

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

應變對於鐵酸鈹薄膜多鐵性質之影響

Influences of strain on multiferroic properties of BiFeO₃ thin films

研究生：董兆凱

指導教授：朱英豪 博士

中華民國九十九年六月

應變對於鐵酸鈹薄膜多鐵性質之影響

Influences of strain on multiferroic properties of BiFeO₃ thin films

研究生：董兆凱

student:Chiao-Kai Tung

指導教授：朱英豪 教授

Adivisor:Ying-Hao Chu

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 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年六月

應變對於鐵酸鈹薄膜多鐵性質之影響

學生：董兆凱

指導教授：朱英豪 博士

國立交通大學材料科學與工程學系（研究所）碩士班

摘 要

鐵酸鈹(BiFeO_3)為一室溫多鐵材料，許多文獻的理論計算出 misfit 應變會改變此材料晶體結構，並影響其多鐵性質。本實驗係以實際量測方法驗證其理論預測是否正確。

試片以脈衝雷射沉積法先將鏷鎳氧(LaNiO_3)薄膜鍍製在 LaAlO_3 、 NdGaO_3 、 $(\text{La, Sr})(\text{Al, Ta})\text{O}_3$ 、 SrTiO_3 、 DyScO_3 基板之上當底電極使用，約 5nm 厚。再鍍製 BFO 薄膜約 20nm， NdScO_3 惟無適當之底電極，故直接鍍製 BFO 於基板之上。

我們對於不同試片量測 $\theta-2\theta$ 掃描與倒晶格空間分析，判定在 LAO 與 NSO 上為 Tetragonal 與 Orthorhombic 晶體結構；以壓電力顯微鏡得知鐵電極化方向會隨著壓應力增加而漸漸垂直於膜面；K-edge 可探討其離子環境與配位數，T 相中鐵離子的配體為氧的五角錐，也造成了正負電荷中心的偏離；L-edge 分析我們利用 Fe_2O_3 磁軸旋轉的特性，可單純探討 XMLD 的貢獻，以此判定 BFO 的磁矩方向，將以上實驗數據整理可得知隨著相變化，鐵電、反鐵磁的排列如何改變。

以上皆探討應變對於多鐵性質的影響，最後我們用壓電力顯微鏡改變 BFO 的極化方向，成功的將 R 相 BFO ”反轉”成 T 相，表示應變與極化這兩個物理量是可逆的。

Influences of strain on multiferroic properties of BiFeO₃ thin films

Student: Chiao-Kai Tung

Advisor: Ying-Hao Chu

Department (Institute) of Material Science and Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Magnetoelectric multiferroic materials which have coupled electric, and magnetic, that result ferroelectricity and ferromagnetism . These compounds are explored in transition-metal-oxide that present great opportunities for applications in information storage, sensors and green materials. BiFeO₃ (BFO) is a room-temperature , single- phase magnetoelectric multiferroic which present ferroelectric polarizations along <111> directions and G-type anti-ferromagnetism . Our study suggests an isostructural change can be induced by epitaxial strain, which is usually driven by temperature or high pressure in solids. Such a transition can induce large displacement of ions that causes high polarizations and show great potential for green piezoelectrics.

By using substrates with different lattice parameters for the growth of BFO thin films ,we can get different strain states. In order to fully understand how these strains affect the structure, polarization rotation, ferroelectric domains and environment of ions, we have several techniques to build the framework. X-ray analysis ,such as reciprocal space mapping has been used to understand the structure correlation with strain states. Piezoresponce microscopy has been used to probe the ferroelectric domains .We can also find how the local environment of iron and oxygen ions changed by using X-ray absorption near edge structure (XANES).

誌謝

碩士生涯兩年一下子就過去了，想到在交大也待了六年之久，現在終於要離開這裡，心裡真是悲喜交加。在這裡有許多同學朋友的陪伴，一起打氣加油陪我度過難關。

首先我要感謝我的爸媽，總是支持我每一個決定，給我的是全世界最好的愛，我愛你們！還有女友在我低潮的時候陪伴我及給我鼓勵，讓我撐下去。感謝老大，讓我看到就算是再厲害的人也要用這樣積極的態度去面對工作、面對人生，不輕易放棄並且要多動腦。雖然在這兩年求學過程有些許掙扎，但回顧過去，其實我的心境也成長了不少。

感謝口試委員林諭男老師及張立老師給我學業上的指教，讓我了解必須加強自己的應對進退以及對實驗細節的執著。感謝實驗上幫助我很多的恆睿學長、梁胖學長、勇哥、昌洋學長及何青學姊。接下來感謝我們 Smart group 的同胞們，智弘：常跟你一起耍白爛，希望你可以找到一份”理想”的工作。Move：你是我看過最認真的一個人，雖然我很常欺負你，但在我心目中你是條最帥的香腸。還有阿雷、佩砵：還剩一年要撐下去喔！文怡、香融、韋呈、建毅：實驗室以後就靠你們了！還有感謝幫我們打理一切大小事的助理小姐彥貝。雖然我要登入國軍 online 了，但是我的心與各位同在！

謹誌

中華民國九十九年六月於交大

目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
圖目錄	vi
第一章 前言	1
1-1 簡介	1
1-2 研究動機	1
第二章 文獻回顧	3
2-1 鐵酸鈹晶體結構與性質	3
2-1-1 晶體結構及多鐵性質	3
2-1-2 應變-溫度相圖	5
2-2 脈衝雷射沉積系統	7
2-2-1 PLD 簡介	7
2-2-2 PLD 機制	8
2-2-3 薄膜的成核與成長	13
2-3 X 光吸收光譜	15
2-3-1 吸收原理	15
2-3-2 晶體場理論	18
2-3-3 氧的 K-edge 吸收光譜	20
2-3-4 線性二向性(Linear Dichroism)	23

第三章 實驗流程	28
3-1 試片製備	28
3-1-1 基板處理	28
3-1-2 鍍膜製程參數	29
3-2 薄膜性質分析	31
3-2-1 X 光繞射分析	31
3-2-2 掃描探針顯微鏡	34
3-2-3 X-ray 吸收光譜	38
第四章 結果與討論	40
4-1 XRD 晶體結構分析	40
4-1-1 徑向掃描(θ - 2θ scan)	40
4-1-2 倒晶格空間分析(Reciprocal Space Mapping)	43
4-2 鐵電極化分析	46
4-3 離子環境與反鐵磁特性分析	48
4-3-1 K-edge 分析	48
4-3-2 L-edge 分析	52
4-4 極化反轉導致相變化的產生	55
第五章 結論	59
參考文獻	61

圖目錄

圖 2-1	BF0 單位晶胞	3
圖 2-2	取 psuedo - cubic	3
圖 2-3	BF0 為鈣鈦礦結構	4
圖 2-4	共有八種可能的極化方向	4
圖 2-5	反鐵磁與鐵電關係示意圖	5
圖 2-6	(a) G-type 反鐵磁排列 (b)D-M 交互作用	5
圖 2-7	BF0 之應變-溫度相圖	6
圖 2-8	極化分量與應變之關係(T=25°C)	6
圖 2-9	角度 Ψ (Ps 與 110 之夾角) 與應變的關係圖	6
圖 2-10	可以從 plume 的顏色、尺寸與形狀得知靶材的種類	8
圖 2-11	plume 與基板相互作用原理	11
圖 2-12	plume 噴射至基板後，分子可能的運動情形	13
圖 2-13	七種不同成長模式之橫截面	14
圖 2-14	X 光入射示意圖	16
圖 2-15	吸收能階標示	16
圖 2-16	X 光吸收光譜組成圖	17
圖 2-17	過渡金屬氧化物八面體示意圖	19
圖 2-18	3d 軌域因為晶體場效應使得能階分裂	20
圖 2-19	過渡金屬氧化物吸收峰強度	21
圖 2-20	2p-3d 軌域峰值強度與電子數的關係	22
圖 2-21	電子的高自旋態與低自旋態	23
圖 2-22	t_{2g}/e_g 比例與自旋態的關係	23
圖 2-23	線性偏振光	24
圖 2-24	(a)軌域異向性 (b)磁矩造成的異向性	24

圖 2-25	spin-orbital 耦合造成電荷分布不均	25
圖 2-26	主量子數 $n=2$ ，不同 m_j 的情形	25
圖 2-27	當角動量 $q=\pm 1$ 的線偏振 X 光平行入射試片的磁矩時 L-edge 的吸收光譜	26
圖 2-28	兩種不同類型的 XMLD 量測	27
圖 3-1	STO 基板處理流程	28
圖 3-2	蝕刻及退火流程圖	29
圖 3-3	實驗流程圖	30
圖 3-4	鍍膜使用之 Laser MBE 系統	30
圖 3-5	小二環粉末繞射儀	31
圖 3-6	X 光繞射圖	32
圖 3-7	四軸繞射儀與其示意圖	34
圖 3-8	原子間作用力與距離的關係圖	35
圖 3-9	AFM 偵測表面形貌方式	35
圖 3-10	壓電力顯微鏡	37
圖 3-11	in-plane 的極化測量	37
圖 3-12	Veeco-E-scope 五代	38
圖 3-13	同步輻射光路徑	38
圖 3-14	同步輻射光沿切線方向行進	39
圖 4-1	晶格常數圖	41
圖 4-2	在不同基板上的 XRD 圖與其對照之晶格常數、磊晶應變	41
圖 4-3	BF0 堆疊在長方晶(Orthorhombic)結構上的幾何形貌	42
圖 4-4	對 BF0 L 方向做垂直柱狀掃描	43
圖 4-5	RSM 量測	44
圖 4-6	c/a 值與 a 軸大小作圖	45

圖 4-7	三種不同應力狀態的 BFO PFM 圖	46
圖 4-8	(a)探針掃描與長方晶基板切割的方向關係 (b)BFO/NSO 的 IP 圖形	47
圖 4-9	三向與極化方向的關係	48
圖 4-10	應變造成配位場分裂	49
圖 4-11	平行與垂直 C 軸入射可得知不同方位的簡併態分裂	50
圖 4-12	BFO 氧 K-edge 吸收光譜	51
圖 4-13	LAO 上的能階分裂	52
圖 4-14	Fe ₂ O ₃ 磁矩翻轉圖	52
圖 4-15	兩種 Fe ₂ O ₃ 的 XMLD 量測	53
圖 4-16	BFO L-edge XMLD	54
圖 4-17	反鐵磁平面變化與應力之關係	55
圖 4-18	理論計算出的配位情形	56
圖 4-19	BFO/LNO/NGO R-T switching 示意圖	56
圖 4-20	當負偏壓加大後，表面形貌、OOP、IP 的變化系列圖	57
圖 4-21	R-T switching 為可逆反應	58
圖 4-22	T 相與 O 相內部晶體排列與多鐵性質	60

第一章 前言

1-1 簡介

多鐵性質(multiferroics)指的是材料結構同時具有(反)鐵電與(反)鐵磁的有序排列，通常在此材料中磁域與電域會有某一程度的耦合，故多鐵材料也可算是一種磁電材料，但後者涵蓋的範圍還包括了壓電(Piezoelectric)與磁伸縮(magnetostrict)^[1-4]。由於近年來理論計算與磊晶技術的進步，使得多鐵材料再次的蓬勃發展，鐵酸鈹- BiFeO_3 (BFO)^[5]被現今世界各地的科學家廣泛研究，因為它是目前為止唯一被證實在室溫具有多鐵性質的單相材料，這代表它能在一般電腦的工作溫度下進行磁電訊號的轉換，極有潛力成為新一代的電子元件，但還有其漏電流、製備不易等困難等著科學家與工程師們去克服。

1-2 研究動機

一般固態材料在高壓及劇烈溫度改變才會產生相變化，我們經由脈衝雷射沉積系統-Pulsed Laser Deposition(PLD)^[6]將 BFO 薄膜磊晶在不同基板上，因為基板與薄膜的晶格常數不同，使得薄膜產生不同的 misfit 應變，經由理論計算與 X 光繞射(X-ray Diffraction)、倒空間分析(Reciprocal Space

Mapping)、掃描探針顯微鏡(Scanning Probe Microscopy) 等分析工具驗證之下,發現在壓應力(BFO/LAO)與張應力(BFO/NSO)情況之下會產生與塊材 BFO 不同相。

對於許多鐵電材料相變化與極化的研究目前已相當廣泛,但在 BFO 這塊領域,許多相關物理特性的變化仍止於理論計算^[7-10]而已,我們研究的基礎就是建立在這些理論之上,利用一些技術,比如:壓電力顯微鏡、X 光吸收能譜去分析應變實際上到底對於其離子環境、配位數、鐵電極化以及反鐵磁排列有什麼影響。希望能建構起一套完整的模型,幫助我們深入了解 BFO 的性質。

第二章 文獻回顧

2-1 鐵酸鈹晶體結構與多鐵性質

2-1-1 晶體結構及多鐵性質

BiFeO_3 的單位晶胞及晶格常數如圖 2-1 所示，空間群為 $R3C$ ^[11,12]，若我們取 psuedo - cubic(圖 2-2)則可視為鈣鈦礦(perovskite)- ABO_3 結構(圖 2-3)，鈹離子占據了八個角落位置，鐵離子占據了體心位置，氧離子則占據了六個面心位置，而鐵離子被包含在氧離子的八面體中，如圖 2-3 所示。 BFO 為菱方晶(Rhombohedral)，其晶格常數為 3.965\AA 、 $\alpha=89.42^\circ$ ，由於晶格沿 $\langle 111 \rangle$ 軸方向拉長的關係，使得電荷中心偏離原來的位置，也就是 BFO 鐵電自發極化的來源^[13]。在鐵電的

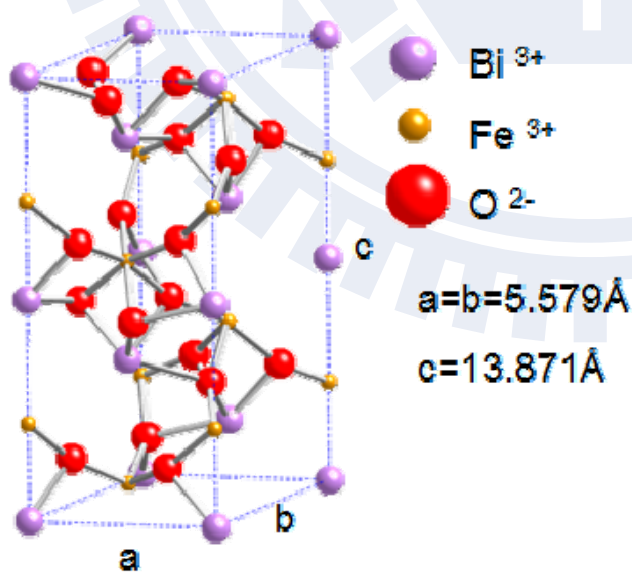


圖 2-1 BFO 單位晶胞

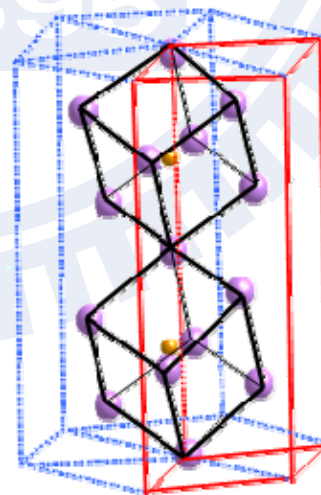


圖 2-2 取 psuedo - cubic

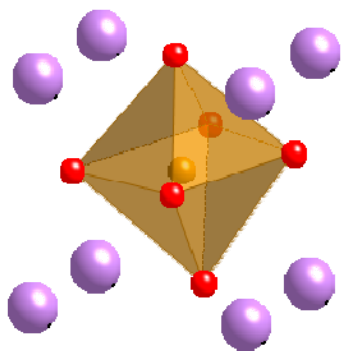


圖 2-3 BFO 為鈣鈦礦結構

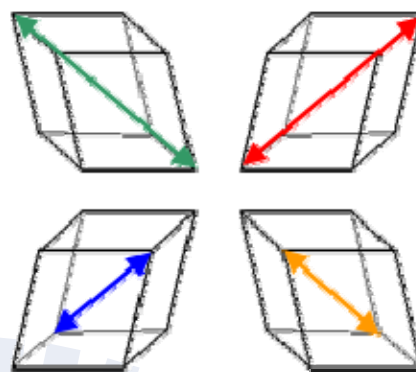


圖 2-4 共有八種可能的極化方向

居禮溫度(Curie temperature)^[14]1103K 以上，晶體為正立方體，故電荷中心不偏移，沒有自發的極化現象，為一般介電材料(dielectric)。BFO 鐵電極化有八種可能的極化變異體(polarization variants)，對應至四種結構變異體(structural variants)如圖 2-4。

BFO 另一特性則是在尼爾溫度(Neel temperature)^[15]643K 之下具有 G-type 反鐵磁性(antiferromagnetic)，也就是在相鄰的(111)平面上鐵離子的自旋方向相反，使得平面間磁矩相消，成為一有序排列的次晶格，在此平面上有六個等量的易磁化軸(easy axis)(圖 2-5)，相鄰的反鐵磁平面因為 D-M(Dzyaloshinskii-Moriya Type)交互作用，使得相反磁矩的夾角不為完全抵銷，而產生一淨磁矩(圖 2-6)，此磁矩亦在反鐵磁平面上，我們一般稱 BFO 的易磁化軸(easy-axis)就是指這個向量。也由於反鐵磁平面(111)與鐵電極化方向 $\langle 111 \rangle$ 垂直這項特性，使得磁性以及鐵電這兩項物理特性能夠產生連結。

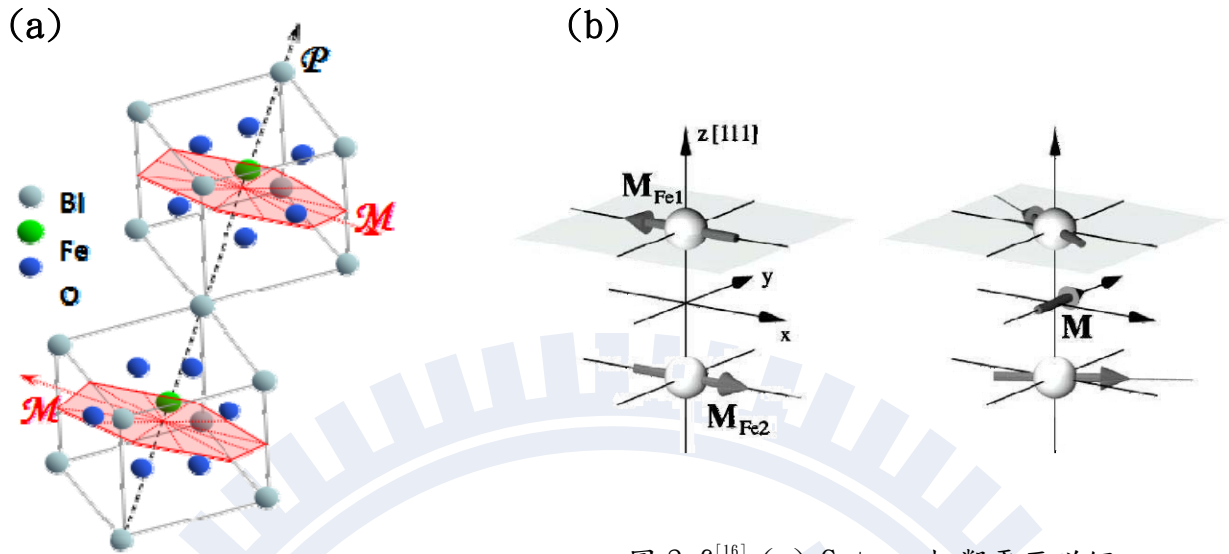


圖 2-5 反鐵磁與鐵電關係示意圖：
(111)平面上有六個等量的 easy axis

圖 2-6^[16] (a) G-type 相鄰平面磁矩相消，淨磁矩為零 (b)由於D-M交互作用，使得鐵的磁矩偏移一角度

2-1-2 應變-溫度相圖

當異質磊晶在基板上時，因為基板與薄膜間晶格常數的不同會產生一磊晶應變(epitaxial strain)，可寫成下式：

$$\varepsilon = \frac{a_s - a_f}{a_f}$$

其中 a_s 、 a_f 分別為基板(substrate)與薄膜(film)的晶格常數。許多鐵電材料(BaTiO₃、PbTiO₃)^[17-20] 因為應變而產生相變化、鐵電極化旋轉以及介電性質改變等等已被討論。而 L. Chen^[21] 利用 Landau - Denvenshire(LD)^[22] 方法計算出 BFO 在不同溫度、應變時熱力學的穩定相，建構出圖 2-7 的相圖。

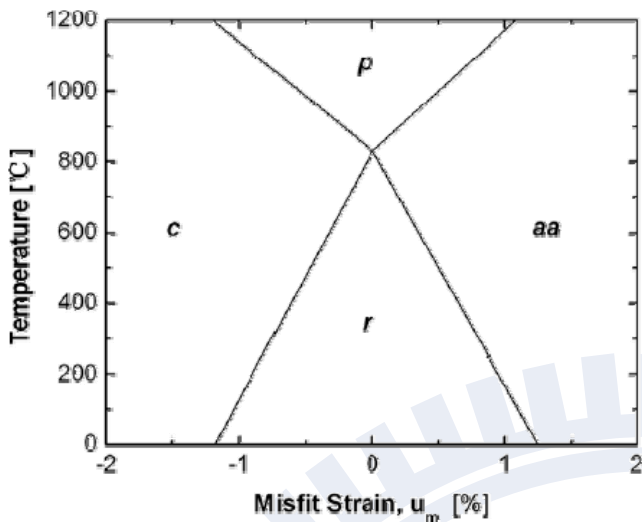


圖 2-7^[21] BFO 之應變-溫度相圖

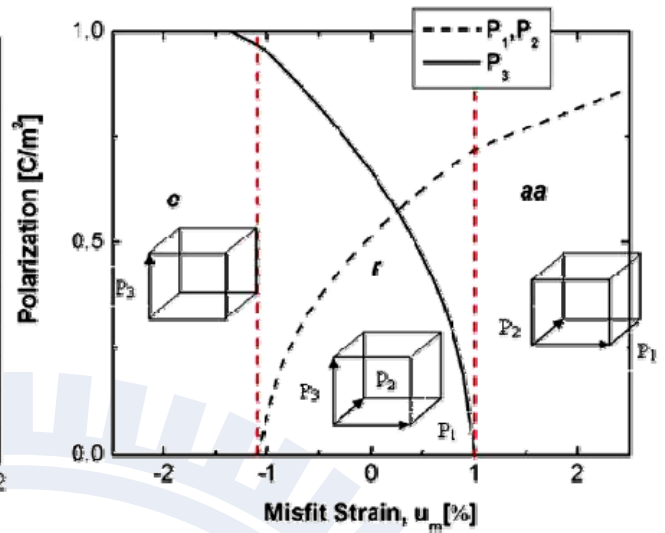


圖 2-8^[21] 極化分量與應變之關係(T=25°C)

上圖 p 相為 paraelectric phase(順電相)，因為高溫時穩定相為立方晶結構，使得自發極化消失，為一般陶瓷介電材料。r 相為 BFO 單斜晶相，因為受到磊晶應變而降低原本的對稱性，使得 $a=b \neq c$ ，極化分量 $P_1=P_2 \neq 0$ 、 $P_3 \neq 0$ ，為變形的 rhombohedral 相，但是為了方便起見，下文還是稱之為 R 相；c 相受到較大的壓應力而變成了 tetragonal 相， $P_1=P_2=0$ 、 $P_3 \neq 0$ ；aa 相受到了張應力，形成了 orthorhombic 相， $P_1=P_2 \neq 0$ ， $P_3=0$ 。我們可以從圖 2-7、2-8 發現，鐵

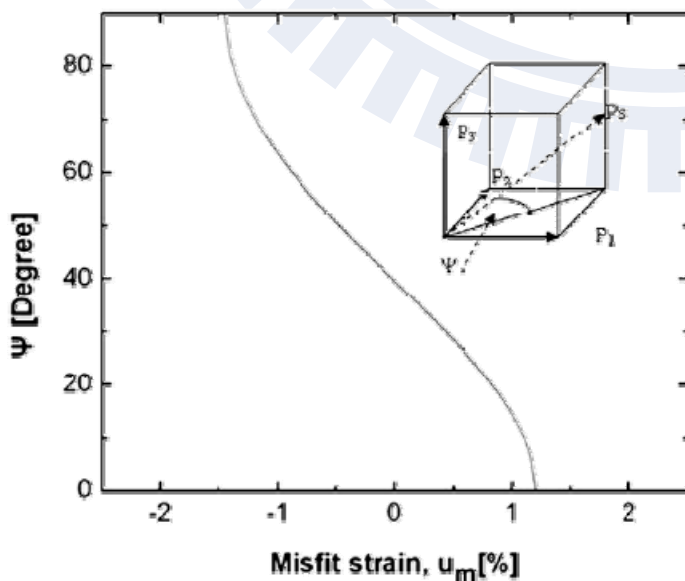


圖 2-9^[21] 角度 Ψ (P_s 與 110 之夾角) 與應變的關係圖

電的居禮溫度會隨著正向應變及負向應變的增加而提高，以及自發極化 P_s ($P_s = \sqrt{2P_1^2 + P_3^2}$) 隨著應變由負到正而從 [001] 旋轉至 [110]，也就是完全 Out-of-Plane(OOP) 轉至 In-Plane(IP)，故我們可以從 PFM 不同方向的訊號得知相的轉變。

2-2 脈衝雷射沉積系統(Pulsed Laser Deposition)

2-2-1 PLD 簡介

雷射擁有相當多的特性，例如狹窄的頻率帶寬(frequency bandwidth)、相干性以及高能量密度，能夠汽化堅硬、耐熱的物質，並且能將多成分組成的物質以相同的化學劑量比沉積在基板上，這一項雷射應用技術，就是所謂的脈衝雷射沉積。

早在 1916 年愛因斯坦已提出受激發射作用，但要等到 1960 年才由 Theodore H. Maiman 建造出第一台以紅寶石棒為媒介的雷射激發器。使用雷射熔化物料的歷史要追溯到 1962 年，Breech 與 Cross^[23] 利用紅寶石雷射汽化與激發固體表面。三年後 Smith 與 Turner^[24] 才利用來沉積薄膜，是為雷射鍍膜技術的先驅。初期由於雷射種類有限、輸出不穩定以及重複頻率太低，使得雷射鍍膜技術發展處處受限。往後十年因雷射科技急速發展^[25, 26]，以及

Q-switch 雷射問世，因其能產生極短的雷射脈衝，使得靶材的蒸發一致，可沉積化學劑量比相等的薄膜，由於許多超導、鐵電、鐵磁都是屬於三元或四元組成成分以上的陶瓷材料，元素的劑量比影響其性質甚巨，故 PLD 成長此類材料頗具優勢，使得許多理論預測的結構才能得以製作。

2-2-2 PLD 機制

^[6]PLD 製程利用脈衝雷射光束經聚焦後導入真空腔內的靶材上，靶材表面吸收大量電磁輻射，導致靶材物質瞬間汽化成一團具有高動能的電漿氣體，我們稱之為等離子羽狀物(plasma plume)，如圖 2-10。因為一般物質對於紫外光吸收較強，吸收深度較短，所以 PLD 製程多採用紫外光波段之準分子雷射或固態雷射。



圖 2-10 可以從 plume 的顏色、尺寸與形狀得知靶材的種類

由於雷射的加熱速率極高(10^8 K/秒)，所以靶材各組成物質還未達到熱平衡之前即瞬間被一致蒸發，無須理會個別蒸發點，使得此團高能電漿氣體的

元素成分比例與靶材完全一致。此外，由於熔化物質的高加熱速率，PLD 比其他沉積技術要求的基板加熱溫度來的低，因此鍍製半導體與他下面的積體電路(Integrated circuit)時，較能抑制熱降解(thermal degradation)之情形。

撇開上述優點，PLD 還是有其缺點存在。其中一個較嚴重的問題就是一些 laser particle 會沉積在基板上，導致這些濺汗的物理機制包括：表面下的沸騰(sub-surface boiling)、衝擊波反衝壓力(recoil pressure)造成的液態層噴濺以及層離(exfoliation)。微粒的體積可能有幾 μm 那麼大。這些微粒會阻礙隨後膜層的形成，也會大大影響薄膜的導電特性。PLD 的另一個問題，是由於雷射的絕熱膨脹(adiabatic expansion)導致溶化成分分布角度狹窄，在靶材表面形成 plume 及凹痕。這些缺點削弱了 PLD 生產大面積均勻薄膜的用處，因此未能在工業上大展身手。最近發展了一些方式，比如說插入擋板(shutter)能夠有效阻擋大微粒，轉動靶材與基板有助於形成較大的均勻薄膜。

PLD 的系統設備簡單，相反地，它的原理卻是非常複雜的物理現象。它涉及高能量脈衝輻射衝擊靶材時，雷射與物質之間的所有物理相互作用，包括 plume 的形成，其後已熔化的物質通過 plume 到達已加熱的基板表面的轉移，及最後的膜生成過程。所以，PLD 一般可以分為以下四個階段：

1. 雷射輻射與靶材的相互作用
2. 熔化物質

3. 熔化物質在基板的沉積

4. 薄膜在基板表面的成核 (nucleation) 與成長(growth)

在第一階段，雷射光束聚焦在靶材的表面。達到足夠的能量通量與短脈衝寬度 (short pulse duration) 時，靶材表面的一切元素會快速受熱，到達蒸發溫度。物質會從靶材中分離出來，而蒸發出來物質的成分與靶材的化學計量相同。物質的瞬時溶化率 (instantaneous ablation rate) 取決於雷射照射到靶材上的流量。溶化機制涉及許多複雜的物理現象，例如碰撞、熱，與電子的激發、層離，以及流體力學。

在第二階段，根據氣體動力學定律 (laws of gas-dynamic)，發射出來的物質有移向基板的傾向，並出現向前散射峰化 (forward peaking) 現象^[27]。據 R. K. Singh^[28] 描述，空間厚度隨函數 $\cos^n \theta$ 而變化，而 $n \gg 1$ 。雷射光斑的面積與等離子的溫度，對沉積膜是否均勻有重要的影響。靶材與基板的距離是另一個因素，支配溶化物質的角度範圍。Hanabusa^[29] 也發現，將一塊擋板放近基板會縮小角度範圍。

第三階段是決定薄膜品質的關鍵。放射出的高能電漿碰擊基板表面，可能對基板造成各種破壞。圖 2-11 表明了相互作用的機制。濺射表面的部分原子，而在入射流與受濺射原子之間，建立了一個碰撞區(熱能區)。膜在這個區域形成後立即生成，這個區域正好成為凝結粒子的最佳場所。只要凝結率比受濺射粒子的釋放率高，熱平衡狀況便能夠快速達到，由於溶化粒子流減弱，

膜便能在基板表面生成。

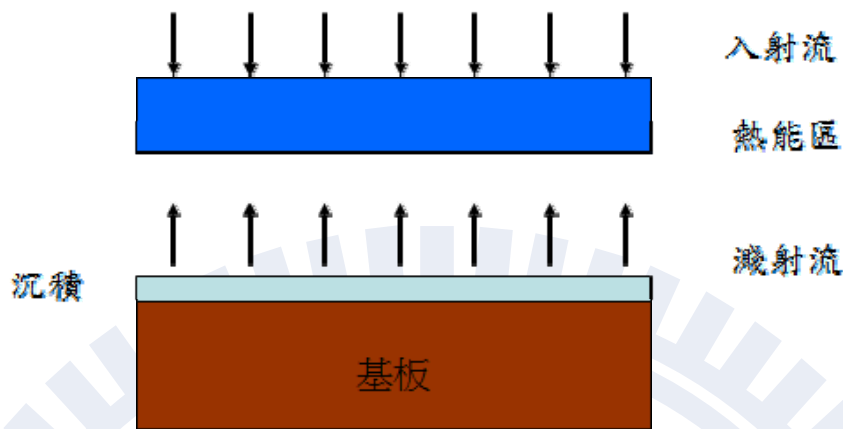


圖 2-11 plume 與基板相互作用原理

第四階段晶體膜的成核與生長依賴許多因素，例如密度、能量、電離率、凝結物質的種類、溫度，以及基板的物理化學特性。生成機制的兩個主要熱力學參數是基板溫度 T 及過飽和現象 (supersaturation) Δm 。它們的關係可以以下面的式子表示為

$$\Delta m = kT \ln(R / R_e)$$

上式的 k 是波茲曼常數 (Boltzmann constant)， R 是實際沉積率， R_e 是沉積率於溫度 T 時的平衡值。

成核過程依賴三部分—基板、凝結物質、蒸氣—的界面能 (interfacial energies)。核的最低能量形狀就像一頂帽。核的臨界體積 (critical size) 由驅動力 (driving force) 支配，例如沉積率與基板溫度。具備輕微過飽和現象特徵的大核，會在基片上形成膜的局部斑點 (島)，斑點其後逐漸生成，

並且接合起來。隨著過飽和現象增強，臨界核會收縮，直至高度達到原子的直徑，即是說臨界核的形狀最後會變成一層厚度只有原子直徑的二維薄層。至於過飽和現象過大時，在不完全濕潤的異質基板上會出現逐層逐層的成核作用。

晶體膜的形成依靠表面吸附原子（汽化的原子）的流動性。通常，吸附原子黏附在新形成膜中的固定位置之前，會擴散到幾個原子大小的距離。而吸附原子的表面擴散能力取決於基板的表面溫度：高溫能促進晶體快速形成，而且不會有晶體缺陷；而在低溫或過飽和現象過大所形成的晶體，由於受到高能粒子碰擊，晶體結構可能遭到破壞，導致形成無序結構，甚至非晶結構。

Metev 與 Veiko^[30, 31] 提出計算 N_{99} 的方程式。 N_{99} 即膜由開始形成，疏薄，斷斷續續，直至連成一體後的平均厚度。方程式為

$$N_{99} = A(1/R)^{1/3} \exp(-1/T)$$

方程式的 R 是沉積率（與過飽和現象有關）， T 是基板的溫度，而 A 是與物質有關的常數。

在鍍膜的過程中，熔化物質的短雷射脈衝寬度（~10ns）及瞬間傳播（<10 μ s），使得沉積率能夠達到極高的數值（~10 μ m/s）因此促進了逐層的成核作用，製造出超薄而平滑的膜。另外，由於高能熔化核素的快速沉積，基板表面的溫度會升得很高，因此，為了晶體膜的生長，採用 PLD 時基板溫度就需要低一些。

2-2-3 薄膜的成核與成長

初始的成核與成長

分子沉積在基板上的連鎖圖如 2-12^[32]所示。首先，分子可能經過彈性碰撞(不失去能量)然後變回氣體，或是失去動能而在表面被捕捉，若是完全轉換，我們稱之為”熱化(thermalized)”。分子被捕捉的機率可表示為被表面捕捉的分子數/轟擊表面的分子總數，而這比例就是常見的黏滯系數(sticking coefficient)。

一旦吸附在表面之上，分子有可能蒸發或是移動位置，在平面上移動的能量分布可描述為連續的波峰以及波谷，在波谷為吸附點，也就是能量穩定態；波峰為分子較不可能吸附之處；鞍點(saddle point)則為分子剛到達表面而傾向往能量較低處移動時的點。在此情形下階梯為能量穩定之處。

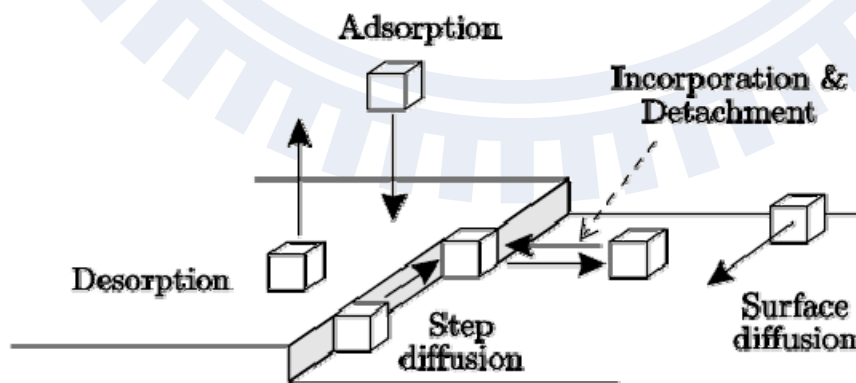


圖 2-12^[32] plume 噴射至基板後，分子可能的運動情形

成長模式

然而異質成核我們還必須考慮到一些材料界面本身的特性，比如說 2-D 或是 3-D 的成核方式就與界面能有很大的關係。如圖 2-13，薄膜與基板的以及薄膜分子間的界面能決定了上面三種傳統的成長模式^[33, 34]。若是薄膜-基板的界面能=薄膜分子間的界面能，會傾向於 Frank and Van der Merwe^[35] (layer-by-layer)，分子會” complete wetting ”；若是薄膜-基板的界面能> 薄膜分子間界面能，分子會傾向” no wetting ”，形成 3-D 島狀結構，稱為 Volmer-Weber^[36] 成長機制；若是介於兩者之間則為 Stranski-Krastanov^[37] 機制。若是要更精確的描述所有的機制，則要考慮熱力學的驅動力(過飽和)、薄膜基板間的 misfit 以及基板切割時 miscut 造成的 step 等因素。

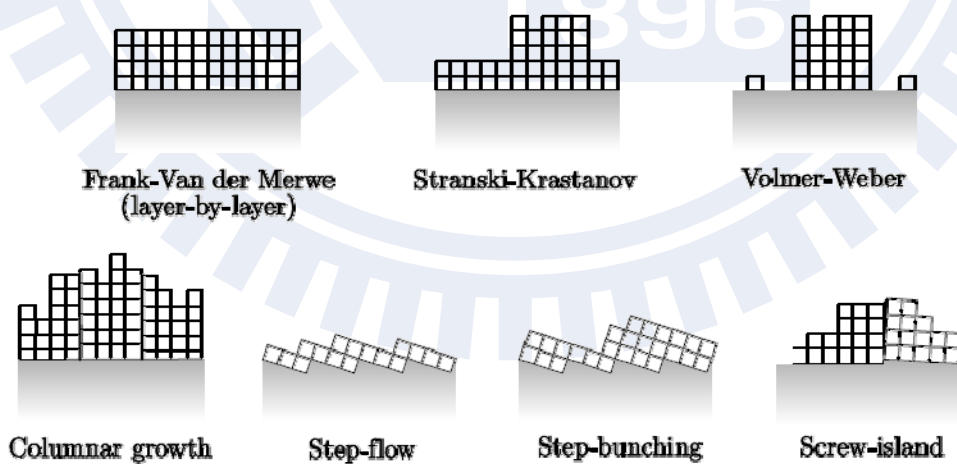


圖 2-13^[32] 七種不同成長模式之橫截面

Columnar 機制一開始是 Volmer-Weber 而後為層狀生長。台階的形成是由於晶棒切割平面與原本的平面有一 miscut angle，此角度越大，台階的寬度就越小，分子就越容易跑到台階的凹縫處，上面三種成長機制就會被抑制，而形成了 step-flow 成長。Step-bunching 則是較高的台階會與較低的台階相連，若是降低飽和度(高溫)則可避免此種情形發生。最後一種模式 screw-islands 是由於初始的有大量的島狀結構相連，較長的台階寬度、較低的飽和度以及高溫可以避免此種情形。

2-3 X 光吸收光譜

2-3-1 吸收原理

如圖 2-14，當物質受到 X 光照射而吸收 X 光，我們可以用吸收係數 μ ，來表示其吸收的程度；若是以 I_0 表示入射 X 光之強度， I 表示出射光強度，樣品厚度為 x ， μ 表示材料單位厚度對 X 光之吸收，則可以下式來表示其相互之關係：

$$\ln(I_0 / I) = \mu x$$

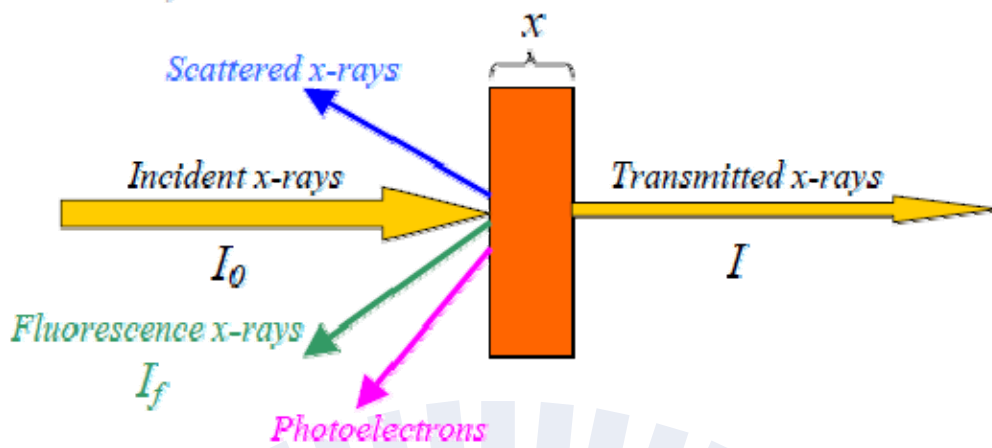


圖 2-14^[38] X 光入射示意圖

若 X 光的能量改變，即使物質中的原子不吸收，因為散射等因素，測得之出射光強度仍會比入射光強度減小，這種現象會隨 X 光能量增強而逐漸平滑地降低，構成吸收光譜的底線。當 X 光的能量逐漸增強至物質中所含原子之吸收限(Absorption Edge)，原子的內層電子開始吸收 X 光的光子，躍遷至外層之空軌域，這些吸收限的能量與其 K、L、M...層電子的結合能(binding energy)有關。這些吸收限被標示為 K, L_I, L_{II}, L_{III}, M_I...，對應到從 $1s$ ($S_{\frac{1}{2}}$), $2s$ ($S_{\frac{1}{2}}$), $2p$ ($P_{\frac{1}{2}}$), $2p$ ($P_{\frac{3}{2}}$), $3s$ ($S_{\frac{1}{2}}$), ...等能階激發的電子，如下圖

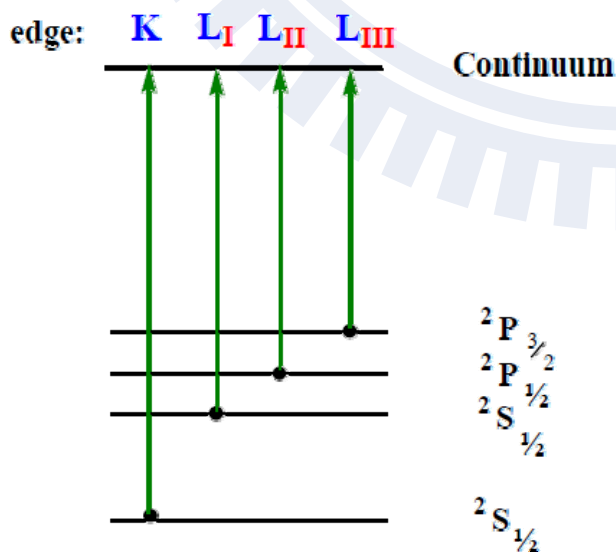


圖 2-15^[38] 吸收能階標示

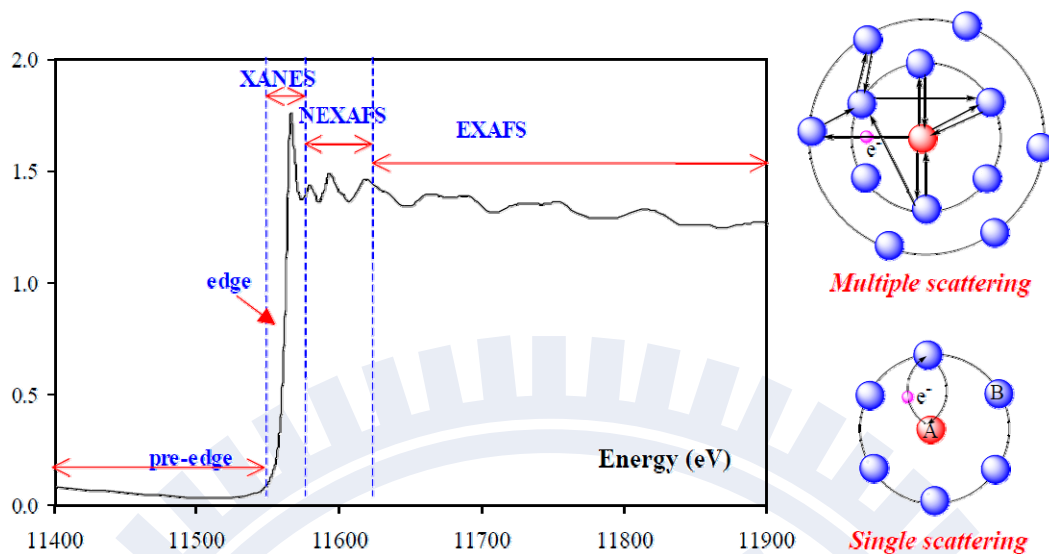


圖 2-16^[38] 吸收光譜隨入射光能量上升而有不同的物

一個 X 光吸收光譜由四個部分組成：

1. pre-edge：當 $E < E_0$ (binding energy)

2. XANES(NEXAFS)：X 光近緣結構(x-ray absorption near edge structure)

或是近緣 X 光吸收精細結構(Near Edge X-ray Absorption Fine Structure)

入射光能量 $E = E_0 \pm 10$ eV，不同原子其吸收限之能量亦不同，且其近緣結構

會受中心原子之對稱性、氧化數、及所鍵結之鄰近原子影響。簡而言之，X 光

近緣結構可以檢測材料中特定原子之電子組態。

3. EXAFS：延伸 X 光吸收精細結構(extended x-ray absorption fine

structure)是指當 X 光的能量繼續提高，內層電子終於躍遷至連續層，形成

光電子，而離開原來之吸收原子，若吸收原子的緊鄰另有原子存在，則射出

之光電子與之作用而折返，因此出射的光電子與折返的光電子間即產生干涉現象(Interference)，吸收係數的大小隨相差的改變而逐漸變化，呈現週期性變化，這種變化從近緣區以上約 1000 eV 的範圍內都可發現利用 EXAFS 技術，可以決定原子之區域結構，即一個原子與其四周緊鄰的原子之間的距離、原子的種類及數目等都可以測定^[39, 40, 41]。

2-3-2 晶體場理論

Crystal Field Theory(CFT) 是配位化學論的一種，1929—1935 年由 Hans Bethe 和 John Hasbrouck Van Vleck^[42] 提出。它以過渡金屬化合物的電子層結構為出發點，可以很好地解釋化合物的磁性、顏色、立體構型、熱力學性質和配合物畸變等主要問題。晶體場理論與分子軌道理論(Molecule Orbital Theory) 結合成為較實際且複雜的配位場理論-Ligand Field Theory(LFT)^[43]，可以更進一步了解過渡金屬化合物的化學鍵結。

晶體場理論認為，配合物中心原子處在配體所形成的靜電場中，兩者之間完全靠靜電作用結合，來自於正電金屬離子與負電氣離子之間的作用。在晶體場影響下，五個簡併的d軌道發生能級分裂，d電子重新分布使配合物趨於穩定。d原子軌道分為 d_{z^2} 、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 和 $d_{x^2-y^2}$ 五種，其空間取向各不相同，

但能級卻是相同的。在一定對稱性的配體靜電場（負）作用下，由於與配體的距離不同，d軌道中的電子將不同程度地排斥配體的負電荷，d軌道開始失去簡併性而發生能級分裂。能級分裂與以下因素有關：

1. 金屬離子的性質
2. 金屬的氧化態，高氧化態的分裂能較大
3. 化合物立體構型，即配體在金屬離子周圍的分布
4. 配體的性質。

最常見的化合物構型為八面體，中心原子位於八面體中心，而六個配體則沿著三個坐標軸的正、負方向接近中心原子。如下圖

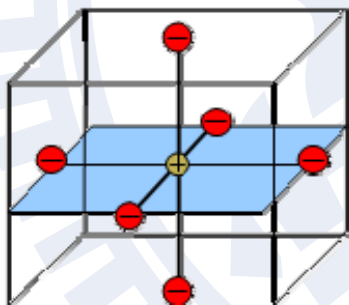


圖2-17 過渡金屬氧化物八面體，
正電荷代表金屬離子
負電荷代表氧離子

先將球形場的能級記為 E_s 。 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 軌道的電子雲極大值方向正好與配體負電荷相碰，排斥較大，因此能級升高較多，高於 E_s 。而 d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx} 軌道的電子雲則正好處在配體之間，排斥較小，因此能級升高較小，低於 E_s 。因而d軌道分裂為兩組能級，如圖2-18

d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 軌道，能量高於 E_s ，記為 e_g 或 d_r 軌道；

d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx} 軌道，能量低於 E_s ，記為 t_{2g} 或 d_e 軌道。

e_g 和 t_{2g} 是來自於群論的對稱性符號。兩組軌道之間的能級差記為 Δ_0 或 $10D_q$ ，稱為分裂能。量子力學指出，雖然晶體場對稱性可能有變化，但受到微擾的d軌道的平均能量是不變的，等於 E_s 能級。選取 E_s 能級為計算零點，則有：

$$\begin{array}{ccc} E_{e_g} - E_{t_{2g}} = 10D_q & \longrightarrow & E_{e_g} = 6 D_q \\ 2 E_{e_g} + 3 E_{t_{2g}} = 0 & & E_{t_{2g}} = -4 D_q \end{array}$$

也就是說，正八面體場中d軌道能級分裂的結果是，與 E_s 能級相比， e_g 軌道能量升高 $6D_q$ ($0.6\Delta_0$)，而 t_{2g} 軌道能量則降低了 $4D_q$ ($0.4\Delta_0$)。

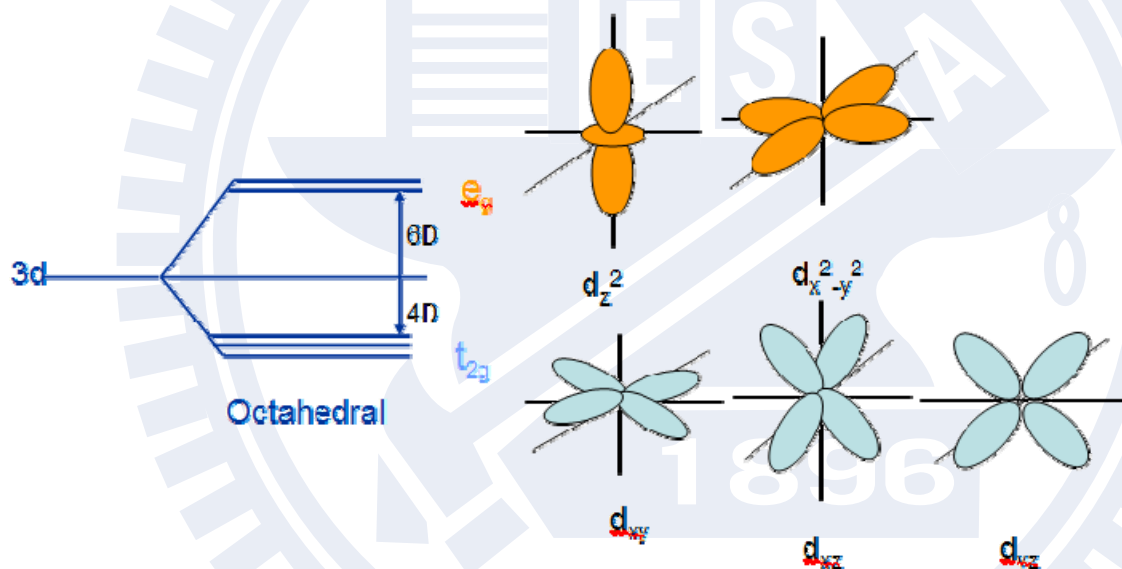


圖2-18 3d軌域因為晶體場效應使得能階分裂

2-3-3 氧的 K-edge 吸收光譜

為了瞭解BFO中鐵在配體中的配位數、能階分裂等情形，我們將3d過渡金屬二元氧化物的1s軌域吸收光譜作為我們的參考知識^[44]。文獻中提到這些吸

收結構來自於氧與金屬的共價鍵結，內層電子被光激發至外層混成軌域，光譜可分為兩部分，第一部分為靠近氧的吸收峰(530eV)較尖銳的雙峰結構，為氧(2p)-金屬(3d)混成軌域^[45, 46, 47]；第二部分較寬闊的峰值為於吸收峰以上5~10eV，為氧2p-金屬(4s或4p)

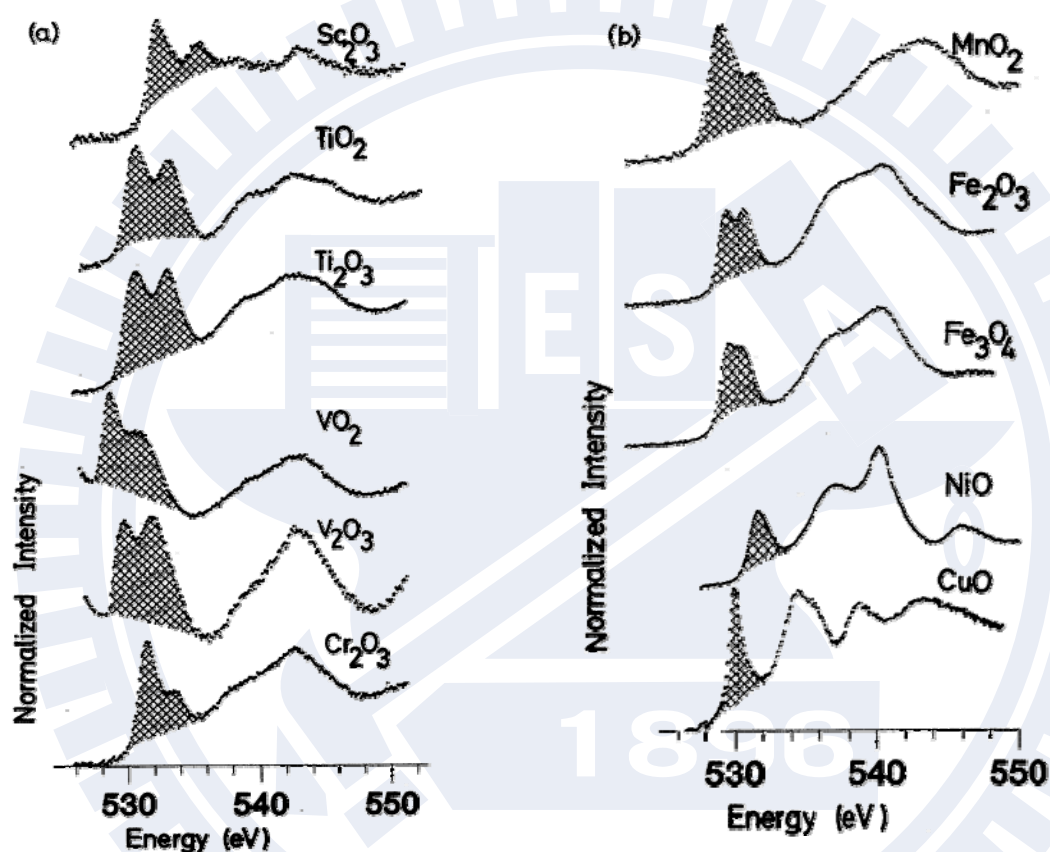


圖 2-19^[44] 過渡金屬氧化物吸收峰強度，與 d 軌域空位數目、混成情形有關

混成軌域。如圖2-19為中心金屬離子配體為八面體的吸收結構，陰影部分強度隨金屬離子d軌域填入電子數量成反比，因為當d軌域空位越少，2p-3d軌域的混成就減少，也就是說元素週期表越往右邊的過渡金屬，其氧化物的2p-3d峰值就越低，而2p-4sp峰值就越高。所以峰

值強度理應與未被占據的3d軌域成正比，而實驗發現其峰值隨d軌域電子增加有額外的下降，其主要因素來自於在過渡金屬元素中，原子序上升使得離子半徑下降，導致與氧的混成比例下降。

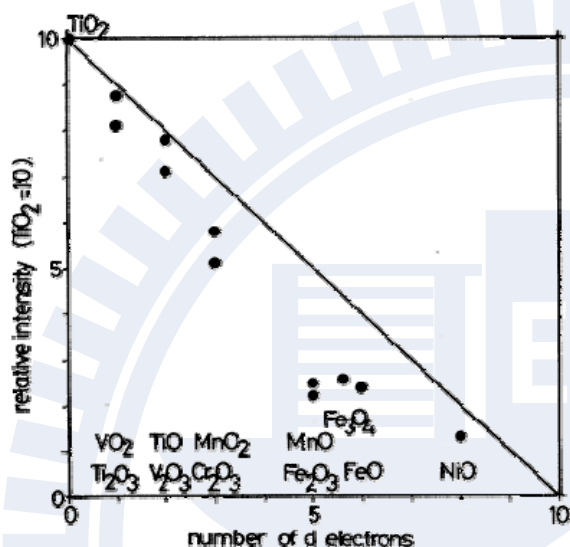


圖 2-20 ^[44] 2p-3d 軌域峰值強度與電子數的關係。直線為理論預測值，圓點為實際量測值

接下來要討論的是3d軌域 t_{2g} 與 e_g 的關係，其兩者的差值-配位場分裂 (ligand-field-splitting) Δd ，我們可從XAS圖中第一區域雙峰的差值得出。同樣地， Δd 也會與混成比例成正比，週期表較左邊的化合物其值約為2.5ev，越往右移，混成比例下降使得 Δd 約為1.2ev左右。

而兩者的峰值強度與軌域的空位多寡有關，這就牽涉了電子自旋態為高自旋(high spin)或是低自旋(low spin)，高低自旋態與交換能(exchange energy)以及 Δd 的大小有關。若交換能大於 Δd ，電子傾向互相平行排列，形成高自旋態；反之則形成低自旋態。(圖2-21)

圖2-22指出若是在低自旋態，d軌域填滿六個電子時， t_{2g} 軌域會被填滿， t_{2g} 代

表的峰值為零；若為高自旋態，填滿八個電子時 t_{2g} 代表的峰值為零。另外，考慮到在 t_{2g} 與 e_g 配體為八面體的情況下時，金屬 e_g 軌域較靠近氧離子的電子雲，故混成度較高，吸收峰值也會較高。

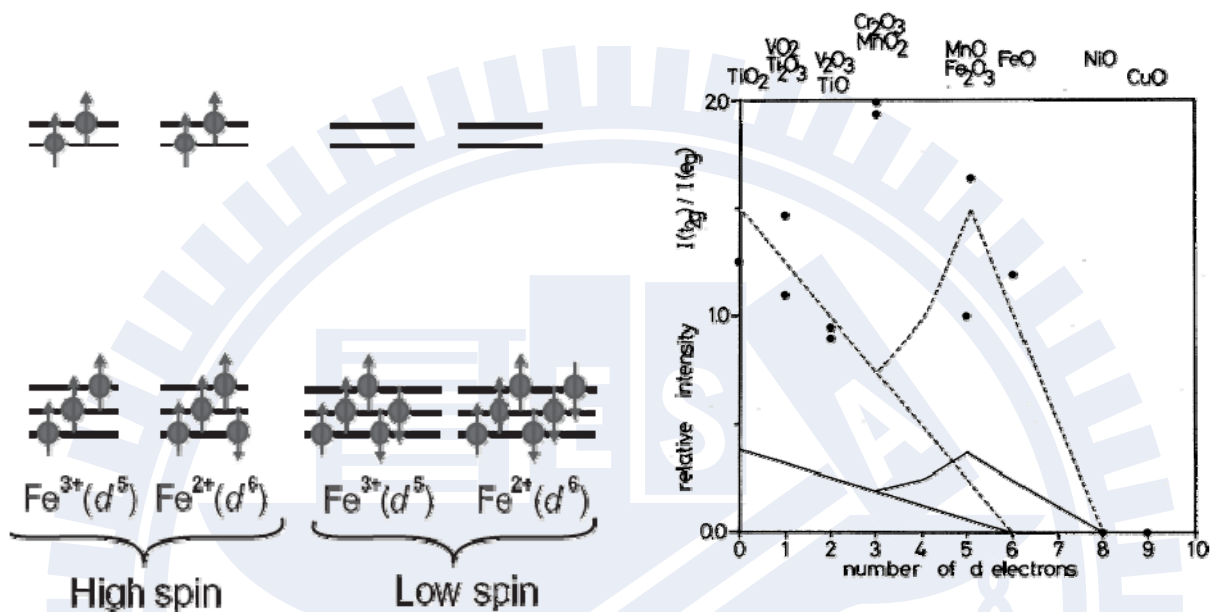


圖 2-21^[48] 電子的高自旋態與低自旋態

圖 2-22^[44] t_{2g}/e_g 比例與自旋態的關係，斜線為低自旋態，折線為高自旋態；虛線只計算電子數，實線為考慮混成的理論計算值

2-3-4 線性二向性 (Linear Dichroism)

線性二向性(Linear dichroism)簡稱LD，意思是線偏振入射光的電場垂直或平行試片與否，會影響其吸收率。由於光是電磁波的一種而此電場向量所在之平面也稱為電場振動平面；而此時在固定平面振動傳播之光波稱為偏振光。若光波的波向量總是沿著一條直線作反覆振

動，則稱為線偏振光(linearly polarized light)。線偏振光的振動面是固定的平面，故也稱為平面偏振光。

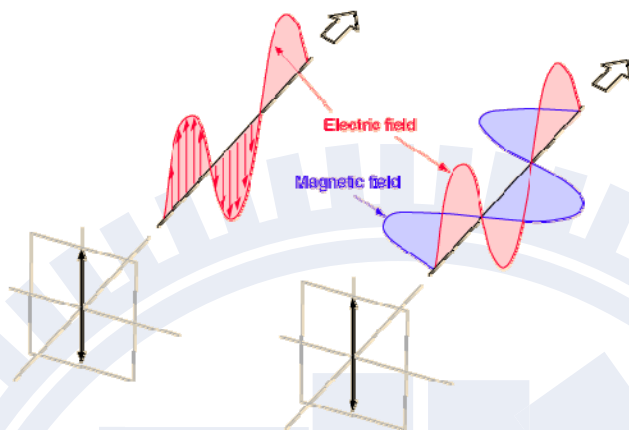


圖 2-23 線性偏振光

如下圖，所有的LD均來自於原子電荷的非球型對稱^[49]。對於非磁性物質而言，此電荷的異向性來自於原子間鍵結，稱之為自然線性二向性(X-ray Natural Linear Dichroism);對於磁性物質而言，因為交換(exchange)與旋轉-軌道耦合(spin-orbital coupling)作用，使得電荷沿著電子自旋軸有一不對稱性，這兩者的效應會共存。

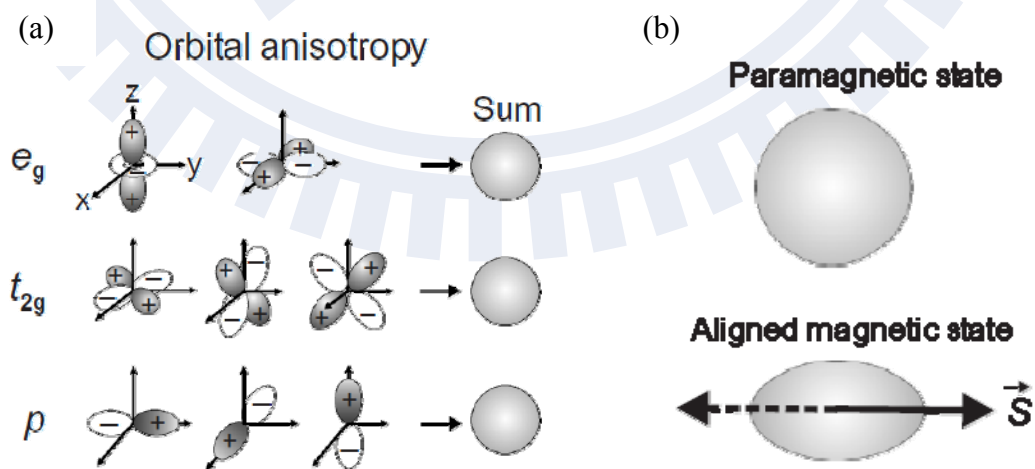


圖 2-24^[48] (a)對於每個 p d 軌域而言具有異向性，但總和為球型對稱 (b)XMLD 的異向性沿著自旋方向

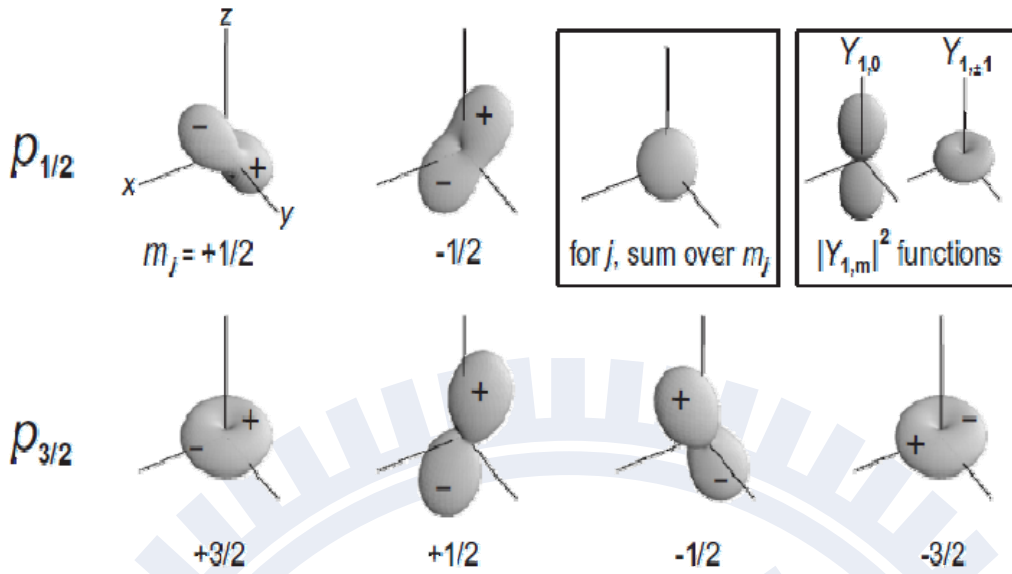


圖 2-25^[48] p 軌域因為 spin-orbital 耦合產生不同的電荷分布，但不論是 $p_{2/3}$ 或是 $p_{1/2}$ 其總和的電荷均為球形對稱

我們先單純探討XMLD的效應，忽略鍵結造成的電荷分布異向性，可認為其效應均來自於spin-orbit耦合貢獻。圖2-25表示2p軌域每個簡併態電荷分布的情形， $j=1/2$ 與 $j=3/2$ 的不同在與 l 與 s 的向量相反或是相減，而造成總角動量的不同，其幾何關係可見下圖。

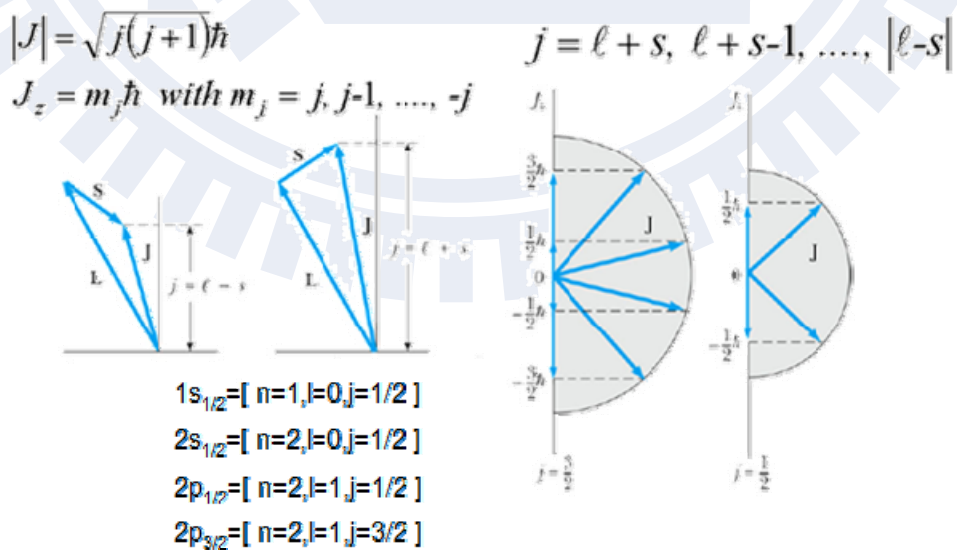


圖 2-26^[50] 主量子數 $n=2$ ，不同 m_j 的情形

假設3d軌域的電子分布類似Stoner band的模型，spin down的電子全部填滿，spin up則是半填滿，由 $2p_{2/3}$ 軌域激發至3d軌域的稱為 L_3 ，由 $2p_{1/2}$ 激發的則稱為 L_2 ，其平行於磁矩與垂直於磁矩的 L_3 、 L_2 強度的差值如下圖所示。

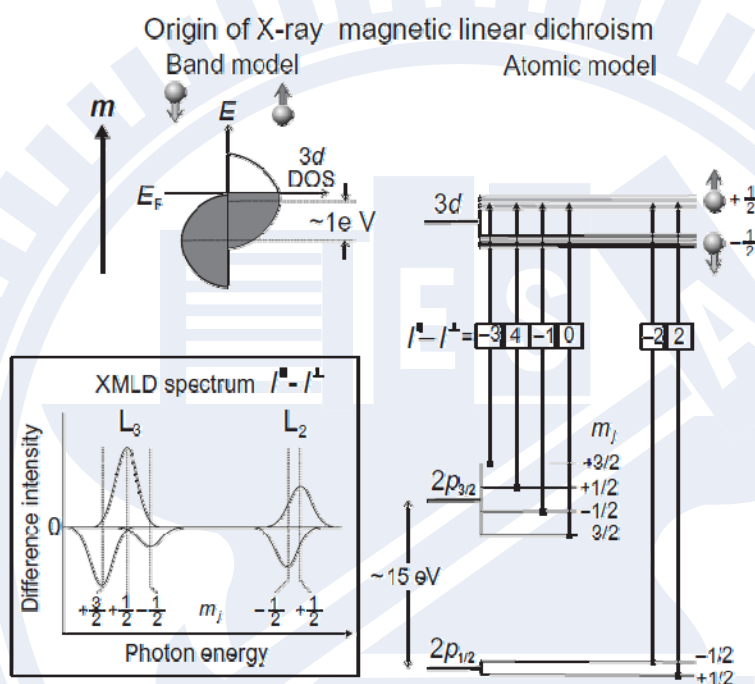


圖 2-27^[48] 當角動量 $q=\pm 1$ 的線偏振 X 光平行入射試片的磁矩時 L-edge 的吸收光譜

一般來說量測K-edge時，因為是從1s軌域激發出來，只有自旋而沒有軌道角動量，所以並不會有spin-orbit耦合的問題若是單晶材料其具有磁性，我們要如何將XNLD與XMLD產生的效應分別定義出來？有三種辦法：一、作變溫LD實驗，因為在Neel溫度以上，磁性物質呈現順磁態，故磁效應會消失。二、在線性偏振光電場與試片方位不變的情況下，外加一足夠將易軸

(easy-axis)與難軸(hard-axis)

的磁場，並在兩軸之間作旋轉量測，紀錄其變化的效應。三、沿著易軸加至飽和磁場，電場分別垂直與平行易軸作量測

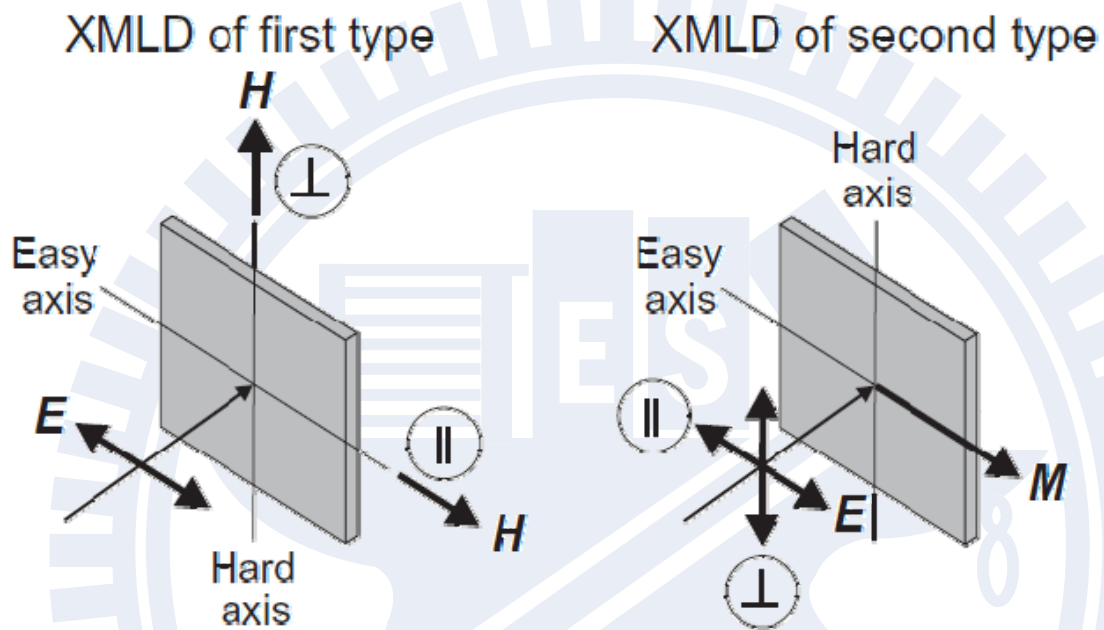


圖 2-28^[51] 兩種不同類型的 XMLD 量測

第三章 實驗流程

3-1 試片製備

3-1-1 基板處理

如圖 3-1 所示，基板在切割時，會有一 miscut angle^[52]，定義為斜切面法線與原本晶面法線的夾角。此角度決定了 step 的寬度，也會影響薄膜生成的 domain 方向^[53]。拋光可使切割後的基板表面更為平整，但最表面的單層不為單一成分且 step 較不平整，圖 3-2 為蝕刻及退火的實驗流程，以 SrTiO₃ 為例，BOE 會蝕刻掉 SrO 層，最後表面會剩下單一的 TiO₂ 層，最後退火可使表面晶粒擴散至 step，使得 step 邊緣更加平整。此製程可使我們鍍膜時的磊晶性更佳，並且可由 RHEED 控制表面層。

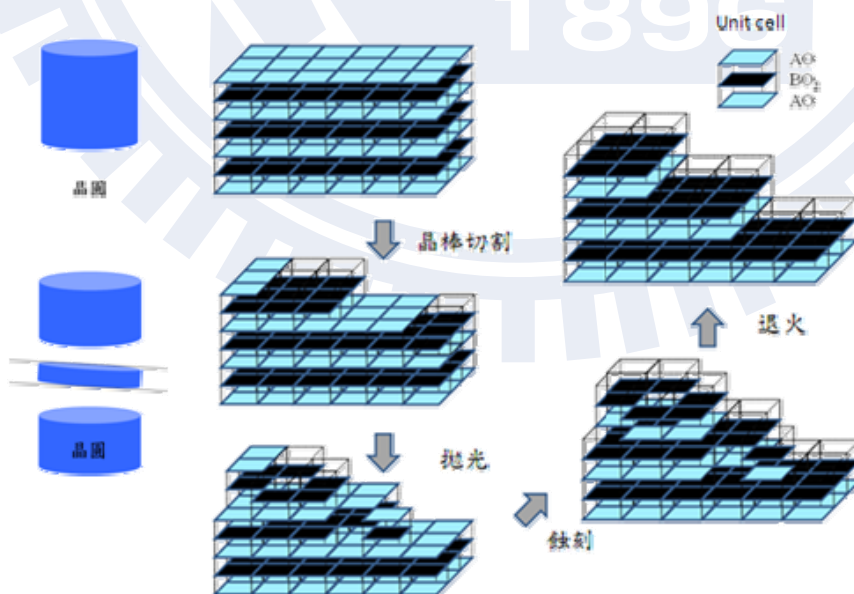


圖 3-1 STO 基板處理流程

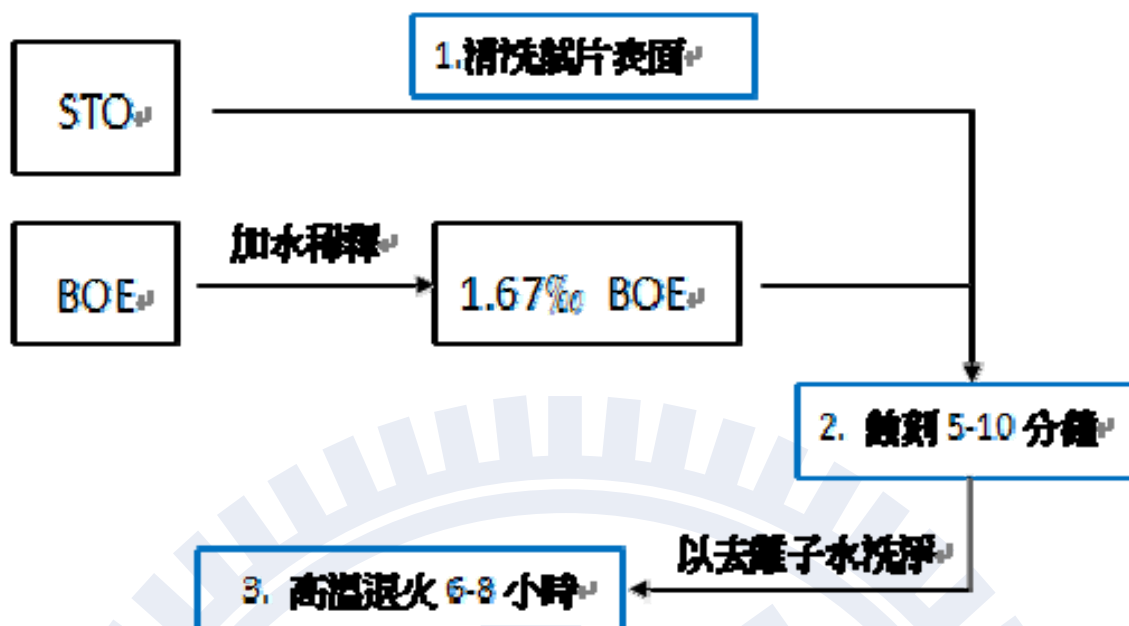


圖 3-2 蝕刻及退火流程圖

3-1-2 鍍膜製程參數

脈衝雷射磊晶(Pulsed Laser Deposition)簡稱 PLD，為我們鍍膜的系統，首先將高溫退火處理完的基板，置入丙酮中，以超音波震盪 5 分鐘去除表面有機物，再置入酒精中震盪 5 分鐘以去除殘餘丙酮。將銀膠均勻塗抹於加熱器上，再將試片黏上，以鑷子輕壓試片表面使銀膠的氣泡跑出，以達受熱均勻之效。將試片以 80~100°C 烤乾 10~15 分鐘，並以氮氣槍吹表面，確定試片固定之後則可至入腔體之內，抽真空至 10^{-5} mtorr 之後再通入氧氣，再升至工作溫度。若先升溫再通氧，在高溫時基板的平衡氧空缺濃度高於室溫，會造成表面粗糙度上升，故此順序不可顛倒。流程圖為圖 3-3 所示

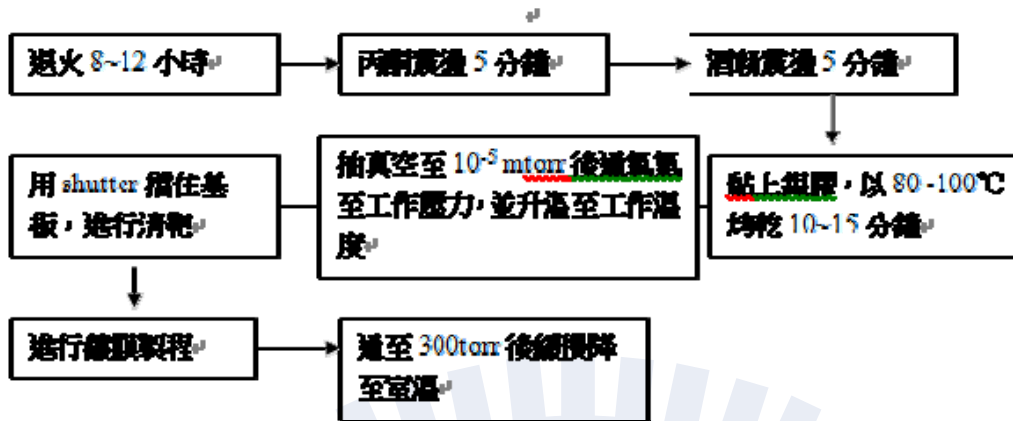


圖 3-3 實驗流程圖

以下為鍍膜時的參數：

1. 工作壓力：50~100mTorr
2. 工作溫度：650~700°C
3. 雷射強度：200~300mJ

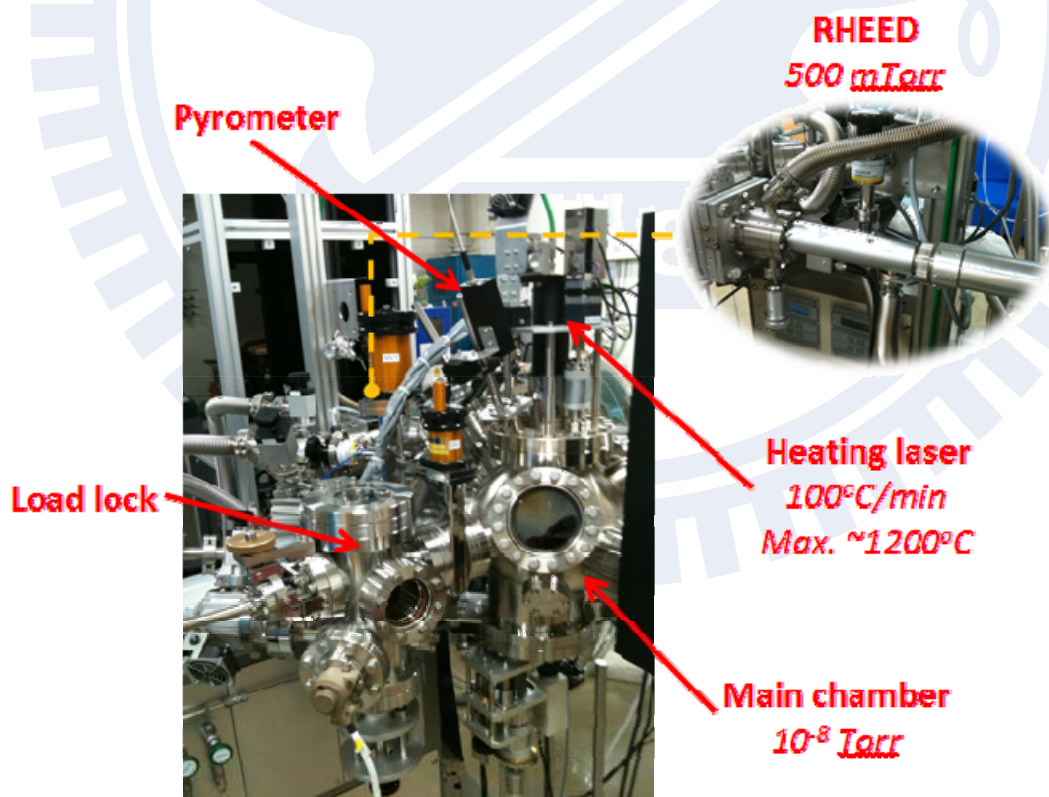


圖 3-4 鍍膜使用之 Laser MBE 系統

3-2 薄膜性質分析

3-2-1 X 光繞射分析

徑向掃描($\theta-2\theta$ scan)

一般X 光繞射可以分為兩大類：粉末繞射(Powder Diffraction)和薄膜繞射(Thin-Film Diffraction)。前者主要應用在多晶材料的晶相鑑定，根據繞射譜圖中繞射峰位置和強度的不同，判斷待測樣品的組成(Composition)、結晶性(Crystallinity)和晶格排向(Orientation)。雖然目前使用在粉末繞射的Bragg-Brentano配置也可以用在薄膜材料($\sim 0.2 \mu\text{m}$)，但是當薄膜厚度愈小，來自基板的繞射訊號將相對遠大於來自薄膜之訊號，這樣造成材料表徵的困難。

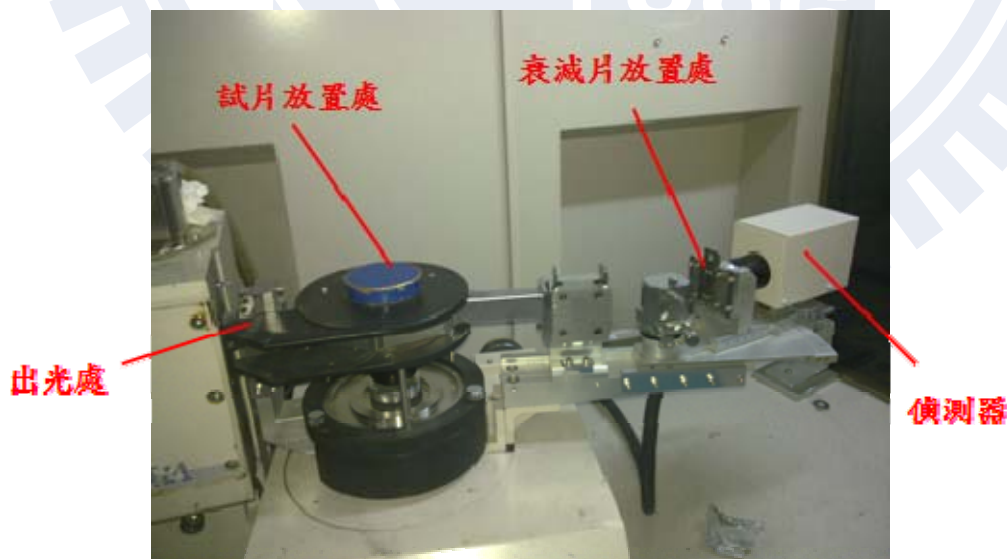


圖 3-5 小二環粉末繞射儀

這裡我們使用的X光分析為同步輻射中心小二環之粉末繞射儀MAC science-M18 XHF-SPA，其光源為CuK α ，波長為1.5406Å，功率為200mA、50kV。以黏土將基板黏貼至holder，以 θ - 2θ 方式以每秒4度位移，其最小解析度為0.2度。掃描至基板的峰值時須將偵測器貼上衰減片以減去來自基板的訊號，並且可以使偵測儀使用壽命增長。經由下圖布拉格定律算出平面間距d值，再以下列公式就可算出晶格常數a。

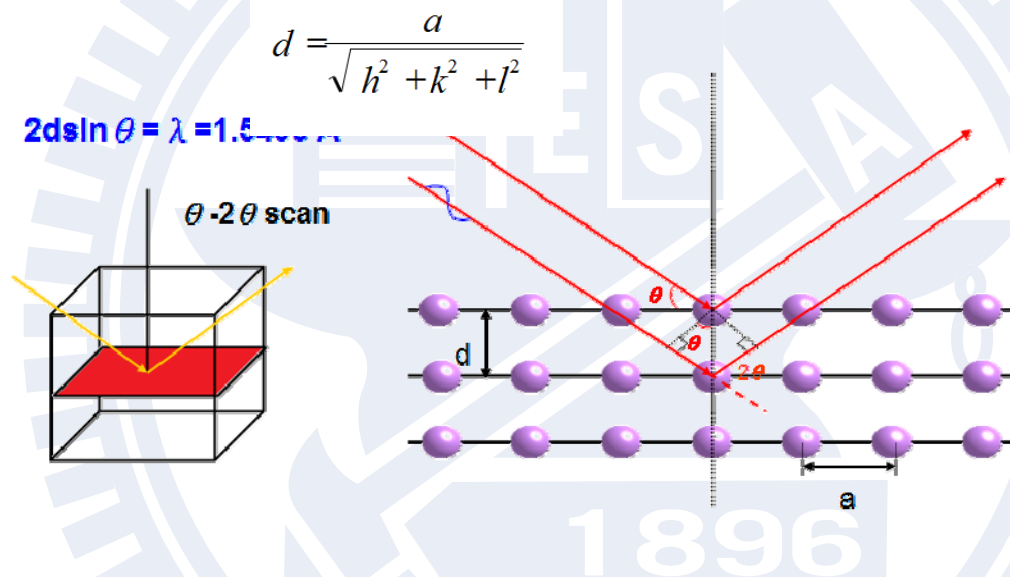


圖 3-6 X 光繞射圖

倒置空間圖(Reciprocal Space Mapping)

以 θ - 2θ 方式掃描我們只能得到垂直於膜面的 d 值，對於薄膜 in-plane 的晶格常數以及與基板間的方位關係就必須以 RSM 分析才能得知。RSM 主要應用於計算磊晶薄膜材料的相對應變，X 光晶體繞射可以用倒置空間圖表示，入

射向量(K_i)和繞射向量(K_f)需要滿足布拉格定律，其關係式為 $(K_f - K_i) / \lambda = Q$ ，其中 Q 為散射向量，其入射和繞射夾角為 2θ 。若因磊晶薄膜和基材的晶格常數不同而產生應變時，可以利用倒置空間圖得知其相對的應變。一般來說，此種實驗通常需使用三軸繞射(Triple-axis Diffraction)以得到較為準確的繞射數據；若是想得到比較詳細的材料參數，可以經由對基板作對稱面(Symmetric Plane)及非對稱面(Asymmetric Plane)的掃描。在對稱面的掃描可以瞭解磊晶薄膜和基板間是否有偏斜，另外也可以從兩個倒晶格間相對的距離，計算出磊晶薄膜在垂直成長面方向上(Out of Plane)的晶格常數；在非對稱面的掃描可以瞭解成長薄膜是否為完全鬆弛(Fully Relaxed)，並計算薄膜在垂直面、水平面(In Plane)的應變和其晶格常數。

我們使用的儀器為同步輻射中心內的Huber - four- circle- diffractometer，光源為 $CuK\alpha$ ，功率為100m、50kV，對基板做對稱面掃描。我們可以經由 θ 、 ψ 、 κ 、 ϕ 這四環的改變將晶體的任何一個倒晶格向量轉動到實驗所需的位置經由 δ 、 2θ 這兩環的控制，偵檢器可移到任意位置；因此和晶體轉動有關的有四個環(θ 、 ψ 、 κ 、 ϕ)，加上轉動偵測器的兩個環(δ 、 2θ)，總共有六個自由度。

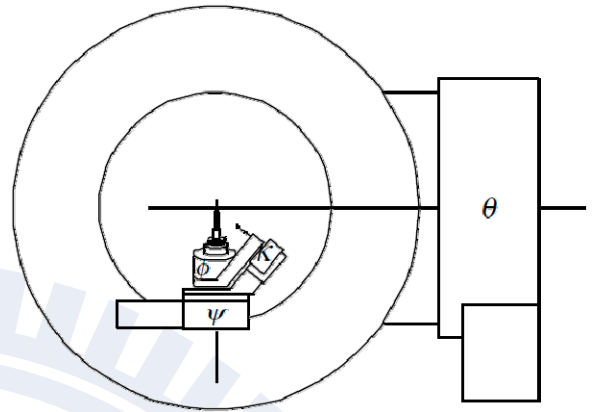
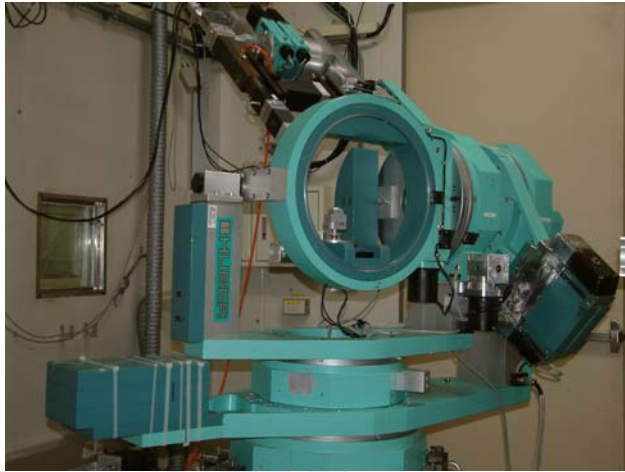


圖 3-7 同步輻射內四軸繞射儀與其示意圖

3-2-2 掃描探針顯微鏡

原子力顯微鏡

原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope)是利用原子之間的凡得瓦力 (Van Der Waals Force) 作用來呈現sample的表面特性。假設兩個原子中，一個是在懸臂樑 (cantilever) 的探針尖端，另一個是在樣本的表面，它們之間的作用力會隨距離的改變來變化，其作用力與距離的關係如圖3-7，當原子與原子很接近時，彼此電子雲斥力的作用大於原子核與電子雲之間的吸引力作用，所以整個淨力表現為斥力的作用，反之若兩原子分開有一定距離時，其電子雲斥力的作用小於彼此原子核與電子雲之間的吸引力作用，故整個淨力表現為引力的作用。

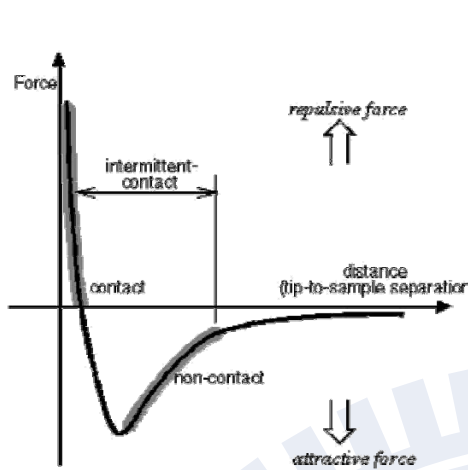


圖 3-8 原子間作用力與距離的關係圖

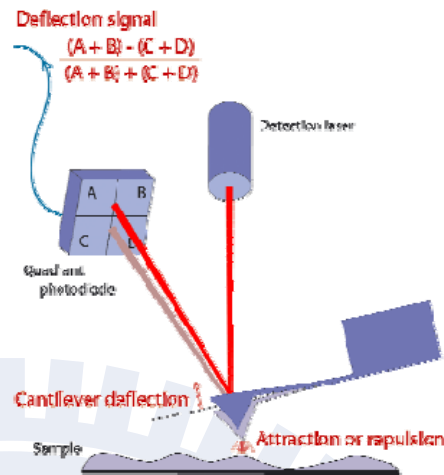


圖 3-9 AFM 偵測表面形貌方式

在AFM 的系統中，當針尖與樣品之間有了交互作用之後，會使得懸臂樑擺動，所以當laser 照射在懸臂樑的末端時，其反射光的位置也會因為懸臂樑擺動而有所改變，這就造成偏移量的產生(圖3-8)。在整個系統中是依靠 position-sensitive photodetector(PSPD)，將偏移量記錄下並轉換成電的信號，以供SPM processor 系統作信號的處理。經由PSPD 取入之後，在 Feedback system 中會將此信號當作迴饋信號，作為內部的調整，這會趨使 scanner 做適當的移動，以達成系統的設定。然而AFM 是如何結合這三個部分來將樣品的表面特性呈現出來，使用微小懸臂樑來感測針尖與樣品之間的交互作用，這作用力會使懸臂樑擺動，再利用laser 將光照射在懸臂樑的末端，當擺動形成時，會使反射光的位置改變而造成偏移量，此時PSPD 會記錄此偏移量，也會把此時的信號給Feedback system ，以利於系統做適當的調整，最後再將樣品的表面特性以影像的方式給呈現出來。

壓電力顯微鏡

壓電力顯微鏡原理建構在逆壓電效應上，在一經極化的壓電陶瓷材料的內部偶極兩端加上與其束縛電荷電場方向同向(或反向)的電場，則會使正負束縛電荷間的距離縮短(或增長)，此乃因外加電壓使極化強度增強或減小進而使正負束縛電荷間的距離增加或縮短，若在陶瓷材料兩端加上的是交流電場，陶瓷材料的形變方向將會隨著交流電場的極性而作改變，故此效應是將電能轉換成機械能，稱之為逆壓電效應。由於全部的鐵電材料中皆呈現壓電特性，因此當施加一電場於鐵電材料的兩端會因極化方向不同而產生不同方向的形變，藉此我們可以透過壓電力顯微鏡來得到鐵電區影像。依量測方式，壓電力顯微鏡又分為垂直式 (Vertical PFM) 及側向式 (Lateral PFM)。

Vertical PFM

假設鐵電材料中有兩個鐵電區的極化方向垂直膜面且兩者極化方向相反，並使用導電探針當作上電極，來偵測鐵電性材料的極化方向。當無施加電壓於導電探針與下電極之間時，鐵電材料沿著垂直方向不會有任何形變，如圖3-10 (a) 所示；若施加一正電壓於導電探針與下電極層之間，對於極化方向垂直膜面且方向朝下之鐵電區，則會造成此區域膨脹，反之極化方向朝上之鐵電區domain則會造成此區域收縮，如圖3-10 (b) 所示；反之，當施壓一負電壓於導電探針與下電極層之間時，其產生的電場方向為朝上，對於朝

下鐵電區會產生收縮，而對朝上鐵電區則產生膨脹，如圖3-10 (c) 所示。

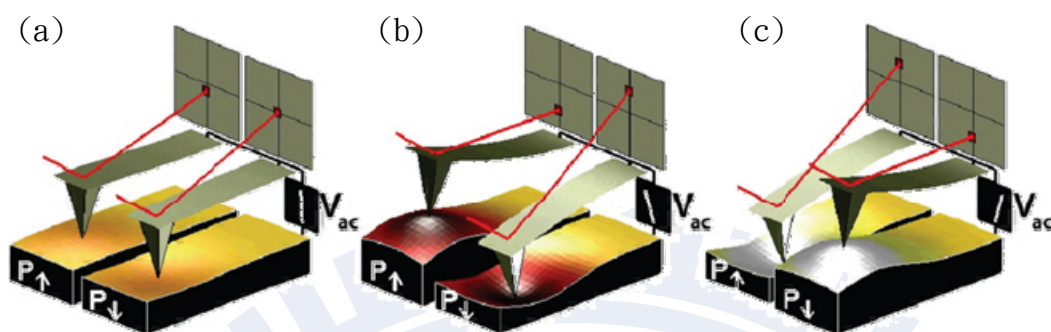


圖3-10^[54] (a) 未施加電壓於材料兩端，無產生形變，(b) 施加正電壓時，兩相反極化方向產生的形變 (c) 施加負電壓時，兩相反極化方向產生的形變

Lateral PFM

若有一極化方向存在為in-plane 分量(平行於樣品表面)的鐵電區，藉由施加垂直於表面的電壓，在電場方向上並不會造成壓電形變，但會產生剪切應變(shear strain)於鐵電材料中，且會有一沿著極化方向的位移。在壓電力顯微鏡的測量方式裡，由於探針會與樣品表面接觸，因此會造成探針懸臂前端扭轉，藉此我們可以測量側向位移。

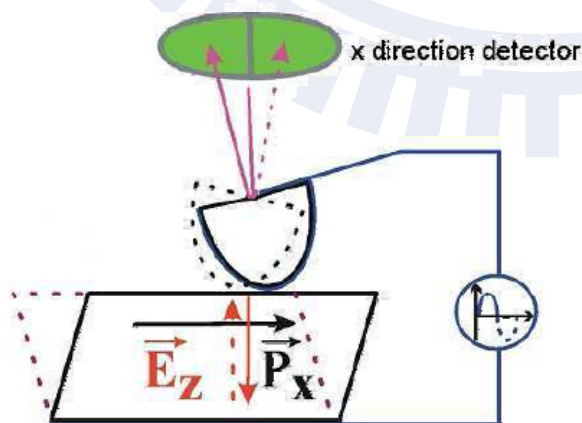


圖 3-11^[59] in-plane 的極化測量

如圖3-11 所示，假設偵測一極化方向為+X 方向的domain，我們在探針與下電極之間施加 $-V_{ac}$ 的電壓，產生一向下的電場，其效果如圖中實線所表示，表面會有+X 方向的剪切形變，探針懸臂前端也是沿著+X 方向扭轉；若我們改變電壓為負值，產生一向上的電場，其效果如圖中虛線所表示，表面的剪切形變為-X 方向，探針懸臂前端也是沿著-X 方向扭轉。

我們是用的掃描探針顯微鏡是 Veeco-E-scope 五代，可進 AFM、PFM、KFM、MFM...等量測，探針掃描速度最快可達 500kHz，使用的探針為鍍上 50 nm 厚 Al 的 Si(1 ohm)針尖，懸臂頻率為 304 ~322 kHz，AFM 以 tapping mode 模式掃描。

圖 3-12 Veeco-E-scope 五代



3-2-3 X-ray 吸收光譜

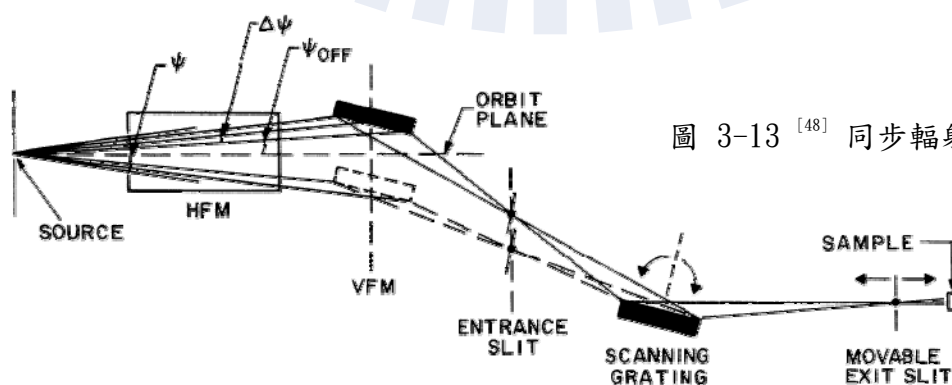


圖 3-13 ^[48] 同步輻射光路徑

我們使用的是同步輻射光源 BL11A 的光束線，進行線性二向性的量測，其入射光能量為 400eV~1000eV 連續波長的 X-ray。上圖為光束進入 chamber 的路徑圖。同步輻射光源是沿著電子行進方向的切線方向，且為一發散光，所以我們使用 VFM(Vertical Focusing Mirror)使光束為線性的偏振光，故量測時電場的偏振方向也是在此調校的，並且用 Scanning Grating 反射不同波長的光束，可用來控制入射的波長(能量)。放置試片的 Holder 可旋轉，使待測樣品的膜面與電場平行或垂直來進行量測。

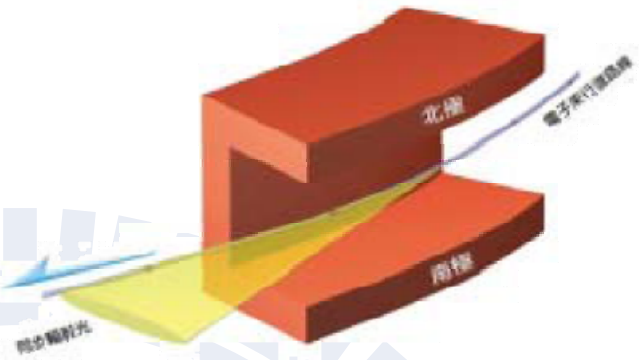


圖 3-14 同步輻射光沿切線方向行進

第四章 結果與討論

4-1 XRD 晶體結構分析

我們實驗的目的就是連結 BFO 結構變化與其物理性質，所以第一步驟就是先了解磊晶應變對於其結構的影響，並且是否與理論計算的相圖一致，所以 XRD 分析對於此實驗來說是最基本也最為重要的。做 $\theta-2\theta$ 分析後，因為相變化時其 out-of-plane 的晶格常數值應該會與塊材明顯不同，初步得到此結果後，我們再做更進一步的 RSM 分析，了解其薄膜與基板之間 in-plane 的關係為何。

4-1-1 徑向掃描($\theta-2\theta$ scan)

許多文獻指出，鐵電薄膜的特性會與其受到的應變大小有關，最直接的影響就來自於薄膜與基板間的磊晶應變(misfit-strain)，也就是基板的晶格常數大小決定了不同的應力狀態。但是除了基板影響外，薄膜的品質與厚度也是因素之一，比如說薄膜會隨著厚度成長逐漸釋放其應力，會產生差排(dislocation)、雙晶(twin)或是產生相變化等等。為了去除掉其他影響應力狀態的可能性，我們在鍍膜同時放入不同基板，使得此一組試片在其他參數不改變的情況下，可以探討 BFO 在同一厚度下受到不同磊晶應變時結構的改變。

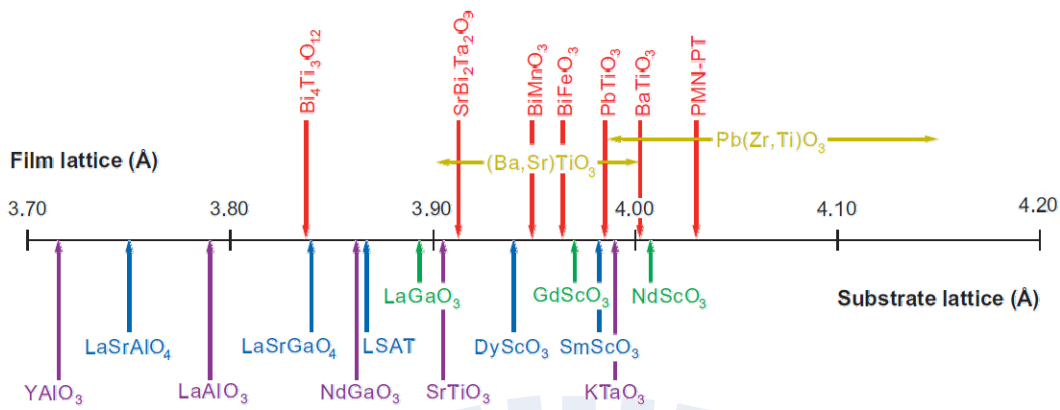
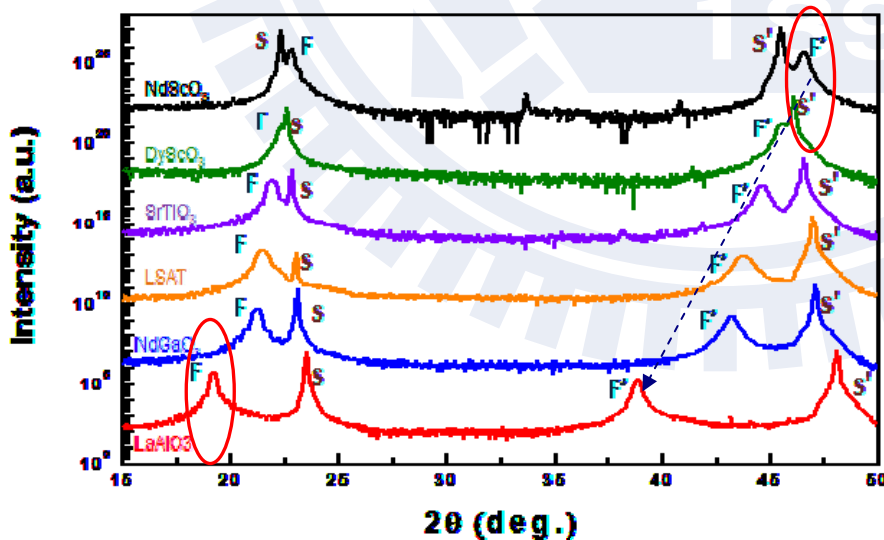


圖 4-1^[55] 上半部為鐵電材料塊材的晶格常數，下半部為不同基板的晶格常數

BFO 的晶格常數為 3.965\AA ，從上圖我們可得知 NdScO_3 (NSO) 可給予其最大的張應力， YAlO_3 (YAO) 可給予其最大的壓應力，由於 BFO/YAO 無法長出平整的薄膜，我們用 LaAlO_3 來當作最大壓應力的基板。圖 4-2 為一系列基板的 XRD 圖，其 BFO 厚度約為 30nm ，底電極 LaNiO_3 (LNO) 約為 3nm 。六個基板中除了 NSO 外，均給予 BFO 大小不等之壓應力，另外，LAO、LSAT、STO 基板均為立方晶結構，所以基板



基板晶格常數(Å)	Misfit strain(%)
4.013	2.924
3.940	-0.631
3.901	-1.614
3.867	-2.472
3.857	-2.724
3.787	-4.489

圖 4-2 在不同基板上的 XRD 圖與其對照之晶格常數、磊晶應變，F 為薄膜 S 為基板

(001)與(002)分別對應到 BFO 薄膜的(001)與(002)；NGO、DSO、NSO 為長方晶結構，與 BFO 堆疊的幾何圖形如 4-3 所示，故長方晶結構的(110)與(220)對應至 BFO 的(001)、(002)。我們可以看到當基板晶格常數越小的時候，BFO 峰值的 2θ 會變小，又布拉格定律告訴我們 $2d\sin\theta = \lambda$ ， $\sin\theta$ 與 d 成反比，所以表示 d 值會上升，也就是說當 BFO 的 in-plane 受到的擠壓越大時， c 軸的值會變大，如 DSO、STO、LSAT、NGO、LAO；相反的，在 NSO 上受到拉伸， 2θ 變大， c 軸則變小。

理論計算出應變在-4.2%左右會產生 T 相(tetragonal)，從上圖可發現在 LAO 基板上時， c 軸拉伸的長度遠大於其他基板，與預測 T 相的 c 軸大小相符，所以接下來做更進一步的 RSM 分析。

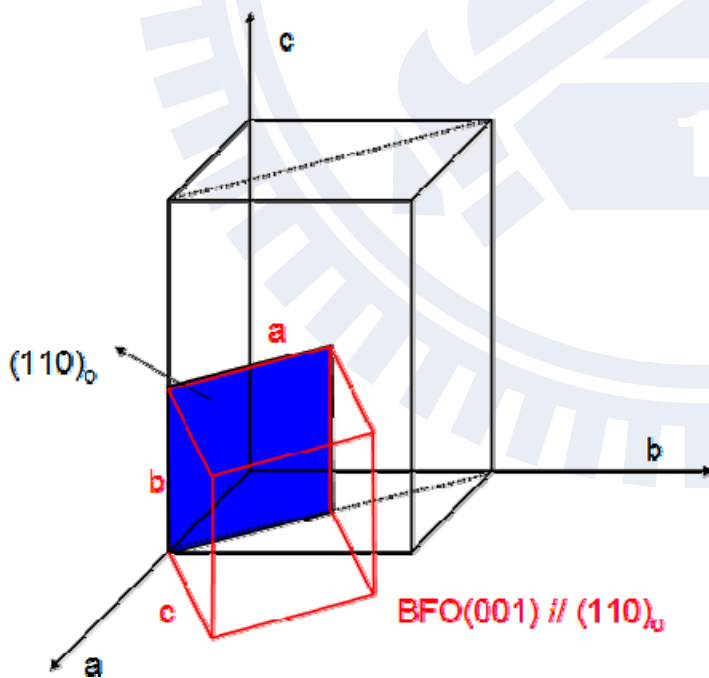


圖 4-3 BFO 堆疊在長方晶 (Orthorhombic) 結構上的幾何形貌。舉 DSO 例子來說， $a=5.44\text{\AA}$ 、 $b=5.72\text{\AA}$ 、 $c=7.91\text{\AA}$ ，BFO 須以如此方式堆疊，晶格常數才會相近， a 軸為 $\frac{\sqrt{5.44^2+5.72^2}}{2}=3.947\text{\AA}$ ， b 軸為 3.955\AA ，均給予 BFO 一平行膜面之壓應力。BFO 的(001)會平行長方晶的(110)

4-1-2 倒晶格空間分析(Reciprocal Space Mapping)

垂直柱狀掃描(rod scan)

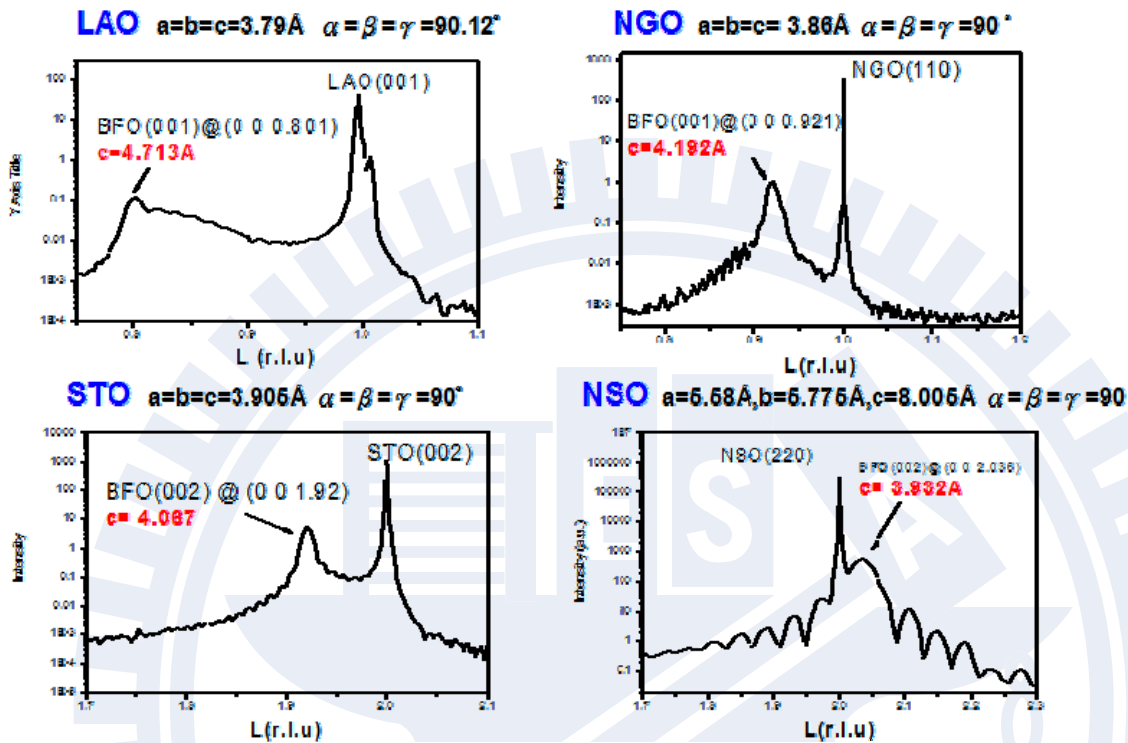


圖 4-4 對 BFO L 方向做垂直柱狀掃描

垂直柱狀掃描基本上與徑向掃描相似，不同的是徑向掃描是針對我們所要的繞射峰附近做 $\theta-2\theta$ 掃描，求得在此倒晶格點附近的情形；而柱狀掃描主要是沿著連續兩個繞射峰，如(001)繞射峰到(002)繞射峰的直線方向掃描，即沿著(001)到(002)倒晶格點進行連續掃描。信號最強的為基板的(001) c 或是(110) o ，再根據橫軸的倒晶格單位，就可算出 BFO(001)的 d 值。主峰旁邊的連續狀峰值，則是來自於成長多層後的厚度條紋，一個波峰至波峰的寬度為一層膜厚，所以量測可以得到 c 軸長度外，也可算出膜厚。

RSM 量測

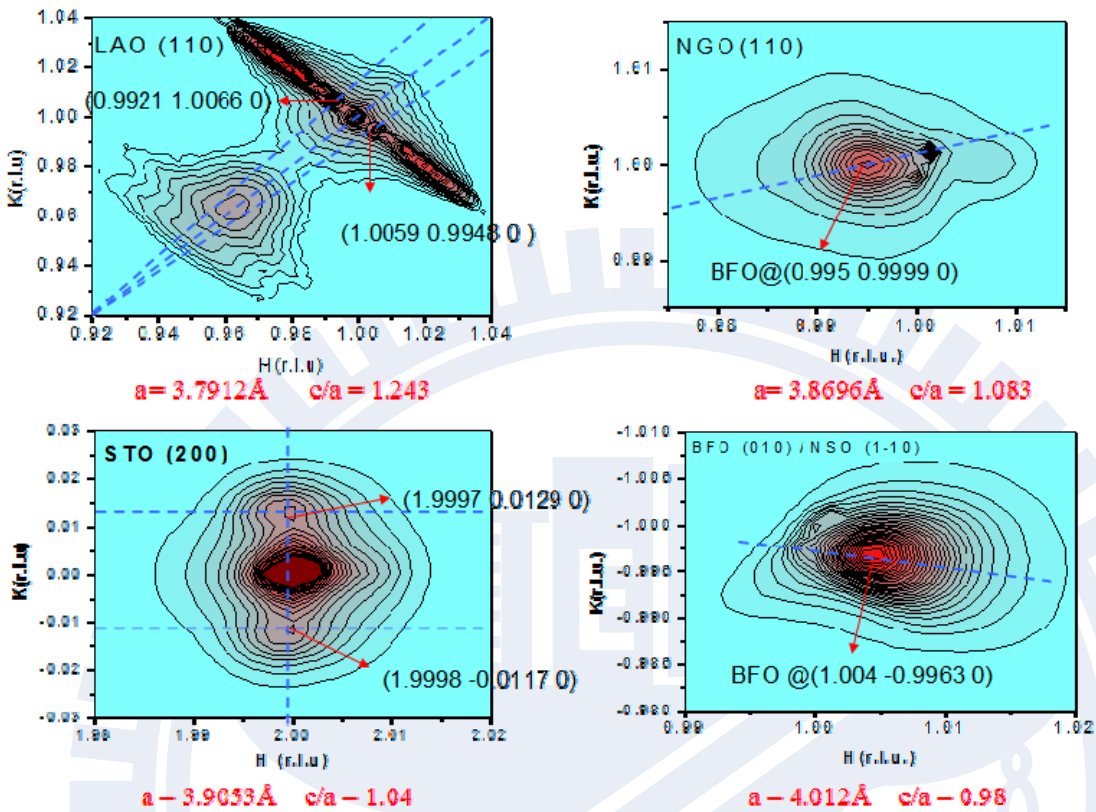


圖 4-5 RSM 量測(a)沿 LAO[110] (b)沿 NGO[110] (c)沿 STO(200) (d)沿 NSO[1-10]

RSM 圖可視為 2D 的等高線圖，橫軸、縱軸標示的 HKL 為倒晶格的單位，圖的顏色深淺代表訊號的強弱，顏色越深，訊號越強，所以深紅色的部分代表的基板的位置，就是每張圖左上角標示的面，但實際上會有量測誤差，基板的峰会偏差一點，所以我們找出基板所在位置，做出一條沿著掃描方向並過基板位置的線，找出 BFO 峰值的實際位置。因為基板的 ab 軸大小十分接近，所以我們假設薄膜的 $a=b$

，利用公式 $d = \frac{1}{\sqrt{(\frac{h}{a})^2 + (\frac{k}{b})^2 + (\frac{l}{c})^2}}$ 就可算出 BFO 平行於膜面的晶格常數。例如

在 NGO 上，我們找到 BFO 的座標為(0.995 0.9999 0)，帶入上述公式就算出 $a=b=3.8696\text{\AA}$ ，其他依此類推。

再將前一節 L-scan 算出的 c 軸大小即可得到 c/a 值，如下圖在 DSO 上 c/a 值接近 1，與原本塊材的 R 相相近。隨著壓應力變大，其值略大於 1，但是變動不大，但在 LAO 上 c/a 值明顯上升許多，結構上為近似 tetragonal 的結構，在 NSO 上 c/a 小於 1，為類似 orthorhombic 的結構。

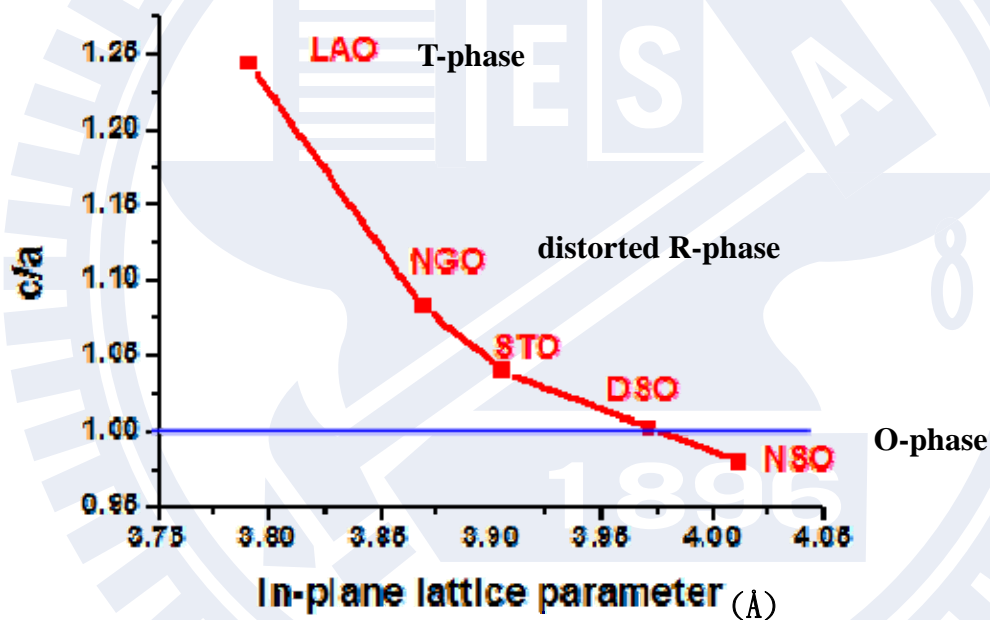


圖 4-6 c/a 值與 a 軸大小作圖

4-2 鐵電極化分析

利用 SPM 分析我們可以得知 BFO 受了應力之後，鐵電極化方向如何變化，是否與理論計算的相圖(圖 2-8)一致，並且利用 R-T switching 的技術，去驗證上述結果是否正確。

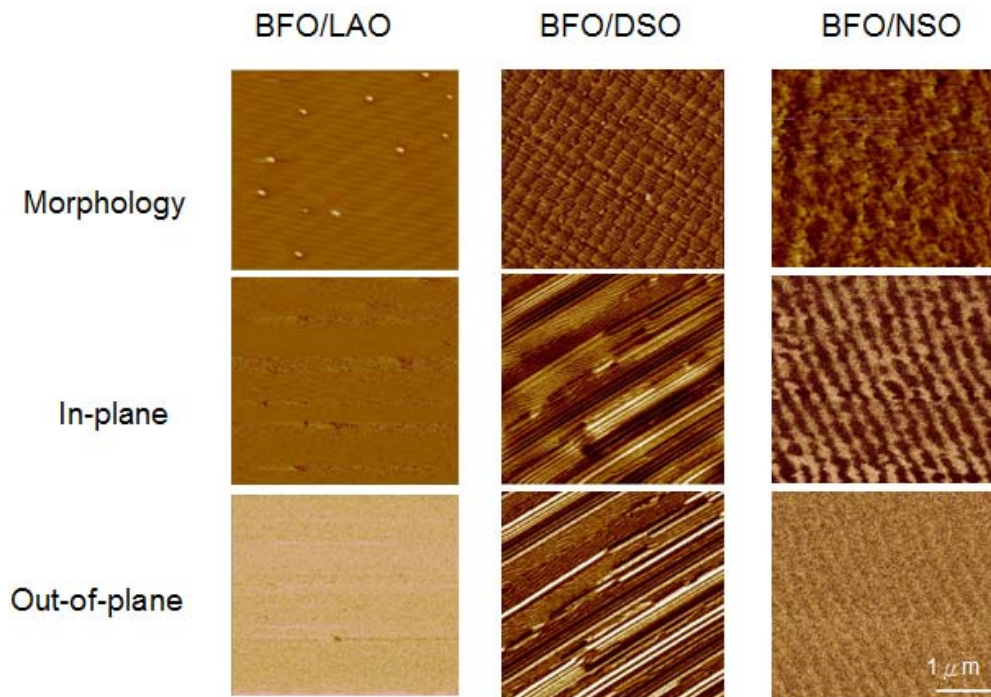


圖 4-7 三種不同應力狀態的 BFO PFM 圖

上圖的第一橫排為薄膜表面的形貌；第二橫排為平行於基板的 in-plane(IP)方向訊號；第三橫排為垂直基板的 out-of plane(OOP)方向訊號。下面兩排中，黑色與白色代表了訊號的正負方向，顏色越深或越淺代表訊號越強，也就是沿此方向極化越明顯；接近棕色則代表沒有訊號，表示幾乎沒有極化或是極化很弱。理論計算^[3]的 T 相鐵電極化方向與 c 軸平行，我們從上圖(a)可看到在 IP 方向幾乎沒有訊號，OOP 只有一種方向，故可判定其極

化方向垂直於膜面。圖(b)的情形較為特殊，我們可看到其表面形貌有一連續山丘狀，與其原本基板切割所造成的階梯狀結構垂直，這是因為 DSO 為長方晶結構，給予 BFO a 軸與 b 軸的應力大小不一樣，所以造成了如此特別的表面形貌^[56]。我們看到在 IP 與 OOP 均有訊號，表示其極化不完全躺平或垂直膜面，由於 PFM 無法精準的量化極化大小，我們只能猜測因為 DSO 與 BFO 的 misfit 極小(0.631%)，結構應與塊材 BFO 相當接近，其方向應為沿著某個 $\langle 111 \rangle$ 方向。圖(c) BFO 在 NSO 受到張應力，所以可以看到在 IP 有兩種極化方向(黑與白)，OOP 沒有訊號，與理論預測值一致。

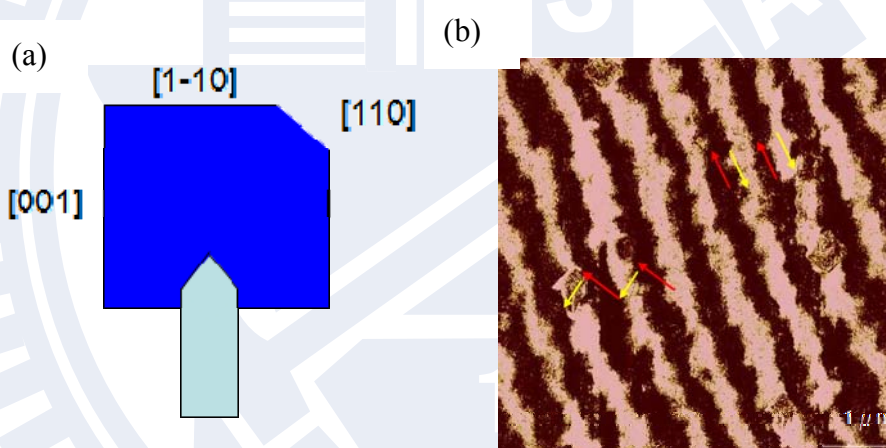


圖 4-8 (a)探針掃描與長方晶基板切割的方向關係 (b)BFO/NSO 的 IP 圖形，與兩種可能極化方向排列

若是近一步探討在 NSO 上 IP 的極化方向，我們可由試片切割的方向(圖 4-8)得知 domain wall(DW)應接近與 $[110]$ 平行，這就有兩種可能的排列情形，但鐵電的極化方向在 DW 上必須符合以下兩個條件：一、極化方向必須具有連續性，也就是說極化垂直於 DW 的分量

必須同向；二、平行 DW 的分量必須互相抵消。上述兩種可能性均為[110]種類的極化，也與預測的相圖一致。所以我們整理一下這三種的極化與相對應關係：

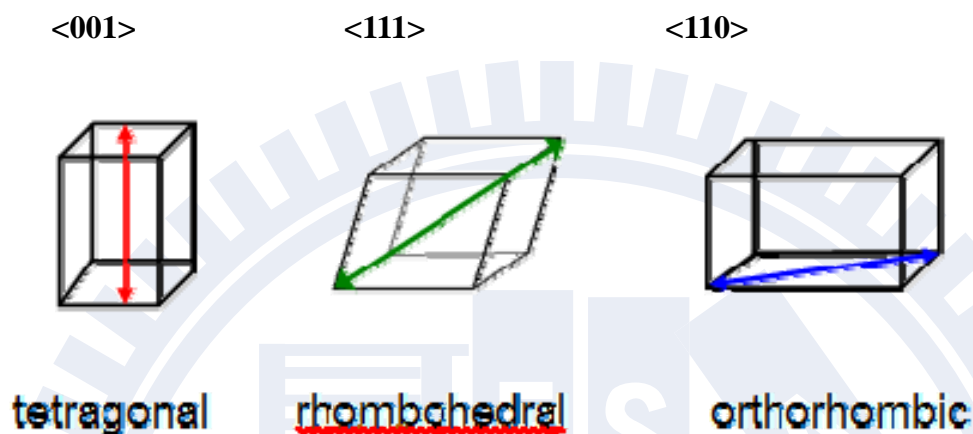


圖 4-9 三向與極化方向的關係

4-3 離子環境與反鐵磁特性分析

以上分析有助於我們了解晶體的結構與較巨觀的鐵電性質等資訊，對於較內部的資訊我們就必須利用詳細的 X-ray 吸收光譜對 K-edge 與 L-edge 作分析，這樣就可以分別得到應變對於離子環境(ex：晶體場分裂、配位數)與反鐵磁排列的影響。

4-3-1 K-edge 分析

在 2-3-3 我們有討論到在八面體中 3d 軌域會分裂成 e_g 與 t_{2g} 兩個簡併態，

如果考慮應力使得晶體形變，其簡併態又會再次分裂^[57]如下

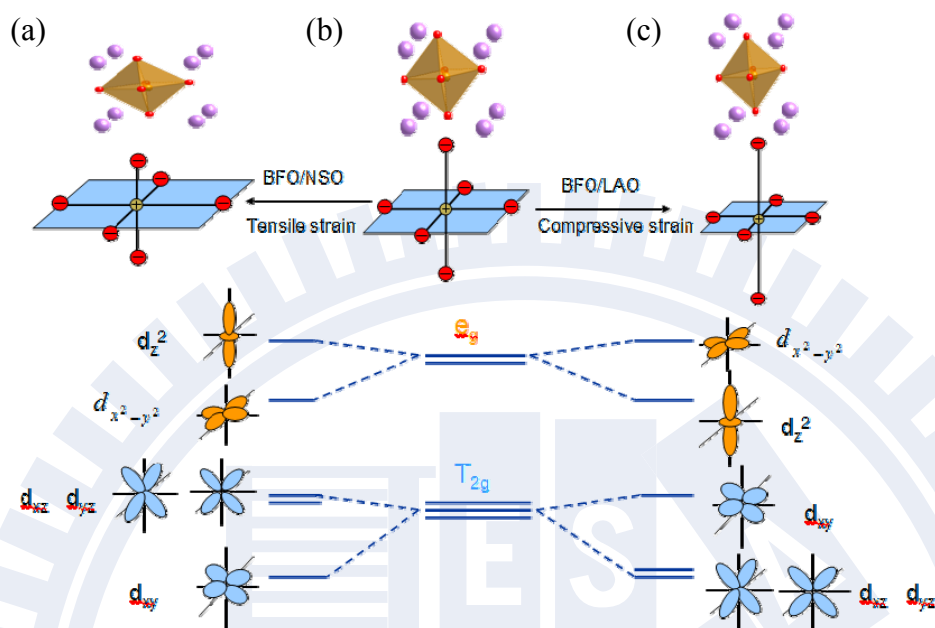


圖 4-10 應變造成配位場分裂

受到張應力的情形如圖(a)，由於平行膜面鐵與氧的距離受基板影響而拉大，正負離子間電子雲所受庫倫排斥力較小，使得在 xy 方向的電子軌域能量就比較低；相反的，在(c)受到張應力的情況下，平行膜面的距離被壓縮，受到庫倫排斥力較大，在 xy 方向的電子軌域能量就比較高。

因為這樣的能階分裂，使得在不同軸向的電荷分布均非對稱，那麼我們就可以利用線性偏振光，使電場平行 c 軸與垂直 c 軸方向入射(圖 4-11)，了解垂直膜面與平行膜面的配位場分裂情形，換句話說，就是了解鐵離子與氧離子的間距。

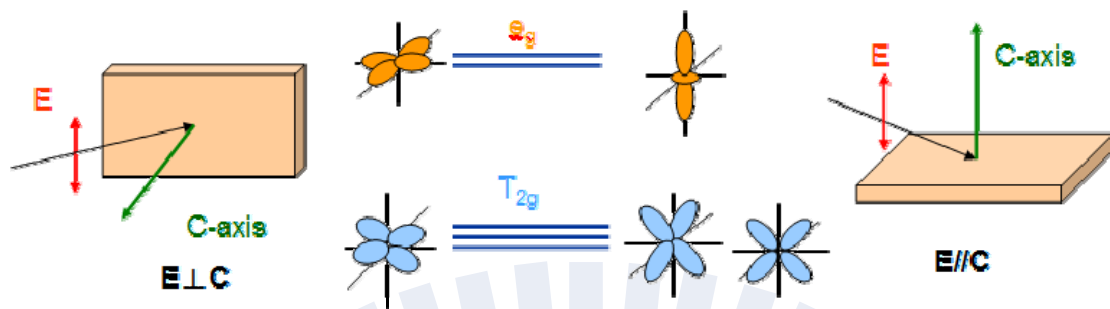


圖 4-11 平行與垂直 C 軸入射可得知不同方位的簡併態分裂

由於是磁性材料的磊晶，在 2-3-4 有提到這樣的方法對於非多晶磁性材料而言，同時因為磊晶的取向性與本身自旋-軌道的耦合現象使得電荷分布不對稱，產生線性的二向性。但是對於 K-edge 分析而言，由於電子是從 1s 軌域激發至 2p-3d、2p-4sp 的混成軌域，並沒有 XMLD 的貢獻，所以 K-edge 的分析可單純看成配位場效應而造成的線性二向性。

圖 4-12 為 BFO 的 K-edge 吸收光譜，我們可以很清楚的判別 2p-3d 與 2p-4sp 的兩者之間的差距與峰值，其中 2p-3d 峰分裂成兩根，在 E//c 的情況下為 d_{3z^2} 與 d_{xz} 、 d_{yz} 的差值，我們稱為 ΔE_c ；E//ab 面為與 d_{xy} 的差值，我們稱為 ΔE_{ab} ，將這兩組數值與基板晶格常數 a 作圖可發現：

1. 數值較大，表示沿此軸向電子雲的直接碰觸與否影響很大，意思是此軸向的距離較短；若 ΔE 數值較小，表示距離較遠

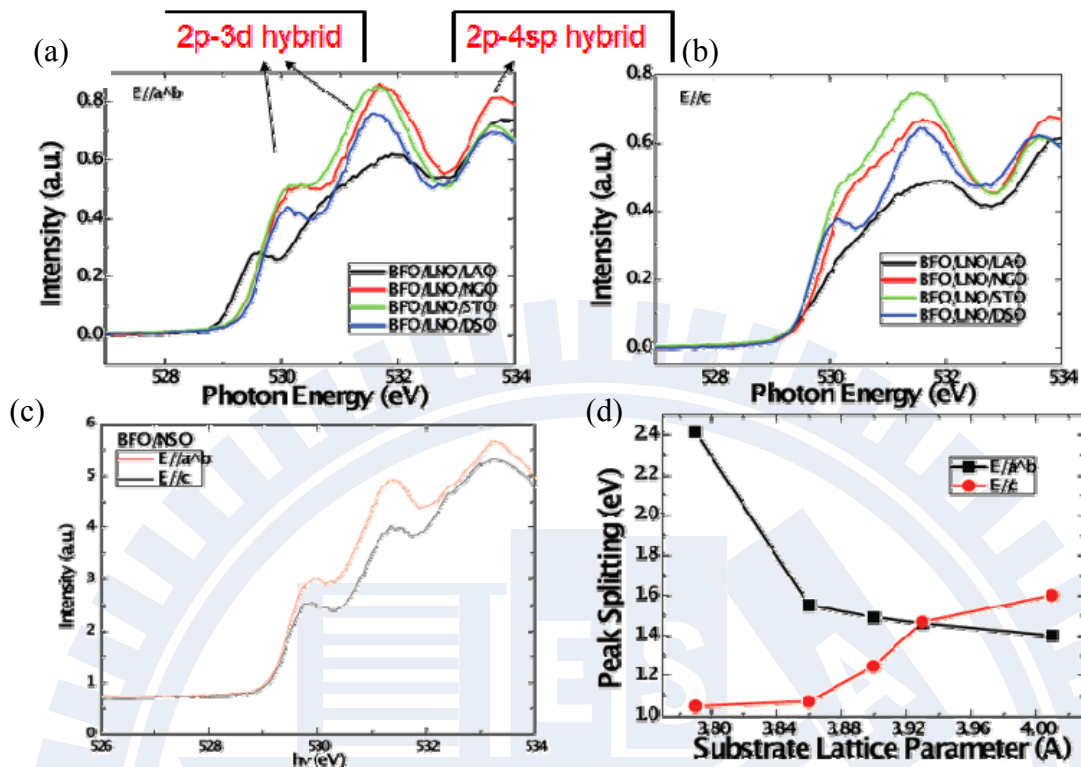


圖 4-12 (a)電場平行 ab 面 (b)電場平行 c 軸 (c)BFO/NSO 的吸收光譜 (d)配位場分裂與晶格常數的關係

2. ΔE_{ab} 與 ΔE_{c} 在 DSO 基板上時，差值幾乎相等，代表八面體中鐵離子與 in-plane 四個氧離子幾乎等同於與 out-of-plane 氧離子
3. 0 上 $\Delta E_{c} - \Delta E_{ab}$ 的大小為正值，與其他基板相反，所以表示只有在 NSO 上 in-plane 鐵氧間距大於 out-of-plane
4. 4-13, T 相的 t_{2g} 能階反轉，鐵的配位數變成五的四角錐形
- 5 另外 LAO 在 2p-3d 軌域兩個波峰較不尖銳，可能是 exchange splitting 的關係，使得原本的高自旋態改變，但機制尚不清楚，故在此不予討論

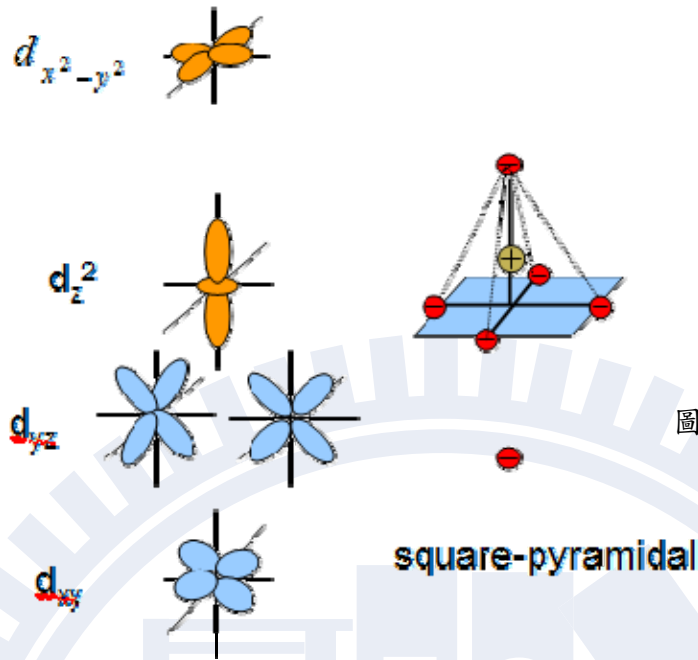


圖 4-13 LAO 上的能階分裂

4-3-2 L-edge 分析

反鐵磁材料因為沒有淨磁矩而無法使用 XMCD 測量，而 XMLD 與磁矩的期望值平方有關，故可測量反鐵磁特性。又因為 XMLD 需要在不動其晶體方向時旋轉其磁矩，因為磁晶異相性(magnetocrystalline anisotropy) 使得其操作十分困難。而 Fe_2O_3 給我們一個很好的模型去證明純粹 XMLD 的效應。根據 P. Kuiper^[58] 指出， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite) 在 -10°C 有一磁相轉變(如下圖)

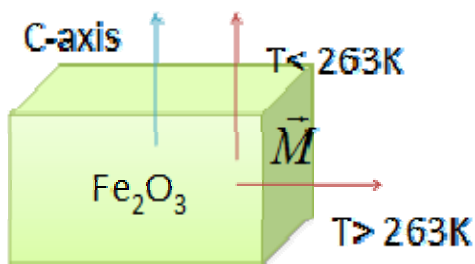


圖 4-14^[58] 在 Morin temperature 時 Fe_2O_3 磁矩會翻轉 90°

他做了下圖兩種量測：(a)在 80k 時，磁矩 M 會平行晶體 c 軸，改變偏振光電 E ，使之平行 c 軸與垂直 c 軸作量測。(b)固定電場平行 c 軸的情況下，在低於及高於 Morin temperature，也就是 M 平行 c 及垂直 c 的情況下量測。結果發現在(a)(b)兩種圈出來的量測方式有極為類似的結果。兩者的電場的相對於 c 軸一個是垂直及平行，也就是說在 crystal field 不同方向的情況下能得到相同的結果，而電場均垂直於磁矩，表示在這個情況下異相性是來自於磁矩的貢獻。

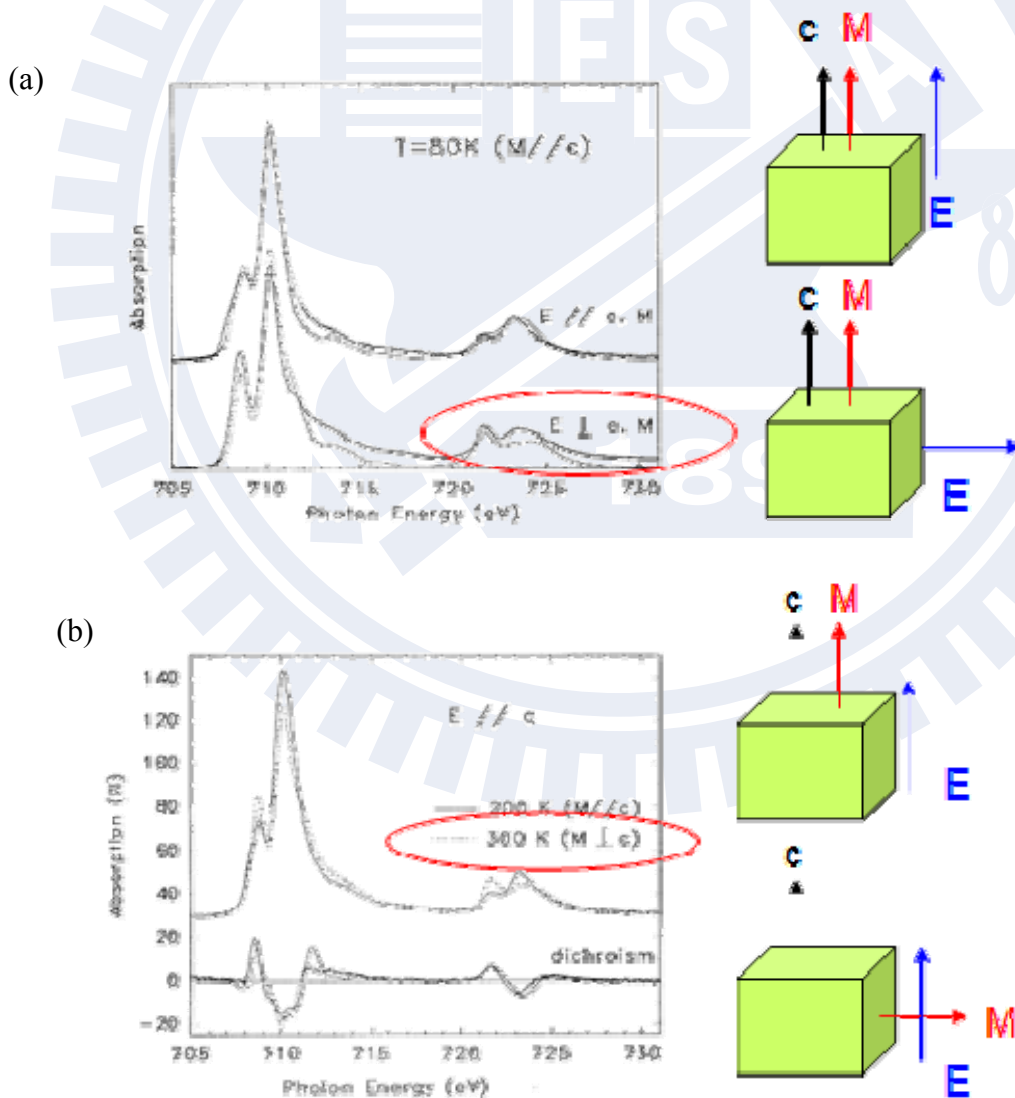


圖 4-15^[58] 兩種 Fe_2O_3 的 XMLD 量測

得到此結論後，比較(b)E//M 與 E⊥M，L₃ e_g/t_{2g}的比值可發現，當 E//M 時此值較高；當 E⊥M 時此值較低，而在 L₂ 情形則是完全相反。

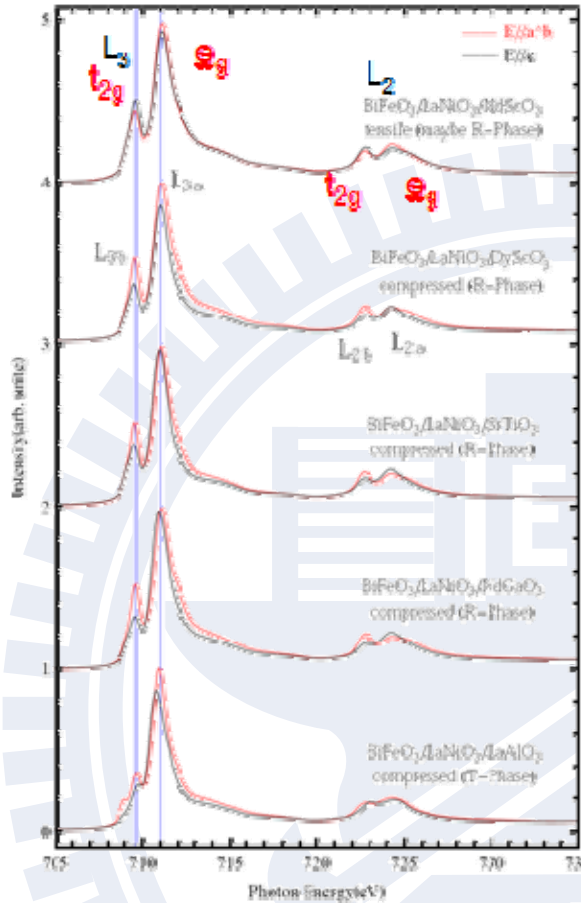


圖 4-16 由上至下是 BFO 從張應力一直到壓應力的情況下所做的 XMLD 實驗。L₃ 與 L₂ 由 e_g 與 t_{2g} 組成，當基板晶格常數變大時，我們可看到 L₃ e_g/t_{2g} 比值在 E//ab 時增加；E//c 則隨之變小。L₂ e_g/t_{2g} 比值在 E//ab 時變小；E//c 則增加。

由於 Fe₂O₃ 也是八面體的結構，鐵也是正三價，所以我們在 BFO L-edge 分析時也利用這個比值去判定磁矩(易軸)的方向。將這些差值作圖(4-16)可得到一結論，BFO 的磁矩會隨著負向應力的增加而漸漸躺平躺於(001)，也就是說反鐵磁平面會與(001)平行；在張應力時磁矩會站立在(001)，也就是反鐵磁平面會與(001)垂直。

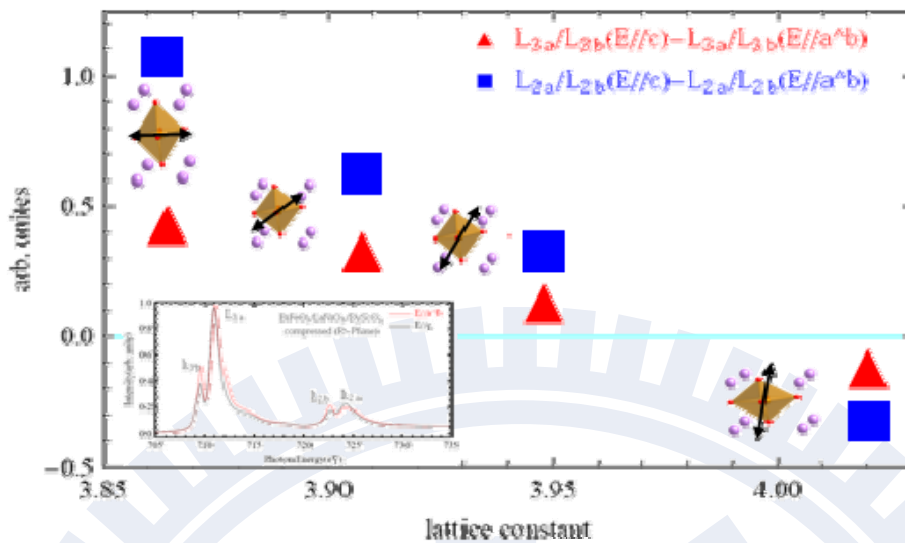


圖 4-17 反鐵磁平面變化與應力之關係

4-4 極化反轉導致相變化的產生

我們藉由許多方法驗證應變對於 BFO 物理性質的改變，那如果控制其物理量能改變相嗎？這裡我們做了一個有趣的實驗。T 相與 R 相結構上來說最大的不同就是 c 軸的大小，因受到極大的壓應力，鐵離子會朝氧的八面體中心的上方或下方偏移，造成正負電荷中心的距離更遠，此時鐵與(001)某個氧的距離越跑越遠，甚至不再配位，所以 OOP 的正負電荷偏離中心更大，而產生更大的極化量。而鐵與平面上四個氧的位置對稱，沒有平行 IP 的極化分量，此時鐵的配位數不再是六，而變成配位數五的四角錐(圖 4-19)。所以本實驗就是利用 PFM 給予 local 的 R 相 BFO($\sim 3 \mu\text{m}$)一個電場，將極化方向反轉，當電場加到一定的值之後，看是否能從表面形貌或是 PFM 的訊號來判定 T 相是

否存在。

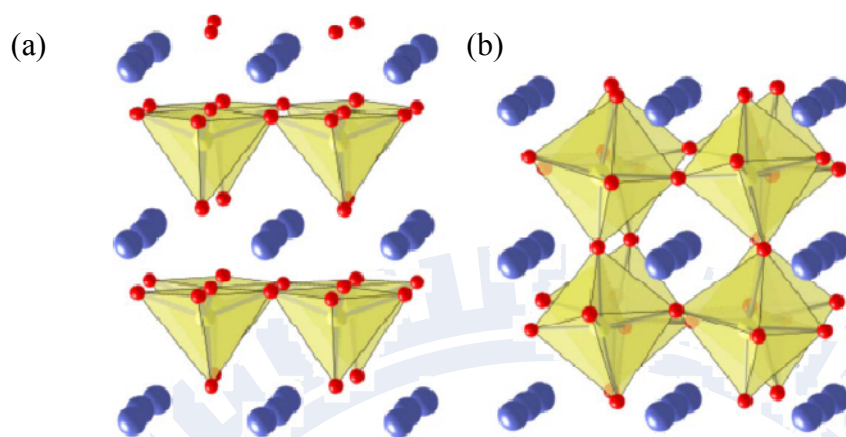


圖 4-18^[9] 理論計算出的配位情形(a)T相，配位數=5 (b)R相，配位數=6

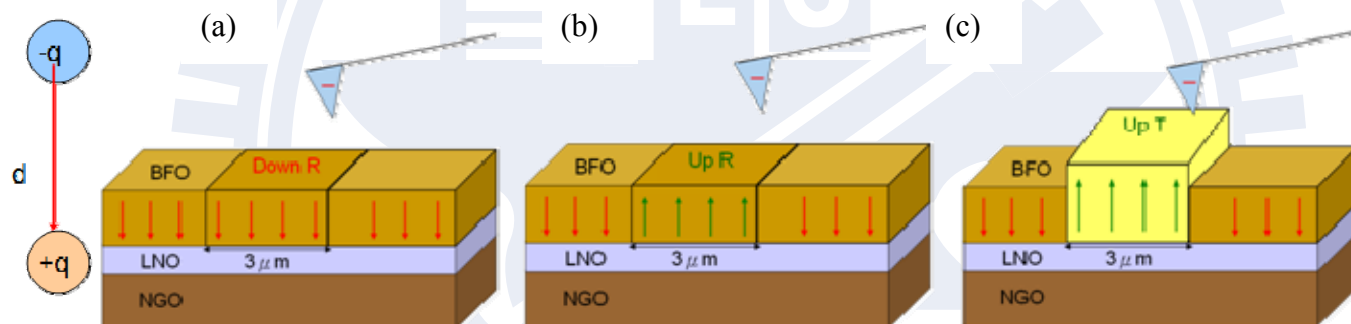


圖 4-19 BFO/LNO/NGO R-T switching 示意圖。(a)尚未加電場前，極化向下(b)加負電場後，極化轉上(c)加更大的電場，變為極化方向朝上的 T 相

上圖為此實驗的流程，NGO($a=3.857\text{\AA}$)是目前能將 BFO 維持在 R 相的最小晶格常數的基板，也就是高變形的 R 相，可能被反轉成 T 相。由於 LNO 是 N-type 的底電極，正電荷(鐵離子)會被往下吸引，故 BFO 八種可能的極化方向只剩下四種朝下的可能性；此時外加一負偏壓，正電荷就會被往上吸引，又變成四種朝上的極化方向；當負偏壓大到一程度後，鐵離子不再與下面的氧離子

鍵結，就變為 T 相了。

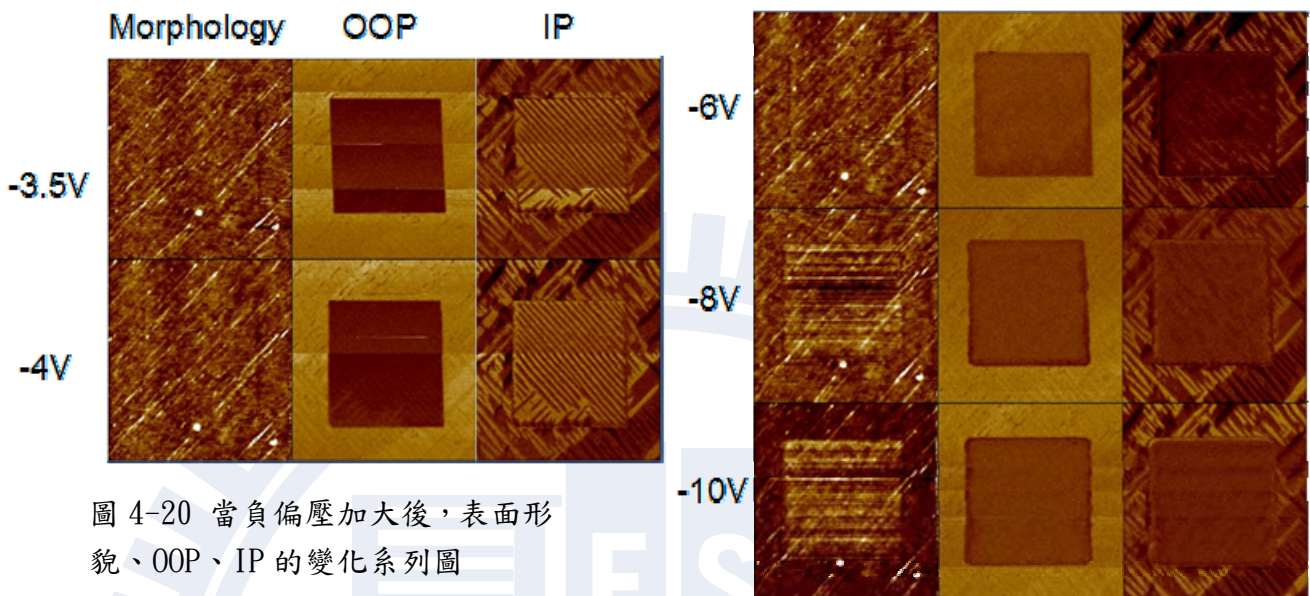


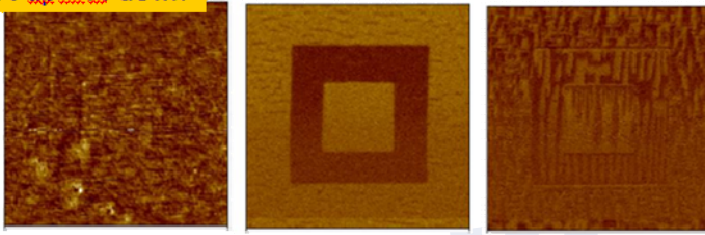
圖 4-20 當負偏壓加大後，表面形貌、OOP、IP 的變化系列圖

先觀察上圖表面形貌的改變，中間加負偏壓的正方形區域，隨著偏壓增大有變高的趨勢；再者，IP 一開始還有條紋狀的 domain wall 形貌，而這些極化方向在 IP 的分量，隨著偏壓增大漸漸消失，也就是 R 相被反轉成 T 相的證據。

接下來我們將向上反轉後的 R 相及 T 相(圖 4-21)的方框內，施加一個正偏壓，使得向上的極化往下轉，回到初始的 R 相，可以看到圖(b)中原本消失的 IP 訊號，經過第二次翻轉後，最中心的方框內又出現了 IP 訊號，表示成功的將 T(up)反轉成 R(down)，表示說外加電場引起的相變化是可逆的 (reversible)。

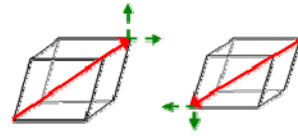
(a)

R-up \Rightarrow R-down



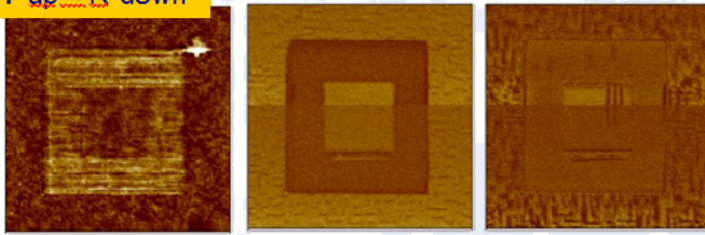
R-up

R-down



(b)

T-up \Rightarrow R-down



T-up

R-down

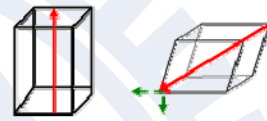


圖 4-21 R-T switching 為可逆反應

第五章 結論

由於薄膜-基板間的 misfit 應變會使得 BFO 的晶格受到擠壓，改變 c 軸的大小，使得 $\theta-2\theta$ 掃描中出現不同的 d 值，而在 LAO 上由於受到較大的壓應力，d 值變化明顯較其他應力狀態來的大，而 NSO 則是唯一受到張應力的狀態。由 RSM 分析其 in-plane 的關係後，發現 BFO 在 LAO 上為 Tetragonal 相，在 NSO 上為 Orthorhombic 相。

PFM 及 K-edge 分析中，T 相的鐵離子因為在 in-plane 受到壓應力而上下移動，使其偏離 c 軸某個氧離子，配體從八面體變為類似四角錐的型態，我們知道 BFO 鐵電極化來自於中心鐵離子的偏移，因此極化方向也從 $\langle 111 \rangle$ 轉向 $\langle 001 \rangle$ ；O 相的極化則轉至 $\langle 110 \rangle$ 方向，也就是說 T 相與 O 相分別只有 out-of-plane 與 in-plane 的極化量。

反鐵磁的分析則利用了 Fe_2O_3 L-edge 吸收能譜，因其在 263K 時會翻轉 90° ，使偏振光電場與對樣品磁矩平行及垂直進行量測，可純粹探討磁矩造成的線性二向性，比較出 t_{2g}/e_g 峰值的消長與磁矩方向的關係，讓我們得以解釋 BFO 的 L-edge 吸收能譜。由此推導出 T 相的磁矩會垂直 $[001]$ ，O 相則會平行 $[001]$ ，總合以上分析，我們可把 T 相與 O 相的一些物理特性標示於下圖：

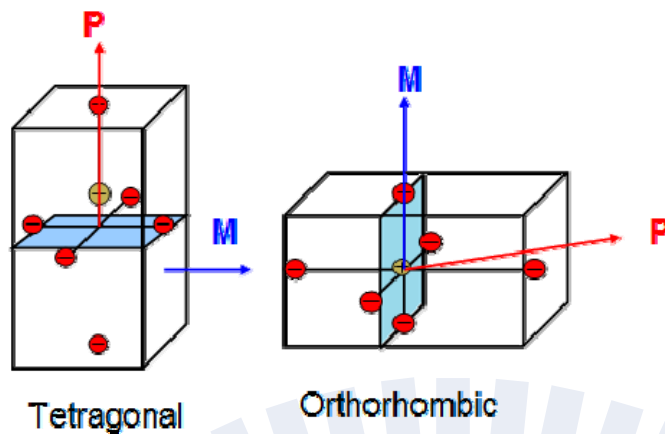


圖 4-22 T 相與 O 相內部晶體排列與多鐵性質

最後我們用 BFO/LNO/NGO 的結構上外加電場反轉極化方向、改變鐵在晶格中的相對位置，並且引發相變化，根據圖 4-22，相變化會引起磁矩方向改變，這就說明了一件事---電場可以改變 BFO 的磁場方向。如果我們可以進一步了解電場與相轉換的速率，就可以利用這種性質來做磁電元件，對於電子元件的發展是很大的突破。

我們的實驗對於相與相之間轉換做了許多定性的分析，但一些定量的物理性質還須仰賴理論計算的幫助。比如說反鐵磁究竟在不同相是 G-type、A-type 或是 C-type，以及易軸是躺在反鐵磁平面的哪一個方向等等，需要做更多的實驗反覆驗證才能完整了解。

參考文獻

- [1] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Frohlich, A. V. Goltsev, and R. V. Pisarev; Nature 419, 818 (2002).
- [2] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura; Nature 426, 55 (2003).
- [3] N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, J.S. Ahn, S. Guha, and S.W. Cheong; Nature 429, 392 (2004).
- [4] T. Zhao, A. Scholl, F. Zavalich, K. Lee, et al; Nature Materials 5, 823 (2006)
- [5] Y. H. Chu, Lane W. Martin, M. B. Holcomb, and R. Ramesh; Mater. Today 10, 10 (2007)
- [6] D. B. Chrisey and G. K. Hubler; “Pulsed laser deposition of thin films Film” John Wiley & Sons, Inc., New York (1994)
- [7] J. C. Wojdel and J. Iñiguez; condense; cond.mat 19, Apr(2010)
- [8] P. Baettig, C. Ederer, and N. A. Spaldin; Phy. Rev. B 72, 214105 (2005)
- [9] A. J. Hatt, N. A. Spaldin, and C. Ederer; Phy. Rev. B 81, 054109 (2010)
- [10] S. Ju, T. Y. Cai, and G. Y. Guo; Jour. Chem. Phys 130, 214708 (2009)
- [11] A. G. Tutov, Fiz Tverd.; Tela (FTVTA) 11, 2681–2684 (1969)
- [12] G. D. Achenbach, R. Gerson, and W. J. James; J. Am. Ceram. Soc 50, 437–439 (1967).
- [13] Wang, J, et al ; Science 299, 1719 (2003)
- [14] Smolenskii, G. A., et al. ; Sov. Phys. Solid State 2, 2651 (1961)
- [15] Fischer, P., et al.; J. Phys. C: Solid State Phys. 13, 1931 (1980)
- [16] Ederer, C. and Spaldin N. A.; Phy. Rev. B. 71, 060401 (2005)
- [17] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev; Phys. Rev. Lett. 80(9), 1988–1991(1998)
- [18] K. J. Choi et al. ; Science 306, 1005–1009 (2004)
- [19] J. H. Haeni et al. ; Nature (London) 30, 758–761(2004)
- [20] F. Tsui, M.C. Smoak, T.K. Nath, C.B. Eom ; Appl. Phys. Lett. 76, 2421(2000).
- [21] H. Ma, L. Chen; COMP MATER SCI 44, 82–85 (2008)
- [22] W. Chang, C. M. Gilmore, W. J. Kim, J. M. Pond, S. W. Kirchoefer, S. B. Qadri, D. B. Chrisey, J. S. Horwitz; J. Appl. Phys. 87, 3044–304 (2004)
- [23] F. Breech and L. Cross; pl. Spect. 16, 59 (1962)
- [24] H. M. Smith and A. F. Tuner; ppl. Opt. 4, 147 (1965)
- [25] C. K. N. Patel; Phys. Rev. Lett. 12, 588 (1964)
- [26] J. E. Geusic, H.M. Marcos and L.G. Uiter; Appl. Phys. Lett. 4, 182

- (1964)
- [27] A. Namiki, T. Kawai, K. Ichige; Surf. Sci. 166, 129 (1986)
- [28] R.K. Singh; SPIE 2945, 10
- [29] M. Hanabusa; Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 285, 447 (1993)
- [30] S. Metev, K. Meteva; Appl. Surf. Sci. 43, 402 (1989)
- [31] T. J Goodwin, V. L. Leppert, S.H. Risbud, I.M. Kennedy, and H.W.H. Lee; Appl. Phys. Lett. 10, 3122 (1997)
- [32] M. Huijben, “Interface Engineering for Oxide Electronics: Tuning electronic properties by atomically controlled growth”;; PhD.thesis(2006)
- [33] Hubbard, J., Proc. R. Soc. London A 277, 237 (1964)
- [34] Hubbard, J., Proc. R. Soc. London A 281, 401 (1964)
- [35] Frank, F.C. and Van der Merwe, J.H., Proc. Roy. Soc. London A 198, 216 (1949).
- [36] Volmer, M. and Weber, A., Z; Phys. Chem. 119, 277 (1926)
- [37] Stranski, I.N. & Krastanov, Acad. Wiss. Math.-Naturw. Klasse IIb 146, 797 (1938)
- [38] Farideh Jalilehvand University of Calgary
- [39] E.A. Stern, D.E. Sayers, and F.W. Lytle; Phys. Rev. B, 11[12], 4836 (1975).
- [40] Y. K. Hwu, C. Y. Tung, H. M. Lin, G. M. Moog, W. C. Goh, C. K. Lin, T. S. Cho and J. H. Je; Eng. Chem & Metal, Vol. 20 Supplement, Oct., 451-456 (1999).
- [41] C. Y. Tung, H. M. Lin, J. M. Gu, P. Y. Lee; Nanostruct. Mater. 9, 117-120(1997)
- [42] J. H. Van Vleck,; Phys. Rev. 41, 208 - 215 (1932)
- [43] C. J. Ballhausen,; J. Chem. Ed. 56 , 194-197, 215-218, 357-361 (1979)
- [44] F. M. F. de Groot, M. Grioni, and J. C. Fuggle; Phys. Rev. B 40[8] 2-3-4(1989)
- [45] R. Brydson, B. G. Williams, W. Engel, H. Sauer, E. Zeitler, and J. M. Thomas; Solid State Commun. 64, 609(1987)
- [46] L. A. Grunes, R. D. Leapman, C. N. Wilker, R. Hoffman, and A. B. Kunz; Phys. Rev. B 25, 7157(1982)
- [47] K. Tsutsumi, O. Aita, and K. Ichikawa; Phys. Rev. B 15, 4638(1997)
- [48] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti ; Phys. Rev. B 42, 7262(1990)
- [49] J. Stohr, “NEXAFS Spectroscopy(Springer Series in Surface Sciences” Vol. 25, Springer, Berlin Heidelberg New York (1992)
- [50] Brooks/cole.Thomson
- [51] P. Carra, H. König, B.T. Thole, M. Altarelli; Physica B 192, 182 (1993)

- [52] Q. Gan, R. A. Rao, and C. B. Eom; Appl. Phys. Lett. 70 (15), 14 April (1997)
- [53] J. C. Jiang, W. Tian, X. Q. Pan, Q. Gan, and C. B. Eom; Appl. Phys. Lett. 72(23), 8 (1998)
- [54] R. Proksch, and S. Kalinin; “PFM appnote 10”
- [55] D. G. Schlom, L. Q. Chen, C. B. Eom, K. M. Rabe, S. K. Streiffer, and J-M. Triscone ; Annu. Rev. Mater. Res. 37589–626 (2007)
- [56] Y. H. Chu, Q. He, C. H. Yang, P. Yu, L. W. Martin, P. Shafer, and R. Ramesh; Nano Lett. 9(4), 1726-1730 (2009)
- [57] R. C. O’Handly; “Modern magnetic materials”(2000)
- [58] P. Kuiper; Phys. Rev. Lett 70, 1550 (1993)
- [59] C. Harnagea, “Local piezoelectric response and domain structures in ferroelectric thin films investigated by voltage-modulated force microscopy”, Ph.D. thesis (2001).

