

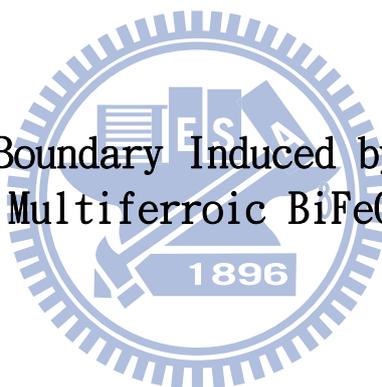
國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

多鐵材料鐵酸鈹磊晶薄膜應變誘發形態相邊界之研究

Morphotropic Phase Boundary Induced by Epitaxial Strain in
Multiferroic BiFeO_3



研究生：王智弘
指導教授：朱英豪 教授

中華民國九十八年七月

多鐵材料鐵酸鈹磊晶薄膜應變誘發形態相邊界之研究

Morphotropic Phase Boundary Induced by Epitaxial Strain in
Multiferroic BiFeO₃

研究生：王智弘

Student: chih-hung Wang

指導教授：朱英豪

Advisor: Ying-Hao Chu

國立交通大學
材料科學與工程學系
碩士論文



Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Materials Science and Engineering

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

國立交通大學材料科學與工程學系（研究所）碩士班

摘 要

現代的功能型智慧材料，如鐵磁或者壓電材料，許多都是利用化學合成金屬的典型方式，使多相的材料演化同時具有兩相存在的邊界，這樣的一個邊界通常具有很大的外延反應。舉凡參雜 Mn 之磁性材料中浮現的龐磁阻效應、參雜的銅氧化物材料中的高溫超導體，或者具有壓電效應的弛緩性鐵電材料。舉例來說，如 $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.33}, \text{Nb}_{0.67})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT)、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{0.33}, \text{Nb}_{0.67})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZN-PT) 在所組成相結構的邊界中，可以測量到非常大的壓電係數，這些包含 Tetragonal 相與 Rhombohedral 相的相邊界中，由於巨大的壓電效應，使得 PZT、PMN-PT、PZN-PT 這些材料帶來廣泛的應用範圍，包含從微尺寸定位器到太陽能感應制動器。

本研究是報告屬於鈣鈦礦的鐵酸鈹- BiFeO_3 (BFO)，經由磊晶薄膜成長於 LaAlO_3 (LAO) 基板上，由於薄膜上應變的誘發，薄膜可同時擁有 Tetragonal 相以及 Rhombohedral 相，兩相的相邊界存在著 'Morphotropic Phase Boundary' (MPB) 特性。相較於眾多文獻報告中的 PZT 存在之 MPB 性質，BFO 在自身單成份的薄膜裡便能擁有 MPB 特性，值得一提的是，BFO 不似 PZT 一般含高污染的鉛 (Pb)

元素，在本研究的量測中，BFO 鐵電、壓電特性的量測中，更勝 PZT 一籌，因此，BFO 壓電薄膜無疑提供了無鉛世界中一種非常好的選擇。

在本研究中，我們試著以一些儀器來分析在 BFO 薄膜表面上這樣的界面，研究這種形成的動態過程。首先我們使用 Laser MBE 磊晶成長 BFO 薄膜，並搭配高壓 RHEED 的監控系統，因此，我們得到 RHEED 繞射圖與振盪曲線，藉以釐清究竟是什麼溫度下，形成這麼一個過渡相。再者，我們利用溫度變化的 RSM 倒晶格分佈圖，來理解相與相邊界結構上的演化。最後掃描式探針顯微鏡 (SPM) 將會為我們掃取 AFM 表面形態圖與 PFM 鐵電區域分析圖，搭配溫度變化的參數來檢視相邊界靜態與彈性上的變化，所有在這界面上與動力學有關的範圍，如結構、表面相形態、鐵電區域特性的形成，將一一發表在這篇研究報告上。



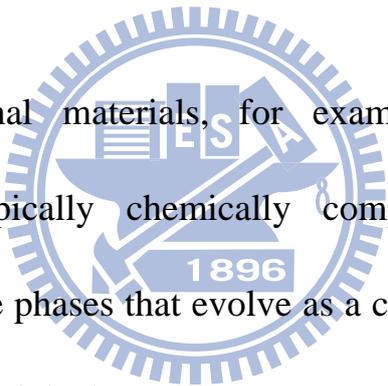
Morphotropic Phase Boundary Induced by Epitaxial Strain in Multiferroic BiFeO₃

student : WANG CHIH HUNG
Hao

Advisors : Dr. Chu Ying

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT



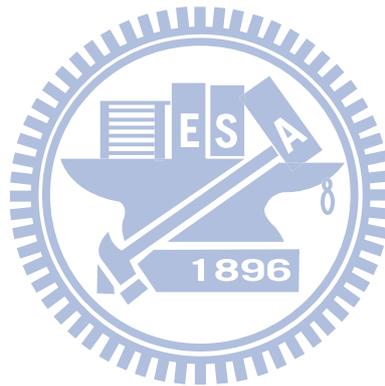
Modern functional materials, for example ferromagnets and piezoelectrics, are typically chemically complex and exhibit the co-existence of multiple phases that evolve as a consequence of chemical alloying. In such materials, huge responses to external stimuli are often found at phase boundaries. Examples of the discovery of such behavior include the emergence of colossal magnetoresistance in doped manganites, high temperature superconductivity in doped cuprates, and large piezoelectric responses in relaxor ferroelectrics. The large piezoelectric coefficients in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT), and $\text{Pb}(\text{Zn}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZN-PT) systems, for example, occur in compositions that lie at the

boundary between two crystal structures, a rhombohedral-to-tetragonal phase boundary . These giant piezoelectric responses have made PZT, PMN-PT, and PZN-PT the materials of choice for a variety of applications ranging from micro-positioners to acoustic sensing in sonar.

In this report, we demonstrate that epitaxial strain can be used to drive the formation of a morphotropic phase boundary (MPB) and exhibit tetragonal phase as well as rhombohedral phase in perovskite-BiFeO₃ (BFO) thin film grown on LaAlO₃ (LAO) substrate. Comparing to MPBs which are often observed in mixed perovskites such in PZT family, the observation of BFO boundaries can exist in a single-component. BFO deserves to be mentioned with huge piezoelectrics and its lead-free component. the observation of such boundaries in a BFO thin film is of great interest for potential applications in next generation .

In this study, we have tried to figure out the kinetics on formation of such a new interface by using various techniques. First of all, we grow BFO films on LaAlO₃ substrates controlled by pulsed laser deposition with high pressure RHEED. We have also used RHEED patterns as well as oscillations to identify the temperature of phase transitions. Reciprocal

space mapping as a function of temperature is used to understand the structural evolution of this phase boundary. In final part, topography and ferroelectric domain patterns as a function of temperature have also been probed by scanning probe microscopy (SPM) to study the electrostatic and elastic boundary conditions of this new interface. The correlation between structure, surface topography, and ferroelectric domain pattern will be addressed to understand the kinetics on formation of this new interface.



誌謝

從散亂、堆滿雜物的一間儲存室，到答答答答…不停作響的雷射聲，碩士生涯就在這兩年不論基礎知識填鴨、或者實驗經驗的培養日子，暫時換了跑道，這過程如同一層一層磊晶成長，不論這塊薄膜的價值性與否，至少帶著它走，可以欣慰點頭意表，這塊薄膜有它存在的意義。這兩年由於朱英豪老大仔細的傳授經驗，亦或些許強迫症的緊逼，有時像天真小孩的討論數據，但又不知道為何三不五時疲勞轟炸下，我可以完成這本屬於自己的論文。當然，這本論文的確不需要在學術界有很重大的地位，不用一傳十、十傳百的眾人閱頌，甚至我在三年後、五年後便堆積在櫃子上與微積分、材料導論泡茶聊天去了。但是，往往一個人的人生意義不是在於有多少回憶，而是在這之中，這些潛移默化，所有的酸甜苦辣帶給你多少轉變，我什麼都不知道，但是我更邁前一步，我更能掌握自己的能力，我不需要帶走什麼、留下任何，只要我能在過程中延續它的完整性，所有的一切將會靠著大家建構起來。感謝朱老大這兩年賦予我實驗無限開火權，很多東西的確是要不停的累積，不斷的進步，想要更聰明就要更有膽識，雖

然實驗七分努力、二分運氣，但是這是一個很美好的過程，那一分成為的試片塚就莫須再加以討論。

時間回到口試的這天，雖然很多人都說口試閉著眼睛，咬著牙就過去了，但是兩位口試委員，吳泰伯老師，張立老師，給我一種不同的體驗，吳老師點出了問題所在，卻又不厭其煩的替我上了好幾課，要知道這個實驗沒什麼，因為實驗的論證並不能使所有的人相信你說的就是真理；而張老師也直接點名口試中最大的問題，拿出來的數據絕對要精確、使人信服，實驗的宗旨在於發掘現象的為何發生、如何發生，而不單單只是對於幾個數據便說出了一個故事。雖然口試已結束，但這場口試讓我所得了許多益處，往後雖然不論從事任何事與物，將秉持以科學邏輯、方式來客觀的解決所有工作與問題。

聰明實驗室是個滿澎風的名稱，當今世上，誰敢自稱聰明阿，不過本實驗室最聰明不外乎就是人人都知道自己不夠聰明，正因為如此，所有的人都是秉持苦幹實幹的精神賣命著，更不會勾心鬥角的深怕自己數據被偷走的瑣事，因為所有的成果都是聰明實驗是在對外發表，既然如此，只要聰明實驗室揚名在外，大家都是受惠的一環。在這裡要感謝的人實在很多，多到可以列一張清單，俊彥學長有了你的大力協助，鯊魚鰓免於成為鯊魚烟於

泛泛餐桌上，在這個領域占有重要的一個地位，梁胖與恆睿學長，許多分析技巧感謝你們的傳授。同屆的 mozo 與修琳，還有最後加入的小王，我當然感謝你們所有有形無形的幫助。楊展、韋呈、阿雷有了你們精良與縝密的幫忙，我才可以在交大公開賽跑完全程賽道。佩砒、貝貝、文怡、香融、櫻慧，史上最強大的消化試片娘子軍，沒有妳們那推積如山的試片將一舉幹掉 Taipei 101。一個看似平凡的研究，其實是靠著眾人的付出與心血構築而成的，雖然實驗不像完美晶格一般，但有缺陷才有變化、有差排才能豐富這死板的定律。



雖然這誌謝寫到此，早已許多人直接按 end，但是我不得不感謝我的換帖兄弟，我的拜把弟兄。這些高中朋友、大學朋友陪伴著一個無敵嘴砲王，雖然你們總是漏我氣，還有人無理智的支持我所有事，我的人生還在而立打轉，你們的相從總使我不孤單，你們的鼓勵讓我總是莫名其妙又做出了不能解釋的謬事，而這謬事常常成為我繞圈圈多走好幾步的選擇，這些選擇卻是我成長與堅強的經歷，也因為如此，我喜歡我所走的道路，因為有你們。

所有的一切一切，我要謹獻給我最敬愛的父親、最親愛的母親，爸爸媽媽我愛你們，雖然我從來不念書，你們還是讓我做我也不知道我在做什麼的事，雖然媽媽從來不過問兒子的事情，

但那顆揪著的心我可以明瞭，老爸真是抱歉，每次你在關切兒子近況、以及關心未來的時候，這種五兩撥十萬斤的敷衍，我自己都覺得汗顏。我很幸運的生長這個家庭，讓我可以多重方向、沒有壓力的尋找我的目標。也因為如此，你們不用擔心，雖然我的論文你們可能稍嫌不能理解，但是我來跟你們簡單的解釋，型態相邊界存在於 Tetragonal 與 Rhombohedral 兩相之間，所以它的壓電特性非常的卓越；我是你們的兒子，所以我的所有成功、未來出人頭地的表現，完全因為有你們。



我的家人

2010.06.17 王智弘

目錄

中文提要	i
英文提要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	v

一、研究簡介

1.1	研究動機.....	1
1.2	常溫多鐵性質鈹鐵氧化物- BiFeO_3 (BFO).....	5
1.3	邊界 Morphotropic Phase Boundary(MPB)	9

二、實驗流程

2.1	脈衝式雷射分子束磊晶系統 Laser Molecular Beam Epitaxy (MBE)	11
2.2	磊晶薄膜的成長.....	15
2.3	X光繞射分析以及 Reciprocal Space Mapping (RSM) 量測	
2.4	掃描式探針顯微鏡(Scanning Probe Microscope, SPM)	

2.5	穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM)	21
三、結果與討論		
3.1		
3.2	薄膜應力的釋放	22
3.3	Tetragonal 相存在的證據	25
3.4	BiFeO ₃ 薄膜厚度變化	27
3.5	BiFeO ₃ 混合相表面分析	28
3.6	R-BFO 以及 T-BFO 混合相的 RSM 倒空間分佈圖分析	31
3.7	R-BFO 與 T-BFO 混合相的表面形態以及剖面關係	32
3.8	R-BFO 與 T-BFO 混合相的交界面	35
3.9	一種新發現的 MPB 介面	38
3.10	鍍膜製程溫度的控制	41
3.11	混合相相變化出現的溫度	43
3.12	升、降溫時條紋線的相變化	45
	相變化動態過程	48
四、總結		
	無鉛的壓電材料	51
參考文獻		

圖表

圖 1.1	BiFeO ₃ 溫度對應變相圖	--- 2
圖 1.2	薄膜與基板匹配示意圖以及 R-BFO 與 T-BFO 相結構圖	--- 4
圖 1.3	BFO 單位晶格以及 pseudo-cubic 結構圖	--- 6
圖 1.4	R-BFO 相的居禮溫度與八個極化方向圖	--- 7
圖 1.5	BFO 各方向薄膜的極化量圖	--- 8
圖 1.6	MPB 形態相邊界成份相圖	--- 10
圖 2.1	分子束雷射磊晶系統示意圖	--- 13
圖 2.2	反射式高能量電子繞射示意圖	--- 14
圖 2.3	BFO 薄膜磊晶及振盪圖	--- 16
圖 2.4	X 光繞射與單位晶格圖	--- 18
圖 2.5	掃描式探針顯微鏡示意圖	--- 20
圖 3.1	不同厚度薄膜的 X 光繞射比較圖	--- 23
圖 3.2	T-BFO 與 R-BFO 不同的應力釋放比較圖	--- 24
圖 3.3	高解析 TEM 分析 T-BFO、R-BFO 圖	--- 26
圖 3.4	T-BFO、R-BFO、Mixed 相 PFM 圖	--- 26
圖 3.5	不同厚度 AFM 與 RSM 比較圖	--- 29
圖 3.6	使用遮罩磊晶不同厚度薄膜，表面形態研究圖	--- 30

圖 3.7	RSM 與 AFM 形態相邊界分析圖	--- 33
圖 3.8	AFM 與 TEM 剖面相邊界分析圖	--- 36
圖 3.9	高解析倍率分析剖面相邊界與模擬圖	--- 39
圖 3.10	相邊界剖面以及相變化分析圖	--- 40
圖 3.11	不同溫度所生長的薄膜圖	--- 42
圖 3.12	RHEED 降溫繞射圖以及變溫 XRD 實驗圖	--- 44
圖 3.13	變溫 AFM 圖與變溫 XRD 圖比較	--- 47
圖 3.14	AFM 縱深分析與相變化模擬圖	--- 48
圖 3.15	相變化 3D 模擬圖	--- 50
圖 4.1	PZT 與 BFO 極化量與壓電常數比較圖	--- 52