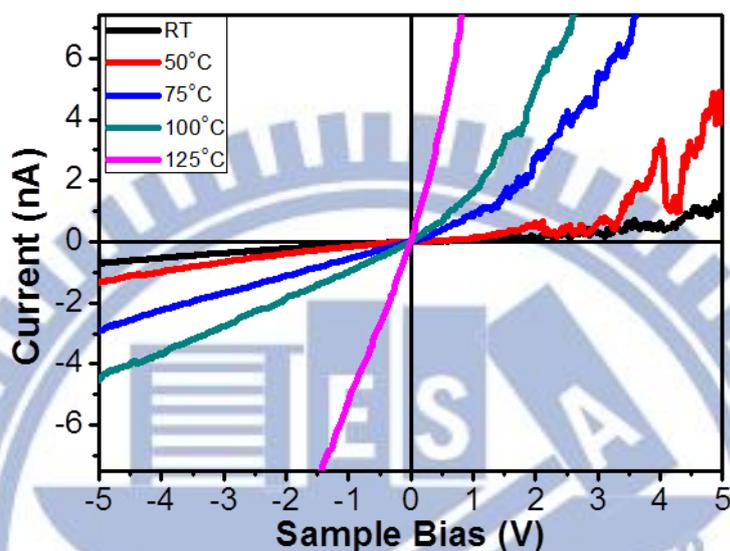


圖 23 變溫 I-V 曲線量測

於變溫 I-V 曲線中，由溫度倒數( $1/T$ )對電流之對數( $\ln I$ )作圖並利用阿瑞尼亞士方程式可求得其斜率，即可知其活化能，如圖 24 所示，可發現活化能隨外加電壓增加而下降，其值平均約為 0.22eV，此即為產生自由載子所需的能量。

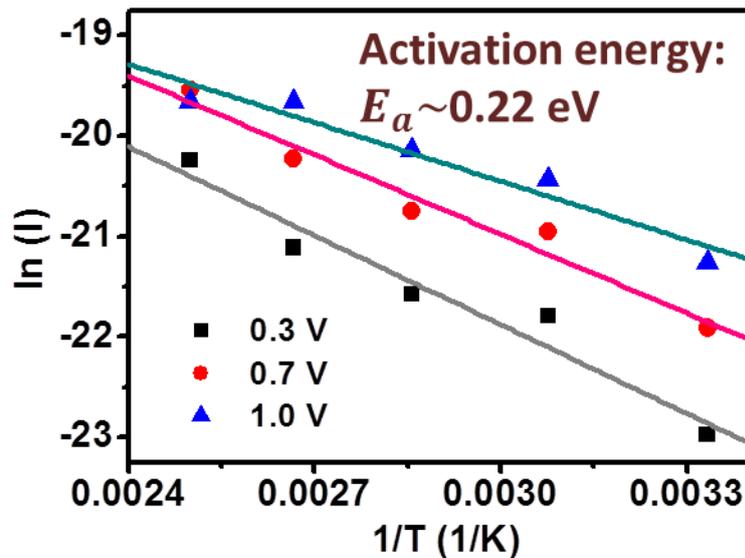


圖 24 活化能擬和曲線

此外，由 2.3.3 普爾-法蘭克發射機制與 2.3.4 蕭基發射機制介紹中，可發現兩機制極為相似，皆對溫度有相依性。因此，由兩機制擬合得到斜率，其斜率表示材料之介電常數，可用以區分兩機制<sup>[38]</sup>。經擬合，可發現由蕭基發射機制擬合後所得之斜率為  $3.0 \pm 0.8$ ，此數值較符合氧化物材料<sup>[39]</sup>，故可排除普爾-法蘭克發射機制。

空間電荷限制電流與蕭基發射擬合變溫 I-V 曲線之結果如圖 25 所示，可發現當電壓小於 1.5V 時，介面導電機制主要為空間電荷限制，而當電壓大於 1.5V 時，介面導電機制則由空間電荷限制轉為蕭基發射。空間電荷限制機制之來源可能是由於電荷在 BFO-CFO 界面上的不連續且於其他鐵電材料研究中也發現在小電壓範圍，主要傳輸機制為空間電荷限制<sup>[39,40]</sup>。

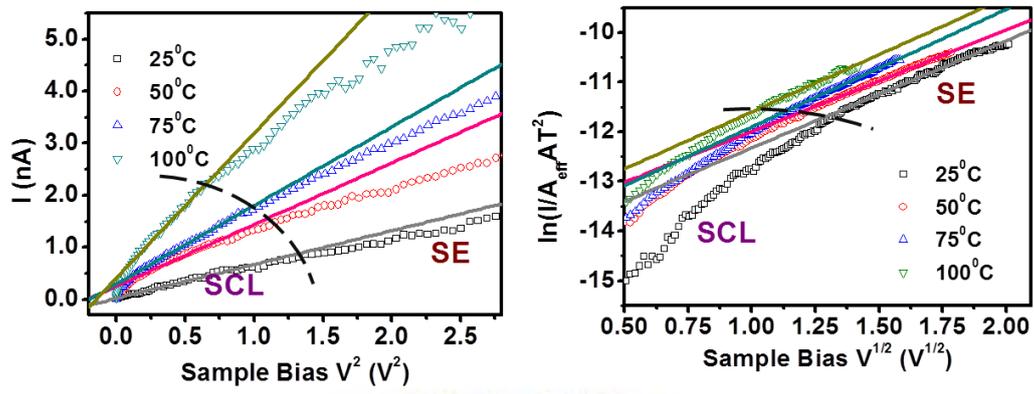
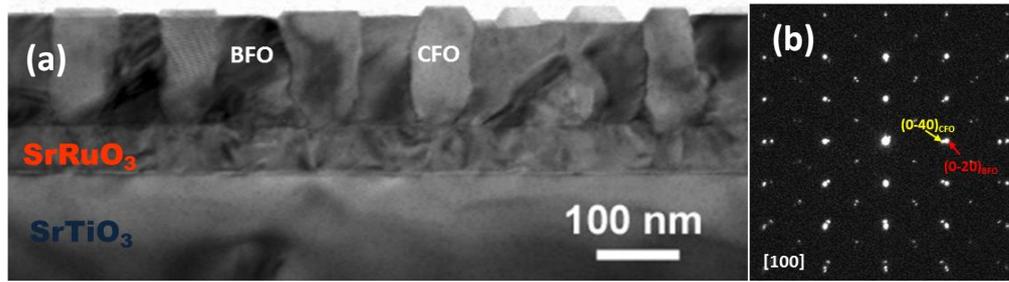


圖 25 空間電荷限制電流與蕭基發射擬合曲線



## 4.2 管狀介面結構分析

利用穿透式顯微鏡(TEM)研究 BFO-CFO 奈米結構薄膜之介面已從結構方面來了解其介面導電之起源。圖 26(a)為 BFO-CFO 薄膜之橫截面形貌鈣鈦礦 BFO 與尖晶石 CFO 在異質磊晶成長過程中自動分離並各自形成基底與奈米柱且 CFO 奈米柱在薄膜表面形成金字塔狀，這與在圖 20(a)AFM 相符合。而沿[100]方向入射之電子束所呈現的電子繞射圖顯示其磊晶關係為 CFO [001] (110)//BFO[001](110)與 XRD 量測<sup>[7]</sup>相符合。圖 26(c)為一 BFO-CFO 介面之高解析影像，其介面形式與 BFO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系統<sup>[13]</sup>相似，且可知為了降低介面能，尖晶石中的八面體直接與鈣鈦礦中的八面體相接，使得介面上八面體不如周圍晶體內部的八面體完美。



(100) substrate

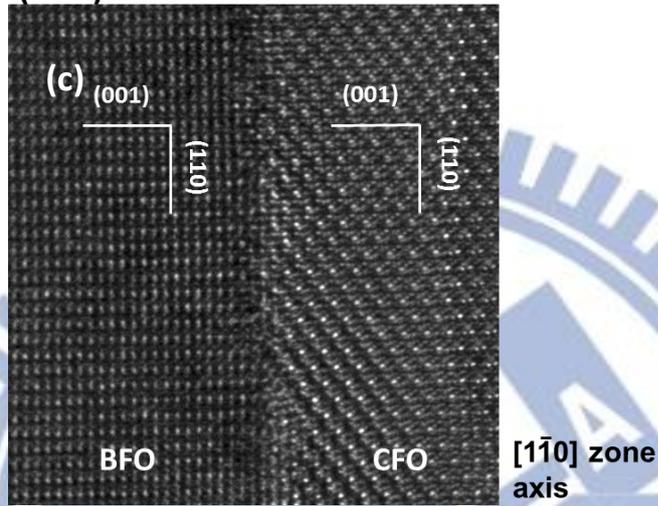


圖 26 (a)BFO-CFO 橫截面形貌(b)沿[100]軸向的電子繞射圖(c)BFO-CFO 介面之高解析影像，其電子束沿[1-10]入射

### 4.3 管狀介面能帶結構分析

為了解介面導電之來源，掃描穿隧顯微鏡(XSTM/S)掃描介面周圍已呈現其電子結構。如圖 27(a)所示，由電子穿隧圖譜可辨別出介面位於基板、CFO 與 BFO 間的位置。圖 27(b)為利用電流密度模式所測得之橫跨 BFO/CFO 介面的能帶結構，顯示穿隧電流在系統費米能階附近的空間變化，即通過 BFO/CFO 介面的能隙大小變化可以空間解析方式呈現。而圖 27(b)顯示在 BFO/CFO 介面處有能隙大小縮小現象。

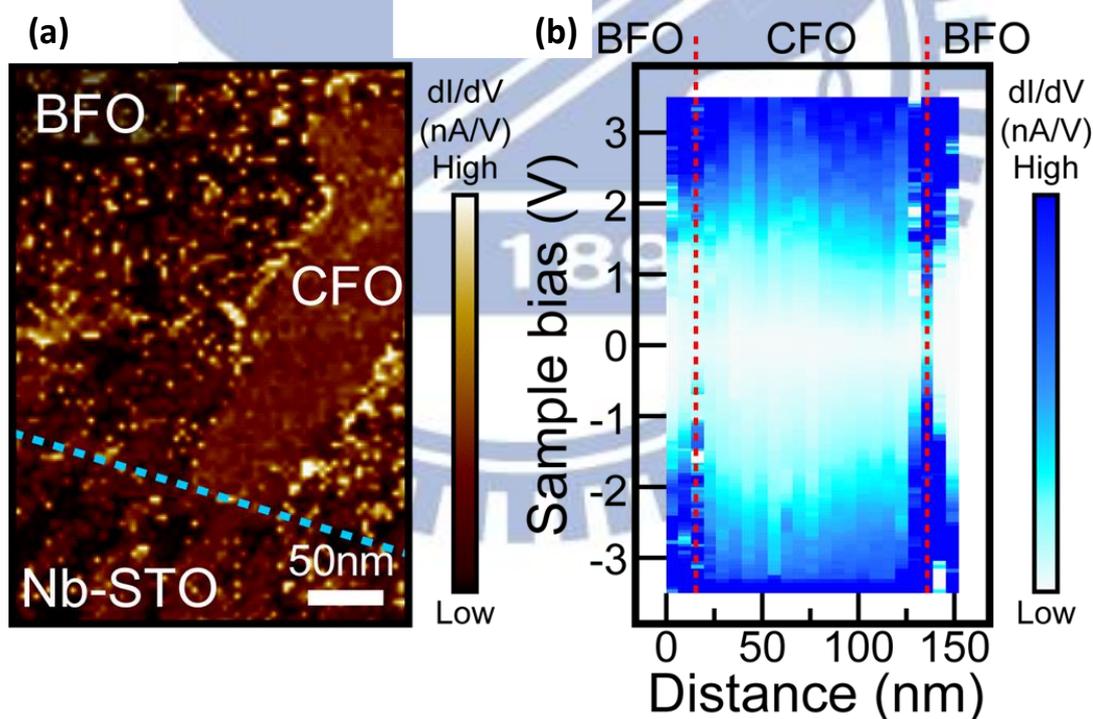


圖 27 介面周圍之掃描穿隧顯微鏡及圖譜

## 五、總結

異質磊晶自組裝奈米結構系統提供了一個新的途徑來設計或創造新穎的介面性質。奈米柱和基質兩相材料間的耦合關係對於決定了系統性質扮演重要角色。然而，在本實驗中，我們重新審視 BFO-CFO 組裝奈米結構系統並於其介面上發現區域導電現象。由 CAFM 及 XSTM 的量測結果可推測其導電現象可能源自於氧空缺聚集於介面或 CFO 中  $\text{Fe}^{3+}$  於介面偏析。此外，由實驗可知在組裝奈米結構系統中，介面不只為不同相材料之間的耦合介質，也是系統中一新的相。透過操控異質介面和同質介面的導電現象之元件設計概念也可應用於複雜性氧化物管狀介面。

## 六、參考文獻

- [1] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, Y. Tokura, *Nature Mater.* 2012, 11, 103.
- [2] A. Ohtomo, H. Y. Hwang, *Nature* 2004, 427, 423.
- [3] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider, J. Mannhart, *Science* 2006, 313, 1942
- [4] J. Seidel, L. W. Martin, Q. He, Q. Zhan, Y. H. Chu, A. Rother, M. E. Hawkrige, P. Maksymovych, P. Yu, M. Gajek, N. Balke, S. V. Kalinin, S. Gemming, F. Wang, G. Catalan, J. F. Scott, N. A. Spaldin, J. Orenstein, R. Ramesh. *Nature Mater.* 2009, 8, 229.
- [5] J. L. MacManus-Driscoll, *Adv. Funct. Mater.* 2010, 20, 2035.
- [6] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, *Science* 2004, 303, 661.
- [7] S. A. Harrington, J. Zhai, S. Denev, V. Gopalan, H. Wang, Z. Bi, S. A. T. Redfern, S. H. Baek, C. W. Bark, C. B. Eom, Q. X. Jia, M. E. Vickers, J. L. MacManus-Driscoll, *Nature Nanotech.* 2011, 6, 491.
- [8] A. P. Chen, Z. X. Bi, C. F. Tsai, J. H. Lee, Q. Su, X. H. Zhang, Q. X. Jia, J. L. MacManus-Driscoll, H. Y. Wang, *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21, 2423.
- [9] H. Takagi, H. Y. Hwang, *Science* 2010, 327, 1601.
- [10] T. Choi, Y. Horibe, H. T. Yi, Y. J. Choi, W. D. Wu, S. W. Cheong, *Nature Mater.* 2010, 9, 253.
- [11] L. W. Martin, Y. H. Chu, M. B. Holcomb, M. Huijben, P. Yu, S. J. Han, D. Lee, S. X. Wang, R. Ramesh, *Nano Lett.* 2008, 8, 2050.
- [12] H. Zheng, F. Straub, Q. Zhan, P. L. Yang, W. K. Hsieh, F. Zavaliche, Y. H. Chu, U. Dahmen, R. Ramesh, *Adv. Mater.* 2006, 18, 2747.
- [13] S. C. Liao, P. Y. Tsai, H. J. Liu, J. C. Yang, S. J. Lin, C. H. Lai, Y. H. Chu, *ACS Nano.* 2011, 5, 4118.
- [14] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 2nd Edition, 2002
- [15] John D. Verhoeven, "Fundamentals of Physical Metallurgy" 1975
- [16] M. Volmer and Z. A. Weber, *Phys. Chem.*, 1926. 119, 277.
- [17] F. C. Frank and Van der Merwe, J. H., *Proc. Roy. Soc. London A* 198, 216, 1949
- [18] I. N. Stranski & Krastanov, *Acad. Wiss. Math.- Naturw. Klasse IIb* 146, 797, 1938

- [19] R. K. Mishra, G. Thomas, J. Appl. Phys. 1977, 48, 4576.
- [20] H. Zheng, Q. Zhan, F. Zavaliche, M. Sherburne, F. Straub, M. P. Cruz, L.-Q. Chen, U. Dahmen, and R. Ramesh, Nano Lett. 2006, 6, 1401.
- [21] J. Seidel, P. Maksymovych, Y. Batra, A. Katan, S.-Y. Yang, Q. He, A. P. Baddorf, S. V. Kalinin, C.-H. Yang, J.-C. Yang, Y.-H. Chu, E. K. H. Salje, H. Wormeester, M. Salmeron, and R. Ramesh, Phys. Rev. Lett. 2010, 105, 197603.
- [22] Kwok K. Ng “Complete Guide to Semiconductor Devices” 2nd Edition, 2002
- [23] S. O. Kasap “principles of Electronic Materials and Devices” 3rd Edition, 2006
- [24] A. S. Grove “Physics and Technology of Semiconductor Devices”, 1967
- [25] S. M. Sze “Physics of Semiconductor Devices” 2nd, 1981
- [26] SHYH Wang “Fundamentals of Semiconductor Theory and Device Physics”, 1989
- [27] F. Breech and L. Cross, pl. Spect., 1962, 16,59
- [28] H. M. Smith and A. F. Tuner, ppl. Opt., 1965, 4, 147.
- [29] C.K. N. Patel, Phys. Rev. Lett. 1964, 12, 588
- [30] J. E. Geusic, H. M. Marcos and L. G. Uitert, Appl. Phys. Lett. 1964, 4, 182
- [31] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, “Pulsed Laser Deposition of Thin Films ” 1994
- [32] Ayahiko Ichimiya, “Reflection High-Energy Electron Diffraction”, 2004
- [33] Sergei N. Magonov, Myung-Hwan Whangbo, and S. N. Magonov, “Surface Analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis”, 1996
- [34] Marin Alexe, Alexei Gruverman, “Nanoscale Characterisation of Ferroelectric Materials: Scanning Probe Microscopy Approach”, 2004
- [35] C. Richard Brundle, Charles A. Evans, S. Wilson “Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films”, 1992
- [36] D. A. Bonnell, “Scanning Tunneling microscopy and spectroscopy: Theory, Techniques, and Application”, 1993
- [37] C. J. Chen, “Introduction to scanning tunneling microscopy”, 2nd Edition, 2007.
- [38] J. Guyonnet, I. Gaponenko, S. Gariglio, P. Paruch, Adv. Mater. 2011,

23, 5377.

- [39] S. Farokhipoor, B. Noheda, Phys. Rev. Lett. 2011, 107, 127601.
- [40] P. W. M. Blom, R. M. Wolf, J. F. M. CillessenI, M. P. C. M. Krijn, Phys. Rev. Lett. 1994, 73, 2107.
- [41] Q. Zhan, R. Yu, S. P. Crane, H. Zheng, C. Kisielowski, R. Ramesh, Appl. Phys. Lett. 2006, 89, 172902.

