

國立交通大學

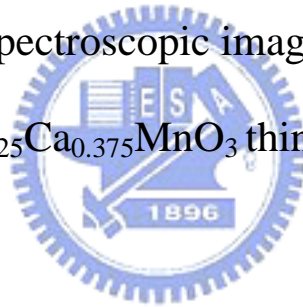
電子物理系

碩士論文

梯田式層狀結構鑷鈣錳氧化物薄膜穿隧光譜圖像之研究

Study of tunneling spectroscopic images in terrace-structure

$\text{La}_{0.625}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ thin films



研究生：陳右儒

指導教授：莊振益教授

中華民國九十六年七月

梯田式層狀結構鑷鈣錳氧化物薄膜穿隧光譜圖像之研究

Study of tunneling spectroscopic images in terrace-structure
 $\text{La}_{0.625}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ thin films

研究生：陳右儒

Student : You-Ru Chen

指導教授：莊振益教授

Advisor : Jenh-Yih Juang



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

June 2007

Hsinchu, Taiwan

中華民國 96 年 7 月

梯田式層狀結構鏷鈣錳氧化物薄膜穿隧光譜圖像之研究

學生：陳右儒

指導教授：莊振益教授

國立交通大學電子物理研究所碩士班

摘 要

我們利用脈衝雷射蒸鍍法(PLD)在 NdGaO_3 基板上成長梯田狀結構的龐磁阻錳氧化物 $\text{La}_{0.625}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ 薄膜，再以掃描穿隧式電子顯微鏡(STM)研究不同溫度樣品表面電子結構變化。我們的研究結果顯示樣品表面的傳導性分佈和表面結構有很大的關係，在層狀結構的交界處較易出現傳導性較佳的現象，隨溫度降低這情況趨於明顯，推測原因可能為受基板應力影響，交界處受應力較小所以較易形成大範圍傳導性較佳的區域。這結果顯示相分離範圍的大小和基板應力分佈有很大關係。

**Study of tunneling spectroscopic images in terrace-structure
 $\text{La}_{0.625}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ thin films**

Student : You-Ru Chen

Advisor : Jenh-Yih Juang

Department of Electrophysics
National Chiao-Tung University

ABSTRACT

The terrace-structure $\text{La}_{0.625}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ thin films were grown on NdGaO_3 substrates by Pulse Laser Deposition (PLD) system. Then we used scanning tunneling microscopy and spectroscopy to study the surfaces conductance images in various temperatures. We found that the inhomogeneous conductance appears to be intimately correlate with the surface structure. It appears that better conductivity is likely to occur near the boundary region at as the temperature is lowered, suggesting the prominent role played by the local strain variations. Moreover, it is also observed that the scale of phase separation is intimately correlated with the various strain distribution.

誌 謝

碩士班能完成這篇論文得以順利畢業要感謝的人很多，感謝我的指導教授莊振益老師，非常謝謝老師在我研究上的指導和不厭其煩的與我討論數據；感謝林俊源老師，在老師身上我學到了做實驗應有的態度；感謝固態實驗室的溫增明老師、吳光雄老師、羅志偉老師，老師們豐富的經驗和知識讓我獲益良多。也要感謝實驗室的學長們在我實驗上的幫助，讓我能順利解決實驗上的許多困難。還要感謝實驗室的同學和學弟們，因為你們讓苦悶的研究生活多了樂趣。最後要感謝我的家人和朋友，謝謝你們給我依靠。



目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
圖目錄	v
表目錄	vi
第一章 緒論	1
第二章 龐磁阻錳氧化物簡介	4
2.1 基本性質	4
2.2 晶體結構和電子結構	5
2.3 相分離(Phase separation)及 percolation 現象	9
第三章 實驗儀器及實驗方法	13
3.1 樣品製備	13
3.1.1 靶材製備	13
3.1.2 薄膜製備	13
3.2 薄膜特性量測	15
3.2.1 電阻率量測	15
3.2.2 X-ray 繞射(X-ray diffraction ; XRD)	16
3.3 掃描穿隧式電子顯微鏡(Scanning Tunneling Microscopy ; STM)	17
3.3.1 STM(Scanning Tunneling Microscopy)簡介	17
3.2.2 實驗方法及裝置	19
第四章 實驗結果與討論	23
4.1 樣品電性及 X-ray 繞射實驗結果	23
4.2 掃描穿隧式電子顯微鏡(Scanning Tunneling Microscopy ; STM)實驗結果	27
4.2.1 實驗方法	27
4.2.2 實驗結果	28
4.2.3 實驗結果與討論	37
4.3 結論	42
參考文獻	43

圖 目 錄

圖 1-1	LCMO 薄膜表面示意圖 600nm×600nm by STM.....	3
圖 2-1	LaCaMnO 電阻與溫度關係圖及隨外加磁場改變情形...	5
圖 2-2	鈣鈦結構簡示圖	6
圖 2-3	晶格場分裂成 3d 軌域 e_g 及 t_{2g} 軌域	7
圖 2-4	Double Exchange 示意圖	8
圖 2-5	JTD 示意圖	9
圖 2-6	金屬態隨機分布模擬圖	10
圖 2-7	導電率對金屬態機率曲線	11
圖 2-8	在金屬態與絕緣態混合的情況下，產生 percolation 現象的示意圖	12
圖 3-1	雷射鍍膜系統裝置圖	14
圖 3-2	兩點電阻量測示意圖	15
圖 3-3	四點量測示意圖	16
圖 3-4	X-ray Diffraction 示意圖	17
圖 3-5	穿隧電流示意圖	19
圖 3-6	STM 等電流模式示意圖	20
圖 3-7	Low-temperature STM(OXFORD TOP System 3).....	21
圖 3-8	STM 實驗裝置簡圖	22
圖 4-1	樣品之 R(T)、X-ray 及 STM 示意圖	23
圖 4-2	磁化強度對溫度關係圖	26
圖 4-3	電流電壓特性曲線圖	28
圖 4-4	AFM 影像圖	29
圖 4-5	STM 量測範圍及溫度示意圖	30
圖 4-6	(a) $I_t=0.1nA$ (b) $I_t=0.3nA$ topographic images 100nm ²	31
圖 4-7	隨溫度變化 topographic 及 spectroscopic Images	32
圖 4-8	量測範圍示意圖 紅色框框表 100nm ²	33
圖 4-9	隨溫度變化 topographic 及 spectroscopic images	34
圖 4-10	平整處和交界處量測 spectroscopic images 比較圖 ...	36
圖 4-11	導電率(dI/dV)分佈統計圖(histograms) 隨溫度變化示意圖	37
圖 4-12	Histogram 峰值對應 spectroscopic image 示意圖	40
圖 4-13	Histogram 峰值對應 spectroscopic image 示意圖	41

表目錄

表 4-1	不同基板對 LCMO 的 lattice mismatch	23
表 4-2	樣品成長條件	24



第一章 緒論

錳氧化物的研究在 1950 年由 Jonker 和 Van Santen [1]所發表。之所以引起廣大的興趣和研究，原因在於在錳氧化物中發現了龐磁阻 [2](colossal magnetoresistance ; CMR)的效應，即材料在外加磁場下會產生劇烈的變化。未摻雜的 LaMnO_3 氧化物是一種鈣鈦礦結構 (perovskite structure)絕緣反鐵磁材料，當用二價的鹼土族元素(Ca,Sr)取代三價的 La 時，此一材料在室溫附近同時發生，順磁—鐵磁相變 (paramagnetic-ferromagnetic transition)以及絕緣—金屬(insulator-metal transition)的相變及物性改變，而且發生此現象的溫度即 T_c 及 T_{IM} 幾乎相同，為了解釋此一現象 Zener 提出了雙重自旋交換機制(double exchange mechanism;DE)[3]，即為反鐵磁作用的錳離子磁矩，因摻雜後具游移的載子而使磁矩透過氧原子 P 軌域而轉變為鐵磁交換作用材料的傳輸特性也因此同時產生重大改變。此外發生在 Mn^{3+} 離子上因 Jahn-Teller effect 造成晶格扭曲，也用來解釋 $T > T_c$ 的絕緣行為[4-7]。

近年來的研究發現 DE 機制並無法完全解釋 CMR 材料磁阻的劇烈變化，所以相分離(phase separation)理論在近年來被提出用來解釋 CMR 現象。如果是一個均勻相(homogenous phase)的 CMR 樣品，從高溫順磁絕緣相到低溫鐵磁金屬相的電阻傳輸行為應該呈現急劇的

轉變(sharp transition)，但實驗結果顯示一種較寬緩的變化(broad transition)，猜測樣品可能由非均勻相(inhomogeneous phase)所組成，非均勻相隨溫度變化彼此共存或競爭，在 T_c 時透過 percolation 行為傳輸。[8-12]

自相分離理論提出後，在1999年以掃描穿隧電子顯微鏡(Scanning tunneling microscopy; STM)工具，首次發現相分離的直接證據[13]，後來STM、TEM及MFM的研究也都顯示了相分離的存在[14-16]，相分離已成CMR錳氧化物中最重要的研究課題之一。然而相分離本身的特性其實仍有待了解，像是相分離範圍的大小、基板應力或是物質中的晶粒(grain)區域是否對相分離現象造成影響，都是尚未明瞭的問題，許多研究也針對這些問題討論。[17-21]

在本研究中，我們利用脈衝雷射蒸鍍系統(PLD)來成長平整且層狀結構的LCMO薄膜，如圖1-1，希望避免晶粒(grain)結構影響，用掃描穿隧式電子顯微鏡(STM)，試著量測樣品上平整處，觀察本質的相分離現象。

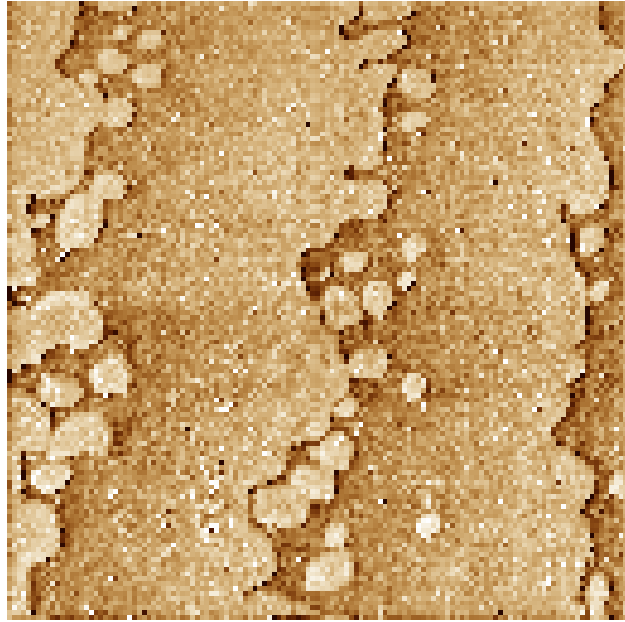


圖1-1 LCMO薄膜表面示意圖 600nm×600nm by STM

本篇論文架構安排第一章為緒論。第二章為介紹龐磁阻材料的基本性質及理論。第三章為介紹實驗方法及儀器，如樣品製備、電阻量測，掃描穿隧顯微鏡(STM)及其量測方法。第四章為實驗結果與討論，討論樣品對不同溫度STM量測的結果，最後做一個結論。

第二章 龐磁阻錳氧化物簡介

2.1 基本性質

磁阻 (MR, Magneto-resistance) 是指材料電阻隨外加磁場的變化，可能變大或變小。在所有的金屬及半導體或多或少都發現了磁阻的現象，磁阻比例 (The MR ratio) 定義為：

$$MR \text{ ratio} = \frac{R_H - R_0}{R_0} \quad ,$$

R_H : 外加磁場下的電阻

R_0 : 沒有外加磁場下的電阻

龐磁阻 (CMR, Colossal Magneto-resistance) 是指磁阻會劇烈的變化，相較於巨磁阻 (Giant magneto-resistance)， $MR \text{ ratio}$ 大約為 10~30% ，龐磁阻 (Colossal Magneto-resistance) 可達 150%。如圖 2-1。

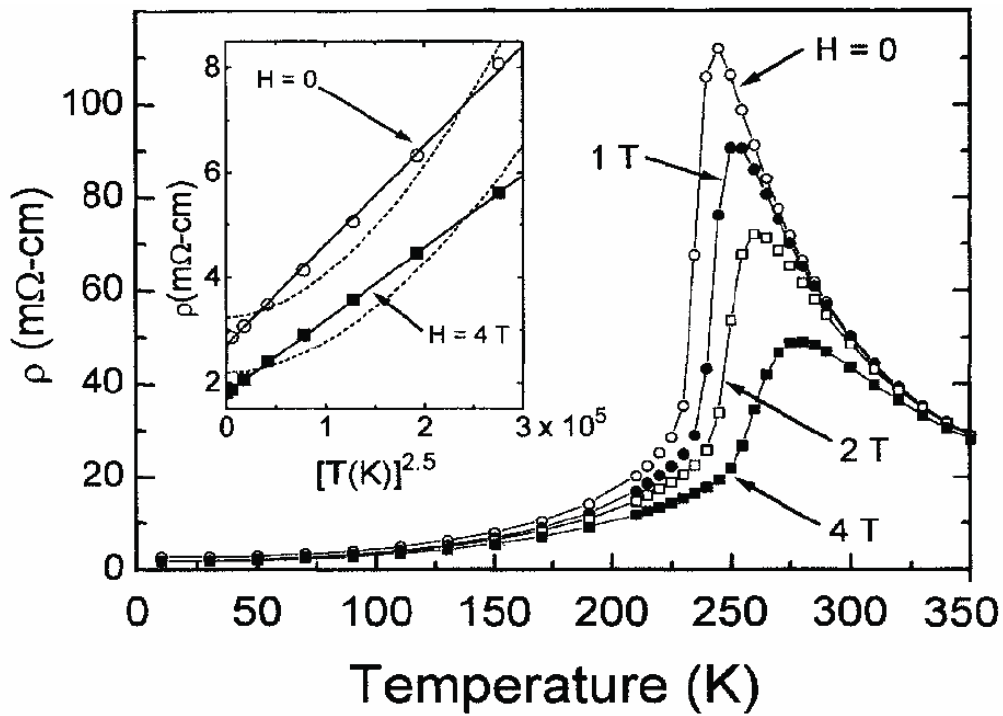


圖 2-1 LaCaMnO 電阻與溫度關係圖及隨外加磁場改變情形

[23]

2.2 晶體結構和電子結構

龐磁阻錳氧化物的晶體結構為鈣鈦礦結構 (Perovskite Structures)。如圖 2-2。在立方體結構中，體心為錳原子，錳原子被六個氧原子所包圍，形成 MnO_6 八面體，氧原子位於面心，八個角為三價的稀土族陽離子和二價的鹼土族陽離子混合組成。

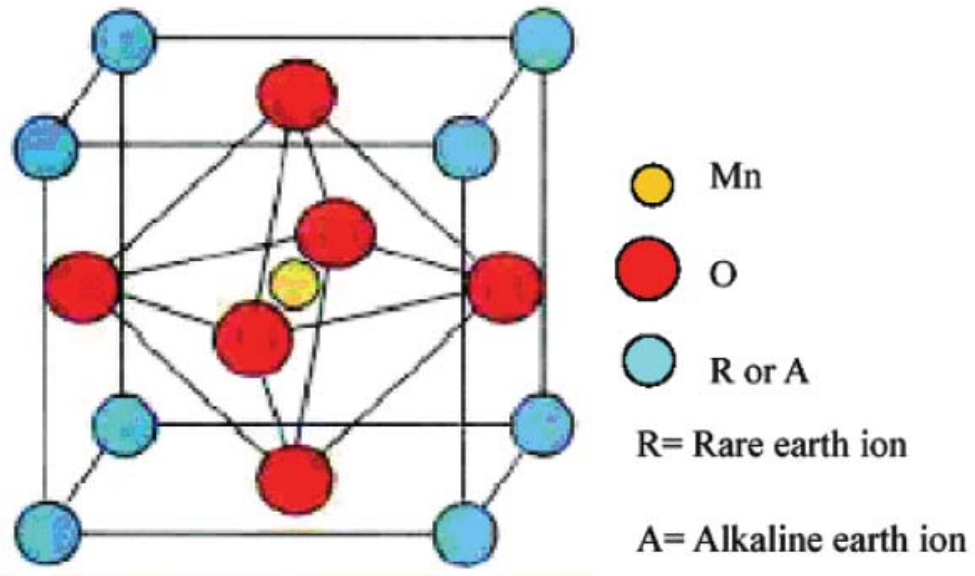


圖 2-2 鈣鈦結構簡示圖

在龐磁阻錳氧化物中，錳離子被氧原子所組成的八面體環繞，錳離子和氧原子所形成的晶格場 (crystal field) 造成 Mn 3d 軌域的簡併態被分裂成較高能量的 e_g 及較低能量的 t_{2g} 兩個能階，如圖 2-3。

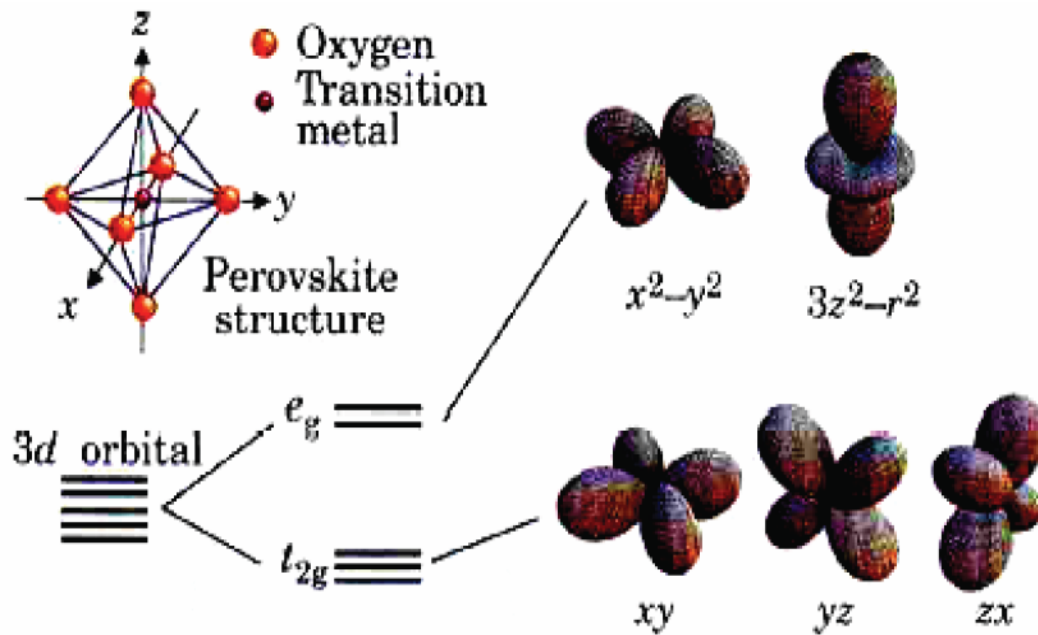


圖 2-3 晶格場分裂成 3d 軌域 e_g 及 t_{2g} 軌域

龐磁阻錳氧化物屬於強關聯系統，其聲子(phonon)、電荷載子(charge carrier)與磁性(magnetism)之間有很強的作用，最早為了解釋龐磁阻錳氧化物發生在 T_c (Curie Temperature)的鐵磁—順磁相變，與金屬—絕緣相變，Zener 提出了 DE(Double Exchange) model。

在龐磁阻錳氧化物中，以二價的鹼土元素如 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 或 Br^{2+} 來取代三價的稀土元素如 La^{3+} 時，錳離子會以 Mn^{3+} 及 Mn^{4+} 同時存在，這時在 Mn^{3+} 的 3d 軌域 e_g 上的電子會跳到中間氧 2p 軌域上，而在氧 2p 軌域上的電子會在跳至另一邊的 Mn^{4+} 的 e_g 軌域上，這就是 DE，如圖 2-4。

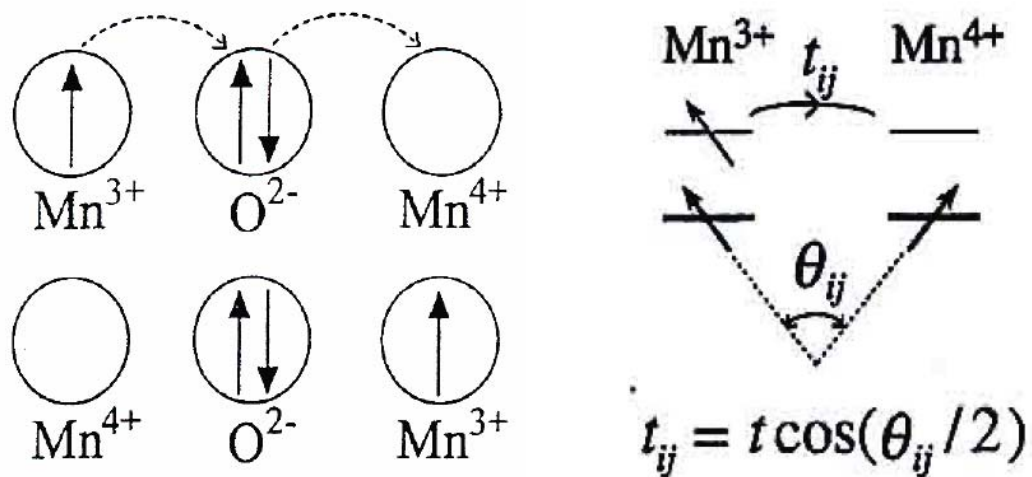


圖 2-4 Double Exchange 示意圖[24]

θ_{ij} : 相鄰 Mn³⁺及 Mn⁴⁺之 t_{2g} 軌域電子間自旋方向的夾角。

t_{ij} : θ_{ij} 時 e_g 軌域電子從 Mn³⁺躍遷至相鄰 Mn⁴⁺的機率。

當溫度下降時因為能量守衡所以 θ_{ij} 趨向零，電子自旋趨向平行排列則躍遷機率大，如此系統導電性佳且呈現鐵磁態，當溫度升高趨近 T_c 電子自旋排列被破壞，電阻也漸漸增大，所以當外加一個磁場時，電子自旋容易被排成一系列和磁場同方向，所以在 T_c 附近會有很大的磁阻。

然而 DE 無法的解釋龐磁阻 $T > T_c$ 的行爲[24]，所以 JTD(Jahn-Teller distortion)被嘗試用來補充 DE Model。所謂 JTD 是系統為了趨近於更低能量的狀態而產生了晶格扭曲，即將圖 2-3 上 e_g 及 t_{2g} 之能階進一步分裂開來。如圖 2-5。JTD 只發生在 Mn³⁺上。因為 JTD 使 e_g 軌域再分裂成 $d_{x^2-y^2}$ 和 $d_{3z^2-r^2}$ 兩軌域，電子落在較低能量的 $d_{3z^2-r^2}$ 軌域，當 JTD 發生時，電子比較容易被侷限(localized)。所以用來補充 DE 對龐

磁阻現象的解釋 [4-7]。

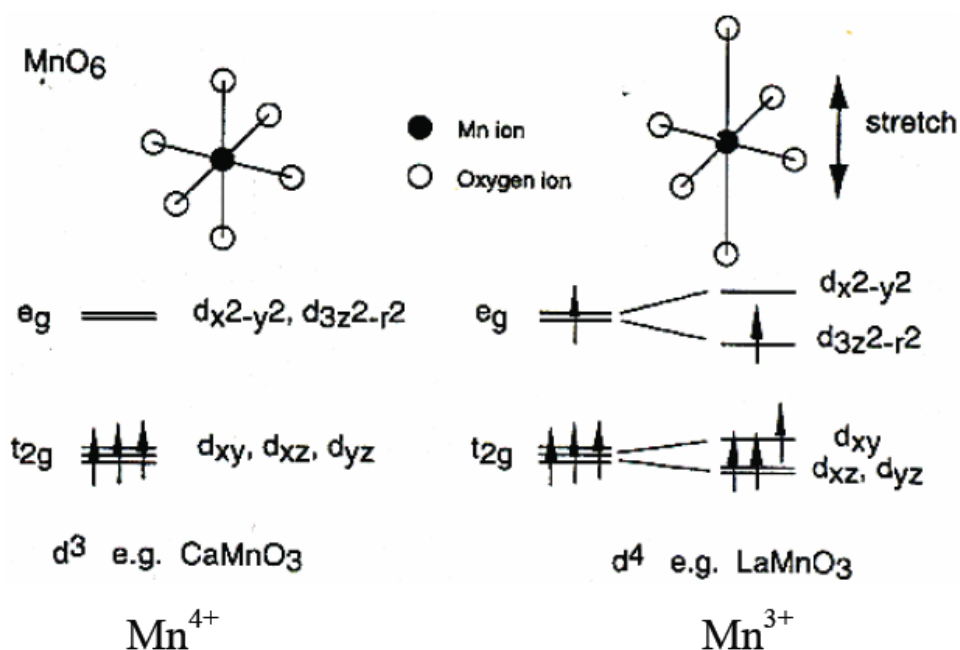


圖 2-5 JTD 示意圖

2.3 相分離(Phase Separation) 及 Percolation 現象

CMR 材料的電阻會隨溫度變小而有急速的降低，此一現象已超出 DE 可以解釋的範圍[24]，在 1999 年 STM 實驗發現了在龐磁阻錳氧化物中具有相分離 (phase separation) 的現象[13]，而且 TEM、中子繞射...等實驗中也同樣發現了相分離現象[8,9]。也就是在樣品中有兩個本質上不同的相同時存在也互相競爭，例如金屬相與絕緣相同時存在。所以”percolation”的概念也被引入來解釋此現象。

Stauffer 和 Aharony[25]提出一個模型，如圖 2-6，假設在 2D 正方形晶格中，每一點為金屬態的機率為 p ，實線為金屬態，虛線為絕緣態，

粗的實線為較大的金屬通道。當 $p=0.4$ 時為圖 2-6(a)，只有少數的金屬態區域連結在一起，當 $p=0.6$ 時為圖 2-6(b)，已有很多的金屬區域連結在一起，形成導電通路。圖 2-7 顯示了在 2D 當 $p=0.5$ ，在 3D， $p=0.25$ 時導電率會突然變高，亦即金屬態有連結形成通路。圖 2-8 為 Matthias Mayr 等人利用理論模型計算龐磁阻錳氧化物在混合態時電阻隨溫度的變化[12]。龐磁阻錳氧化物越低溫時金屬相越多，形成金屬通路越大，造成電阻迅速的變小。此一電阻急劇變化的現象幾乎已可由 percolation 理論得到解決。

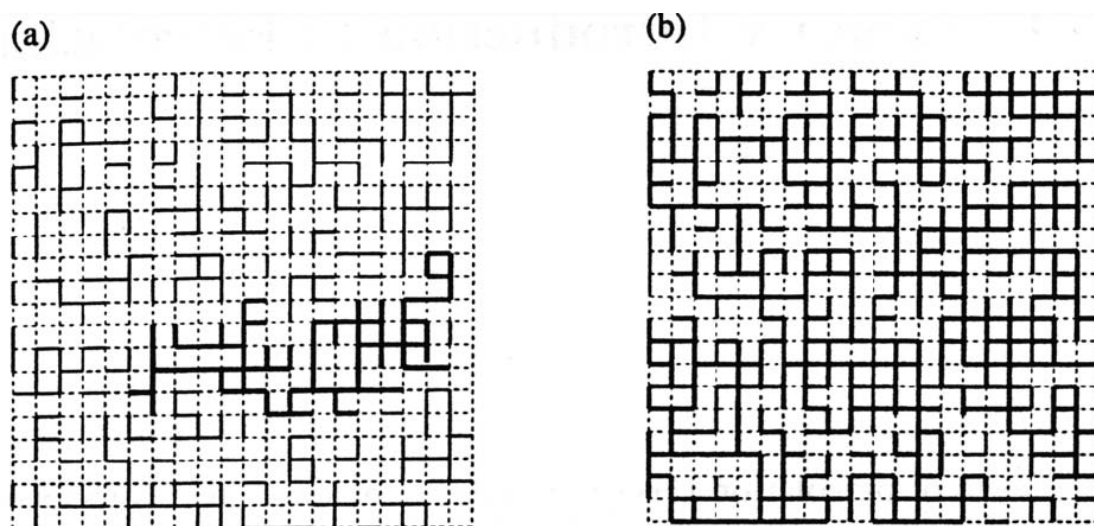


圖 2-6 金屬態隨機分布模擬圖[26]。(a) $p=0.4$ (b) $p=0.6$ 。

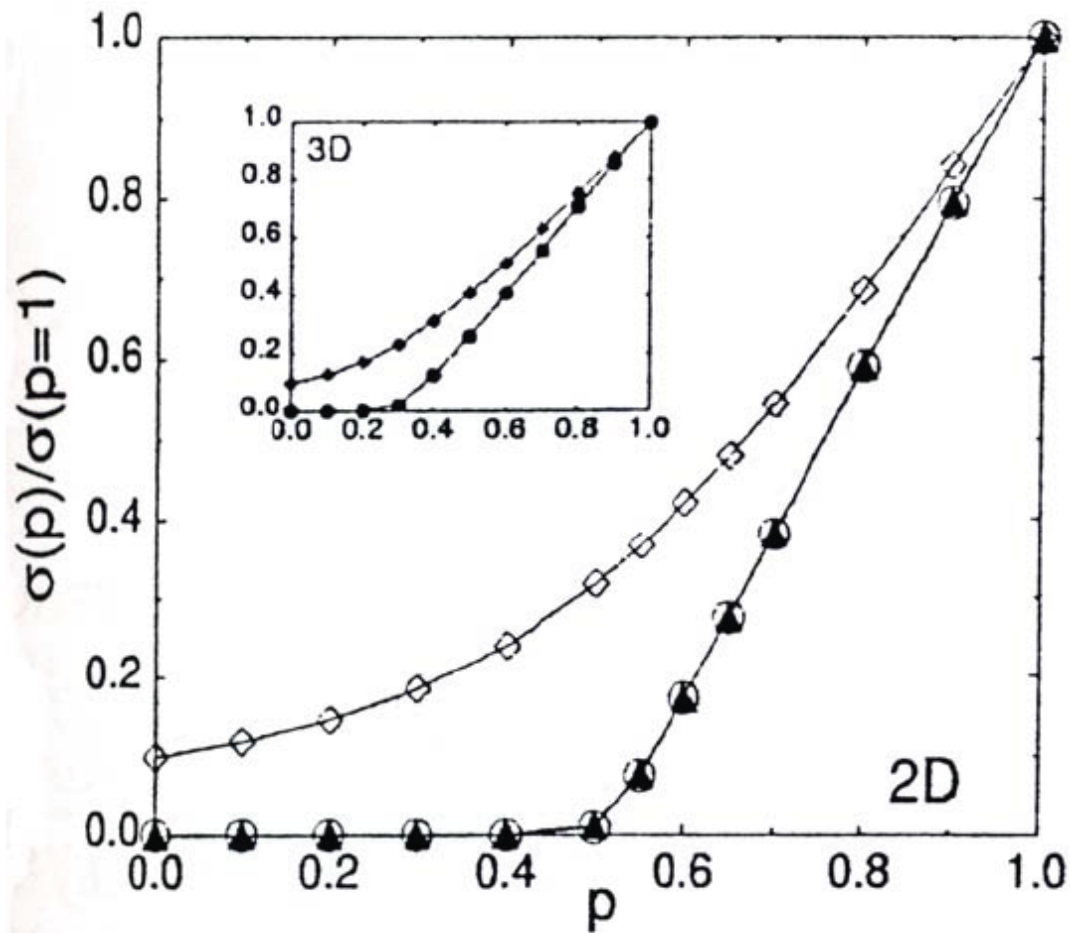


圖 2-7 導電率對金屬態機率曲線。此為利用圖 2-6 的模型計算並且平均 50 次以上得到的結果 (機率 p 為 1.0 時, σ 定為 1.0)。其中實心三角形($\sigma_M=1.0, \sigma_I=0$)與空心菱形($\sigma_M=1.0, \sigma_I=0.1$)的模形為 100×100 格點。空心圓($\sigma_M=1.0, \sigma_I=0$)為 50×50 格點, 結果與 100×100 格點十分相近。

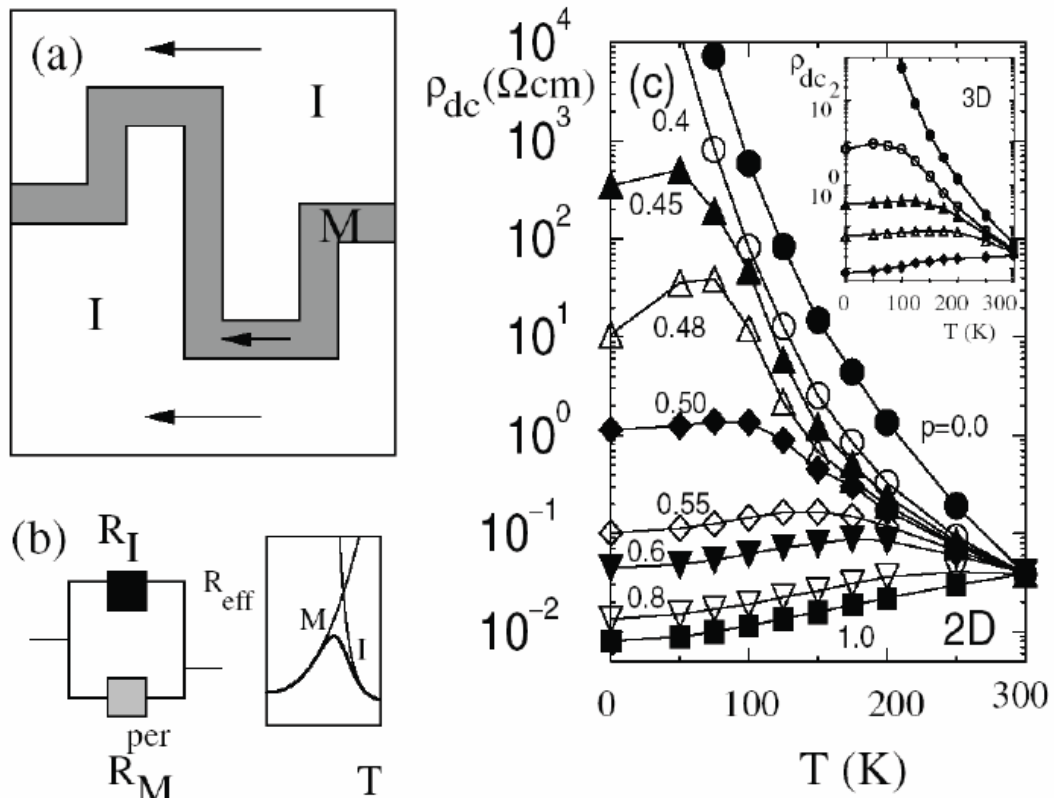


圖 2-8(a) 在金屬態與絕緣態混合的情況下，產生 percolation 現象的示意圖。(b) 錳氧化物中因相分離產生 percolation 現象，可視為兩個與溫度相關的電阻(絕緣電阻 R_I ，金屬態電阻 R_M)並聯的電阻隨溫度關係圖。(c) 每個格點金屬態的機率為 p ，在 2D (100×100) 模型時電阻隨溫度關係圖。小插圖為 $p=0.0, 0.25, 0.30, 0.40, 0.50$ ，在 3D(20³) 模型時電阻與溫度的關係圖。

第三章 實驗儀器及實驗方法

3.1 樣品製備

3.1.1 靶材製備

我們製作薄膜是利用脈衝雷射蒸鍍系統(PLD, Pulse Laser Deposition system)，所以須要先製備靶材，本實驗使用的靶材是由蔡於聰學長所製備的。利用高溫燒結法製備。製備方法如下：

爲了製備 $\text{La}_{0.625}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (12g)的靶材，把 La_2O_3 (6.45g)、 CaCO_3 (1.70g)、 MnCO_3 (6.50g)的粉末依化學成份比例混合，用 1200°C 高溫持續八小時燒結，使粉末彼此作用形成化合物，之後再把混合的粉末壓成塊材，再把塊材在 1250°C 的溫度下燒結 12 小時，此步驟重複三次，並且每次燒結溫度增加 50°C ，最後一次燒結溫度爲 1400°C 後，讓高溫爐自然降溫至室溫就完成了靶材的製備。

3.1.2 薄膜製備

本實驗使用脈衝雷射系統(PLD)製作薄膜，如圖 3-1，其雷射爲 KrF 準分子雷射，光源波長爲 248nm，脈衝寬度約爲 20 ns。

製備薄膜程序爲先將腔體抽真空至 1×10^{-6} Torr 以下，開始加熱基板至蒸鍍溫度，在高真空腔體充氧氣至特定的氧壓，待基板溫度穩定後

旋轉靶材，將雷射打在旋轉的靶材上，雷射會從靶材表面打出蒸發物，蒸鍍至基板上，待雷射蒸鍍完成後，關閉抽真空閥門，並視需要做退火(in-situ annealing)製程。降溫過程則是需要選擇淬冷(quench)或維持固定氧壓自然降溫。

雷射蒸鍍時基板的溫度、氧壓、雷射能量密度及基板與靶材的距離等等都會影響薄膜的品質。

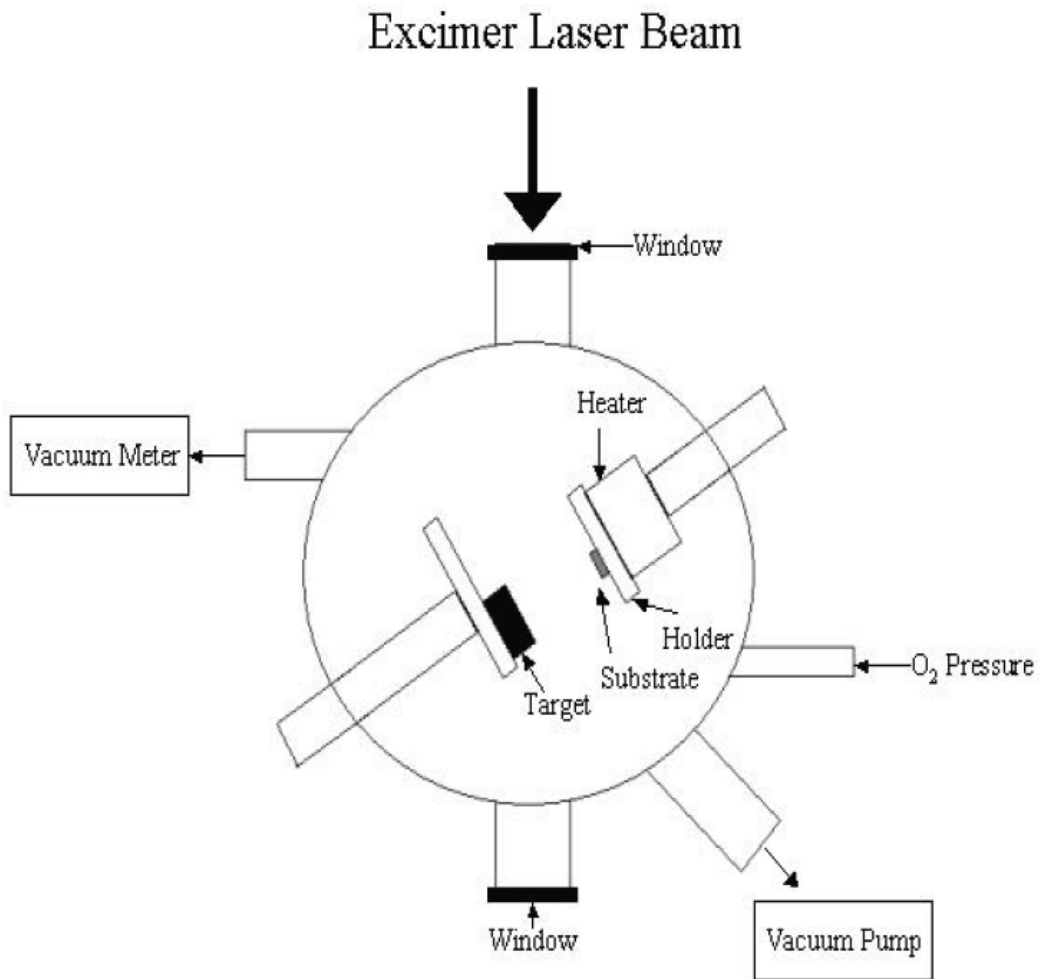


圖 3-1 雷射鍍膜系統裝置圖

3.2 薄膜特性量測

3.2.1 電阻率量測

實驗方法為標準的四點量測法，用來量測電阻對溫度的關係圖，低溫系統包含閉路氦氣冷凍機(closed cycle He refrigerator)，以及一個真空絕熱腔體和抽真空的機械幫浦。傳統的兩點量測方法，如圖 3-2，可能會讓我們量到來自接面電阻(R_P)、線電阻(R_L)及樣品本身電阻(R_S)的總和電阻(R_M)。

$$R_M = \frac{V_{AB}}{I} = \frac{(I-i) \times (R_S + 2R_L + 2R_P)}{I}$$
$$\because i \approx 0 \Rightarrow I-i \approx I \Rightarrow R_M = R_S + 2R_L + 2R_P$$

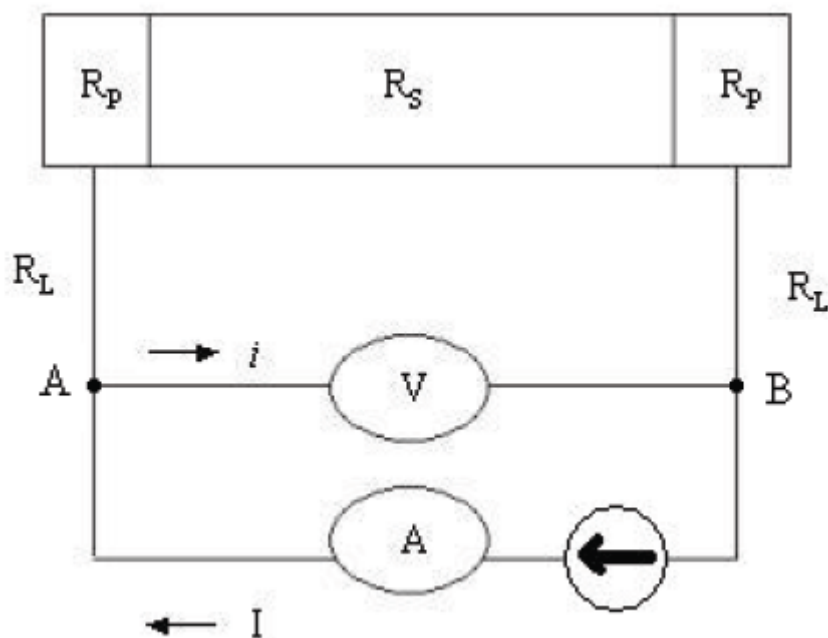


圖 3-2 兩點電阻量測示意圖

爲了精確量到樣品電阻(R_S)，避免量到其它電阻，所以我們利用四點量測方法，如圖 3-3。

$$R_M = \frac{V_{AB}}{I} = \frac{(I-i) \times R_S + i \times (2R_L + 2R_P)}{I}$$

$$\because i \approx 0 \Rightarrow I-i \approx I \Rightarrow R_M = \frac{I \times R_S + 0}{I} = R_S$$

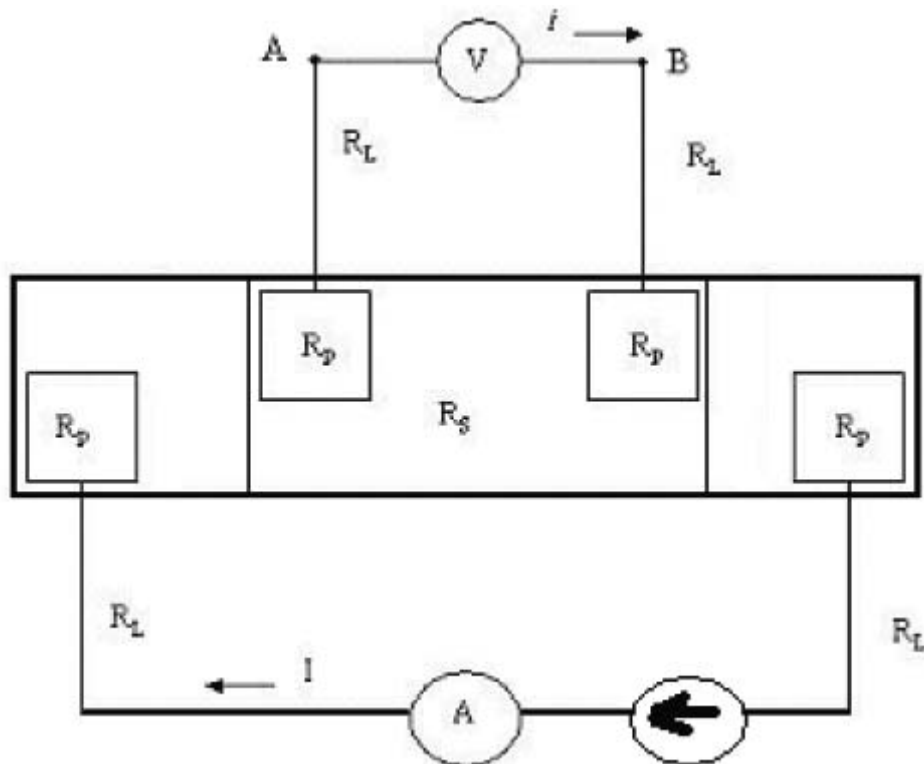


圖 3-3 四點量測示意圖

3.2.2 X-ray 繞射 (X-ray diffraction ; XRD)

X-ray 繞射量測是用來檢視樣品的晶體結構，包括軸向及晶格常數，原理是依據布拉格繞射條件(Bragg diffraction condition)。

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

d 爲晶格平面間的距離、 θ 爲入射光與樣品之間的夾角、 λ 爲入射

光的波長、 n 為正整數。如圖 3-4。

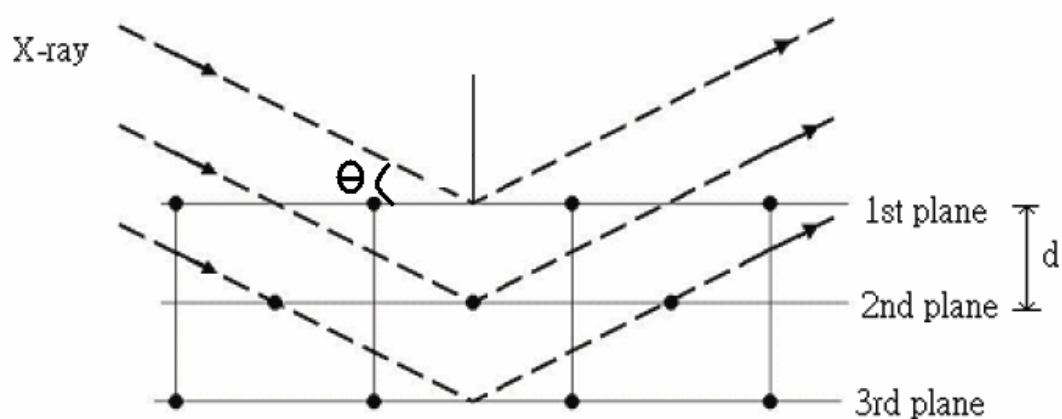


圖 3-4 X-ray Diffraction 示意圖

3.3 掃描穿隧式電子顯微鏡(Scanning Tunneling Microscopy; STM)



3.3.1 STM(Scanning Tunneling Microscopy) 簡介

掃描穿隧電子顯微鏡(STM) 對於研究表面物理及奈米結構是非常有用的工具。G. Binnig 及 H. Rohrer 兩位 IBM 的工程師在 1981 年發明這套系統，並在 1986 年獲得諾貝爾獎。STM 的工作原理是利用量子物理中的電子穿隧效應 (tunneling effect)。在量子力學中粒子是具有波動性，而粒子的運動可以用一波函數來描述，所以在奈米尺度下就可能會出現古典物理中無法解釋的穿隧效應。

如圖 3-5(a)，當樣品和針尖(tip)靠近時會有一個真空位障(barrier)產

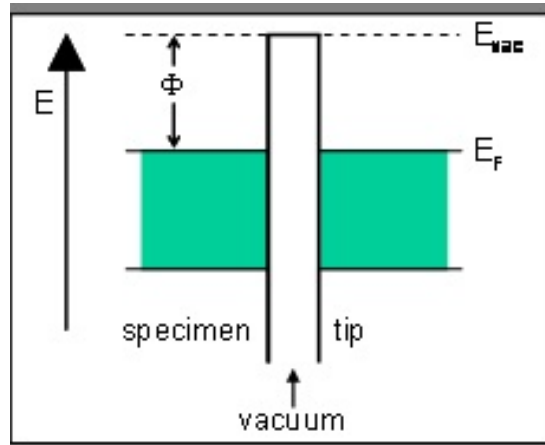
生，此時由薛丁格方程式可解出電子的穿隧機率(transmission probability)或是穿隧電流(tunneling current)爲： $I \propto \exp(-2\kappa d)$ ，其中 d 爲位障的厚度，而 κ 可寫成；

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(U - E_F)}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}$$
， m , U , E_F 和 ϕ 分別代表電子質量(electron mass)、真空能量(energy of the vacuum)，費米能量(Fermi energy)以及功函數(work function)。

當兩電極靠近後費米能階(Fermi level)達到平衡而使真空能階產生一位能降，此時還沒有電流通過 barrier，當外加一電壓 V 於兩端電極上時，在樣品的 Fermi level 上得到 eV 能量的電子就有機會穿過真空到達另一端。如圖 3-5(b)。



(a)



(b)

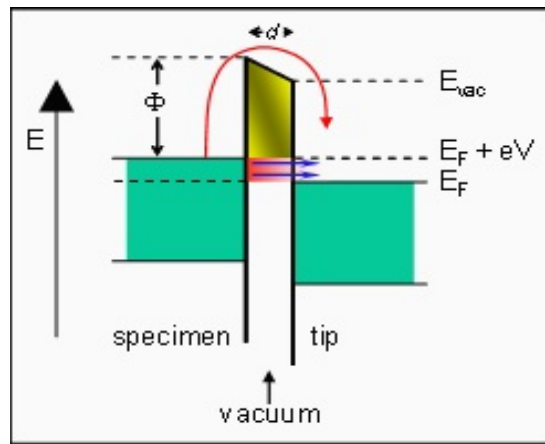


圖 3-5 穿隧電流示意圖

3.3.2 實驗方法及裝置

STM 是利用一根極細的金屬探針，對樣品表面進行掃描，利用穿隧電流微小的差異，來判別樣品表面高低起伏，因此 STM 有非常好的空間解析度，尤其在垂直樣品(Z)方向上，可以達到 0.1nm 的原子

大小等級。STM 的掃描方式有等電流模式和等高度模式，我們是利用等電流模式(constant current mode)來進行掃描，如圖 3-6，固定一穿隧電流，利用電子回饋電路來控制探針和樣品的距離以維持等電流，由此得到表面形貌。

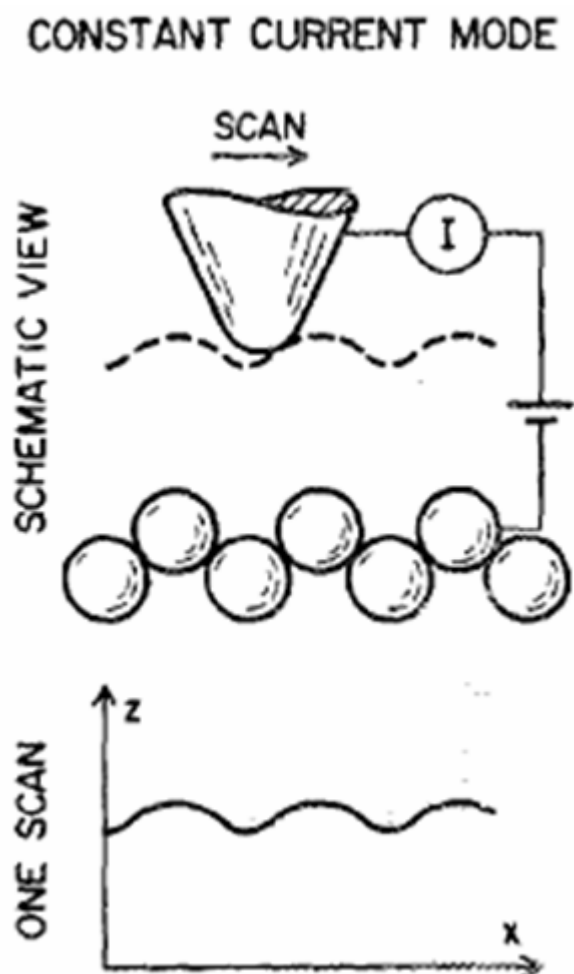


圖 3-6 STM 等電流模式示意圖

本實驗室的STM系統為Low-temperature STM(OXFORD TOP System 3)如圖3-7，使用 $\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$ 金屬探針。STM另一個重要的功能就是解析樣品表面的穿隧光譜(tunneling spectroscopy)，為了同時取的表面影像及穿

隧光譜我們利用鎖相放大器(lock-in amplifier)，在STM的直流偏壓(bias voltage)上外加一微小的調變訊號($< 3\%$ bias voltage, V_b)來取得穿隧光譜(tunneling spectroscopy)，進而利用 lock-in amplifier 輸出 differential conductivity (dI/dV) 到電腦中成像，Z-axis 和 differential conductivity 訊號在掃描中同時紀錄成 topographic 和 spectroscopic images，實驗裝置如圖3-8所示。



圖 3-7 Low-temperature STM(OXFORD TOP System 3)[27]

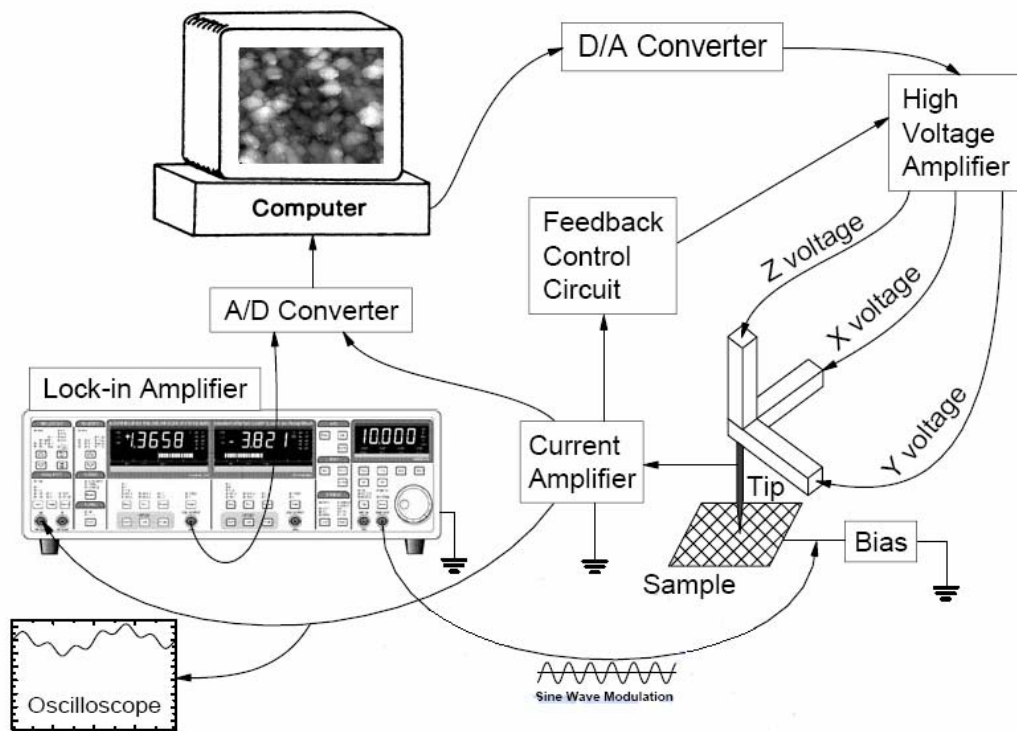


圖 3-8 STM 實驗裝置簡圖[27]



第四章 實驗結果與討論

4.1 樣品電性及 X-ray 繞射實驗結果

爲了成長品質良好且平整的 $\text{La}_{0.625}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ 的薄膜，我們選用 $\text{NdGaO}_3(110)$ 基板，目的是爲了避免樣品的晶格常數和基板的晶格常數不匹配，表 4-1 爲不同基板對樣品的比較。

基板	NdGaO_3	SrTiO_3	LaAlO_3
Lattice mismatch	~ -0.2%	~ 0.5%	~ -1.5%

表 4-1 不同基板對 LCMO 的 lattice mismatch

由上表可知 NdGaO_3 與 LCMO 的晶格常數最相近，所以我們此基板成長膜厚較薄的樣品，在不影響薄膜品質下可成長較爲平整的樣品。

圖 4-1 爲 LCMO 薄膜在 SrTiO_3 及 NdGaO_3 不同基板上的電阻對溫度關係圖、X-ray 繞射圖及掃描穿隧式電子顯微鏡 (STM) 表面型貌圖的比較圖。由圖 4-1(a) 可看出在兩個不同基板上都可得到良好的電阻對溫度的轉變行爲，在 NGO 基板上的 T_c 會比在 STO 上的高一些，原因應在於 NGO 的基板和樣品的匹配程度比 STO 佳，圖 4-1(b) 顯示兩種基板上的薄膜都均爲高品質單一軸向的結構，在圖 4-1(c) 中看出兩種薄膜的表面型態有很大的不同，在 STO 上的薄膜形成晶粒 (grain)

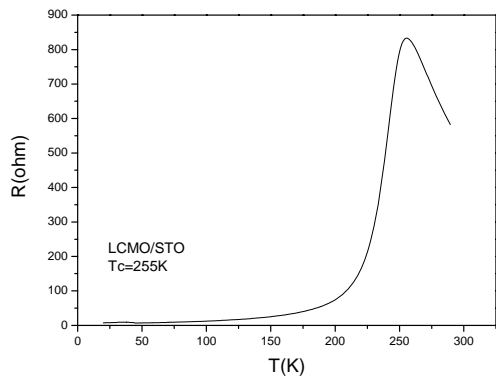
的結構，表面高低起伏~10nm，而在 NGO 上形成的是梯田式層狀結構，表面起伏~1nm，造成這種差異主要原因為薄膜厚度，因為 STO 基板和 LCMO 薄膜的 lattice mismatch 較大，成長機制為島狀成長，易形成表面高低起伏較大的顆粒薄膜結構，反之 NGO 基板因晶格不匹配的程度較小故薄膜成長可能依循 step-flow 機制而形成梯田式層狀之薄膜表面結構。兩種薄膜的成長條件，如表 4-2 所示：

基板	基 板 溫 度	氧 壓	雷 射 能 量	脈 衝 次 數	脈 衝 頻 率
NGO	700°C	0.3torr	250mJ	2000	3Hz
STO	700°C	0.3torr	300mJ	3000	3Hz

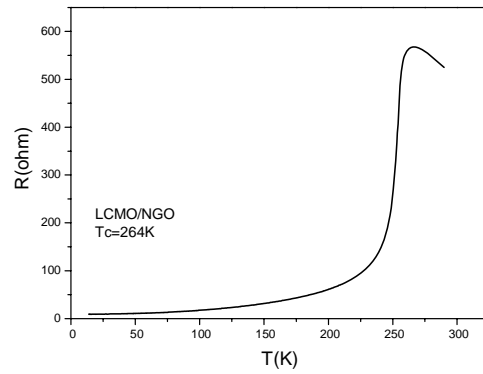
表 4-2 樣品成長條件

樣品成長完成後都會在腔體內以成長溫度退火(in-suit annealing)20 分鐘，降溫過程為通入 400 Torr 氧氣自然降回室溫。

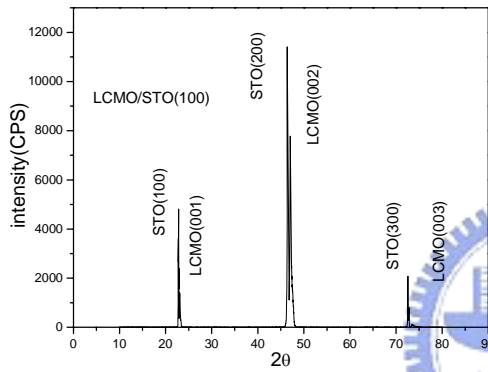
(a) LCMO/STO(200nm) R(T)



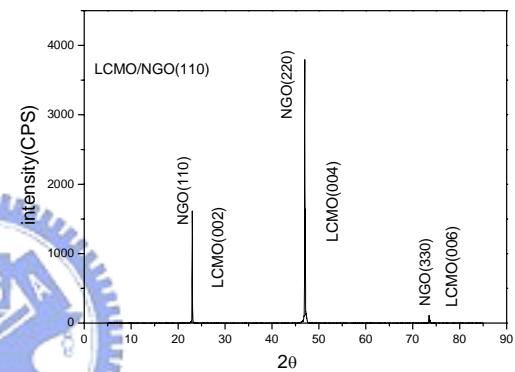
(b) LCMO/NGO(100nm) R(T)



(c) X-ray

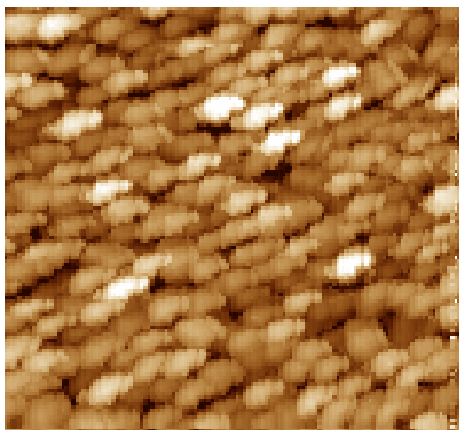


(d) X-ray



(e) STM topographic image

600nm×600nm



(f) STM topographic image

600nm×600nm

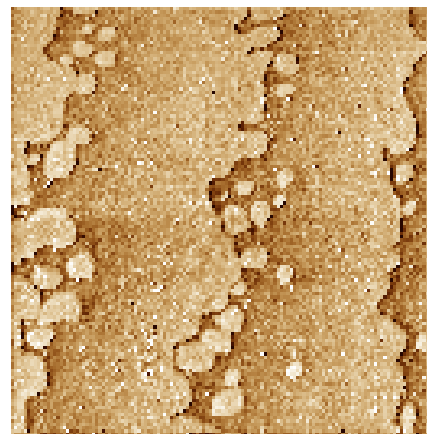


圖 4-1 樣品之 R(T)、X-ray 及 STM 示意圖

以上結果顯示使用 NGO 基板可得到品質好且表面平整的薄膜，有利於 STM 的量測，但是對於樣品磁化率的量測是使用 NGO 基板的缺點，因為 NGO 基板具有很強的順磁性對於薄膜的量測有很大的影響，量測工具是使用超導量子干涉儀(Superconducting Quantum Interference Device ; SQUID)，如圖 4-2 所示：(a)為樣品加基板的磁化強度對溫度關係圖，(b)為單純基板。但仍可看出順磁—鐵磁的轉變溫度(T_M)和 T_c 大約一致。

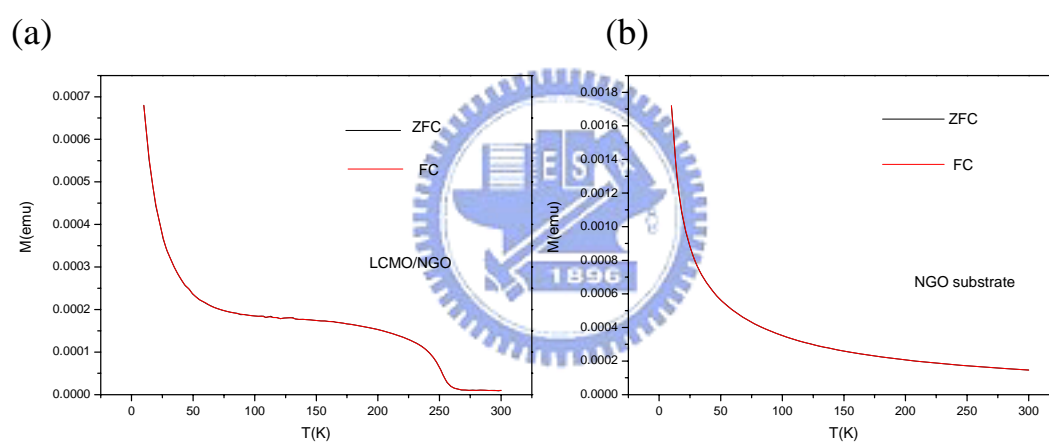


圖 4-2 磁化強度對溫度關係圖 (a)LCMO/NGO (b)NGO substrate

4.2 掃描穿隧式電子顯微鏡(Scanning Tunneling Microscopy ; STM) 實驗結果

4.2.1 實驗方法

量測 STM 需要非常乾淨的薄膜表面，所以我們在成長薄膜時會先同時製備兩片樣品，一片樣品成長完成後馬上送入 STM 腔體內避免污染，另一片樣品則進行其它確認樣品品質的量測如 R(T)及 X-ray。

爲了得到樣品表面不同的電導率，我們測樣品的 dI/dV 訊號

(differential conductance signal)而得到穿隧光譜圖像(spectroscopic image)，方法如前面所述，所有的 spectroscopic images 都是利用鎖相放大器(lock-in amplifier)以極慢的掃描速度取得 dI/dV 訊號在電腦成像，topographic image 也是同時掃描取得。圖 4-3 爲典型的穿隧光譜

(tunneling spectra)圖，比較非線性的電流—電壓特性曲線(曲線(a))代表類似絕緣態，反之較線性曲線(曲線(b))則表示金屬態。我們取

spectroscopic images 是利用 $dI/dV|_{1.3V}$ 的斜率不同，斜率小的即類似金屬相在圖上呈現較深的顏色，反之較亮的顏色代表絕緣態，這也正是觀測樣品表面不均勻導電性的有利方法。

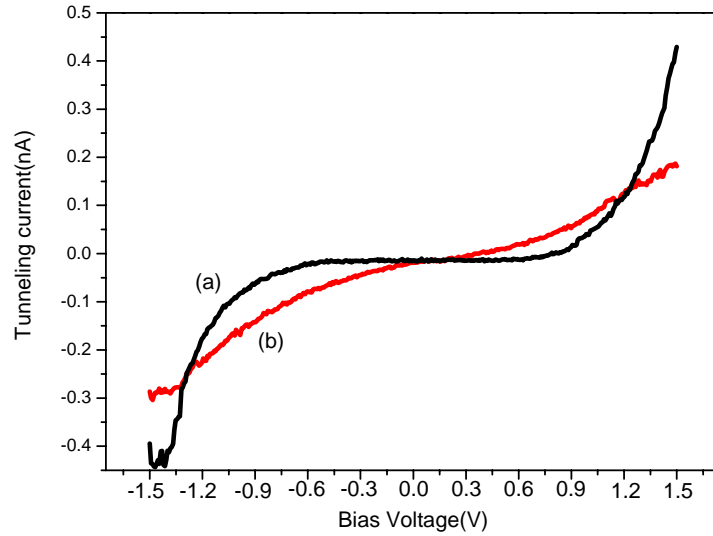
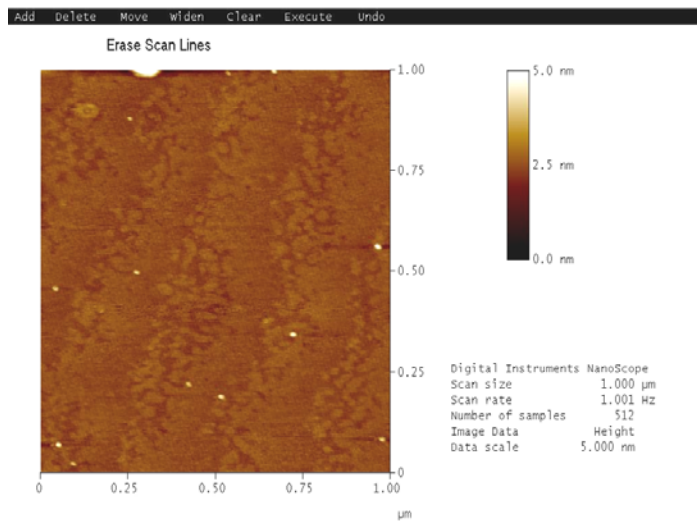


圖 4-3 電流電壓特性曲線圖(a)絕緣相(b)金屬相

4.2.2 實驗結果

在進行 STM 量測之前，我們利用原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopic ; AFM) 來確認薄膜表面，圖 4-4(a)為 AFM 對薄膜量測得到的影像，圖 4-4(b)為 NGO 基板的影像，由圖我們可以知道薄膜相當平整且形成的梯田式層狀結構與基板無關。

(a)



(b)

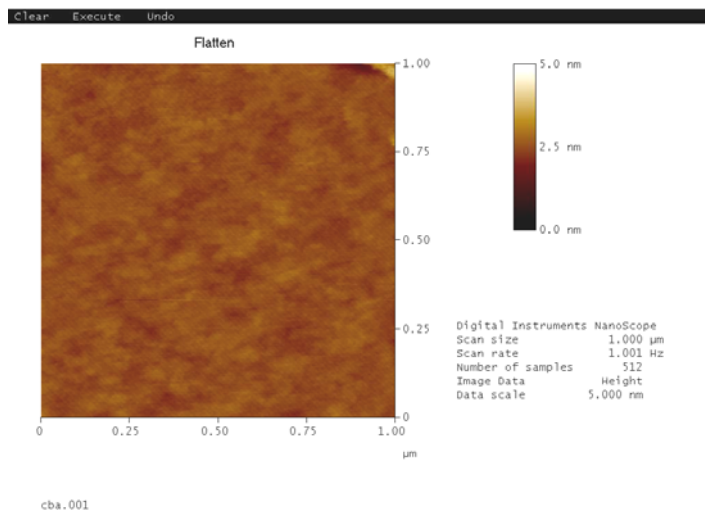


圖 4-4 AFM 影像圖

(a) LCMO thin film

(b) NGO substrate

在用 AFM 確認樣品表面之後，我們進行隨溫度變化的 STM 量測，我們分別在薄膜層狀結構的交界處及平坦處在 260K、230K 及 80K 隨溫度變化同時取 topographic 及 spectroscopic images。如圖 4-5 所示。我們會先用 100nm/s 的掃描速度取 300x300nm 影像，在挑選 100x100nm 區域(紅框框處)同時取 topographic 及 spectroscopic images。

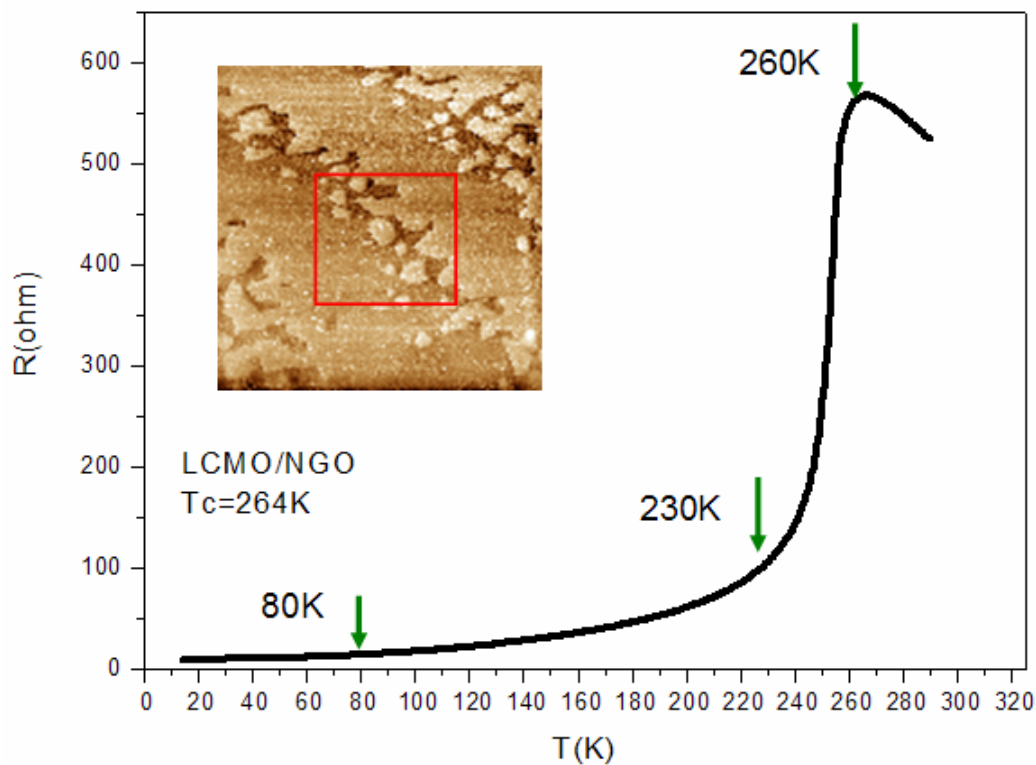
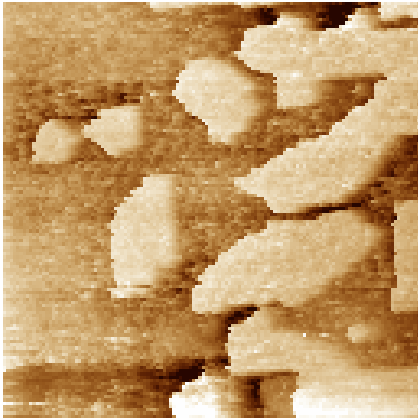


圖 4-5 STM 量測範圍及溫度示意圖

我們使用兩種穿隧電流進行量測，分別為 $I=0.1\text{nA}$ 及 $I=0.3\text{nA}$ 發現用 0.1nA 所得到的影像較為清楚，如圖 4-6 所示，所以接下來的討論都用 $I=0.1\text{nA}$ 所得到的結果。

(a)



(b)

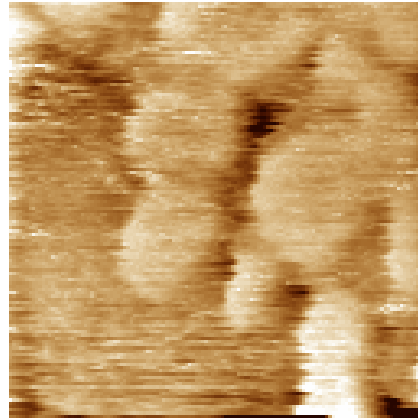


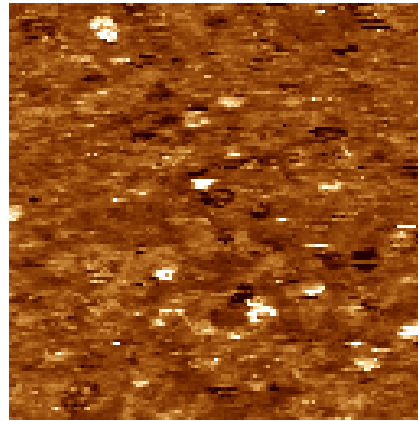
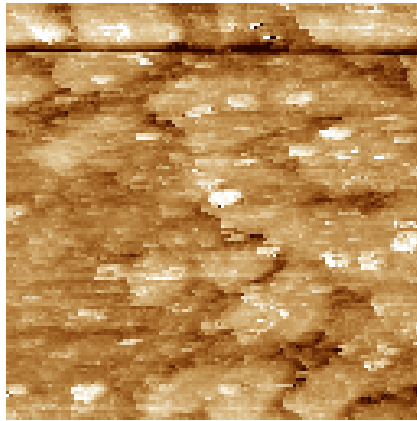
圖 4-6 (a) $I_t=0.1nA$ (b) $I_t=0.3nA$ topographic images 100nm×100nm

以下為第一次量測隨溫度變化在交界處(即應力較小處)所取的 topographic 及 spectroscopic images 圖 4-7。在利用鎖相放大器取 spectroscopic images 時，掃描速度必須很慢約為 1.5nm/s，所以會造成較多的雜訊干擾，所以得到的影像不會像用速度為 100nm/s 時清楚。

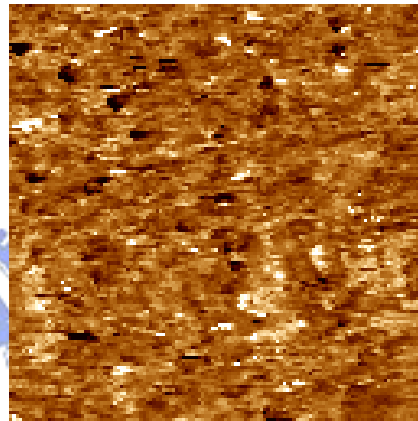
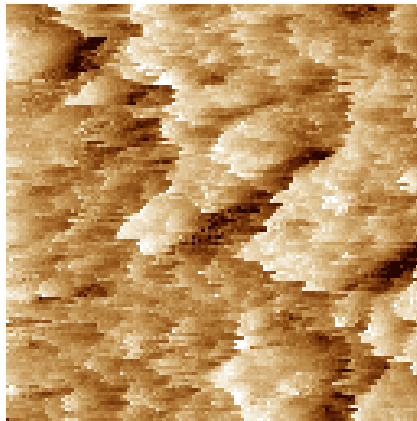
Topographic images

Spectroscopic images

260K



230K



80K

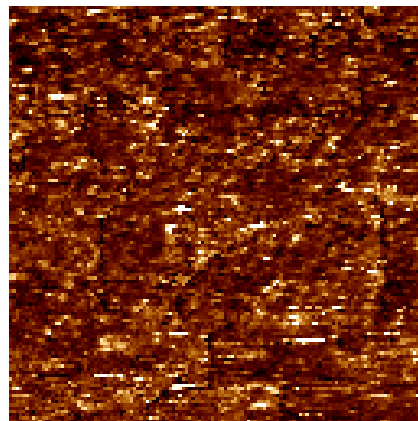
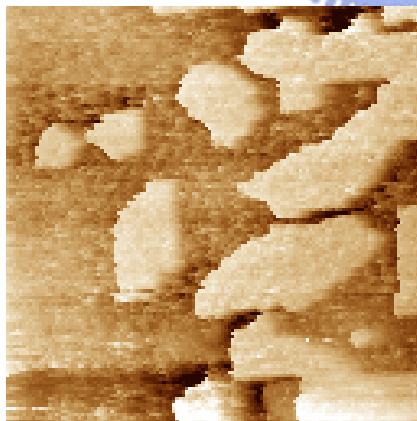


圖 4-7 隨溫度變化 topographic 及 spectroscopic images 100nm×100nm

由圖 4-7 可以看出在不同溫度都會出現 dI/dV 分布不均勻的現象，隨溫度降低深色區域和淺色區域比例有趨於明顯的現象，再 80K 時 spectroscopic image 中顏色較深的地方和 topographic image 的影像有明顯相關，這似乎暗示在交界處會有較好的導電性。接著我們進行第二次在平坦處進行量測，因為隨溫度變化我們無法固定在相同位置取圖，圖 4-8 表示我們在不同溫度選擇平坦處的位置(紅色框框)。

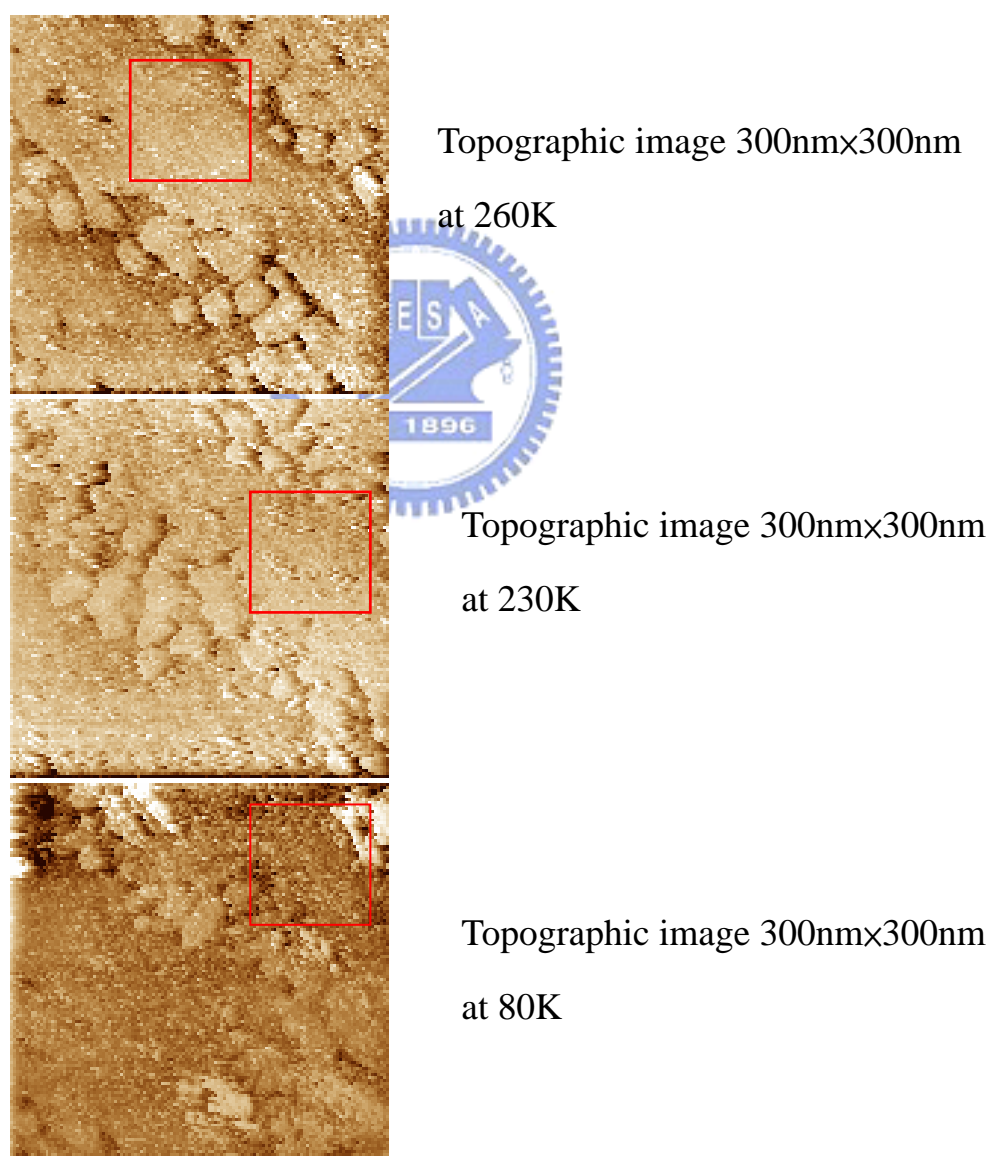


圖 4-8 量測範圍示意圖 紅色框框表示 100nm×100nm

第二次量測結果如下圖 4-9 所示：

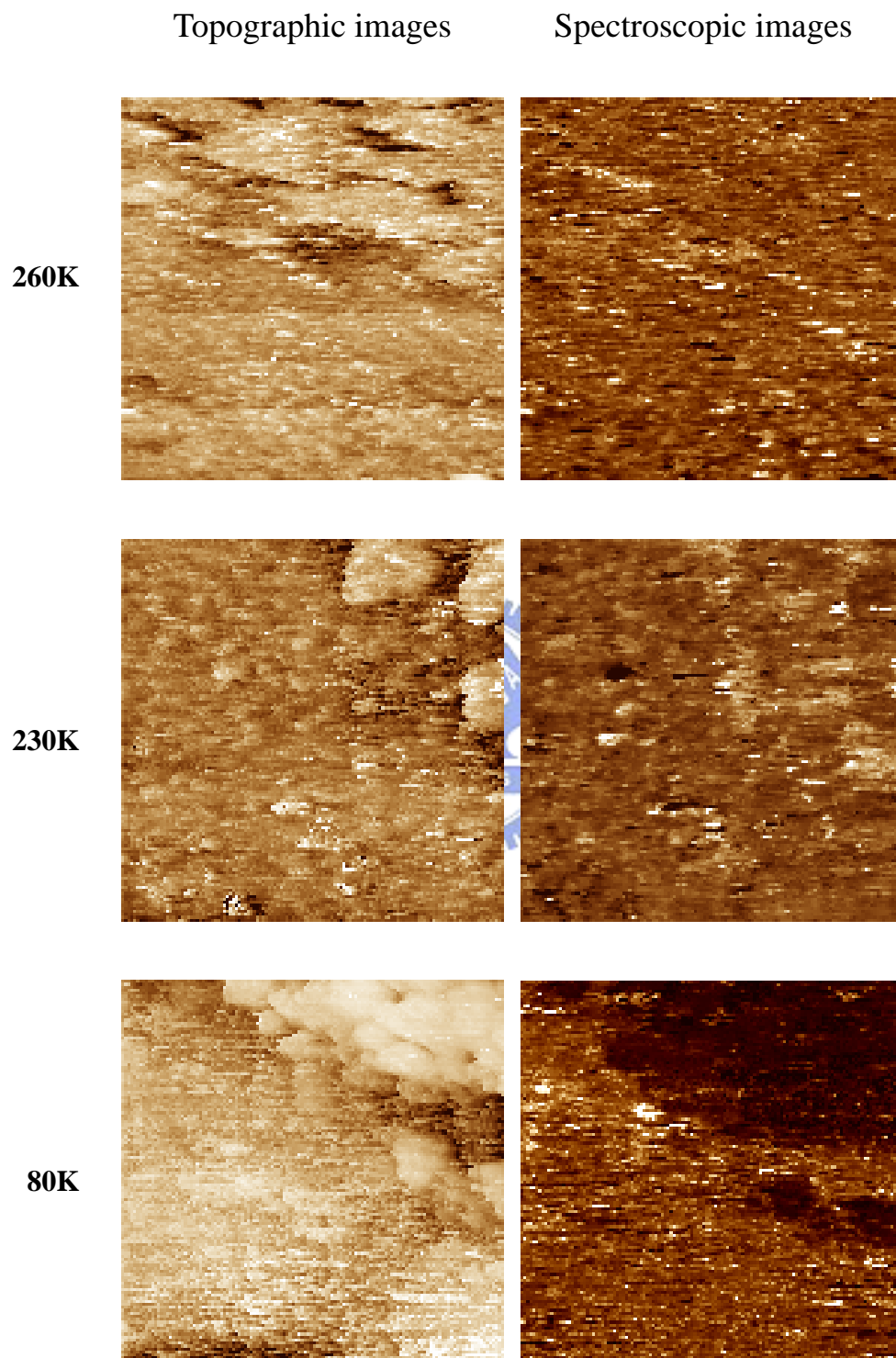


圖 4-9 隨溫度變化 topographic 及 spectroscopic images 100nm×100nm

在圖 4-9 中，我們在平坦處進行量測發現在平坦處也是有 dI/dV 分布不均勻的現象，隨溫度降低顏色深淺分佈趨於明顯，尤其在 80K 時可以看到很明顯區別，但是 spectroscopic image 顏色深的地方 topographic image 中交界處有很大的一致性，這和第一次量測看到的情形類似只是更加明顯，我們比交界處和平坦處量測的 spectroscopic images 如圖 4-10。兩次的 spectroscopic images 量測比較發現隨溫度降低，深淺區域會變的明顯，交界處 dI/dV 的變化較平坦處變化劇烈，在低溫時 topographic image 和 spectroscopic image 有明顯的相似性，換句話說薄膜的表面起伏與 dI/dV 大小分布有很大關係。

如果只看 spectroscopic image 很明顯的可以看出無論在平整處或交界處都可以看出明顯的不均勻的導電性分佈，可是樣品起伏很明顯和這些分布有很大的關係，我們將在下一小節對這個問題做進一步討論。

Spectroscopic images

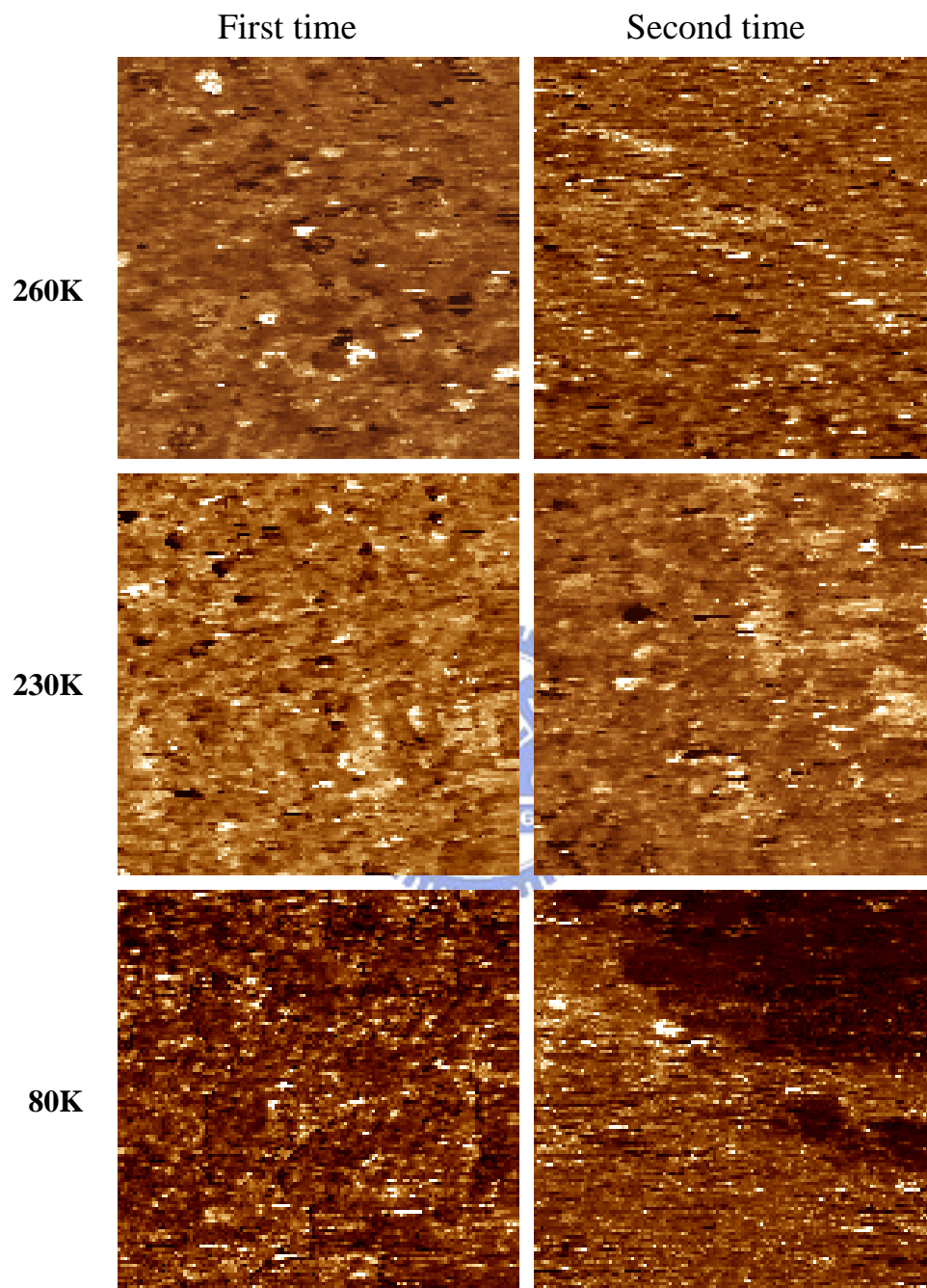


圖 4-10 平整處和交界處量測 spectroscopic images 比較圖

4.2.3 實驗結果討論

由圖我們不容易看出樣品隨溫度電阻的變化，所以我們整理在我們掃描區域內 dI/dV 值大小的分佈，隨溫度變化我們以次數統計圖 (histograms) 來呈現，如圖 4-11 所示。

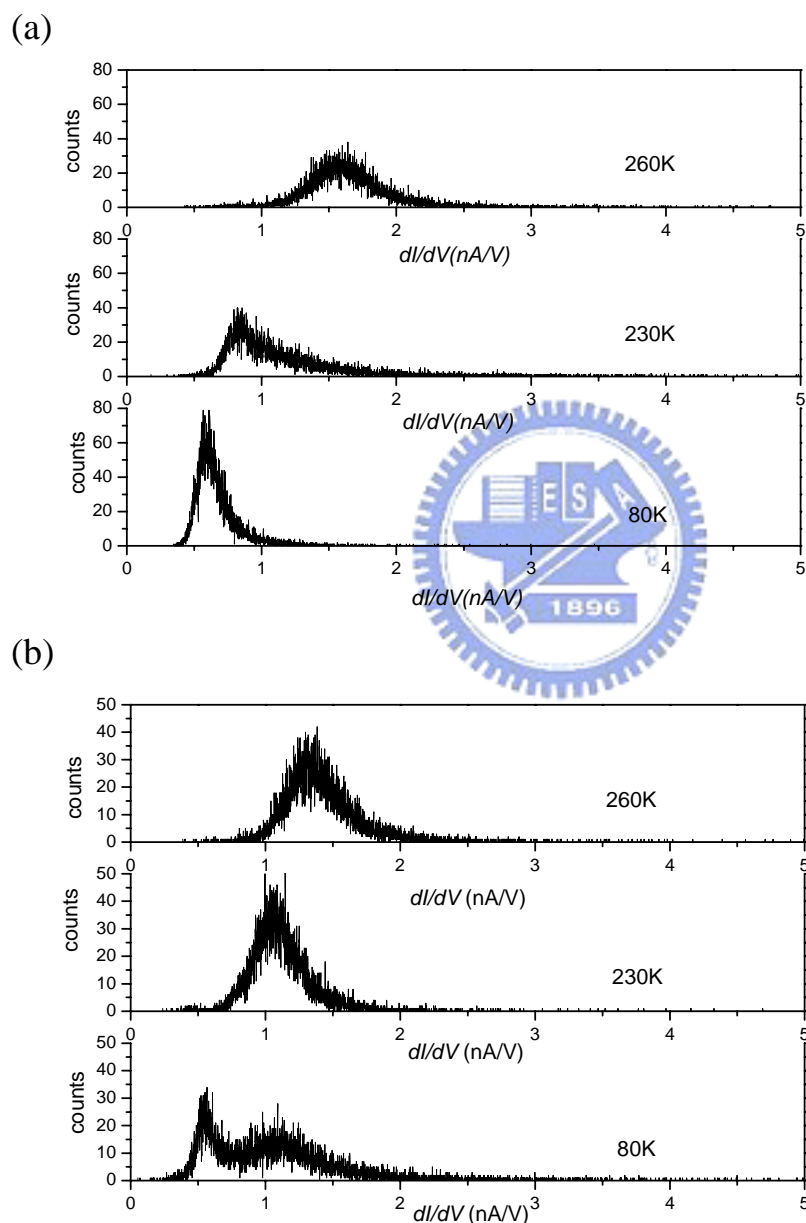


圖 4-11 導電率(dI/dV)分佈統計圖(histograms)隨溫度變化示意圖

(a)交界處 (b) 平坦處

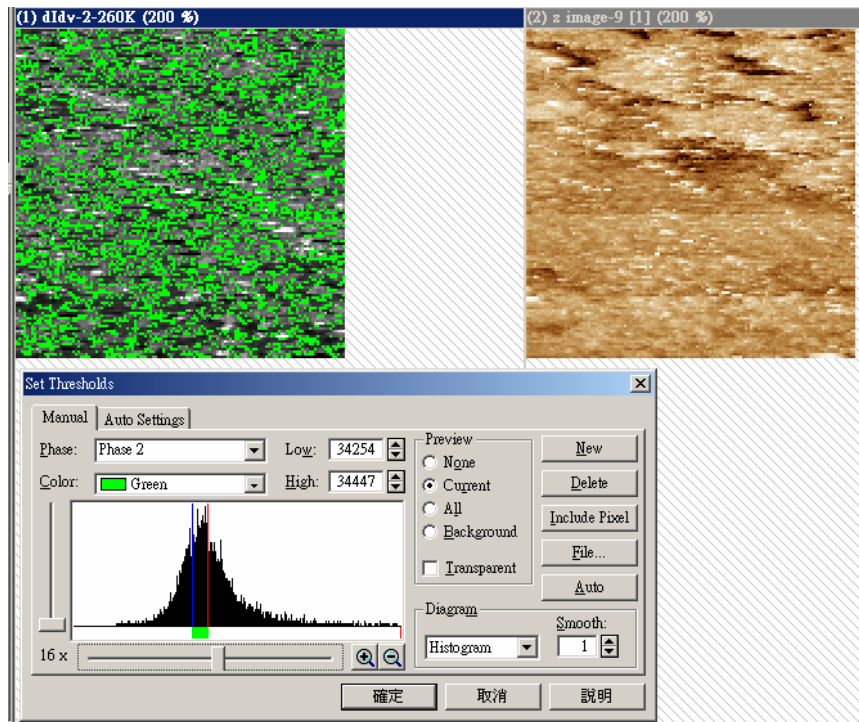
圖 4-11 中我們看到隨溫度下降 dI/dV 峰值也隨之變小，這意味著 I-V 曲線趨於線性，也就是趨向金屬態。這和我們預期的相同，另外 dI/dV 值隨溫度降低也趨於集中，似乎暗示在低溫較易形成穩定的金屬態。

我們再仔細比較圖 4-10 及圖 4-11，發現在 spectroscopic images 上導電率較好即顏色較深處形成 cluster size 較大的區域對應到 histogram 上的峰值是屬於較尖銳的，這種情形在交界處即應力較小處尤其明顯，我們以另一種方式可以很清楚呈現這種分佈。如圖 4-12 及圖 4-13，分別代表在 260K 及 230K histogram 的峰值對應 spectroscopic images 上的分佈，以綠色標記，圖中的(a)表示第二次在平整處的量測，(b)表示第一次在交界處的量測。我們可以清楚的看到平整處綠色點的分佈明顯較交界處的破碎，交界處 histogram 峰值較尖銳對應 spectroscopic images 就形成集中且範圍較大的 cluster size，對於這樣的現象我們直覺想到是因為交界處和平整處應力大小不同所造成，我們推測原因為薄膜上受基板應力不均勻，在交接處受的基板應力較小容易導致 strain relax，strain relax 會讓 Jahn-Teller 效應不明顯，導電電子就不易受晶格扭曲而侷限(localized)，如此一來電子透過 double-exchange 就容易形成大範圍的鐵磁金屬態，反之在平坦處受 strain 影響較大，電子容易因 Jahn-Teller 效應被侷限(localized)，所以不易形成大範圍的金屬態。對於在交界處導電率受

應力影響的研究報告[19]，利用 STP 量測發現在交界處會出現明顯因為 strain 造成的電壓降。另外在本實驗室陳世烽學長的研究結果[28]也顯示在晶粒(grain)區較易形成金屬態。以上的研究結果都顯示相分離(phase separation)和應力有很大的關係，裡面還有許多不確定的問題需要更多的研究來解釋。



(a) 平整處



(b) 交界處

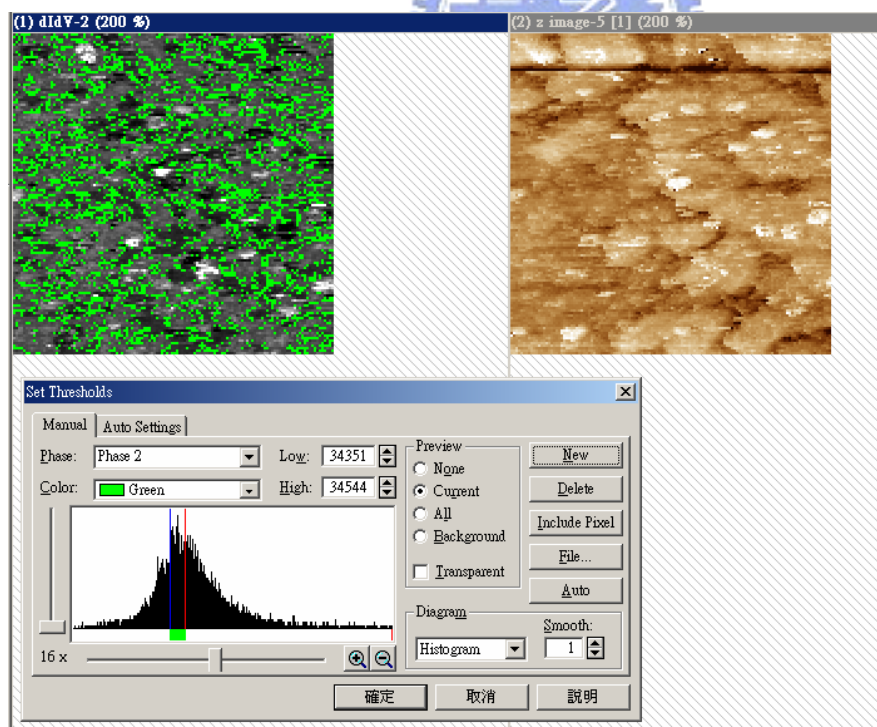
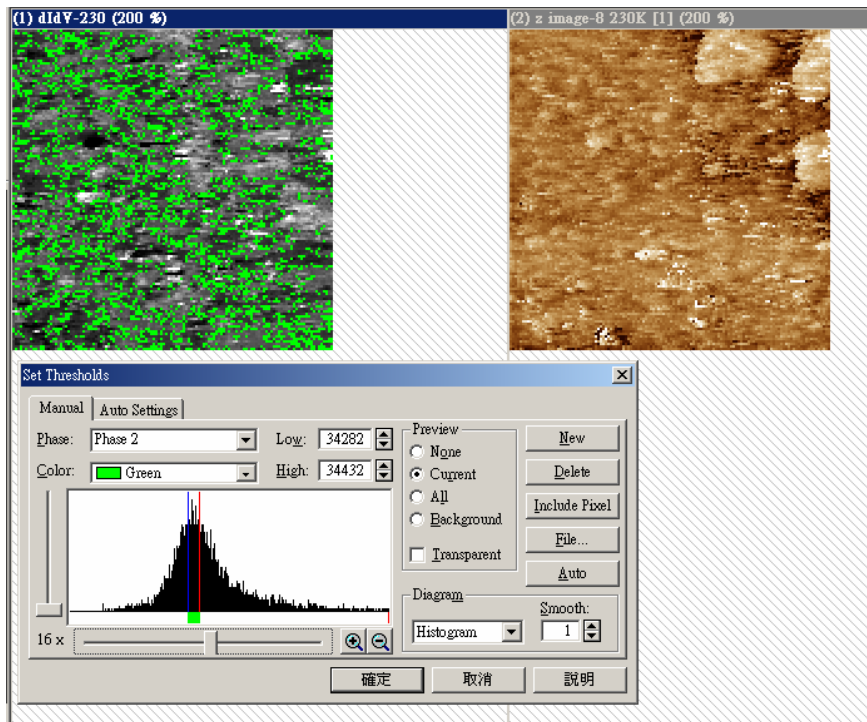


圖 4-12 Histogram 峰值對應 spectroscopic image 示意圖

圖上左為 topographic image at 260K

(a) 平整處



(b) 交界處

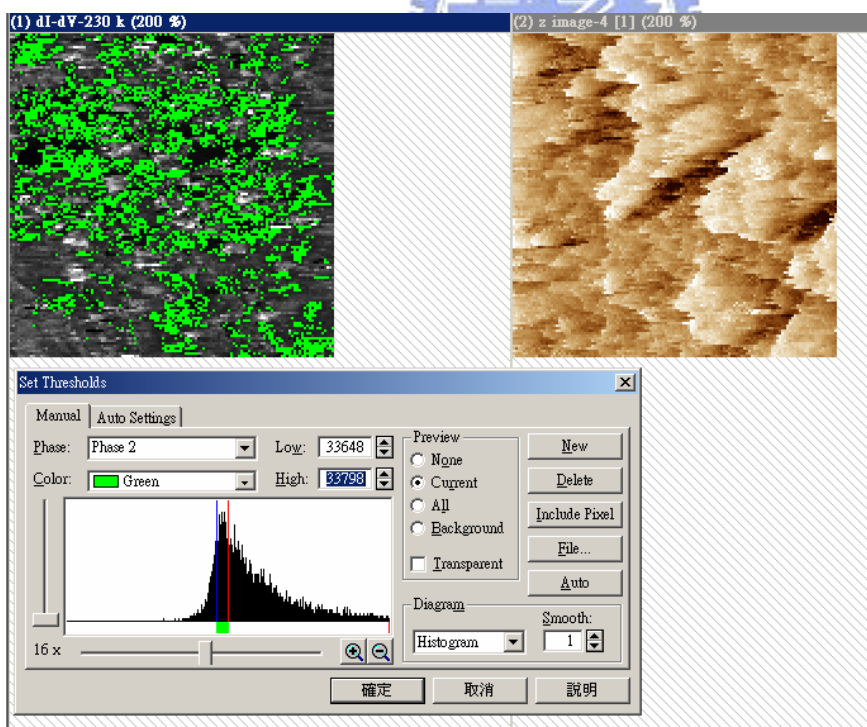


圖 4-13 Histogram 峰值對應 spectroscopic image 示意圖

圖上左為 topographic image at 230K

4.3 結論

我們成功的利用脈衝雷射系統(PLD)在 NGO 基板上成長梯田式層狀結構的 LCMO 薄膜，電阻隨溫度變化及 X 光量測顯示薄膜性質良好，並且以原子力顯微鏡(AFM)確認薄膜表面像當平整，以利於用掃描穿隧式電子顯微鏡(STM)在層狀結構薄膜的交界處和平整處隨溫度變化的研究。

我們的研究發現隨溫度變化在交界處及平整處都的 spectroscopic images 都顯示 dI/dV 值分佈的變化，隨溫度降低變化趨於明顯，在交界處尤其明顯。Histogram 結果也顯示隨溫度降低樣品趨向金屬相。我們推測在交界處容易出現大範圍導電率較佳的區域是因為交界處受應力影響小，較易形成 strain relax 使得 Jahn-Teller 效應小，電子不易被侷限(localized)，電子較易經由 double exchange 形成大範圍的鐵磁金屬態，換句話說即為 double exchange 和 Jahn-Teller effect 的競爭導致相分離範圍的大小。

我們的研究結果顯示相分離和薄膜表面應力的變化有很大的關係，許多研究團隊也已經針對這個問題深入研究，我們還需要更多研究來釐清這個問題。

References

- [1] G.H. Jonker and J.H. van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [2] G. C. Xiong, Q. Li, H. L. Ju, S. M. Bhagat, S. E. Lofland, R. L. Greene, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3031 (1995).
- [3] C.Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [4] H.Y. Hwang , S-W Chenog, P.G. Radaelli, M.Marezio, and B.Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
- [5] N. Mannella, A.Rosenhahn, C.H. Booth, S. Marchesini, B.S. Mun, S.-H. Yang, K. Ibrahim, Y. Tomioka, and C.S. Fadley, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 166401 (2004).
- [6] M. Jaime, M.B. Salamon, M. Rubinstein, R.E. Treece, J.S. Horwitz, and D.B. Chrisey, *Phys. Rev. B* **54**, 11914 (1996).
- [7] O. Toulemonde, F. Studer, A. Barnabé, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau, *J. Phys.* **11**, 109 (1999).
- [8] C. Simom, S. Mercone, N. Guiblin, C. Martin, A. Brûlet, and G. André, *Phys.Rev. Lett.* **89**, 207202 (2002).
- [9] P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato, and G. Polla, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137001 (2002).
- [10] A. J. Millis, B. I. Shraiman, and R. Mueller, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 175 (1995).
- [11] L. Zhang, C. Israel, A. Biswas, R. L. Greene, A. de Lozanne, *Science* **298**, 805 (2002).
- [12] M. Mayr, A. Moreo, J. A. Vergés, J. Arispe, A. Feiguin, and E.Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 135 (2001).

- [13] M. Fäth, S. Freisen, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aart, and J. A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999).
- [14] Ch. Renner, G. Aeppli, B.-G. kim, Yeong-Ah Soh and S.-W. Cheong, *Nature*, 416, 518 (2002).
- [15] T. Becker, C. Streng, Y. Luo, V. Moshnyaga, B. Damaschke, N. Shannon, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 237203 (2002).
- [16] James C. Loudon, Neil D. Mathur & Paul A. Midgley, *Nature*, 420, 797 (2002).
- [17] K. H. Ahn, T. Lookman and A. R. Bishop, *Nature*, 428, 401 (2004).
- [18] B. Gre´vin, I. Maggio-Aprile, A. Bentzen, L. Ranno, A. Llobet, and Ø. Fischer, *Phys. Rev. B* 62, 8596 (2000).
- [19] Mandar Paranjape , A. K. Raychaudhuri, N. D. Mathur and M. G. Blamire, *Phys. Rev. B* 67, 214415 (2003).
- [20] Yeong-Ah Soh, G. Aeppli, N. D. Mathur, and M. G. Blamire, *Phys. Rev. B* 63, 020402 (2000).
- [21] Yeong-Ah Soh, P. G. Evans, Z. Cai, B. Lai, C.-Y. Kim, G. Aeppli, N. D. Mathur, M. G. Blamire, E. D. Iasscs, *J. Appl. Phys* 91 7743 (2002).
- [22] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, and S. –W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
- [23] Y. Tokura, in “Collossal Magnetoresistive Oxides”, Gordon and Breach Science Publishers, Ed. Y. Tokura (2000).
- [24] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).

- [25] D. Stauffer and A. Aharony: *Introduction to Percolation Theory* (Taylor & Francis, London 1994).
- [26] Elbio Dagotto, in “Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance”, Springer, Ed. Elbio Dagotto (2003).
- [27] Wei-Jen Chang, Ph.D. Thesis (2006), Department of Electrophysics National Chiao Tung University.
- [28] S. F. Chen, P. I. Lin, J. Y. Juang, T. M. Uen, K. H. Wu, Y. S. Gou, J. Y. Lin, *Appl. Phys. Lett* 82, 1242 (2003).

