

國立交通大學

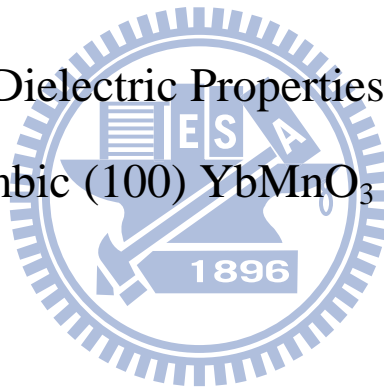
電子物理系所

碩士論文

正交結構鎂錳氧(100)薄膜之磁電特性研究

Magnetic and Dielectric Properties of Multiferroic

Orthorhombic (100) YbMnO_3 Thin Films



研究生：林俊宇

指導教授：莊振益 教授

中華民國九十九年七月

正交結構鏡錳氧(100)薄膜之磁電特性研究
Magnetic and Dielectric Properties of Multiferroic
Orthorhombic (100) YbMnO₃ Thin Films

研究生：林俊宇

Student : Jun-Yu Lin

指導教授：莊振益 教授

Advisor : Prof. 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
2010
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

正交結構鏡錳氧(100)薄膜之磁電特性研究


研究生：林俊宇

指導教授：莊振益 教授

國立交通大學

電子物理學系所碩士班

中文摘要



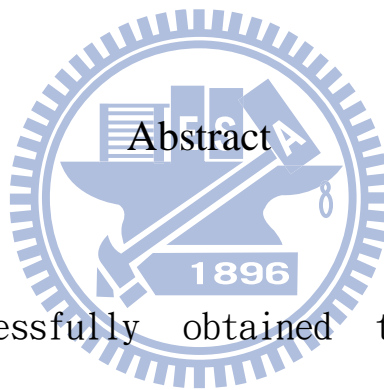
本實驗室成功的使用脈衝雷射濺鍍系統在鋇鈦氧(110)基板成長出類單晶之正交結構的(100)軸向鏡錳氧薄膜，並對此一具 E-type 反鐵磁結構之稀土族錳氧化物的磁電特性作更進一步的探討。使用超導量子干涉儀量測鏡錳氧薄膜在不同軸向的磁化特性，發現在 b 軸方向低於反鐵磁尼爾溫度($\sim 43\text{K}$)以下還有另外一個磁相變存在。我們更進一步使用 LCR Meter 量測薄膜之介電常數與溫度之變化關係，並與前述磁化特性比較結果顯示正交結構鏡錳氧薄膜在 35.8K 左右存在一個反鐵磁態不相稱-相稱的相轉變。惟在 a 軸方向進行電極化向量與電場關係的量測時，吾人並未發現如理論預測的磁相變誘發鐵電極化顯著效應。

Magnetic and Dielectric Properties of Multiferroic Orthorhombic (100) YbMnO₃ Thin Films

Student : Jun-Yu Lin

Advisor : Prof. Jenh-Yih Juang

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University



We have successfully obtained the a-axis-oriented orthorhombic YbMnO₃ (100) thin films grown on SrTiO₃(110) substrate by pulsed laser deposition (PLD). The nearly-single-crystalline characteristic of these films allow us to probe the electric and magnetic properties of the rare-earth manganites with E-phase antiferromagnetic(AFM) structure.

We measured the susceptibility of YbMnO₃ thin film along different crystalline axes by SQUID (Superconductor Quantum

Interference Device), and observed that these in another phase transition at temperatures below the AFM Néel Temperature T_N . The temperature dependent dielectric constant ϵ of the films was measured by LCR Meter, and was compared with the magnetization results. The results indicate that the orthorhombic YbMnO_3 does have an extra commensurate to incommensurate phase transition within the AFM state at 35.8 K. The direct polarization measurements along the a-axis, however, did not reveal the significant magnetism-induced ferroelectricity as anticipated by the theoretical prediction.



致謝

兩年多的碩士生涯終於告一段落，首先最要感謝的是我的指導老師莊振益老師，在這兩年之中對我的指導以及教誨，讓我在碩士班的生涯當中學習到了正確的研究態度以及研究方法，並且懂得如何獨立思考以及解決問題。並且感謝固態物理實驗室的溫增明老師、吳光雄老師、林俊源老師、羅志偉老師以及朱英豪老師，在我的研究上給予了很多的建議以及幫助。

再來必須感謝的是我的家人，父母親的信任以及支持讓我找到自己在課業學習上的正確方向，並且找到動力去努力下去，沒有父母親在我懷疑自己能力的時候給我的建議就沒有今天的我。

也很感謝在碩士班的研究上給我很大幫助宗漢學長、長彧學長、宗叡學長、凱婷學姊、彥智以及家彬、，你們的幫助以及建議讓我在研究上突破很多困難以及解決許多問題。而豐富了我這兩年生活的崇真學長、佩茹學姊、韋呈學長、培元學長、昱廷、嘉偉、柏全、以及我的大學同學們，你們讓我在這兩年課業以外的生活裡更多采多姿，謝謝你們。要感謝的人太多，但不管如何，希望這兩年一起奮鬥的大家可以有美好的前程以及順遂的未來，我們都要在未來的有朝一日再相聚然後開心的聊著從前。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iv
目錄.....	v
圖目錄.....	vii
表目錄.....	ix
第一章：緒論.....	1
第二章：背景簡介與文獻回顧.....	4
2-1 鈣鈦礦(perovskite)結構.....	4
2-2 稀土族錳氧化物之晶體結構.....	5
2-3 磁性結構.....	7
2-3-1 順磁性(paramagnetism).....	7
2-3-2 反磁性(diamagnetism).....	8
2-3-3 鐵磁性(ferromagnetism).....	8
2-3-4 反鐵磁性(Antiferromagnetism).....	10
2-3-5 亞鐵磁性(ferrimagnetism).....	11
2-4 超交換作用(Super Exchange Interaction).....	13
2-5 雙交換作用(Double Exchange Interaction).....	15
2-6 晶體場效應(crystal field)與姜-泰勒效應(Jahn-Teller distortion).....	19
2-7 鈣鈦礦錳氧化物之晶格結構與磁結構特性.....	23
2-8 E-phase 反鐵磁結構之磁電效應.....	27
2-9 正交晶系鏡錳氧的特性.....	28
第三章：實驗方法與儀器介紹.....	29
3-1 鏡錳氧薄膜製備.....	29
3-1-1 靶材製作.....	29
3-1-2 脈衝雷射沉積簡介.....	30
3-1-3 鍍膜步驟.....	32
3-2 鏡錳氧薄膜結構分析.....	36
3-2-1 x-ray 繞射.....	36
3-2-2 α step 膜厚量測.....	38
3-2-3 x-ray 四環繞射(Φ scan、XRR).....	39
3-3 SQUID (superconducting quantum interference device).....	42
3-3-1 約瑟芬界面 (Josephson junctions).....	42
3-3-2 超導量子干涉磁量儀.....	44
3-4 薄膜電性量測.....	46

3-4-1	LCR Meter.....	47
3-4-2	Precision Premier II.....	47
第四章：	實驗結果與討論.....	48
4-1	鏡錳氧靶材之性質.....	48
4-2	鏡錳氧薄膜結構分析.....	51
4-2-1	薄膜 XRD 圖.....	53
4-2-2	薄膜 Φ Scan 量測.....	54
4-2-3	薄膜膜厚量測.....	57
4-3	鏡錳氧薄膜磁性分析.....	59
4-3-1	尼爾溫度 T_N (Néel temperature).....	60
4-3-2	Lock-in transition T_L	62
4-4	鏡錳氧薄膜電性分析.....	65
4-4-1	介電常數與溫度的關係(ϵ -T 圖).....	65
4-4-2	電極化向量(polarization)與電場的關係(P-E 圖).....	67
4-5	比較與討論.....	72
第五章：	總結.....	76



圖目錄

圖 1-1	多鐵與鐵磁材料關係圖.....	2
圖 2-1	perovskite 鈣鈦礦結構.....	4
圖 2-2	不同離子半徑的稀土元素對應的晶體結構與晶格常數相圖.....	5
圖 2-3	順磁性磁矩排列示意圖.....	7
圖 2-4	順磁性 $1/\chi$ -T 圖.....	7
圖 2-5	反磁性磁矩結構示意圖.....	8
圖 2-6	反磁性 $1/\chi$ -T 圖.....	8
圖 2-7	鐵磁性磁矩排列示意圖.....	10
圖 2-8	鐵磁性 $1/\chi$ -T 圖.....	10
圖 2-9	鐵磁特性之磁滯曲線.....	10
圖 2-10	反鐵磁性磁矩排列示意圖.....	11
圖 2-11	反鐵磁性 $1/\chi$ -T 圖.....	11
圖 2-12	亞鐵磁性磁矩示意圖.....	12
圖 2-13	亞鐵磁性 $1/\chi$ -T 圖.....	12
圖 2-14	二氧化錳結構示意圖.....	13
圖 2-15	Mn-O-Mn 超交換示意圖.....	14
圖 2-16	雙交換作用示意圖.....	17
圖 2-17	雙交換電子自旋夾角示意圖.....	18
圖 2-18	MnO ₆ 結構.....	19
圖 2-19	Mn 離子之 3d 軌域電子在 crystal field 作用與 Jahn-Teller distortion 影響下造成之能階分裂圖.....	21
圖 2-20	錳離子之 3d 軌域圖.....	22
圖 2-21	(a)理想稀土族錳氧化物之晶格結構(b)實際稀土族錳氧化物之晶格結構.....	23
圖 2-22	磁結構分類圖.....	24
圖 2-23	鈣鈦礦稀土元素錳氧化物之磁結構與稀土元素的離子半徑的關係相圖.....	25
圖 2-24	A-type 反鐵磁態示意圖.....	25
圖 2-25	自旋排列反鐵磁態.....	26
圖 2-26	E-type 反鐵磁態示意圖.....	26
圖 2-27	E-phase 中鐵電成因的示意圖.....	27
圖 2-28	(a)正交晶系錳錳氧磁化率對溫度變化圖(b)正交晶系錳錳氧在低溫下磁化率對溫度變化圖.....	28
圖 3-1	PLD 系統與真空腔內部的示意圖.....	32
圖 3-2	布拉格繞射示意圖.....	37
圖 3-3	α -step 膜厚度量測儀基座示意圖.....	39

圖 3-4	四環繞射儀.....	40
圖 3-5	約瑟芬接面示意圖.....	42
圖 3-6	約瑟芬等效電路圖.....	42
圖 3-7	超導接面的 I-V curve.....	44
圖 3-8	SQUID 內部的並聯約瑟芬接面.....	45
圖 3-9	SQUID 外觀示意圖.....	45
圖 3-10	LTC-11 加熱器.....	46
圖 4-1	鏡錳氧靶材之 XRD 圖.....	48
圖 4-2	鏡錳氧靶材之磁化率對溫度變化圖.....	50
圖 4-3	YbMnO ₃ 薄膜在 NSTO(110) 基板上生長的示意圖.....	53
圖 4-4	鏡錳氧薄膜之 XRD 圖.....	54
圖 4-5	鏡錳氧薄膜 Φ Scan 圖.....	55
圖 4-6	α step 薄膜厚度量測結果.....	57
圖 4-7	薄膜之 XRR 分析光譜.....	58
圖 4-8	正交結構鏡錳氧不同軸向的 χ -T 圖.....	59
圖 4-9	正交結構鏡錳氧不同軸向零場冷(ZFC)下的 χ -T 圖.....	61
圖 4-10	多晶鏡錳氧磁化率.....	62
圖 4-11	正交結構鏡錳氧 b 軸零場冷(ZFC)下的 χ -T 圖.....	63
圖 4-12	RMnO ₃ 之比熱-溫度圖.....	64
圖 4-13	正交結構鏡錳氧的 ϵ -T 圖.....	66
圖 4-14	正交結構鏡錳氧的 $d\epsilon/dT$ -T 圖.....	67
圖 4-15	Precision Premier II 之內建電容量測結果.....	68
圖 4-16	Precision Premier II 之內建 PZT 之量測結果.....	69
圖 4-17	1kHz 下的正交結構鏡錳氧的 P-E 圖.....	70
圖 4-18	100Hz 下的正交結構鏡錳氧的 P-E 圖.....	71
圖 4-19	TbMnO ₃ 之磁電耦合效應.....	72
圖 4-20	正交結構欽錳氧 c 軸方向的電極化向量與電場關係圖.....	73
圖 4-21	正交結構 E-type 稀土族錳氧化物在多晶結構下所量測到的電極化向量.....	74

表目錄

表 4-1	鏡錳氧與 Nb:SrTiO ₃ (110)各個軸向的晶格常數.....	52
表 4-2	四環繞射校正出的薄膜晶格常數和扭曲程度.....	56



第一章：緒論

多鐵材料(multiferroic)是泛指在一個材料中同時具有兩種或兩種以上的有序特性，如鐵電性(ferroelectricity)、鐵磁性(ferromagnetism)、反鐵磁性(antiferromagnetism)、亞鐵磁性(ferrimagnetism)等等，而這些有序參數又存在著強烈的耦合作用，即在外加電場時，磁化量(magnetization)也相對改變，反之，在外加磁場下，電極化(polarization)亦會隨之改變。現階段磁性材料已廣泛應用在各個領域中，例如鐵磁性材料可被用來做磁性記錄，而鐵電性料可被應用在快閃記憶體等。然而，同時擁有鐵磁與鐵電性質的材料則相當稀少，其原因主要是由於自然界中鐵電性與鐵磁性的物理機制多半互不相容，如圖1-1所示。材料中產生自發極化的離子產生了一個位移而具有鐵電性，但此位移離子通常需具有空的d軌域，而產生自旋磁矩則必須有未配對的d軌域電子，此兩種物理特性顯然互相抵觸，所以在磁電共存的多鐵性材料中，必須找尋新的材料可以讓位移離子與產生磁矩的離子有不同的來源。且若材料中鐵電性與鐵磁性能有一定強度的相互作用，則可以利用成為記憶元件的範疇就更為廣泛。例如在外加一磁場下，可誘發高度可重複的電極化改變，即可發展為積體微電子元件，並應用在微感測器或者高介電電容等。

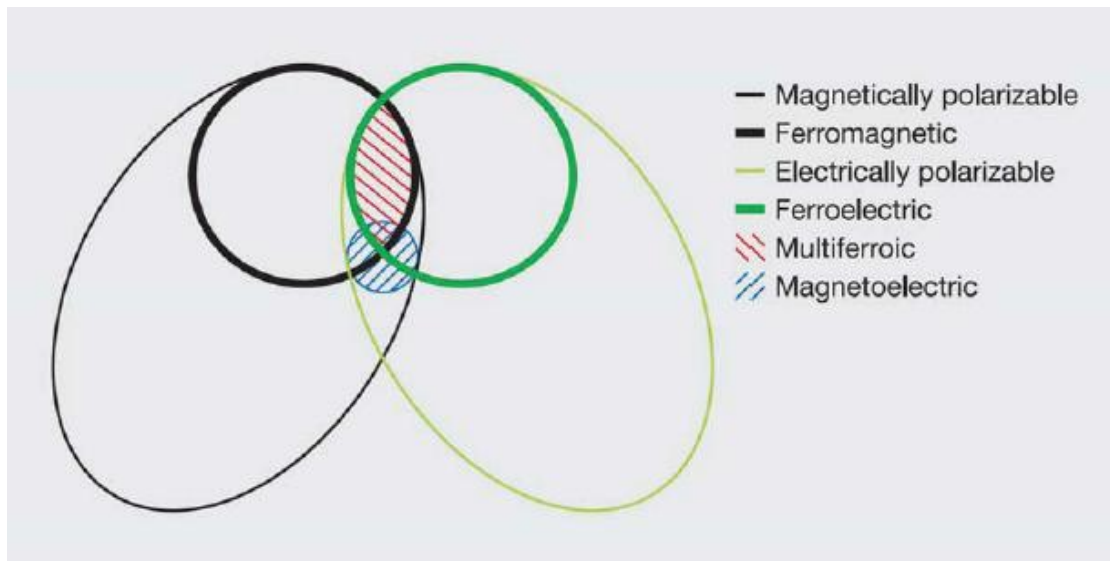


圖 1-1 多鐵與鐵磁材料關係圖[1]

多鐵性材料在1960年代被發現時，由於所觀察到的磁電耦合效應並不強，所以此一方面的研究一直乏人問津，直到近幾年來，實驗技術的進步，發現了鈹錳氧($TbMnO_3$)具有顯著磁電耦合效應。接著又有許多理論的計算結果推測出許多更強的磁電耦合作用，以及發現可利用基板應力來改變薄膜的晶格結構與物理性質，於是多鐵性材料再次在學術界掀起了一股研究旋風。

近年來，最受矚目的多鐵性磁性材料鈣鈦礦 ABO_3 (perovskite)結構中，大部分的材料都是B離子為磁性的離子，而A離子具有未配對的電子故可能有鐵電性。2003年Kimura等人在鈹錳氧($TbMnO_3$)中發現相當強的磁電耦合效應[2]，而掀起近年來具鈣鈦礦結構多鐵材料的研究熱潮，並很快指出 $TbMnO_3$ 在低溫時，其反鐵磁有序結構轉變為一螺旋狀排列，進而衍生出電極化。2006年Sergienko[3]等人經由理論

計算預測鈣鈦礦結構中的鈦錳氧(HoMnO_3)在低溫時其反鐵磁有序狀態會轉變為共線性E-type的反鐵磁態(Anti-ferromagnetism)，並且可以得到比螺旋磁有序結構大兩個數量級的鐵電極化，而在2007年Picozzi[4]等人更計算出正交結構下的稀土族錳氧化物E-type反鐵磁態會在a軸方向量測到鐵電極化向量。於是E-type稀土族錳氧化物(ReMnO_3 , Re= Ho、Er、Tm、Yb、Lu)立刻被廣為研究。此外，Zhou[5]也在2006年証實 ReMnO_3 (Re= Ho、Er、Tm、Yb、Lu)鈣鈦礦結構材料的溫度低於lock-in temperature(T_L)時，其磁有序結構有可能為E-type反鐵磁態但至今還沒有直接證據證明這些理論的正確性。

一般情況下， ReMnO_3 (Re= Ho、Er、Tm、Yb、Lu)為一六角晶系結構，若要製備成正交結構，必須利用高溫高壓法燒結，因此所得到的樣品多為多晶(poly-crystal)粉末或塊材，但由於我們試圖在正交結構材料的單一軸向上研究，於是我們選擇利用鍍膜方法，將不同的基板利用其應力來改變其結構使其磊晶成正交結構的單一軸向薄膜，以利我們觀察以及量測。

本篇論文中嘗試探討具正交結構的鐿錳氧(YbMnO_3)薄膜的鐵電性質，以驗證理論預測的正確性，並且對E-type鈣鈦礦結構稀土族錳氧化物可以有更深入的了解。

第二章：背景簡介與文獻回顧

2-1 鈣鈦礦(perovskite)結構

鈣鈦礦結構是一種化學式為 ABO_3 且結晶構造為正交立方體結構的金屬氧化物，但並非全部具 ABO_3 組成的材料都會形成鈣鈦礦結構。

圖 2-1 為正常狀態下的鈣鈦礦結構(如 $YbMnO_3$)示意圖，圖中立方結構的六個面心位置的藍色元素為氧原子 O；八個角落的紅色元素為 Yb；體心位置的綠色元素為 Mn。

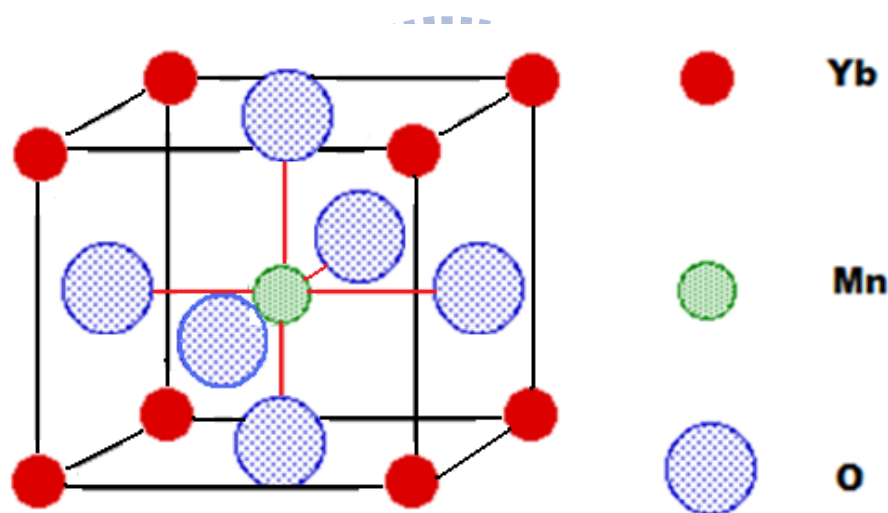


圖2-1 perovskite鈣鈦礦結構

其中擁有磁矩的錳離子與最鄰近的六個氧原子形成八面體結構，由於錳的3d軌域電子和氧的2p軌域電子間的作用力大小具有方向性，如此使得電荷、自旋與晶格間造成極大的耦合作用，進而導致許多複雜但有趣的物理現象，這類化合物也通常被認為是最具代表性的強關聯電子系統。

2-2 稀土族錳氧化物之晶體結構

稀土族錳氧化物 $RE\text{MnO}_3$ ($RE=\text{La}\sim\text{Dy}$) 其穩定的結構相會隨著 RE 的離子大小的不同而變化。如圖2-2的相圖所示[6]，不同稀土族元素離子半徑所對應到的晶體結構會不一樣。其中又以鐿(Dy)與釹(Ho)為分界點，稀土元素離子半徑大於鐿(Dy^{3+})的離子(即釷 $\text{La}^{3+}\sim\text{鐿}\text{Dy}^{3+}$)之稀土錳氧化物，在常態下其結晶構造為正交結構(orthorhombic)，而離子半徑小於釹(Ho^{3+})離子時(即釹 $\text{Ho}^{3+}\sim\text{鐳}\text{Lu}^{3+}$)，則形成六方晶系結構(Hexagonal)。

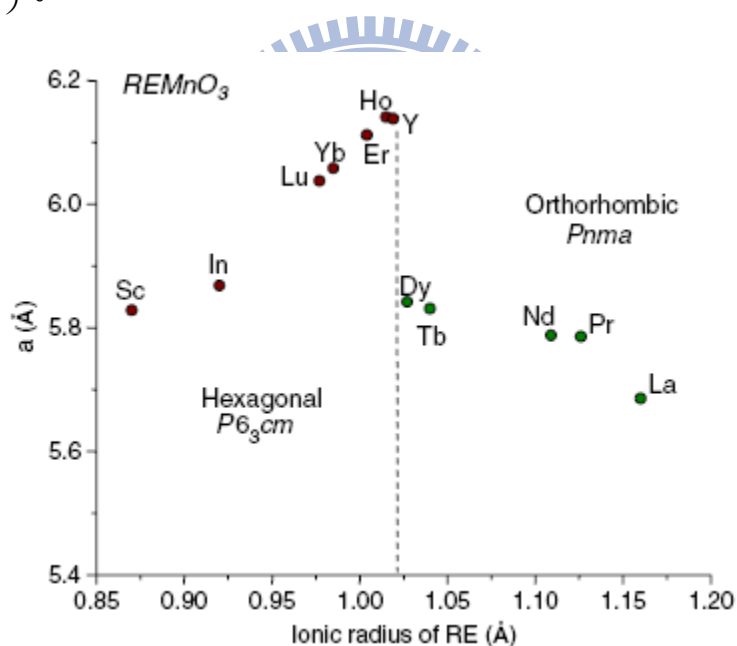


圖 2-2 不同離子半徑的稀土元素對應的晶體結構與晶格常數相圖

[6]

從圖 2-2 中我們可以看到 YbMnO_3 在常態下穩定的結構是六方晶系結構(Hexagonal)。然而在第一章裡我們提到磁結構相變誘發鐵電極化係發生在正交結構的錳氧化物中，因此欲研究 YbMnO_3 在正交結構

(perovskite)下的性質與相轉變，如何得到穩定的正交結構 YbMnO_3 是首先必須克服以及解決的問題。

文獻上有關正交結構的 YbMnO_3 的研究均使用高溫高壓法製備樣品，但此方法所得的樣品均為多晶結構之粉末或塊材，故無法研究單一軸向的物理性質，於是我們使用雷射鍍膜方式利用基板與材料之間的應力去改變材料的結構使其形成穩定之正交結構。此種方法在本實驗室已經有很成功的經驗，所以在製程技術上我們可以確保這樣的方式確實是可行的。



2-3 磁性結構

一般以磁性物質對磁場的反應來分類不同的磁性結構，即以磁化率來做區分，可分為以下幾種：

2-3-1 順磁性(paramagnetism)

所謂順磁性是指材料在有限溫度且無外加磁場下，原子內的電子磁矩與軌道磁矩是隨機且無序的排列，每一個原子或分子雖有相同淨磁矩 μ ，但每一磁矩彼此之間沒有磁性之交互作用，亦即每一個磁矩的磁性並不影響任一鄰近原子的磁矩排列，所以其總磁矩等於零，如圖2-3示意圖所示。如施加一磁場，能使材料中的原子或分子的淨軌道磁矩或自旋磁矩會平行於外加磁場 H ，然而若將外加磁場取消之後，其磁矩又會恢復隨機且無序的排列。在此狀態下，磁化率 $\chi = C/T$ (如圖2-4)，遵守居禮定律 (Curie's law)；或遵守居禮-魏斯定律 (Curie-Weiss law) $\chi = C/(T-T_c)$ ，式中 C 為居禮常數， T_c 為居禮溫度。

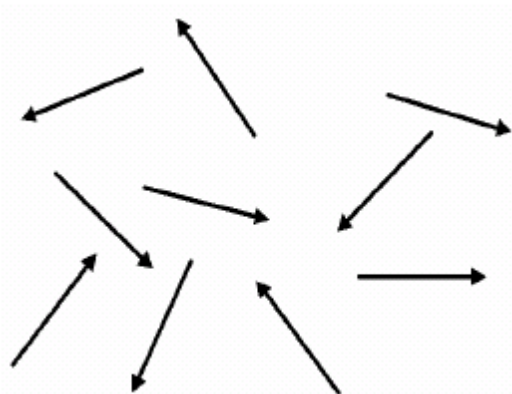


圖 2-3 順磁性磁矩排列示意圖

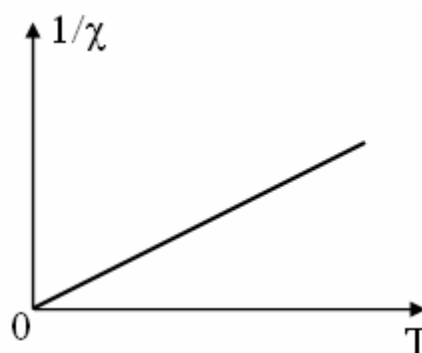


圖 2-4 順磁性 $1/\chi - T$ 圖

2-3-2 反磁性(diamagnetism)

反磁性物質中原子還具有永久的磁矩，原子與原子間亦無強烈的交互作用，當無外加磁場時，總磁矩為零；當外加磁場 H ，物質原子內部繞著原子核旋轉的電子軌道運動，受外加磁場影響而產生電磁感應，呈現的磁化方向與外加磁場相反，如圖2-5。根據冷次定律(Lenz's law)，感應電流產生磁通量以阻止外加磁場的變化，其磁化率 χ 為負值且通常數值極小，如圖2-6所示。

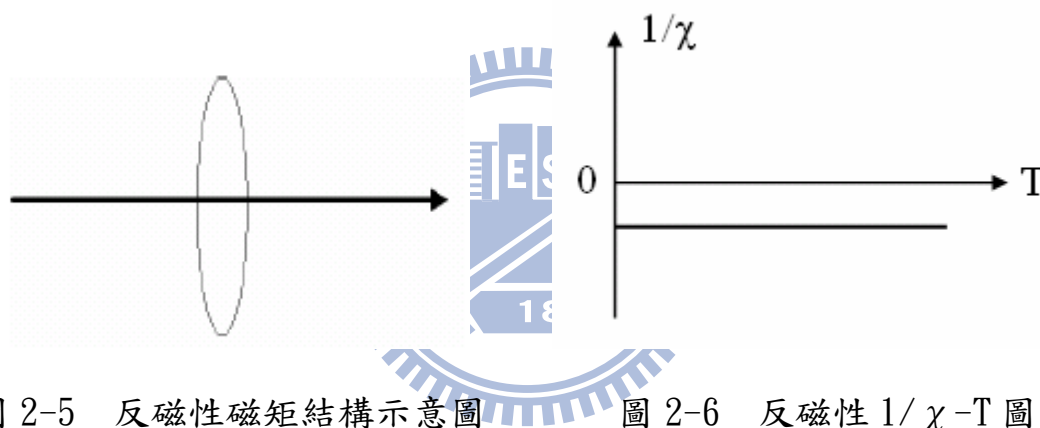


圖 2-5 反磁性磁矩結構示意圖

圖 2-6 反磁性 $1/\chi$ -T 圖

2-3-3 鐵磁性(ferromagnetism)

鐵磁性材料中，原子擁有較強的磁矩，而這些原子彼此之間存在強烈的磁交相互作用，所以即使在無外加磁場下，原子彼此之間因為磁交互作用的影響，會使磁矩傾向某一個方向排列，如圖2-7，進而在某特定溫度以下產生自發性磁矩。當溫度升高至某一個定值時，材料內的热擾動大過於原子間的交互作用力，會將原本原子間的磁矩排列方向打亂，進而使鐵磁性轉變為順磁性，此一特定溫度稱為居禮溫

度 T_c (Curie temperature)。而鐵磁性物質在溫度高於 T_c 時其磁化率與絕對溫度 T 成反比，如圖2-8，遵守居禮-魏斯定律 (Curie-Weiss law) $\chi = C/(T-T_c)$ ，式中 C 為居禮常數， T_c 為居禮溫度，當 $T > T_c$ 時為順磁性，當 $T < T_c$ 時為鐵磁性。

雖然鐵磁性物質會有自發磁矩，但是一般情形下，一整塊的鐵磁性物質是處於去磁狀態(demagnetized state)，即幾乎沒有磁性，此是因為在鐵磁性物質中，為了使整個物質中的磁位能降至最低，因此構成了無數個磁區(magnetic domain)，而每個磁區都有個別的自發磁化的方向，像這樣擁有無窮多個隨機自發磁化方向磁化區的鐵磁性物質，其整體表現出來的總磁矩接近零值。而當施加外加磁場時，每個磁化區的磁矩會漸漸轉向外加磁場的方向，而表現出來的磁化率會越來越大，最後會達到飽和磁化。而磁化強度 M 與磁場 H 之間的關係圖是形成所謂的磁滯曲線，如圖2-9；當磁場 H 逐漸增加時，曲線由A出發，沿著B之磁場強度跟著增加，並且漸趨飽和。到達C後，將磁場漸漸減弱，曲線卻不再循原路徑回來，直至外加磁場為零時(D點)，材料中仍有殘存的磁化量。繼續施加一反方向磁場時，磁化曲線即沿著圖2-9中D、E、F等各點變化。磁場如此正負增強減弱，曲線則圍繞出一區域，即為磁滯現象，若最大場達到 M_s (飽和磁化)，那麼D點即是殘留自發磁化。

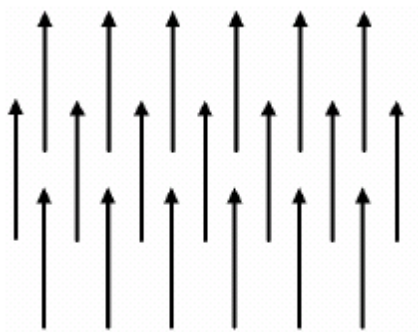


圖 2-7 鐵磁性磁矩排列示意圖

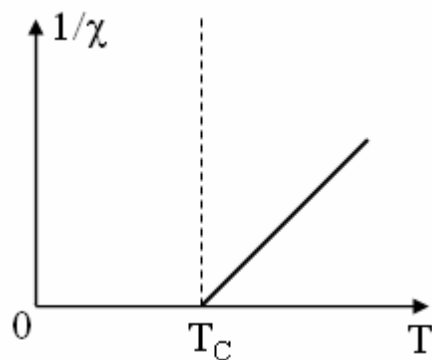


圖 2-8 鐵磁性 $1/\chi - T$ 圖

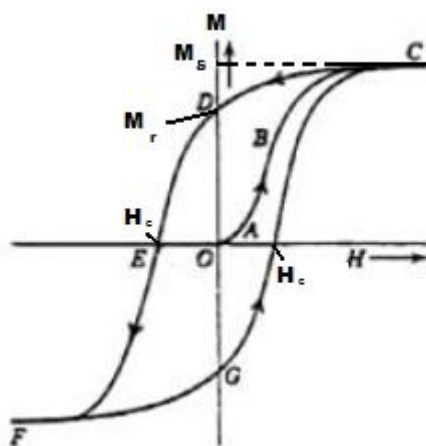


圖 2-9 鐵磁特性之磁滯曲線

2-3-4 反鐵磁性(Anti ferromagnetism)

反鐵磁性物質中，其原子與原子間存在有非常大的負交互作用，是由於在一特定溫度下，原子與原子間的磁矩排列方向互相反向平行排列，如圖2-10所示。當溫度升高至某一個定值時，材料內的熱擾動大過於原子間的負交互作用力，會將原本原子間的磁矩排列方向打亂，進而使反鐵磁性轉變為順磁性，這個特定溫度稱為尼爾溫度 T_N (Néel Temperature)。反鐵磁性物質的磁化率遵守居禮-魏斯定律(Curie-Weiss law) $\chi = C/(T - T_N)$ ，如圖2-11，式中 C 為居禮常數， T_N

為尼爾溫度，當 $T > T_N$ 時為順磁性，當 $T < T_N$ 時為反鐵磁性。

由於反鐵磁性物質在尼爾溫度 T_N 以下時，其內部磁矩是以次晶格有序的反平行排列，每一次晶格的磁矩大小相等，方向相反，故從具觀上來看磁化量等於零，只有在很大的外加磁場作用下材料才會顯示出微弱的磁化量。

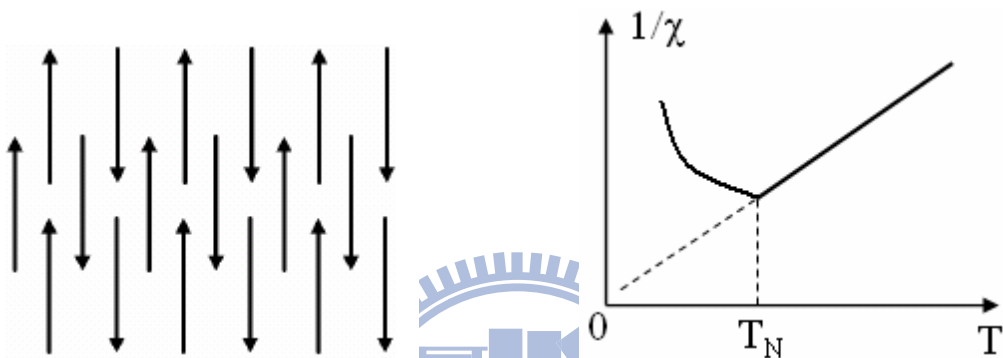


圖 2-10 反鐵磁性磁矩排列示意圖

圖 2-11 反鐵磁性 $1/\chi - T$ 圖

2-3-5 亞鐵磁性(ferrimagnetism)

亞鐵磁物質的內部磁矩結構與反鐵磁物質相似，但是因為相反排列的磁矩大小並不相等，所以內部淨磁矩不為零，如圖2-12。而亞鐵磁性物質在外加磁場下所表現的磁性與鐵磁性物質相當，而磁化率的數量級低於鐵磁性的磁化率。所以當溫度低於鐵磁居禮溫度時，亞鐵磁性物質呈現出與鐵磁性相似的巨觀磁性，但其自發磁化強度較低。亞鐵磁性實際上是未抵消的反鐵磁性，所以它只能有較低的磁化強度。當溫度高於鐵磁居禮溫度時，同樣呈現順磁性，但其 $\chi - T$ 曲線在不太高的溫度下不遵守居禮-魏斯定律(Curie-Weiss law)，如圖2-13。

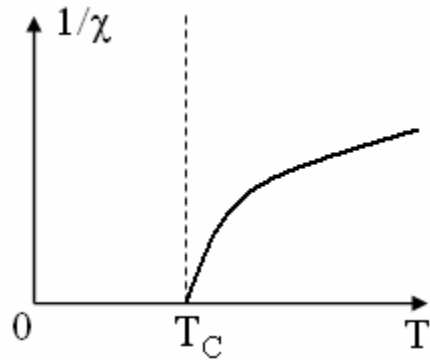
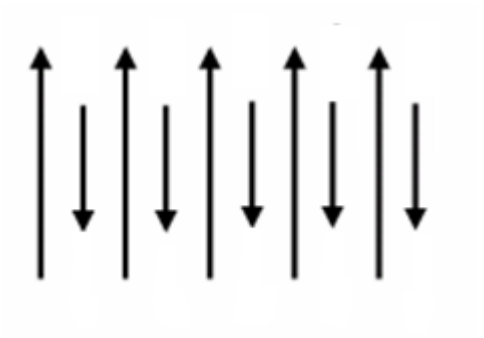


圖 2-12 亞鐵磁性磁矩示意圖

圖 2-13 亞鐵磁性 $1/\chi$ - T 圖



2-4 超交換作用(Super Exchange Interaction)

超交換作用是一種發生於不帶磁性的陰離子與兩個鄰近陽離子的反鐵磁耦合現象，典型例子為二氧化錳(MnO_2)，如圖2-14所示[7]。

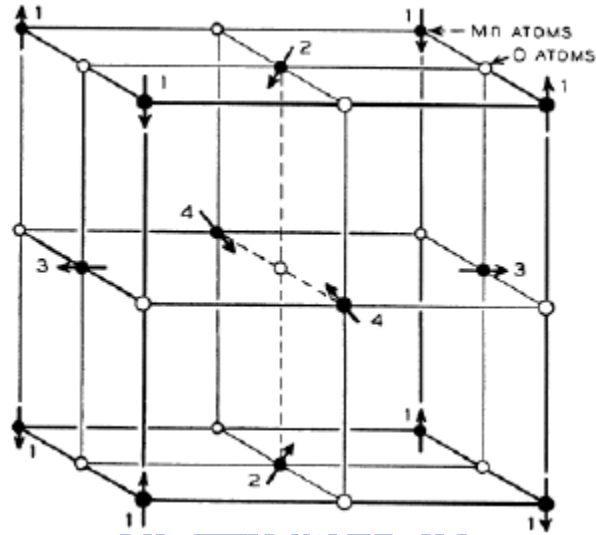


圖 2-14 二氧化錳結構示意圖[7]

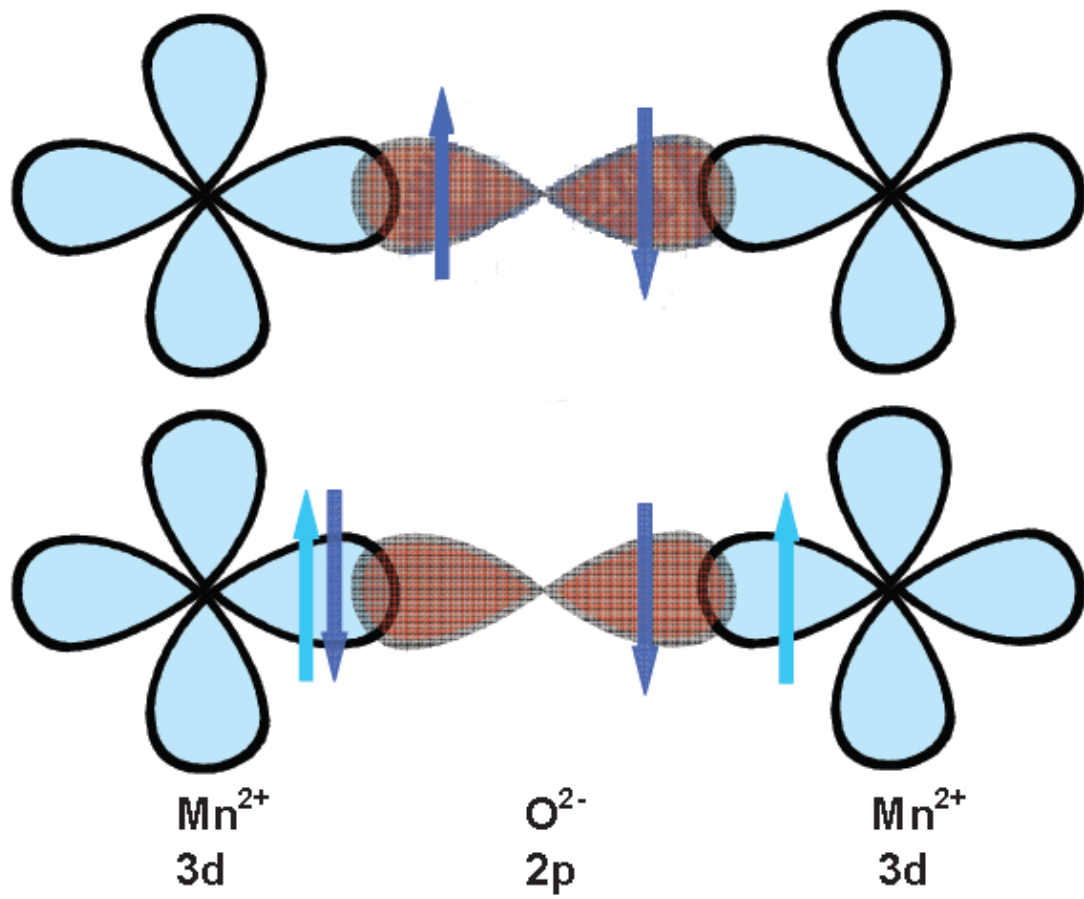


圖 2-15 Mn-O-Mn 超交換示意圖[8]

圖2-15 [8]之示意圖說明，當非磁性氧離子的2p軌域電子與磁性錳離子的3d軌域混成形成鍵結時，此時錳的3d 電子為了遵守泡立不相容原理(Pauli exclusion principle)，將使氧兩側的錳呈現相反的自旋方向，造成反鐵磁的行為。換句話說超交換作用可視為一種自旋的交換現象。

2-5 雙交換作用(Double Exchange Interaction)

Clarence Zener[9]於西元1951年提出雙重交換模型(Double-Exchange Model)用來解釋摻雜鹼土族金屬元素的鈣鈦礦結構 $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ ($\text{B}=\text{Ca}$ 、 Sr 、 Ba)的磁性轉換。

在 LaMnO_3 結構中，Mn離子與四周的六個氧原子鍵結成一八面體結構。在此結構中，Mn離子的3d軌域因八面體晶格場作用而分裂成兩個狀態：

1. 高能階： e_g state (雙重簡併doubly degenerate)。
2. 低能階： t_{2g} state (三重簡併triply degenerate)。

在 Mn^{3+} 的電子組態中，由於電子需遵守Hund's rule，因此三個自旋同向的電子則先填入低能階 t_{2g} state，而剩下的一個電子因受到庫倫力作用，則需填入高能階 e_g state，同時其自旋需與 t_{2g} state同向。

在未摻雜的情況下，只有 Mn^{3+} 離子存在。且 t_{2g} state的能階較低，不與氧原子的2p軌域混成，而是呈現侷域化(localized)，因此形成local spin($s=3/2$)不參與雙交換作用。至於 e_g state雖可與氧原子的2p軌域混成，但並無電洞可傳導電子，因此是絕緣的性質。

在摻雜兩價離子(如： Ca^{2+} 、 Sr^{2+})的情形下，此兩價離子取代部份的 La^{3+} ，造成 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 同時存在晶格中，此時軌道上即產生電洞，而Mn離子與O離子在晶格中則會形成 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 的排列情形，錳離子d軌域的電子

組態會出現 $t_{2g^3}e_{g^1}$ 和 $t_{2g^3}e_{g^0}$ 的形式，電子交換作用便發生在兩個不同數目價電子的錳離子上，但因為 Mn^{3+} ， Mn^{4+} 二離子間電子軌域距離太遠只能間接重疊，所以電子無法在兩者之間直接跳躍，因此電子藉由 Mn^{3+} 離子及 Mn^{4+} 離子間的 O^{2-} 離子跳躍， Mn^{4+} 上的 e_g 能階有空軌域，因此氧原子的2p軌域上的電子即可跳躍至 Mn^{4+} 的軌域，此時 Mn^{4+} 得到了一個電子變成 Mn^{3+} 。但是由於氧的陰電性強，少了電子的氧的2p軌域很容易吸引原先 Mn^{3+} 上 e_g 軌域的電子，而使原先的 Mn^{3+} 則形成了 Mn^{4+} 。整個過程上等於 Mn^{4+} 離子上的電洞，經由氧離子中電子的交換，在晶格中 Mn^{3+} 與 Mn^{4+} 離子間躍遷漫遊，也使材料具有一定的導電性，此種電子傳遞機制稱為Double Exchange Model。如圖2-16所示[9][10][11]。



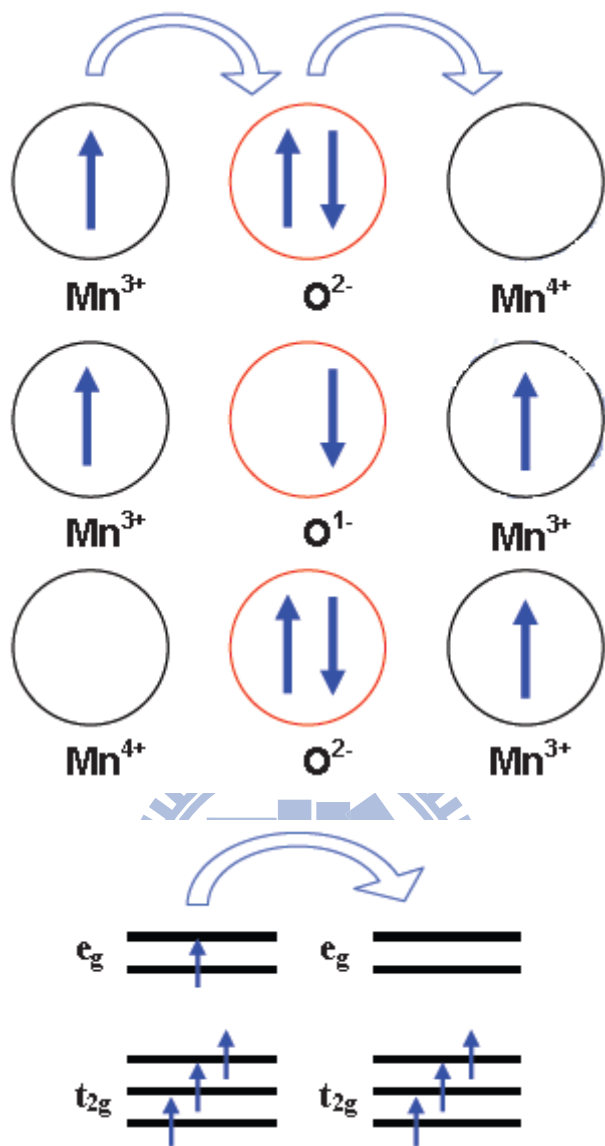


圖 2-16 雙交換作用示意圖[9][10][11]

此外由於躍遷行為須遵守洪特法則(Hund's rules)，因而使得躍遷的電子自旋方向一致，進而表現出鐵磁態。反之若氧的2p軌域上自旋向下的電子如果跳躍至 Mn^{4+} 的軌域，那 Mn^{3+} 的 e_g 軌域的電子由於泡立不相容原理(Pauli exclusion principle)將無法順利跳躍至氧的2p軌域上，所以如要能發生雙交換機制，那必然是氧的自旋向上的電子在跳躍傳遞。

1955 年，Anderson 與Hasegawa 推導出電子在錳離子之間跳躍機率，正比於 $\cos(\theta/2)$ ，如圖2-17[9][10][11]，其中 θ 為氧兩邊三價錳離子與四價錳離子的 t_{2g} 電子自旋方向的夾角。若此兩 t_{2g} 電子自旋夾角為 0° （相鄰磁矩平行）則最容易躍遷，若是 180° （相鄰磁矩反平行）則完全無法產生躍遷，即

$$t = t_{\text{eff}} \cdot \cos(\theta/2)$$

θ 為電子自旋方向的夾角。

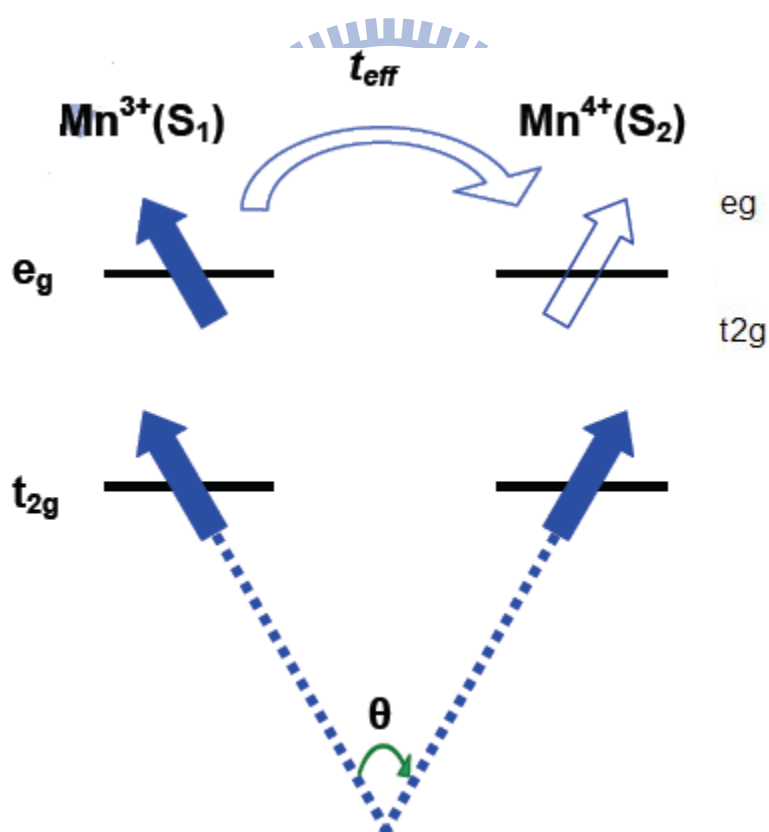


圖 2-17 雙交換電子自旋夾角示意圖[9][10][11]

2-6 晶體場效應(crystal field)與姜-泰勒效應(Jahn-Teller distortion)

Zener的雙重交換模型雖可以定性解釋 $A_{1-x}B_xMnO_3$ 化合物的特性，但在實驗上所量測的相轉變溫度點(T_c)與理論推導所得結果仍有極大差距，可見得尚有其他額外的效應存在著。因此，近幾年來的研究顯示，除了雙重交換模型外，還需引進姜-泰勒效應模型(Jahn-Teller distortion Model)。

1996年，Millis[14]等人從實驗中發現，在溫度 $T=T_c$ 時，實驗所得的電子動能遠小於由Double Exchange所推出來的值，而降低的動能則是由電子-聲子耦合(Electron-Phonon coupling)的強交互作用所產生的極化子(polaron)所造成。

在鈣鈦礦結構的稀土錳氧化物中，錳離子被六個氧離子所包圍，如圖2-18，大顆紅色為氧離子，中央小顆紫色為錳離子。

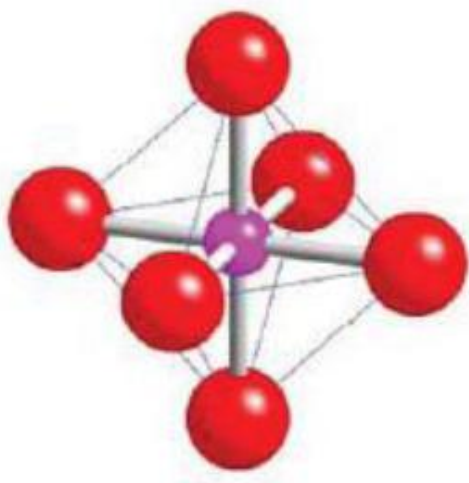


圖 2-18 MnO_6 結構

由於錳離子與附近氧離子的庫倫作用力，使得3d軌域電子感受到晶體場(crystal field)的作用，造成錳的3d軌域簡併態被分裂成能量較高的 e_g 能階和能量較低的 t_{2g} 能階。

LaMnO₃在摻雜前，Mn-O-Mn 是呈現一直線。而當摻雜Ca、Sr、Ba後，則發現會表現出不同電性與磁性。此時的Mn-O-Mn並非一直線，如圖2-17。在摻雜Ca、Sr、Ba後，因二價離子取代三價離子，使得在3d軌域產生了不對稱，進而形成晶格扭曲。這樣的扭曲使得錳離子的3d軌域中的 e_g 與 t_{2g} 簡併態能階再度分裂，如圖2-19[11][12][13]，其中 e_g 分為 $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{3z^2-r^2}$ ； t_{2g} 分為 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} ，如圖2-20[12]。此現象稱為姜-泰勒效應或姜-泰勒變形(Jahn-Teller effect or Jahn-Teller distortion)。

而MnO₆八面體晶格結構會因為姜-泰勒變形造成拉長或壓縮，並且伴隨著旋轉之複雜狀況，但我們可以將其簡化為僅只改變Mn-O-Mn間鍵角，所以Mn-O-Mn間產生一夾角 θ ，使得電子傳導能力降低，也因此造成 T_c 的下降。

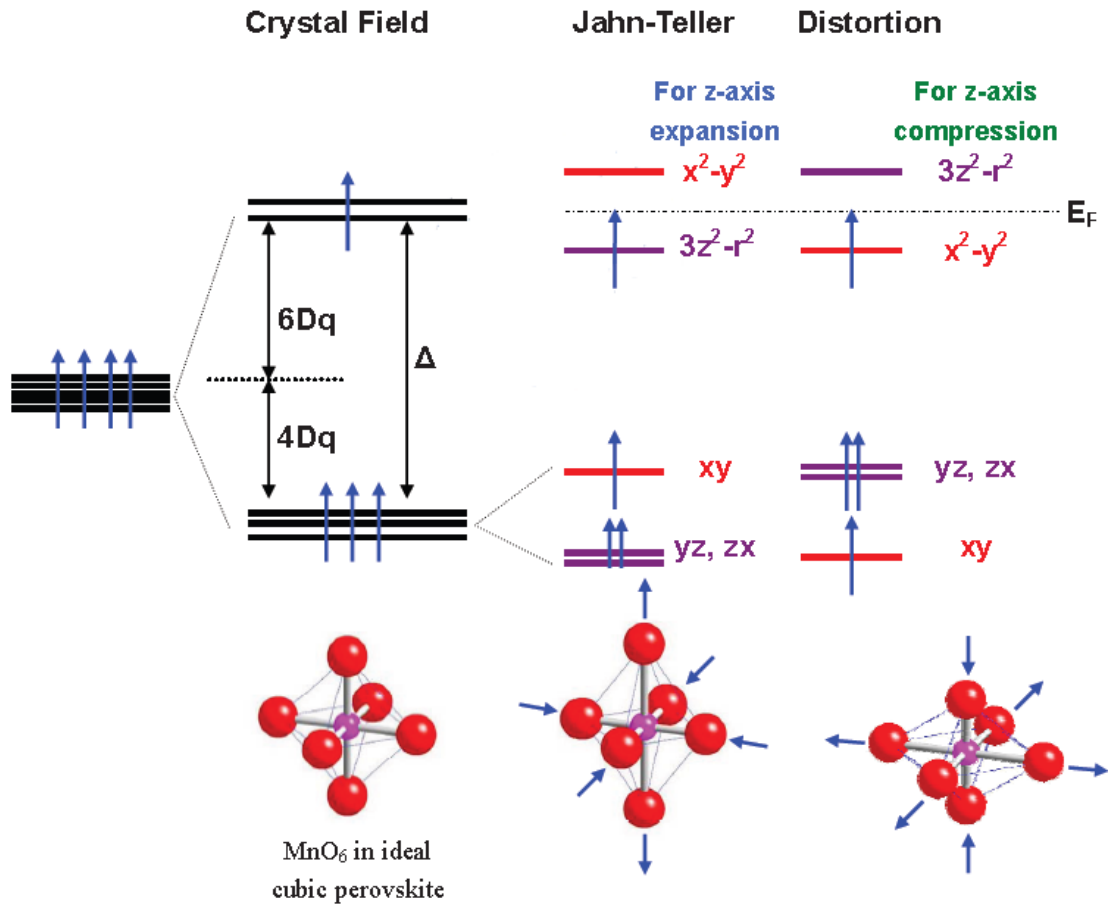


圖 2-19 Mn 離子之 3d 軌域電子在 crystal field 作用與 Jahn-Teller distortion 影響下造成之能階分裂圖[11][12][13]

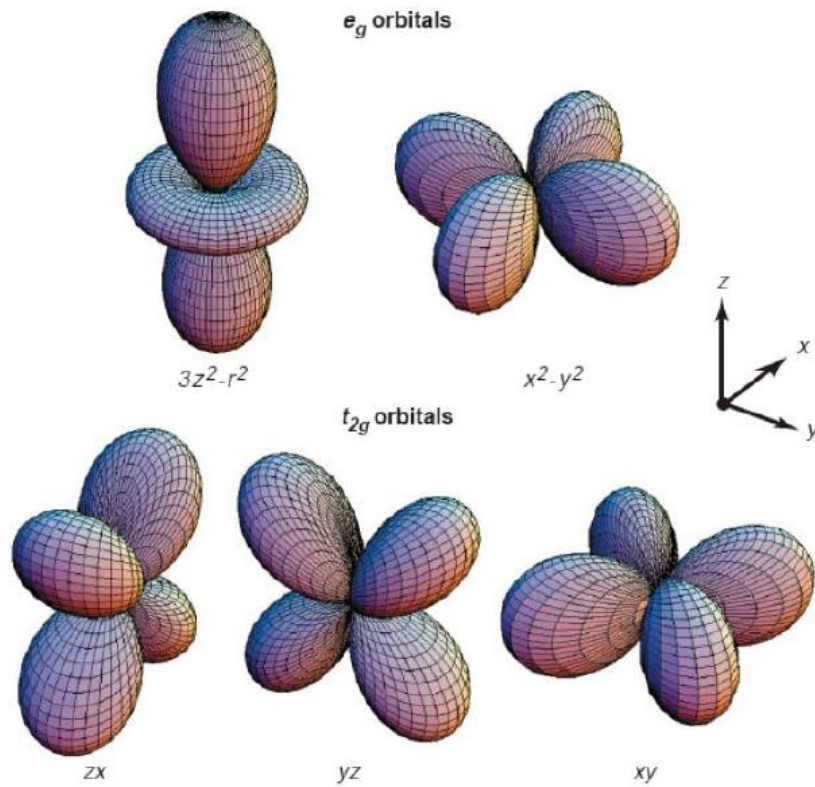


圖 2-20 錳離子之 3d 軌域圖[12]



2-7 鈣鈦礦錳氧化物之晶格結構與磁結構特性

鈣鈦礦稀土族錳氧化物的理想晶格結構與實際晶格結構分別如圖2-21(a)與2-21(b)所示[15]。圖中綠色、粉紅色與紅色原子分別對應的是稀土族元素、錳與氧原子，而可以看到 MnO_6 的八面體在實際晶格結構上由於姜-泰勒效應所造成的晶格扭曲。

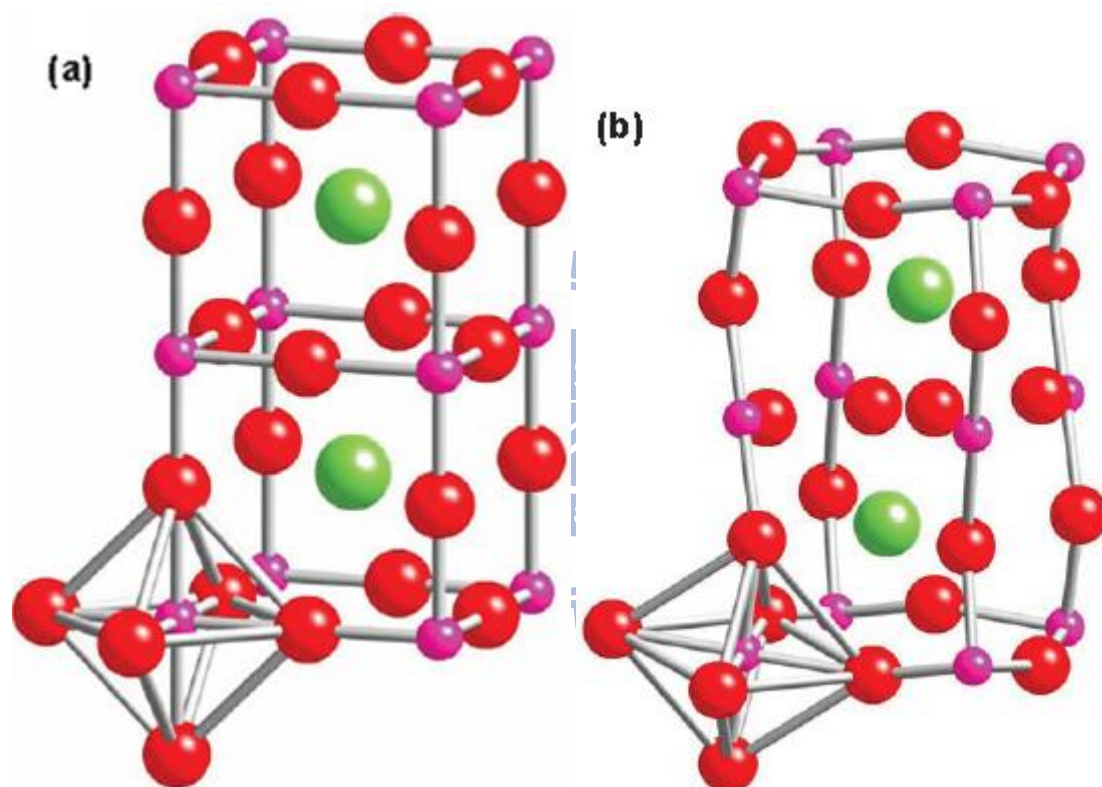


圖 2-21 (a)理想稀土族錳氧化物之晶格結構[15] (b)實際稀土族錳氧化物之晶格結構[15]

鈣鈦礦結構的磁結構由E. O. Wollan以及W. C. Koehler分類成A到G七種型式，如圖2-22所示[16]。

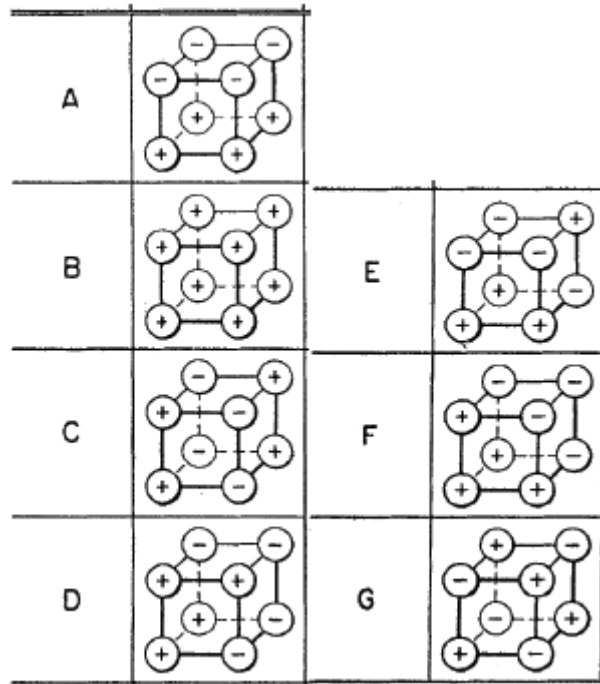


圖 2-22 磁結構分類圖[16]

鈣鈦礦稀土族錳氧化物的磁結構會隨著離子半徑的不同而改變。圖2-23為稀土族錳氧化物的離子半徑和磁結構與溫度關係圖[17]，可以看出不同離子半徑所對應的磁矩耦合作用所造成不同溫度下的相變。

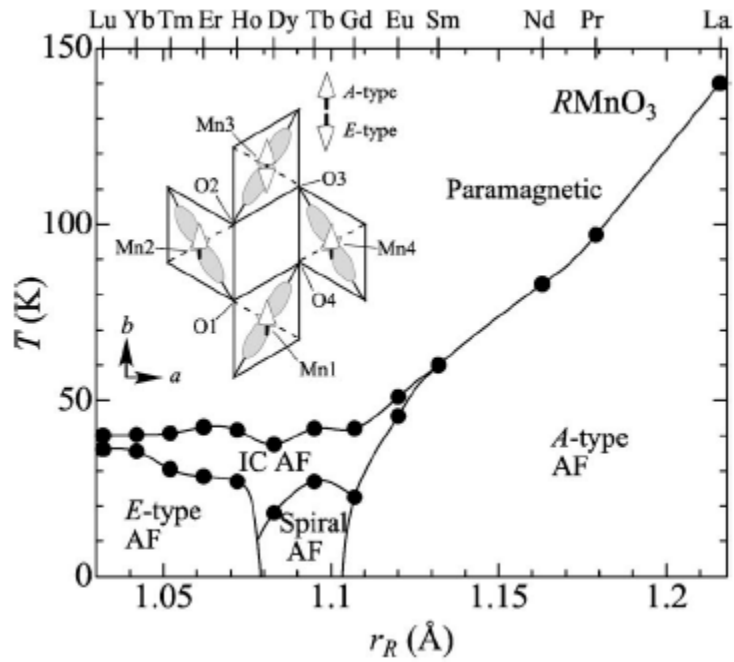


圖 2-23 鈣鈦礦稀土元素錳氧化物之磁結構與稀土元素的離子半徑的關係相圖[17]

其中鐳(La)、鐮(Pr)、鈹(Nd)、鈔(Sm)在 T_N 以下會形成A-type的反鐵磁態。所謂A-type反鐵磁態是指自旋磁矩指向b軸且沿著c軸上下層反向交錯排列的磁有序結構，如圖2-24 所示[18][19]。

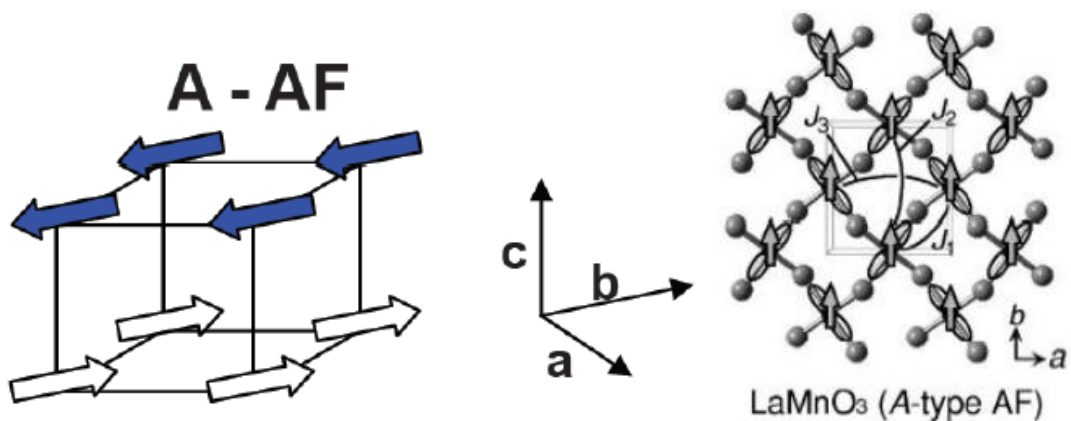


圖 2-24 A-type 反鐵磁態示意圖[18][19]

從鈔(Eu)開始到鐳(Lu)的稀土錳氧化物在反鐵磁尼爾溫度(Néel

temperature) T_N 以下錳離子的磁矩形成不相稱(incommensurate)的反鐵磁狀態，而在第二個相轉變溫度以下，銻(Eu)和釷(Gd)則會轉變成相稱(commensurate)A-type反鐵磁態；而錳(Tb)和鐳(Dy)的錳氧化物則形成螺旋排列的反鐵磁態，其螺旋週期往y軸行進，並在x-z平面投影為橢圓的狀態，如圖2-25 所示[20]。

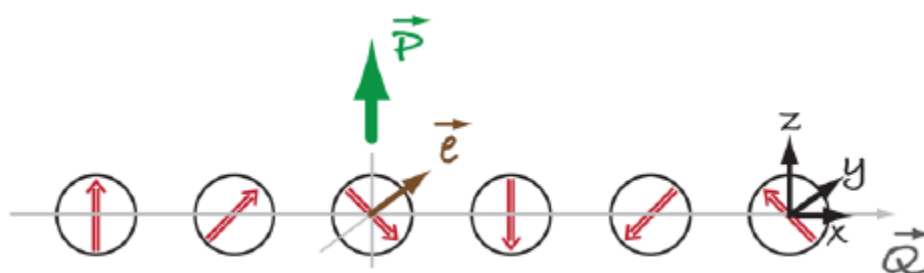


圖 2-25 自旋排列反鐵磁態[20]

另一方面，從釹(Ho)到鐳(Lu)其低溫磁結構則由不相稱(incommensurate)的反鐵磁態轉變為E-type反鐵磁態，其自旋方向指向b軸，並在a、b平面交互排列，如圖2-26所示[18][19][4]。

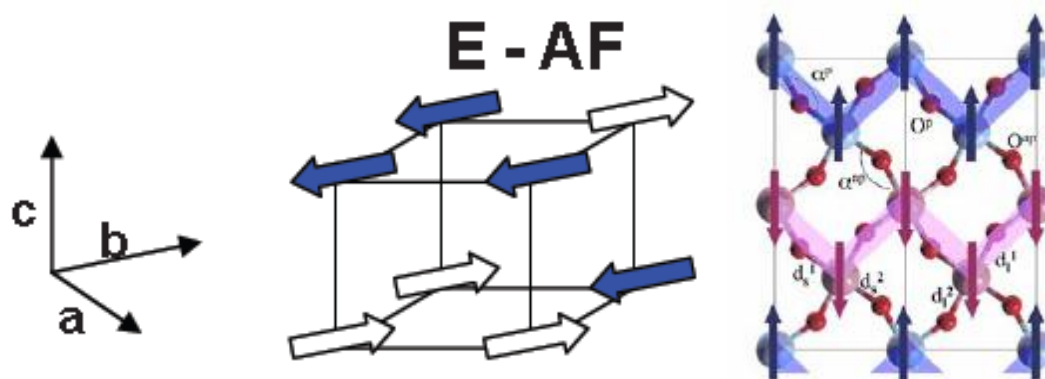


圖 2-26 E-type 反鐵磁態示意圖[18][19][4]

2-8 E-phase反鐵磁結構之磁電效應

鈣鈦礦結構的 ReMnO_3 ($\text{Re}=\text{Ho}\sim\text{Lu}$) E-type反鐵磁結構相變所誘發產生的鐵電極化首先由Sergienko等人[3]發表相關的理論計算，並預測E-type的反鐵磁結構所誘發的鐵電極化會比螺旋排列的反鐵磁結構大兩個數量級。

正交結構稀土族(Ho到Lu)錳氧化物在低溫開始進入E-phase反鐵磁態後，反鐵磁態的Z型鏈就會沿a軸形成，如圖2-27(b) [3]。但鐵磁態中佔重要因素的雙交換機制將使系統的氧原子位移，使 ϕ 角趨向 180° ，如圖2-27(c) [3]，隨著角度增大，電子從錳-氧-錳之間的躍遷所需的能量降低，此種作用將產生一個扭曲晶格的彈力能，使系統能量上升，最終 ϕ 角會傾向一個能讓系統能量達到最低的角度，而在a軸將出現由於氧位移形成的晶格扭曲而造成的鐵電性。

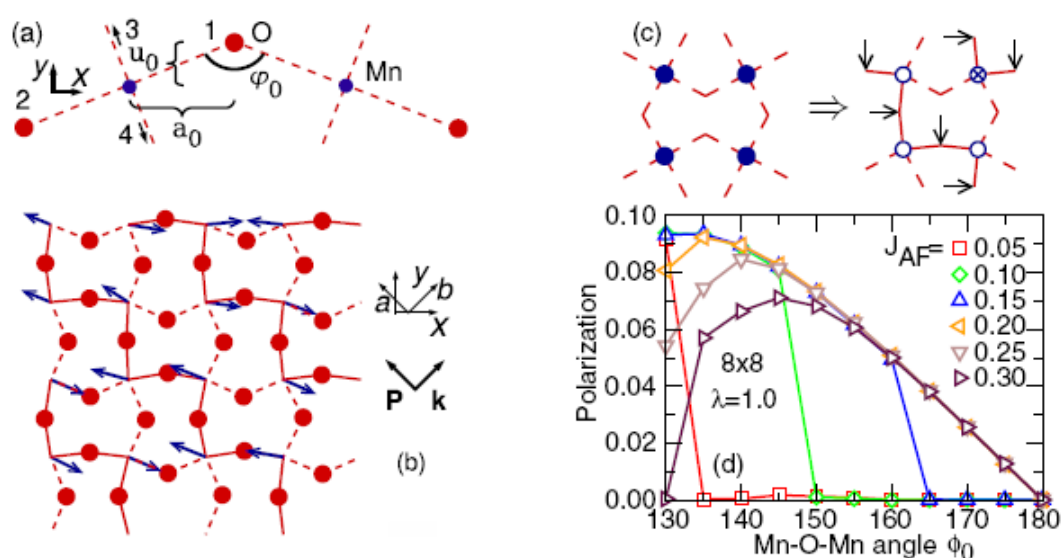


圖 2-27 E-phase 中鐵電成因的示意圖 [3]

2-9 正交晶系鎳錳氧的特性

Huang 等人[21]在2006年利用高溫高壓法成功製備正交晶系鎳錳氧之塊材，並進而測定其反鐵磁相變溫度為 $T_N=43\text{K}$ ，且鎳離子的磁矩在4K亦產生有序排列，如圖2-28所示[21]。

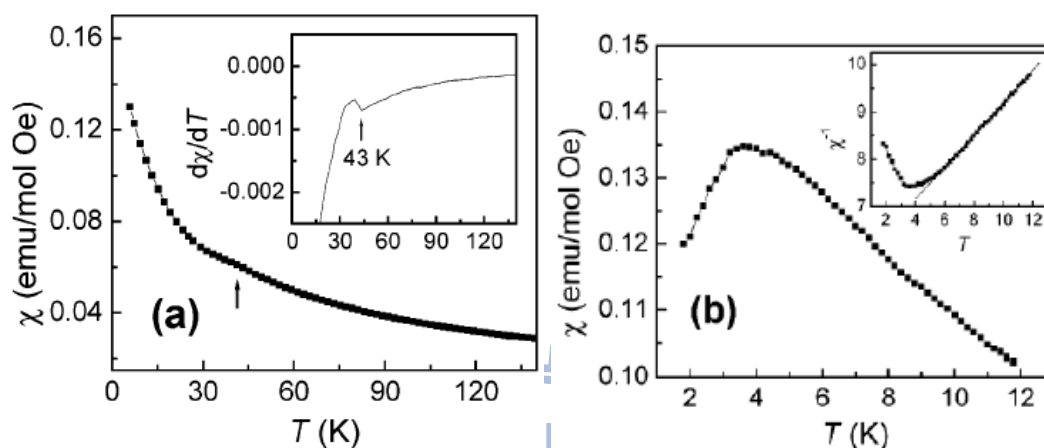


圖 2-28 (a)正交晶系鎳錳氧磁化率對溫度變化圖[21] (b)正交晶系鎳錳氧在低溫下磁化率對溫度變化圖[21]

然而該論文並沒有直接觀測到或討論鎳錳氧從不相稱 (incommensurate) 的反鐵磁狀態變為 E-type 反鐵磁態的相轉變溫度 T_L (lock-in transition) 存在。吾人認為可能是此種製程形成的多晶樣品無法突顯甚或將破壞 T_L 的特性的緣故，因此是否有此相轉變溫度 T_L 的存在，以及其對磁電耦合的效應如何，均還有待我們更深入的去探討研究。

第三章：實驗方法與儀器介紹

本章將會詳細介紹樣品的製程方法以及步驟、量測所需之儀器的操作原理。

3-1 鎂錳氧薄膜製備

3-1-1 靶材製作


本實驗採用自製的六方晶系鎂錳氧靶材，其製備流程如下：

1. 將高純度(99.99%)之 Yb_2O_3 、 MnCO_3 以微量天秤量取所需之量倒入瑪瑙研鉢中，研磨40~60分鐘，使其混合均勻。
2. 將已混合均勻之粉末倒在氧化鋁板上，置入高溫爐中以 1200°C 進行燒結反應24小時。
3. 將燒結過後的產物取出，重新置入瑪瑙研鉢中研磨30分鐘，再倒在氧化鋁板上置入高溫爐中以 1200°C 燒結24小時，我們將此步驟重複2~3次以確保各化合物能混合均勻並反應完全形成最終之錳氧化物。
4. 為了確保 Yb_2O_3 與 MnCO_3 有完全反應為化合物 YbMnO_3 ，我們取出少許粉末，利用XRD(X-ray繞射)進行量測，並將量測結果與Data base比較，以確認所燒結出來的粉末為純相的 YbMnO_3 。

5. 將燒結過後的 YbMnO_3 粉末置於模具中並利用油壓機施加100~150磅的壓力約五分鐘，以壓鑄成高密度的圓柱狀塊材，再將此塊材置於氧化鋁板上，再次送入高溫爐中，以 1200°C 進行燒結24小時。
6. 將燒結後之靶材取出，再次將其磨碎成粉末後重複步驟5。
7. 重複步驟6.兩次。

我們在進行這麼多次的研磨與燒結最主要的目的在於讓 Yb_2O_3 與 MnCO_3 可以更加完全的反應，並且將靶材的密度以及硬度增加，以利於我們在使用靶材製程薄膜時靶材不易破裂。

3-1-2 脈衝雷射沉積簡介



脈衝雷射沉積(Pulse Laser Deposition PLD)系統是利用雷射光束聚焦，打在我們所欲製備材料的靶材上，破壞材料表面的原子或分子結合能，將物質瞬間昇華成電漿態；而脈衝雷射沉積的優點在於雷射為脈衝形式，可以有效維持靶材的原有組成成分，並且沉積速率高、系統架設容易，且在不需外加任何電源的情況下可以使材料變為電漿態等。於是在薄膜製程上我們選用PLD系統來製備。

我們選用的脈衝雷射光源為一波長248nm的KrF準分子雷射，脈衝寬度為12ns。每一個脈衝最高輸出能量為500mJ，雷射出光頻率可從1Hz 調整至10Hz。由於雷射光的輸出波長為紫外波段，所以無法直接

由肉眼看出，於是我們另外利用一個可見的Nd-YAG綠光雷射光源來做光路的校準，以確保KrF準分子雷射可以準確的打在靶材特定的位置上。一般而言輸出的準分子雷射光能量分佈並不均勻，於是我們先利用一個長方形的限光器擷取光點中央能量最強且分佈最均勻的雷射光，再利用一反射鏡將光導回真空腔方向，並經過一個焦距40cm的抗反射覆膜透鏡聚焦，用來控制最後打擊靶材時的能量密度。經過反射鏡聚焦過後的雷射光束與靶材夾角約為 45° ，光束聚焦在靶材表面的面積約 4 mm^2 。進行薄膜沉積的真空腔體為一內直徑約25cm、高約25cm的不鏽鋼圓柱體結構；而真空系統利用機械幫浦(rotary pump)及渦輪分子幫浦(turbo pump)可將真空度提升至 10^{-6} torr 以下。圖3-1是PLD系統與真空腔內部的示意圖。



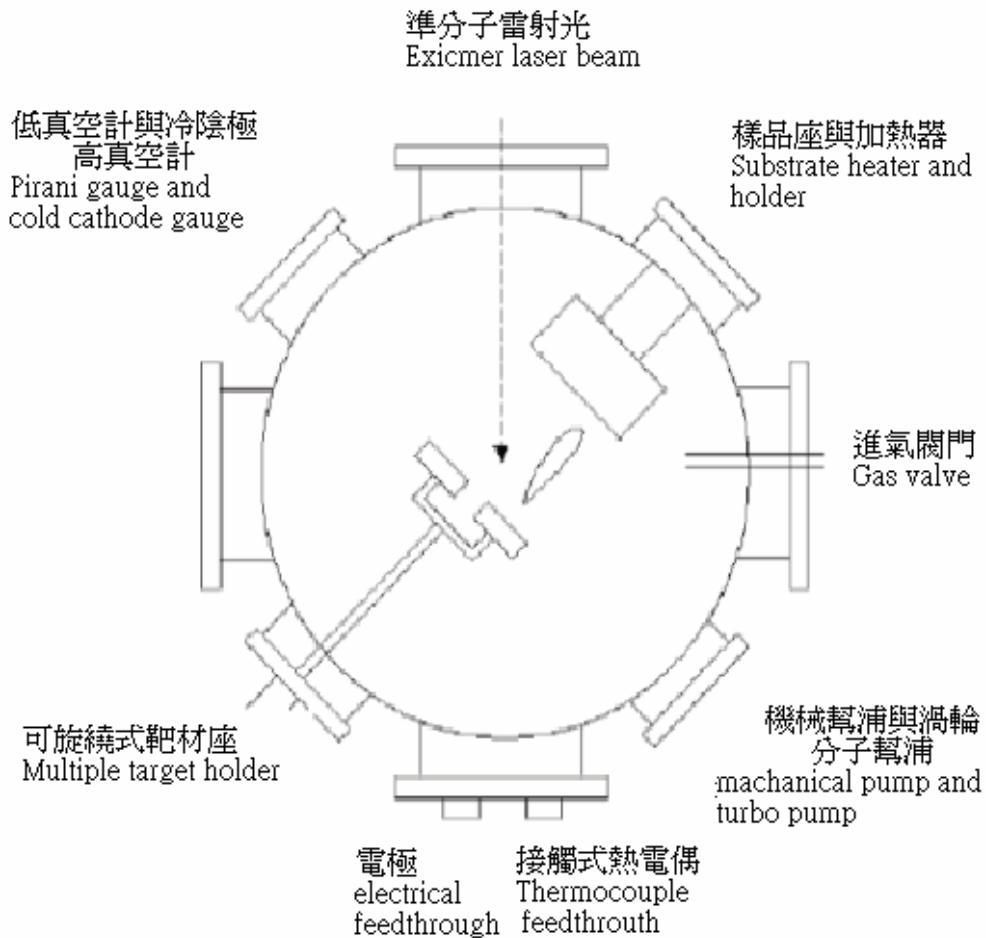


圖 3-1 PLD 系統與真空腔內部的示意圖

3-1-3 鍍膜步驟

我們利用聚焦過後的雷射脈衝轟擊靶材，並將靶材表面的材料瞬間剝離出來，而剝離出來的材料靠著自身的動能依附在基板上。在鍍膜的過程中有許多不同的變因可以影響鍍膜的結果，例如溫度、氧壓、雷射頻率、基板和真空腔內部的清潔度、雷射能量、靶材與基板之間的距離以及鍍膜的厚度等等。我們將在實驗步驟中說明如何在鍍膜的過程中控制這些影響鍍膜結果的不同變因。

1. 基板的選擇

基板的種類與方向為決定薄膜成長的重要因素，因此欲得到不同結構的薄膜，須選用不同的基板。在本實驗中我們選用的基板為0.5%鈮(Nb)摻雜 $\text{SrTiO}_3(110)$ 的單晶，主要原因為基板本身的晶格常數與欲成長之特殊軸向薄膜相近，且摻雜Nb後基板具導電性，有利於我們在電性上的直接量測。

2. 基板與鋼板的清洗

基板在真空腔體內是黏著在一個大小約 $3\text{cm} \times 5\text{cm}$ 的鋼板上，故在實驗開始之前必須將鋼板以及基板置入裝有丙酮的容器中並且利用超音波震盪器震盪五分鐘，依序再改用甲醇以及去離子水(D. I. water)各震盪五分鐘，清洗的過程為兩個循環，最後將從去離子水中取出的基板以及鋼板利用高壓氮氣槍吹乾表面多餘的水分。

3. 黏著基板於鋼板上

將清洗過後的基板利用銀膠黏著在鋼板上，並放置在加熱器上以 150°C 烘烤約十分鐘，以確保銀膠中的溶劑完全被蒸發，且確實的將基板黏著在鋼板上避免在鍍膜過程中脫落。

4. 置入鋼板於真空腔

將準備好的鋼板置入真空腔內的固定架上，並先以Nd-YAG綠

光雷射光源檢視準分子雷射的出光路徑以及聚焦於靶材上的位置。調整確認靶材與基板之間的間距是否適當，因不同的間距也有可能造成不同的鍍膜結果。

5. 抽真空

在確認過後準分子雷射的路徑之後，將真空腔體上蓋，並先將Scroll pump 閥門開啟，觀察真空腔體內的真空度到達 2×10^{-2} torr之後，關閉Scroll pump 閥門，並開啟Turbo pump 閥門，使壓力抽至 1×10^{-6} 以下。而當壓力低於 1×10^{-3} 以下，我們便將高真空計打開，才可確切的顯示出壓力值。

6. 加熱基板

本實驗中所使用的加熱器為高瓦數燈泡，而真空腔內鋼板的固定架就在燈泡的正前方，於是我們利用燈泡加熱鋼板，使鋼板傳導溫度至基板上，以達到我們所需要的鍍膜溫度。

7. 控制氧壓

在鍍膜的過程中，我們會利用控制真空腔內的氧壓來改變薄膜的特性，於是在達到我們想要的鍍膜溫度之後，將高真空計關閉，使壓力計讀值跳為低真空計，並將Turbo pump 閥門關閉，之後注入超高純度氧氣，再將Turbo pump 閥門開啟，並控制到我們所需的鍍膜氧壓。

8. 準分子雷射轟擊靶材

在溫度和氧壓都達到設定值之後，將裝置靶材的馬達通以電流，讓靶材旋轉，以確保準分子雷射在轟擊靶材時可以均勻的轟擊靶材表面，避免轟擊在同一點，以降低靶材破裂的可能性。啟動雷射開始鍍膜之前，先設定雷射的能量以及頻率，並且在設定完成之後先讓雷射預打，讓出光的能量能為一個穩定值之後，便開始鍍膜。鍍膜時我們會計算雷射轟擊靶材的次數，在達到我們所需要的次數之後，停止雷射，並關閉Turbo pump 閥門、加熱器電源、馬達以及超高純氧管線，之後通入氧氣進行淬冷(Quench)，急速冷卻是由於材料與基板之間因晶格常數不匹配而有應力(stress)存在，而許多材料就是藉由基板的應力改變為我們所需要的結構，所以在鍍膜完成之後我們會利用淬冷的步驟使材料在還沒突破應力改變回本身的結構之前降溫。等樣品溫度降至室溫後即可取出。

3-2 鎳錳氧薄膜結構分析

為了觀察我們所製備的薄膜品質，我們將完成鍍膜的樣品利用 XRD 量測膜的成相(phase)；並利用 α step 以及同步輻射中心的 XRR(X-ray reflectivity)量測薄膜的厚度；使用 Φ scan 檢驗膜的平面對稱性。

3-2-1 x-ray 繞射

利用 X-ray 繞射可以觀察出薄膜的軸向性。本實驗室所使用的 X-ray 繞射分析儀是 REGAKU 二環式薄膜繞射儀，其放置樣品固定座的垂直軸和 X-ray 入射線夾角 θ 是可以改變的，而且偵測器可以隨著 θ 角的轉度，作 2θ 角的變動。根據樣品的訊號強弱可以改變不同的電壓電流來控制 X-ray 的強度，以利於我們的觀測。

X-ray 入射樣品時產生的布拉格繞射條件為：

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

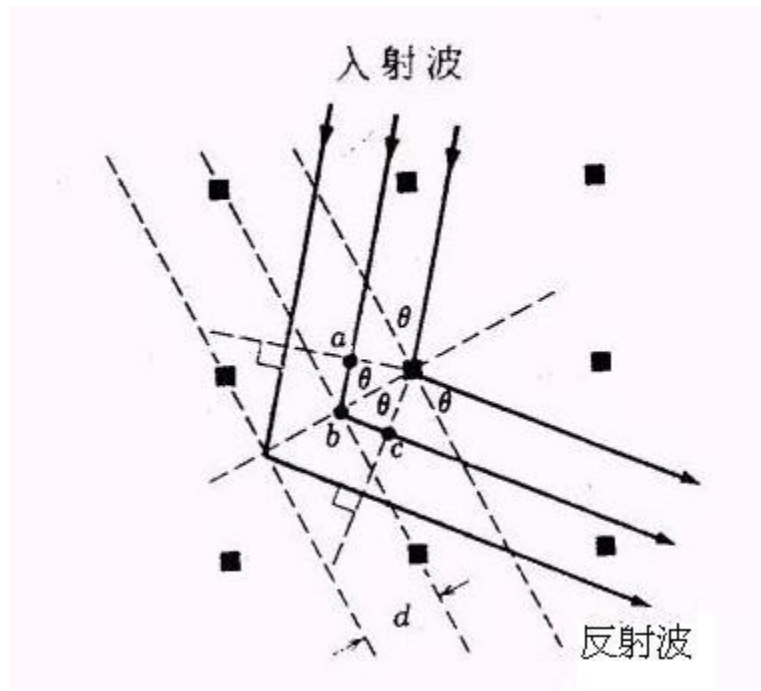


圖 3-2 布拉格繞射示意圖

d : 晶格平面間的距離

θ : 樣品和入射光之間的夾角

λ : 入射光的波長

n : 正整數

本實驗室的X-ray繞射儀使用的是銅靶，其產生X-ray之波長 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ 。

X-ray的入射光角度(θ)可從 0° 掃到 45° ，而偵測器的角度(2θ)則可由 0° 掃到 90° ，再由所偵測到的強度(I)對角度(2θ)的關係圖，便可查資料庫得知此類材料在不同角度所對應的 Miller indices。這樣即可知道膜的結晶性和有無雜相混合在其中。

3-2-2 α step 膜厚量測

鍍膜的厚度對我們的薄膜品質有很大的影響，原因在於我們利用與薄膜之間的應力來改變原本的結構型態，因此我們必須控制膜厚不可太厚，否則會因薄膜間累積的應力以形成結構缺陷的方式獲得釋放而失去以基板穩定某一結構的效用。 α step是利用探針施加一外力在膜上，當探針從膜面移動至無膜處會產生一個高低差，而從這個高低差我們便可知道薄膜的厚度。一般而言鍍膜得到的樣品整個基板上都會有薄膜產生，於是我們必須利用一些實驗手法來產生部分基板不被鍍上膜。一種是使用酸蝕刻，利用酸蝕使部分薄膜脫落造成基板裸露，造成高低差。另一種方法是在鍍膜前利用其他基板在欲鍍膜的基板上遮蔽部分面積，如此一來便可在鍍膜結束後得到一個部分面積有膜部分面積無膜的樣品。而在本實驗中我們選擇第二種方法來量測，其主因為酸蝕可能破壞膜面，或者無法將薄膜蝕刻乾淨，造成實驗誤差。圖3-3為 α step基座示意圖。

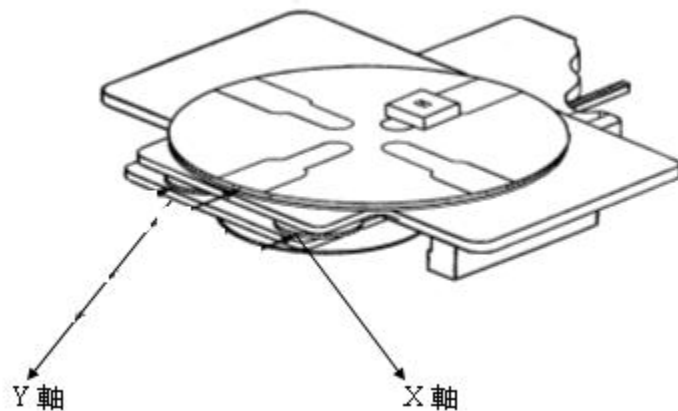


圖 3-3 α -step 膜厚度量測儀基座示意圖

量測步驟：

1. 將樣品黏在基座上，否則當施力在膜上時可能會造成整塊膜翹起。
2. 調平基板，使其放置盡量水平，減少可能出現的誤差。
3. 使探針橫掃高低膜面，取標準段落，靠著段落的斜率對所有掃過的段落斜率做歸一，並記錄掃出的高低差。
4. 重覆以上的動作數次，從不同位置掃過，取其平均值。

3-2-3 x-ray四環繞射(Φ scan、XRR)

3-2-1所提到的X-ray θ - 2θ 繞射可以觀察出在垂直膜面的方向是否有雜相出現，而在平行膜面的部分我們使用同步輻射中心四環繞射儀的 Φ scan來確認所製成的薄膜是否為正交結構。

布拉格繞射必須滿足反射定律，即入射角等於反射角，且光的入射線及反射線須與樣品的法線在同一平面上。以x-ray 繞射來決定薄

膜的結晶結構時，在入射光固定的情形下，需使調整薄膜與入射X-ray間的立體角的轉動或移動，以使待測面的法線調整至入射光及反射光的平面上。薄膜可以 θ 、 χ 、 Φ 三個互相垂直的三環各做360°的自由度轉動來滿足反射定律，其中 θ 、 χ 、 Φ 及 2θ 四環即為四環繞射儀，圖3-4為四環繞射儀的實體照片。

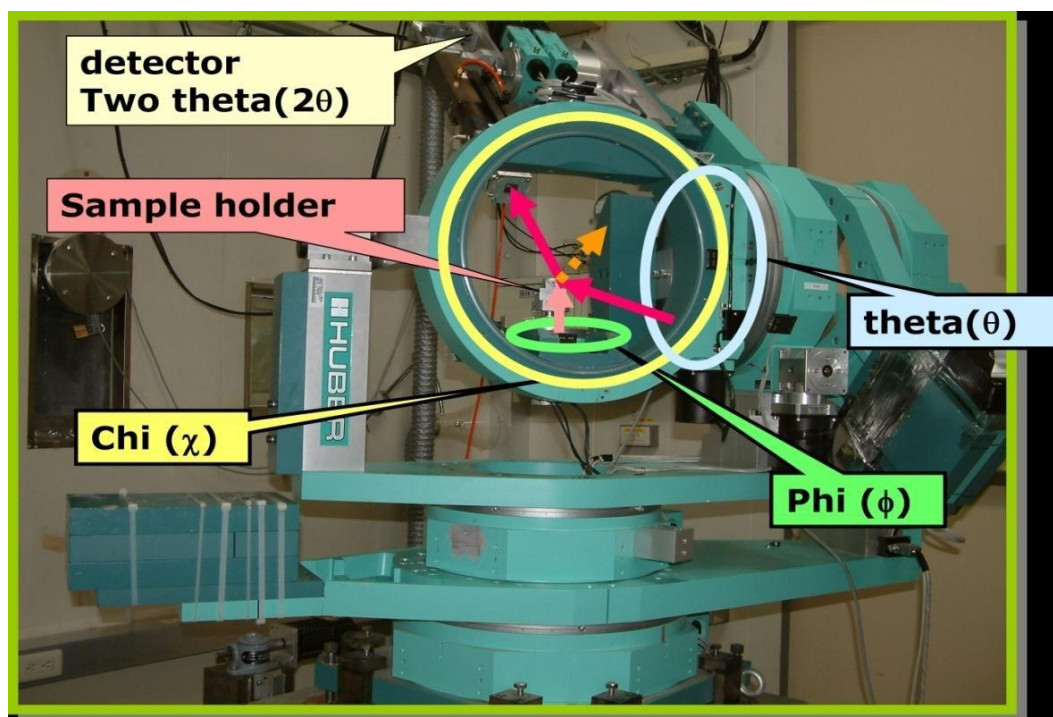


圖 3-4 四環繞射儀

而我們藉由轉動薄膜的 Φ 角來測量薄膜平面結構的對稱性，進而得知樣品在平面上與基板是否有良好的取向對準(orientation alignment)。使用這種量測方法不僅可以膜的軸向相對於基板軸向的位置，亦可從這些數據計算出薄膜實際的晶格常數甚或薄膜厚度。由此得到薄膜的實際晶格常數就可與塊材之晶格常數比較，並計算出薄膜中的應力狀態。

而在四環繞射儀中，我們也使用了其XRR(X-ray reflectivity)的功能來量測其薄膜厚度，並且與 α -step膜厚度量測儀所量測到的結果做比較，以確認我們所量測到的膜厚的準確性。XRR是利用全反射原理分析薄膜材料的密度、厚度、粗糙度及其電子密度分佈，其薄膜厚度可由曲線震盪週期所得到。



3-3 SQUID (superconducting quantum interference device)

1962年，B.D. Josephson 發現 Josephson junction；Ford Research Labs在1964年利用約瑟芬超導元件，並結合電子、低溫、真空等技術開發成超導量干涉磁量儀(Superconducting Quantum Interference Device Magnetometer, SQUID Magnetometer)。

3-3-1 約瑟芬界面 (Josephson junctions)

約瑟芬界面是在兩個超導材料中夾入一個極薄 (~ 1 nm)的絕緣層所形成的元件。在此元件兩端外接電路，可以測得即使在沒有施加偏壓的條件下，超導電子對仍可穿過此層而形成超導電流，如圖3-5所示。約瑟芬界面中電流—電壓的關係可由圖3-6的等效電路圖來模擬；流過約瑟芬界面的總電流 I 是由電容所產生的位移電流(I_d)、正常電流(I_n)、及超導電流(I_s)所組成。

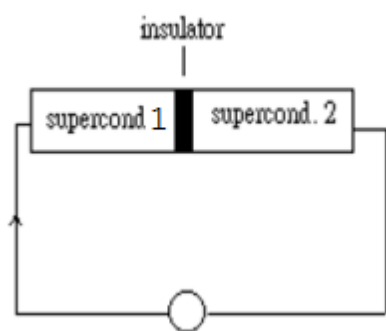


圖 3-5 約瑟芬界面示意圖

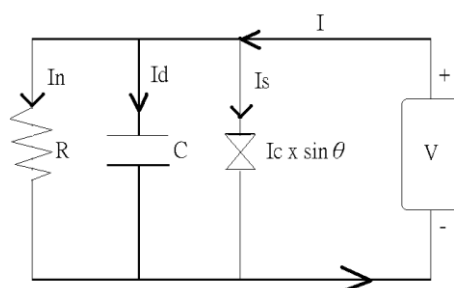


圖 3-6 約瑟芬等效電路圖

圖3-6中，總電流可表示為

$$I = I_d + I_n + I_s \quad (3.3.1)$$

$$\text{其中 } I_d = C \frac{dV}{dt}, I_n = \frac{V}{R}, I_s = I_c \sin \varphi \quad (3.3.2)$$

帶入上式可得

$$I = C \frac{dV}{dt} + \frac{V}{R} + I_c \sin \varphi \quad (3.3.3)$$

而約瑟芬效應關係式中

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar}$$

帶入(3.3.3)可得到

$$I = I_c \sin \varphi + \left(\frac{\hbar}{2e}\right) \left(\frac{1}{R}\right) \left(\frac{d\varphi}{dt}\right) + \left(\frac{\hbar}{2e}\right) C \frac{d^2 \varphi}{dt^2} \quad (3.3.4)$$

以高溫超導約瑟芬界面來說，其電容非常的小，乃至於忽略不計，這時總電流只剩下約瑟芬電流和正常電流而已。

因此(3.3.4)式可改寫成

$$I = I_c \sin \varphi + \left(\frac{\hbar}{2e}\right) \left(\frac{1}{R}\right) \left(\frac{d\varphi}{dt}\right) \quad (3.3.5)$$

我們稱上式為電阻分路模型RSJ Model (resistively shunted junction Model)。經由電阻分路模型所分析出來的直流電壓在無伴隨著熱擾動(thermal noise)的干擾下可得到下式：

$$\begin{aligned} V &= R_n \sqrt{I^2 - I_c^2} \quad \text{for } I > I_c \\ V &= 0 \quad \text{for } I < I_c \end{aligned} \quad (3.3.6)$$

R_n 為其常態電阻(normal-state resistor)

圖3-7為超導接面的I-V curve示意圖，當外加電流超過臨界電流(根據絕緣層而定)時，將形成超導電流。

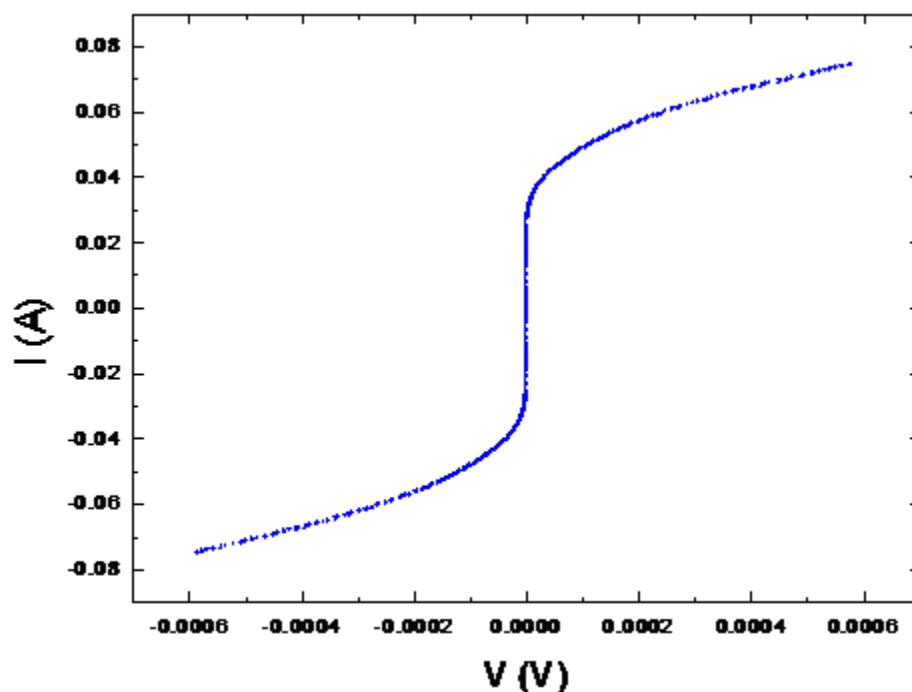


圖 3-7 超導接面的 I-V curve

3-3-2 超導量子干涉磁量儀

此儀器可分為二大類：第一種是直流超導量子干涉儀(D. C. SQUID)，另一種是高頻超導量子干涉儀。這種儀器可用來測量磁場的大小，因為其靈敏度較一般的測磁儀器高，所以應用價值也較大。

而本實驗室所使用的為D. C. SQUID，其原理是由兩個並聯的約瑟芬接面組合而成，如圖3-8。因通過其內部微小磁通量的改變會造成元件電壓的振盪，將電壓值讀出後換算成磁通量即可測到其磁場的變

化，並且其超導磁鐵可提供的最大磁場 ± 7 Tesla，溫度量測範圍為2~800K。儀器可做磁化率與溫度、磁化強度與磁場及磁化率之時間鬆弛等研究。圖3-9為SQUID外觀示意圖，將樣品放入樣品輸送室後，送入儀器內部完成真空密閉，再利用電腦進行操作即可。

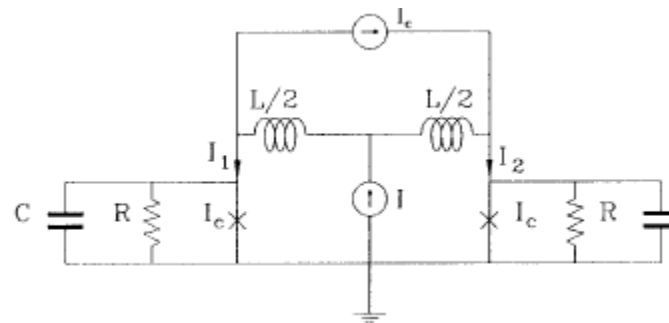


圖 3-8 SQUID 內部的並聯約瑟芬界面

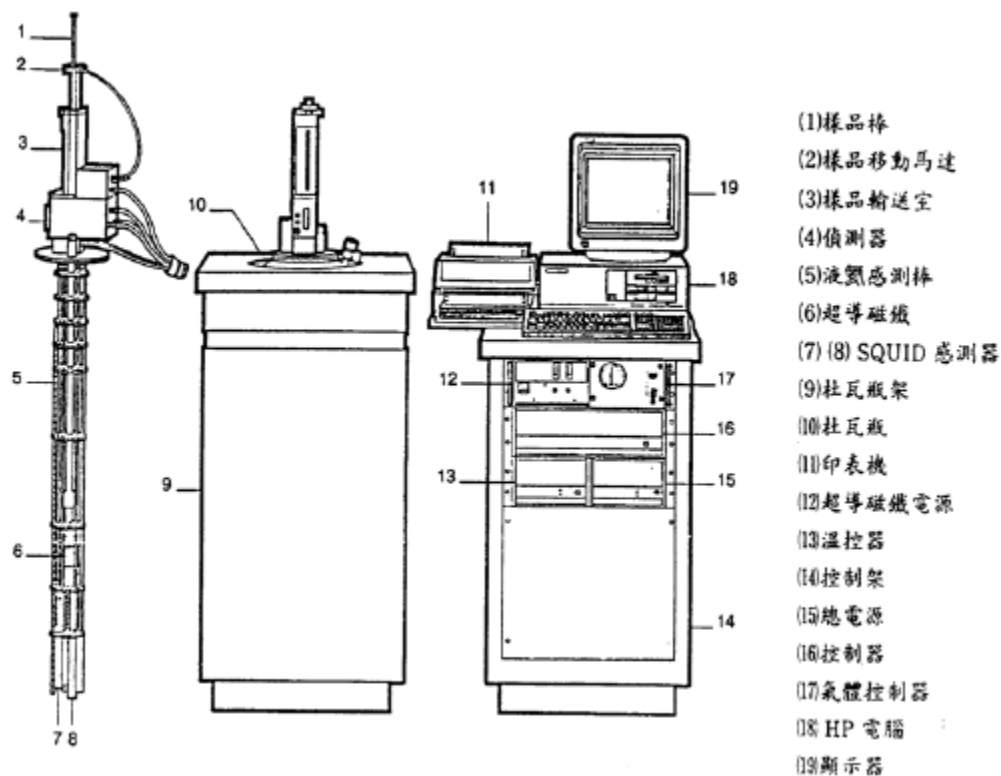


圖 3-9 SQUID 外觀示意圖

3-4 薄膜電性量測

為了直接驗證薄膜在特定軸向上的鐵電性質，必須在樣品上加上電極，以利於做電性上的量測。本實驗因使用之而 $0.5\%Nb:SrTiO_3(110)$ 的基板本身就可導電，故只須在薄膜上利用蒸鍍法鍍上一層約 100nm 厚的金當做電極，並使用銀膠將導線從基板以及電極上接出，再接至量測用的載台上即可。因為我們欲量測的溫度範圍為在液態氮溫度以下，所以低溫系統使用液態氮來降溫，並且將載台內部抽至 10^{-5}torr 的高真空，以利於溫度降低。而為了達到使溫度穩定我們還必須同時使用LTC-11的加熱器(如圖3-10)加熱載台以達到控溫的效果。



圖 3-10 LTC-11 加熱器

3-4-1 LCR Meter

首先我們先對薄膜進行介電常數 ϵ (dielectric constant) 對溫度的關係進行量測，所使用的儀器是LCR Meter，量測主要是靠外加一個交流電壓來量測樣品的電容值，再利用公式 $C = \epsilon A/d$ 來決定介電常數的值，其中 C 為電容、 A 為電極層的面積、 d 為薄膜的厚度。

3-4-2 Precision Premier II

另一電性上比較有趣的特性為在不同溫度的電極化向量 (polarization) 的變化，是否與磁結構相變有關聯。本實驗使用由 RADIANT 公司所製造的 Precision Premier II 來量測電極化向量；其量測的方法為外加一直流電壓，經由儀器以及軟體計算過後可以得到電極化向量對電壓的關係圖，我們再經由公式 $E = V/d$ 將電壓換算為電場，如此一來便可得到電極化向量與電場的關係圖。

第四章：實驗結果與討論

4-1 鏡錳氧靶材之性質

為了確認利用高溫燒結法所製備出來的靶材有無雜相，我們先以 X-ray 繞射儀對鏡錳氧靶材的粉末進行 $\theta-2\theta$ 之測試。圖 4-1 為鏡錳氧粉末的 XRD 圖。

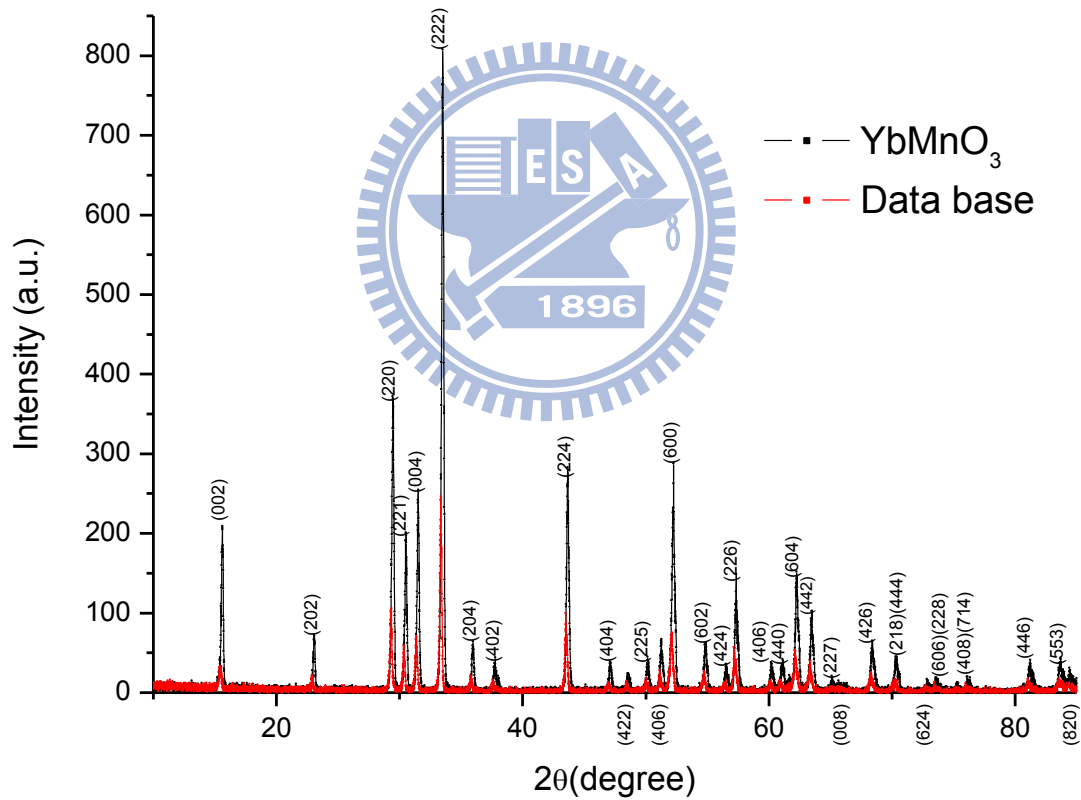


圖 4-1 鏡錳氧靶材之 XRD 圖

圖中紅色的部分為六方晶系(hexagonal)鏡錳氧 X-ray 繞射的 Data base，而黑色部分為實驗所得到的數據，兩者比較之下可確認

我們製備出來的鏡錳氧靶材沒有雜相出現，是一個純的六方晶系(hexagonal)鏡錳氧靶材。

根據Huang等人[21]所發表的結果，六方晶系鏡錳氧的磁化率與溫度的關係圖可看出在88K處存在一個磁性的相轉變，如圖4-2(a)所示[21]，並且認定該溫度即為反鐵磁相轉變的尼爾溫度 T_N (Néel Temperature)。圖4-2(b)所示為本實驗所製備之鏡錳氧靶材的粉末所顯現的磁性行為。圖中藍色空心圓點部分為在場冷¹(field cooled)下磁化率(magnetic susceptibility)對溫度的關係，而紅部分為在零場冷²(Zero field cooled)下的磁化率對溫度的關係。從圖中可看出FC與ZFC的磁化率在88K附近互相偏離，顯示在88K處可能存在一個磁的相轉變，此一結果與前述Huang等人發表的結果吻合，因此我們可以確認本實驗以固態燒結法製備所得之鏡錳氧化合物在結構與磁性行為的表現上均顯示其為一六方晶系的鏡錳氧化合物。

- [備註]
1. 場冷：外加一定的磁場下降溫。
 2. 零場冷：不帶任何磁場下降溫。

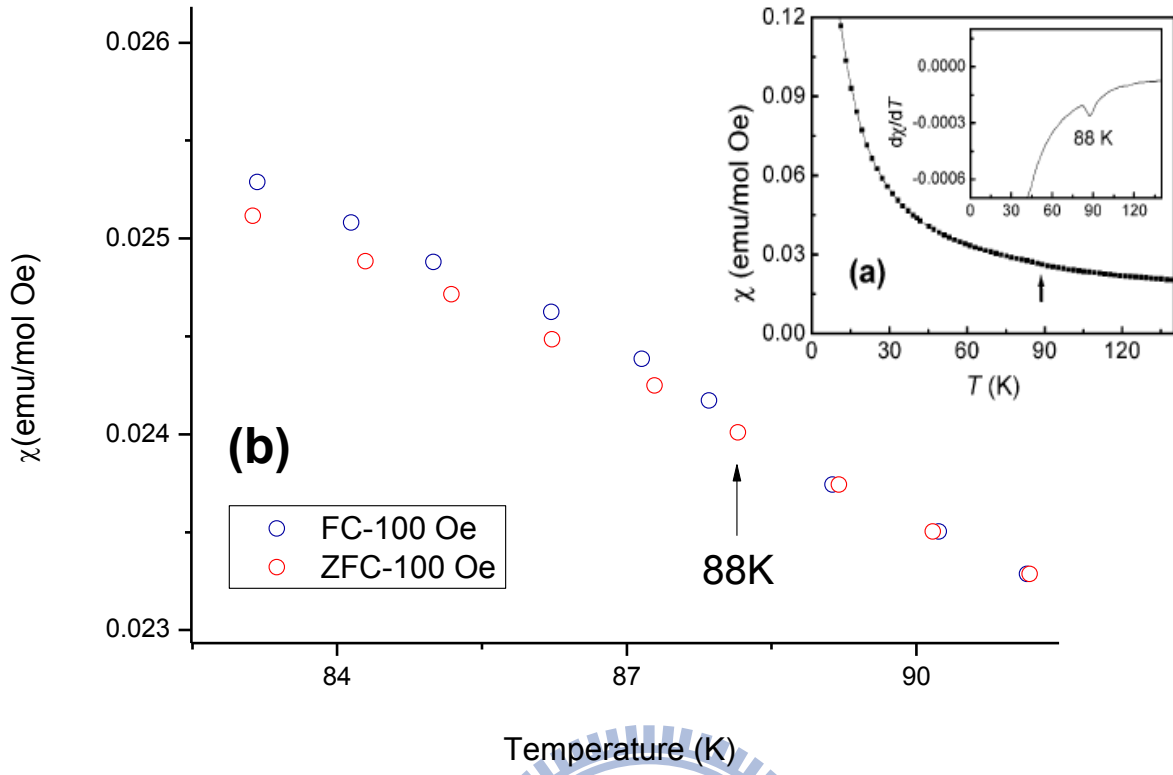


圖 4-2 鏡錳氧靶材之磁化率對溫度變化圖

4-2 鎢錳氧薄膜結構分析

由於我們所製備的鎢錳氧靶材為六方晶系(hexagonal)結構，而本實驗所欲研究的磁相變誘發鐵電極化現象，卻是正交結構鎢錳氧的特性，所以我們選擇利用脈衝雷射沉積(Pulse Laser Deposition PLD)的方法來製備正交結構的薄膜。

如前所述使用脈衝雷射沉積之前最重要的是選擇適當的基板以匹配鎢錳氧的生長。我們首先選擇晶格常數與正交結構鎢錳氧的晶格常數接近的基板。一般而言，薄膜和基板介面上的原子排列會有同調(coherent)或半同調(semi-coherent)的現象，此時雖然薄膜中可能因晶格常數不匹配而導致應力，但界面需要的能量遠比非同調(incoherent)界面小。由於系統總是趨向自由能最小的平衡狀態，因此當薄膜在晶格常數略有差異的基板上成長時，雖然會有應力存在，但是在應力累積還未到比形成非同調界面的能量大之前，界面原子排列形式仍會保持有依附基板晶面構造堆疊的趨勢，以減少界面能。這種現象稱為「磊晶穩定」(epitaxial stabilization)。

本實驗選擇使用的基板為可導電的0.5%鈮(Nb)參雜SrTiO₃(110)的單晶[NSTO(110)]。因SrTiO₃為立方晶系之晶體，其單位晶格常數為3.905Å。SrTiO₃(110)垂直基板平面的晶格常數為 $\sqrt{2} \times 3.905\text{Å}$ ，而平行平面的SrTiO₃(1-10)晶格常數亦為 $\sqrt{2} \times 3.905\text{Å}$ ；SrTiO₃(002)晶

格常數則為 $2 \times 3.905\text{\AA}$ ，如表4-1所示。從表4-1可看出正交結構鏡錳氧的a、b兩軸的晶格常數與NSTO(1-10) 和NSTO(110)較匹配，鏡錳氧的c軸與NSTO(002)較匹配。而由於NSTO(1-10)與NSTO(110)的晶格常數皆為 5.5225\AA ，所以可能會在鍍膜過程產生a、b混軸生長的情形發生。我們欲得到的薄膜為a軸垂直平面的單一軸向薄膜，所以必須尋找不同的鍍膜條件來得到鏡錳氧的a軸垂直基板，且b、c兩軸平行於基板的薄膜。

	晶格常數(Å)		
鏡錳氧塊材	a=5.219	b=5.8038	c=7.3027
Nb:SrTiO ₃ 基板(cubic)	5.5225(110)	5.5225(1-10)	7.81(002)

表 4-1 鏡錳氧與 Nb:SrTiO₃(110)各個軸向的晶格常數

而正交結構鏡錳氧與NSTO(110)晶格面的堆積如圖4-3所示。

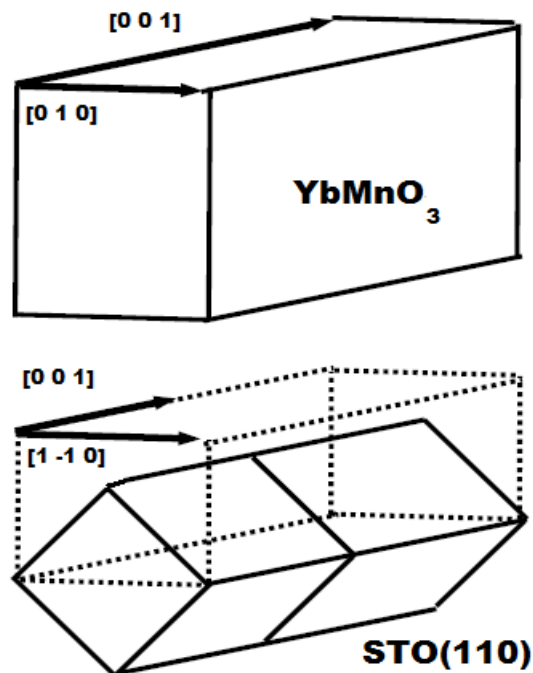


圖 4-3 YbMnO_3 薄膜在 $\text{NSTO}(110)$ 基板上生長的示意圖

4-2-1 薄膜XRD圖

在鍍膜的過程當中我們嘗試以不同的鍍膜條件製備單一軸向鏡錳氧a軸薄膜，而如何有效的抑制鏡錳氧b軸不生長在垂直平面方向是我們必須克服的最大問題。從各種不同條件的樣品當中發現有利於鏡錳氧b軸垂直平面的條件包括了頻率太低、鍍膜溫度不夠高、氧壓太大以及脈衝數太多(膜厚太厚)等，於是綜合以上幾個結論，最終得到的最好鍍膜條件為鍍膜溫度 900°C 、鍍膜氧壓 0.065torr 、雷射能量 350mJ 、雷射頻率 8Hz 、脈衝數 9000 下(9kp)，此鍍膜條件得到的鏡錳氧薄膜厚度約為 140nm 。

為了確認上述的最佳鍍膜條件所得到的鏡錳氧薄膜的結構是否為單一軸向a軸薄膜，於是對上述鍍膜條件所得到的樣品進行X-ray繞射儀的 $\theta-2\theta$ 量測。圖4-4顯示在前述鍍膜條件下，製備之鏡錳氧薄膜之X-ray繞射($\theta-2\theta$)結果。由圖中可以看出，所得之薄膜除了具有極佳的a軸取向成長特性之外，圖中並沒有可以分辨的任何雜相存在，顯示在上述的條件下，確可製備出a軸垂直基板表面的正交結構鏡錳氧薄膜。

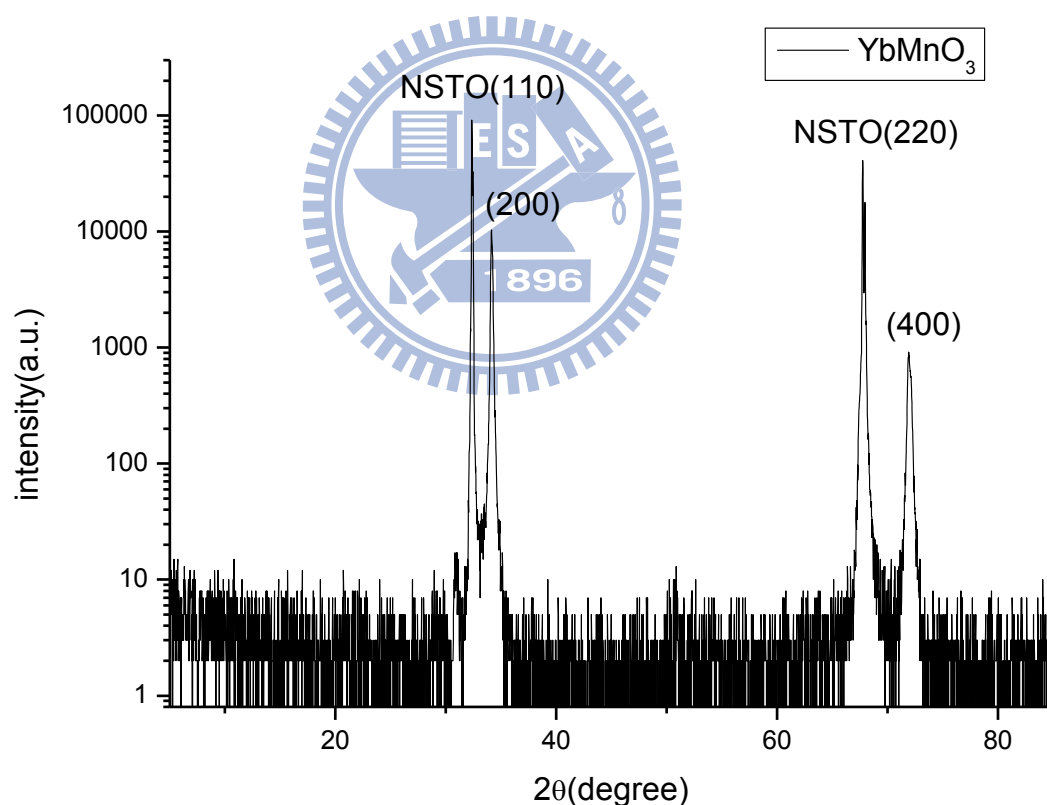


圖 4-4 鏡錳氧薄膜之 XRD 圖

4-2-2 薄膜 Φ Scan量測

為了確認薄膜在平行基板面的晶軸異向性，我們使用國家同步輻

射中心(NSRRC)的四環繞射儀對其進行 Φ Scan的量測。首先對基板的(110)與(001)的夾角方向，即(111)方向進行掃描，再對鎳錳氧薄膜對應基板(111)方向，即a軸與c軸的夾角(202)方向進行掃描。圖4-5為對基板(111)方向與鎳錳氧薄膜(202)方向進行 Φ Scan的對應關係圖。

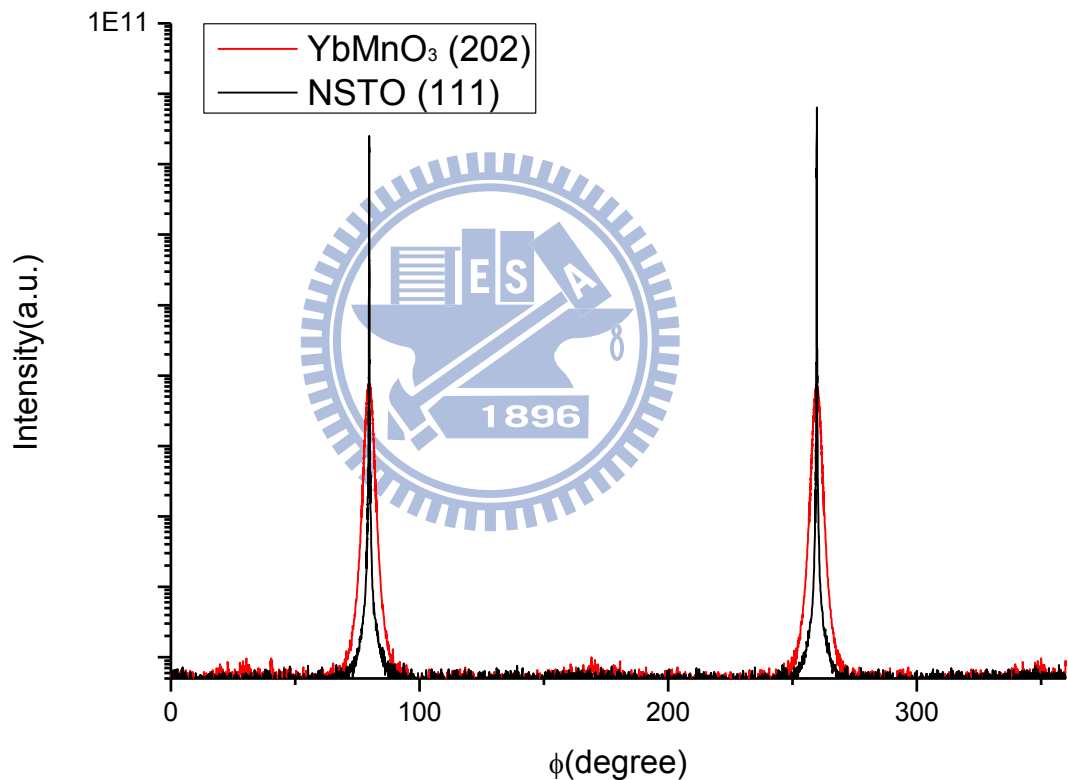


圖 4-5 鎳錳氧薄膜 Φ Scan 圖

黑色部分為在NSTO(111)方向的訊號，而紅色部分為正交結構鎳錳氧(202)方向的訊號。由圖4-5可以明顯看出NSTO(111)與正交結構鎳錳氧(202)的 Φ 角訊號完全重合，證明了鎳錳氧(001)與NSTO(001)

的方向是平行的。另外正交結構鎳錳氧(202)的訊號僅出現在 $\Phi = 79.79^\circ$ 與 $\Phi = 259.78^\circ$ 的位置，二者角度相差 180° ，顯示出二軸對稱的特徵，故可以進一步確認在平行基板面的鎳錳氧b、c兩軸分別與基板的特定方向平行。由圖4-4與圖4-5可以確定本實驗所製備的薄膜為類單晶的正交結構鎳錳氧薄膜。

四環繞射儀的量測不僅可以確認薄膜成長時晶軸與基板的詳細排列，更可計算出薄膜平面上晶軸的實際晶格常數，並提供出鎳錳氧薄膜在各晶軸所受到的應變(strain)。如表4-2所示，可以發現薄膜的a、c軸因在磊晶成長時與基板間產生的應力而有不同程度的伸展情形，而b軸則隨著a、c軸的伸長而有縮短的現象。我們在後面將討論這種無法避免的應力對材料的磁電特性可能產生的影響。

axis	Lattice constant(Å)	Bulk(Å)[22]	Strain(%)	Nb:SrTiO ₃
a	5.2408	5.2190	0.4177	5.5225 (110)
b	5.7017	5.8038	-1.7626	5.5225 (1-10)
c	7.4585	7.3027	2.1293	7.8100 (001)

表 4-2 四環繞射校正出的薄膜晶格常數和扭曲程度

4-2-3 薄膜厚度量測

在確認過薄膜晶軸的異向性之後，接著便使用 α step 以及同步輻射中心的 XRR(X-ray reflectivity)量測薄膜的厚度。圖 4-6 為 α step 所測量到的薄膜厚度結果，從圖中可看出薄膜厚度大約為 1400Å。

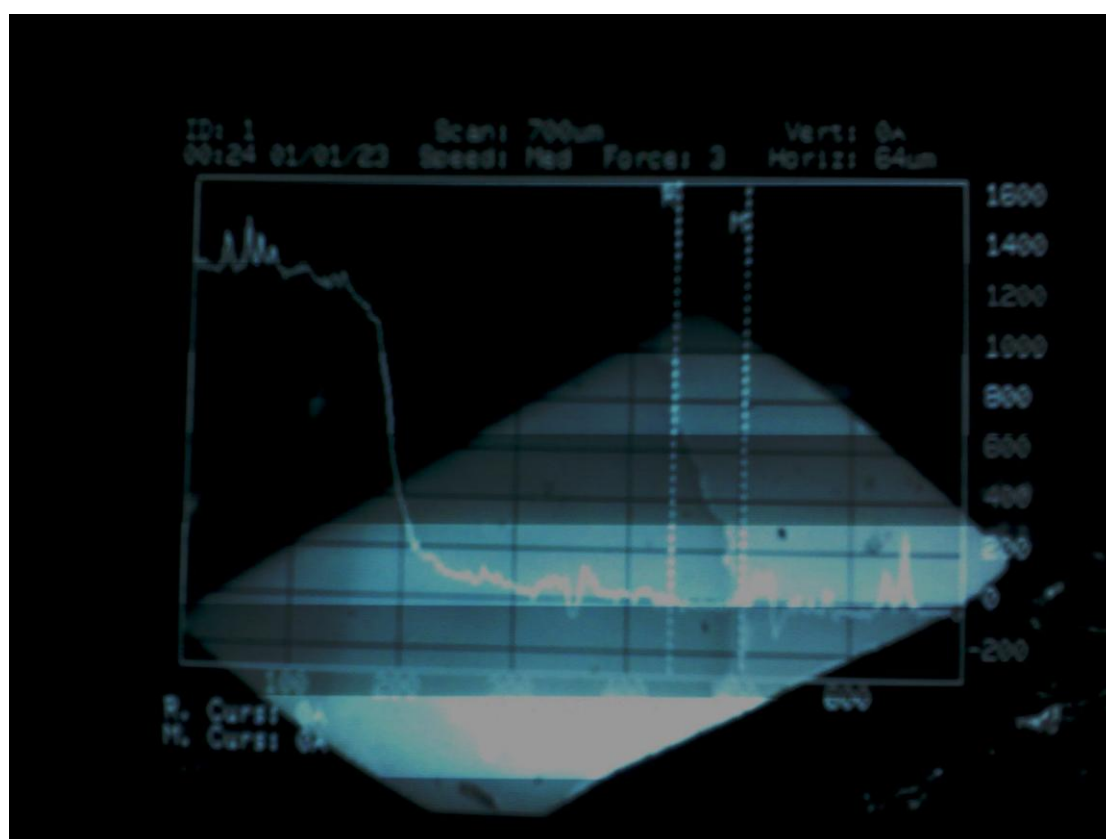


圖 4-6 α step 薄膜厚度量測結果

接著我們再對薄膜做 XRR 的量測，圖 4-7 為 XRR 的量測結果。從圖中可清楚看出反射 X 光訊號有一震盪週期，再將此震盪週期利用公式計算可得到一膜厚的平均值約為 1470Å。

經由 α step 以及 XRR 的量測之後，我們確認了兩種量測所得之

結果顯示出樣品的薄膜厚度確實大約介於 140nm。

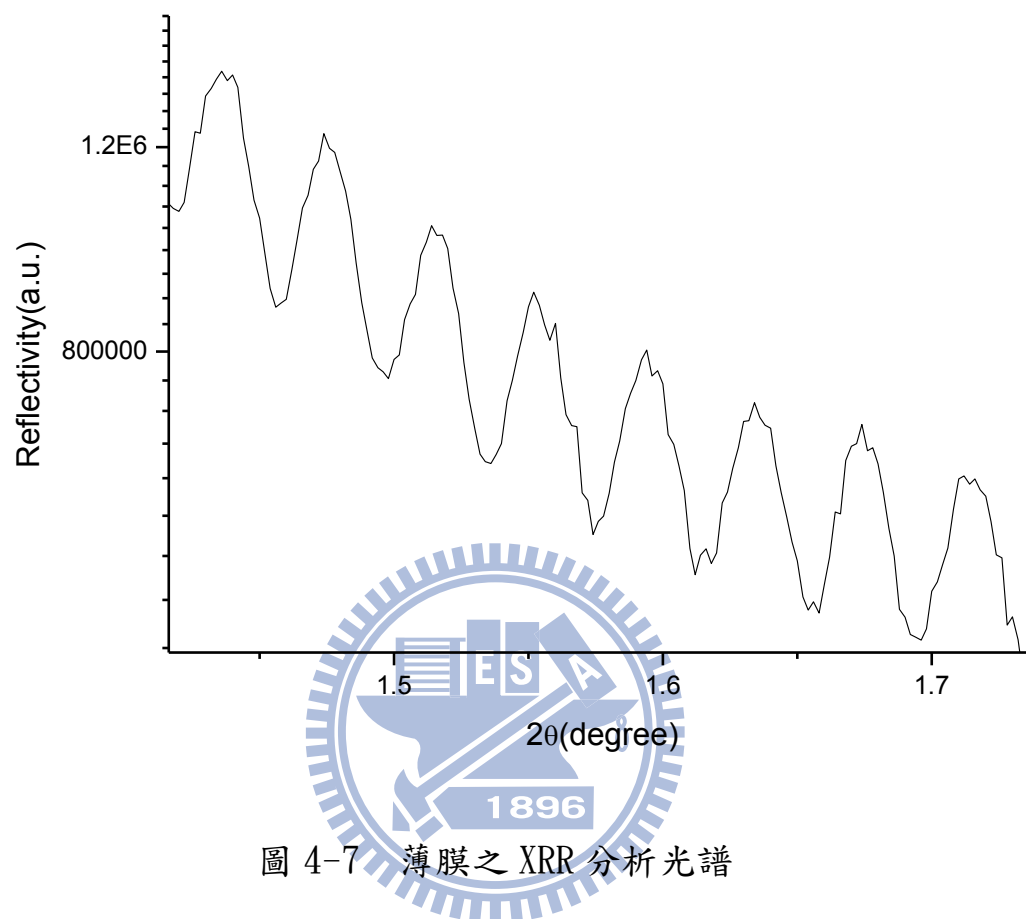


圖 4-7 薄膜之 XRR 分析光譜

4-3 鎢錳氧薄膜磁性分析

在對正交結構鎢錳氧薄膜進行結構分析之後，可以確認薄膜結構的完整性，接著便可對正交結構鎢錳氧薄膜進行磁性的量測，經由磁性的量測結果可以觀察出在不同溫度或者磁場下的磁相變化。而在對正交結構鎢錳氧進行磁化率對溫度的量測之後，還必須扣除空基板的訊號，才可得到正交結構鎢錳氧的真實訊號。圖4-8為在固定磁場300 Oe下對薄膜的a、b、c三軸量測其磁化率對溫度的關係。

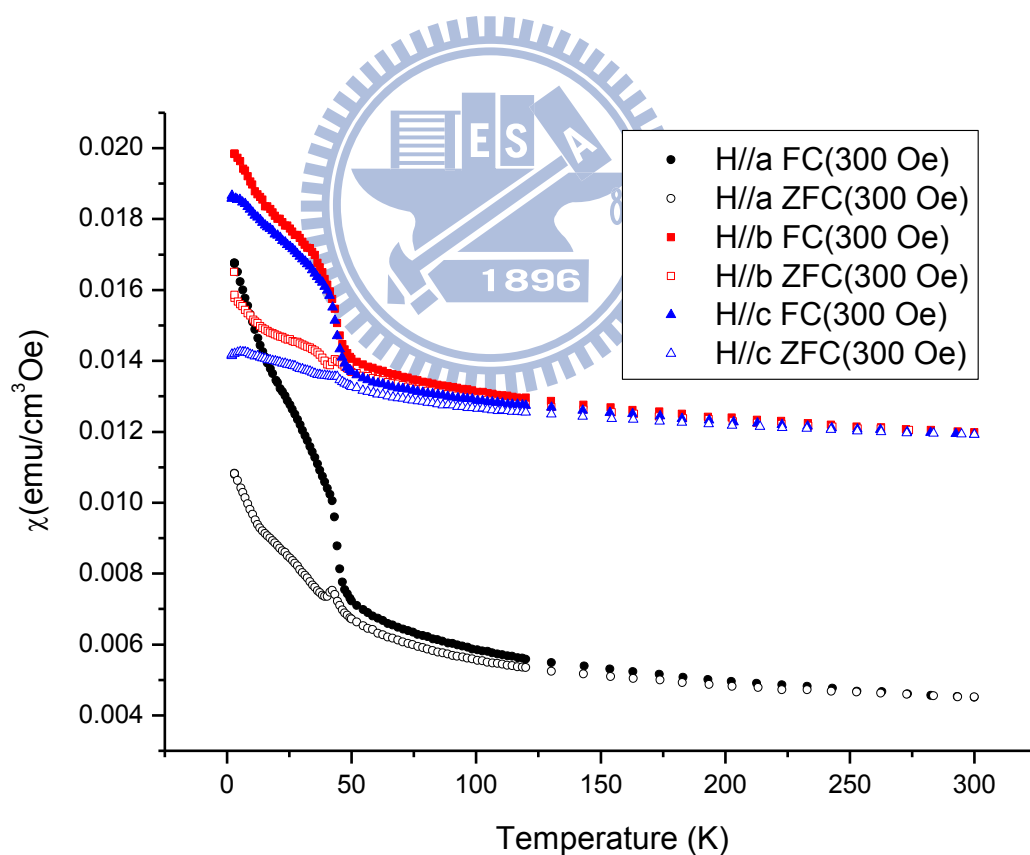


圖 4-8 正交結構鎢錳氧不同軸向的 χ -T 圖

圖4-8中黑色部分、紅色部分與藍色部分分別對應的是磁場平行a、

b、c三軸的訊號，實心部分與空心部份分別對應的是場冷(FC)與零場冷(ZFC)下的磁化率與溫度關係圖。我們可以明顯的觀察到a、b、c三軸在溫度大於50K以上都沒有任何轉折點出現，這也符合了我們前述的正交結構鎳錳氧在溫度大於尼爾溫度 T_N 以上的磁性結構為順磁性。而由於正交結構鎳錳氧的磁矩方向是沿著b軸方向排列，故其量測到的磁化率大於a、c兩軸。

4-3-1 尼爾溫度 T_N (Néel temperature)

磁相轉變在零場冷(ZFC)的磁化率與溫度關係(M-T)圖中，才能明顯的觀察到在不同溫度下的轉折點，於是將訊號另外做圖，如圖4-9。



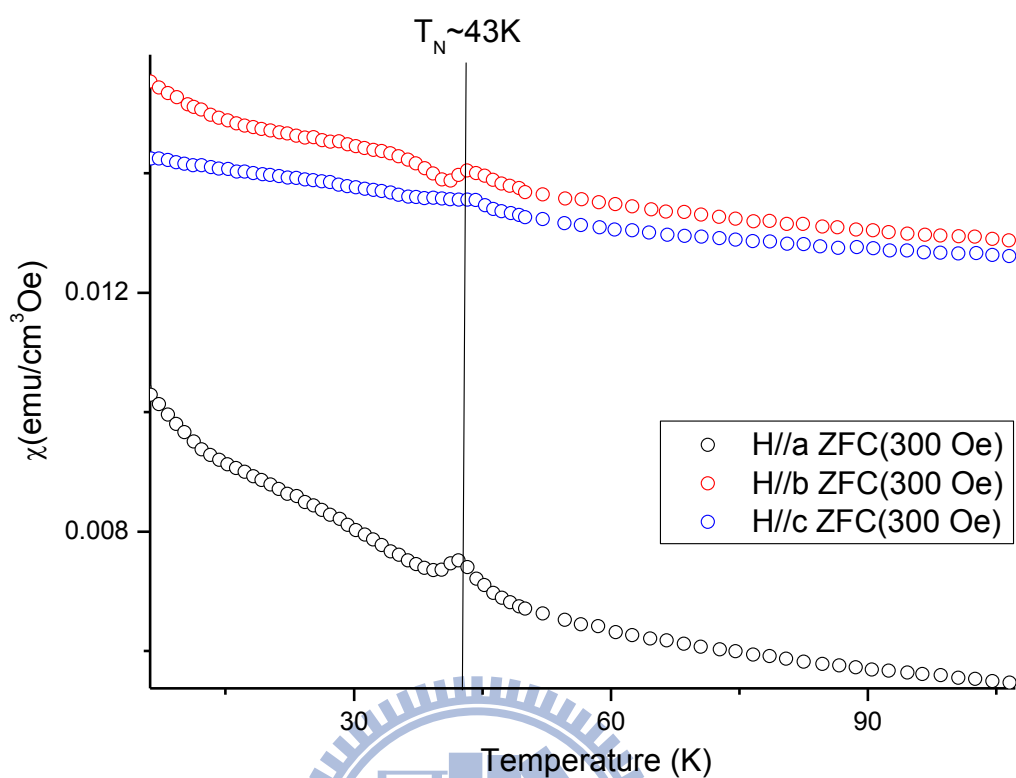


圖 4-9 正交結構鎳錳氧不同軸向零場冷(ZFC)下的 χ -T 圖

從圖4-9中可清楚的觀察出a、b、c三軸在43K左右都有清楚的轉折點，再與圖2-20比對後，可以確定在43K左右發生的轉折點為正交結構鎳錳氧在順磁相轉變為不相稱(incommensurate)的反鐵磁相溫度。

圖4-10為Huang[21]等人利用高溫高壓法製成的鎳錳氧多晶所量測得到的磁化率與溫度的關係圖。由於高溫高壓法所製成的鎳錳氧為多晶結構，所以圖4-10中量測到的磁化率是三種軸向都有貢獻的訊號，再比對我們所量測到的結果，在a、b、c三軸都有43K處的相轉變，可以更加確定在43K處的相轉變為正交結構鎳錳氧的尼爾溫度 T_N 。

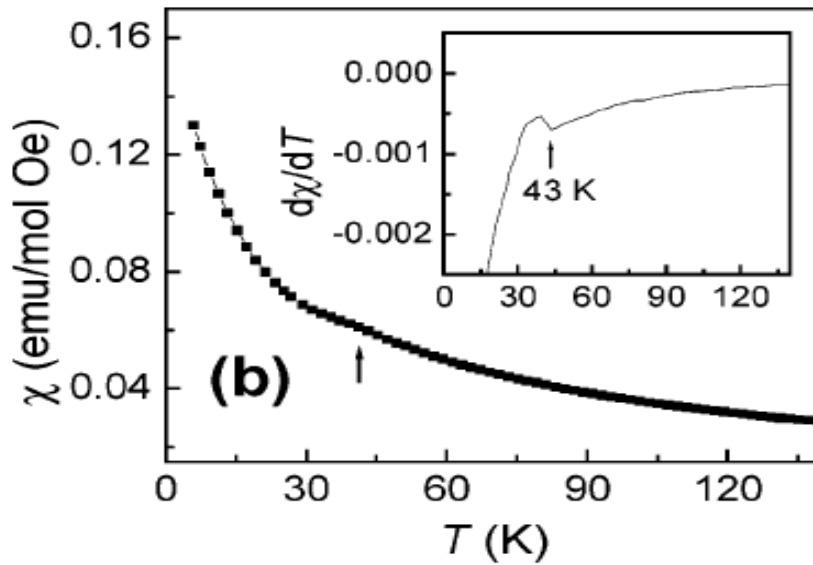


圖 4-10 多晶錳錳氧磁化率[21]

4-3-2 Lock-in transition T_L

Lock-in transition T_L 指的是從不相稱(incommensurate)的反鐵磁相¹轉變成相稱的(commensurate)的反鐵磁相²。而在正交結構錳錳氧中， T_L 為不相稱(incommensurate)的反鐵磁相轉變成相稱的(commensurate)E-type反鐵磁相的相轉變溫度。

- [備註]
1. 不相稱反鐵磁相：磁矩排列成自旋正弦波震盪的週期”不是”晶格常數的有理數。
 2. 相稱反鐵磁相：磁矩排列成自旋正弦波震盪的週期”是”晶格常數的有理數。

從圖4-9可以看出a軸或c軸的磁化率在尼爾溫度 T_N 以下並沒有明顯的轉折點，於是我們將b軸零場冷(ZFC)的訊號放大來看，如圖4-11

所示。

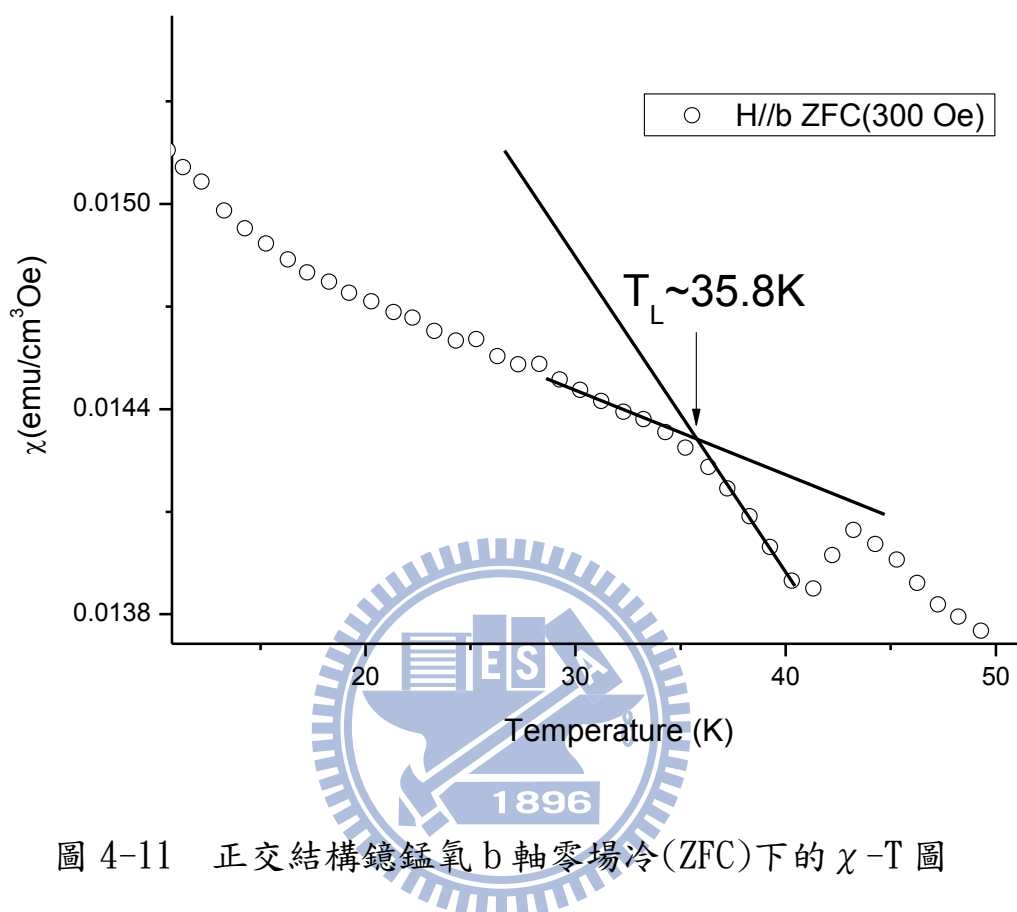


圖 4-11 正交結構鎳錳氧 b 軸零場冷(ZFC)下的 χ -T 圖

圖4-11中可看出在尼爾溫度 T_N 以下的磁化率有一個斜率的轉折，雖然訊號並沒有明顯的跳動，但暫且估計這樣一個斜率的轉換溫度是 T_L ，接著我們比較正交結構稀土錳氧化物(稀土元素從鈦到鎳)之比熱量測[17]，圖4-12所示，可看出正交結構鎳錳氧在42K與36K左右有兩個相轉變，由上述可確定42K的相轉變為尼爾溫度 T_N ，而在36K所顯示的相轉變是否為所謂的Lock-in transition T_L ，必須再從不同地方去做進一步的比較才能確認。

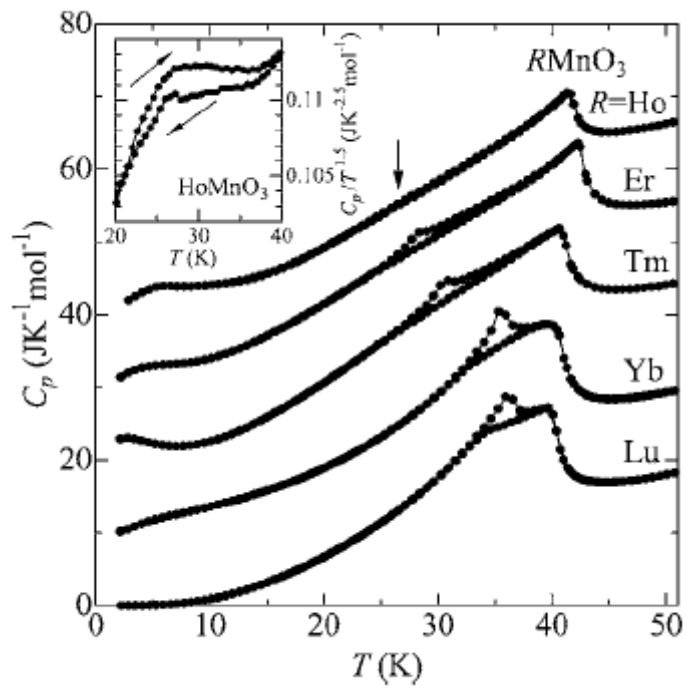


圖 4-12 RMnO_3 之比熱-溫度圖 [17]



4-4 鎢錳氧薄膜電性分析

為了確認在36K左右出現的相轉變是否為Lock-in transition T_L 相轉變的溫度，以及驗證理論預測在 T_L 相轉變溫度下的E-type反鐵磁態會在a軸方向誘發出比螺旋狀排列的磁有序結構大兩個數量級的電極化向量(polarization)，我們必須對鎢錳氧薄膜做其電性上的量測以及分析。分別為介電常數與溫度的關係以及電極化向量(polarization)與外加電場及溫度的關係。

4-4-1 介電常數與溫度的關係(ϵ -T圖)

在對正交結構鎢錳氧進行電極化向量的量測之前必須先量測其介電常數 ϵ (dielectric constant)對溫度的關係，因為從介電常數中可以確認看出是否在特定的溫度上產生相變，並且可以與磁性量測做比較與對照，如此一來才知道需在哪個溫度範圍內量測電極化向量。圖4-13為正交結構鎢錳氧的 ϵ -T圖，其中外加的交流電壓為0.1V，頻率為1kHz。

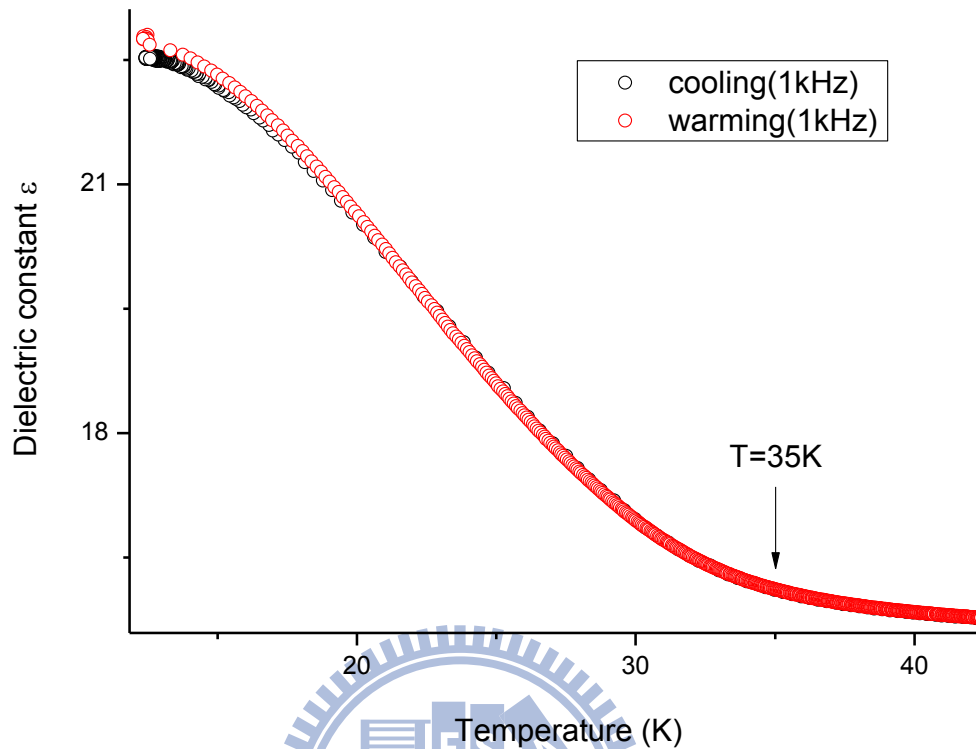


圖 4-13 正交結構鏡錳氧的 ϵ -T 圖

圖中黑色與紅色部分分別為降溫與升溫的量測結果，由圖可知並沒有太大的差異，而在35K左右的地方可以發現介電常數會隨著溫度下降迅速的增加，為了明確的判斷其轉折點的溫度，我們將圖4-13的介電常數對溫度做微分，如圖4-14所示。

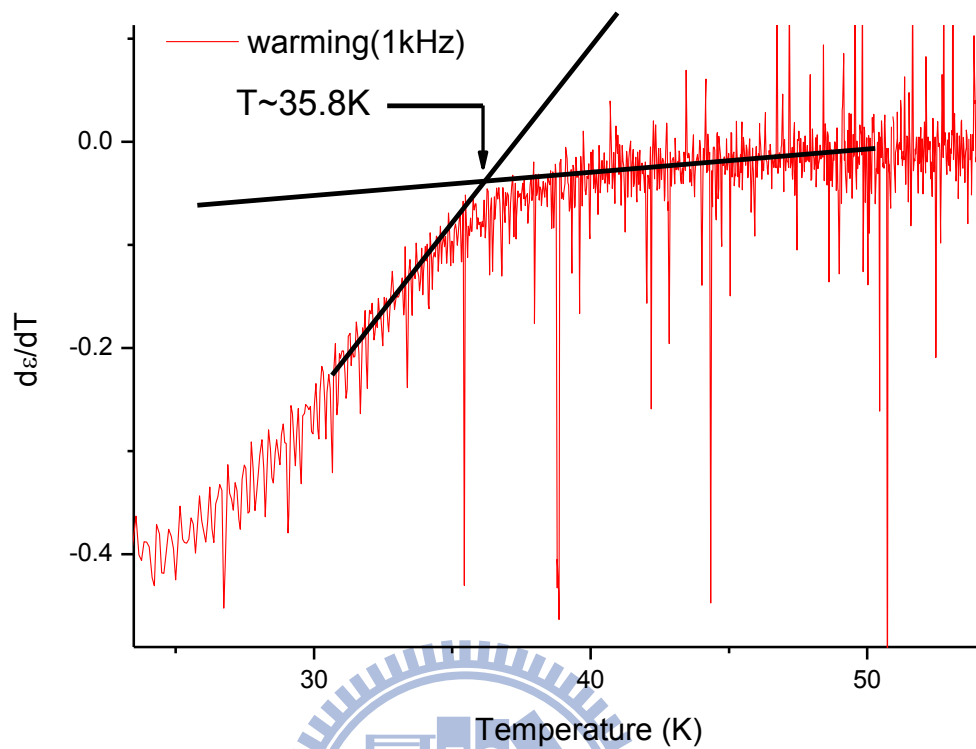


圖 4-14 正交結構鎳錳氧的 $d\epsilon/dT$ - T 圖

圖4-14中可看出，介電常數隨著溫度下降的轉折點在35.8K左右的地方，並且將其與鎳錳氧b軸零場冷(ZFC)下的 χ - T 圖(圖4-9)比較，可以確定在35.8K左右所發生的相轉變是為上述的 Lock-in transition T_L 。如此一來便可將此溫度當做標準量測此溫度上下的電極化向量值。

4-4-2 電極化向量(polarization)與電場的關係(P-E 圖)

在確定了正交結構鎳錳氧的第二個相轉變溫度之後，便可對正交結構鎳錳氧a軸薄膜進行電極化向量的量測，而首先我們先對

Precision Premier II的內建電容以及壓電材料PZT(Pd、Zr、Ti)做量測以確認儀器量測的準確性。

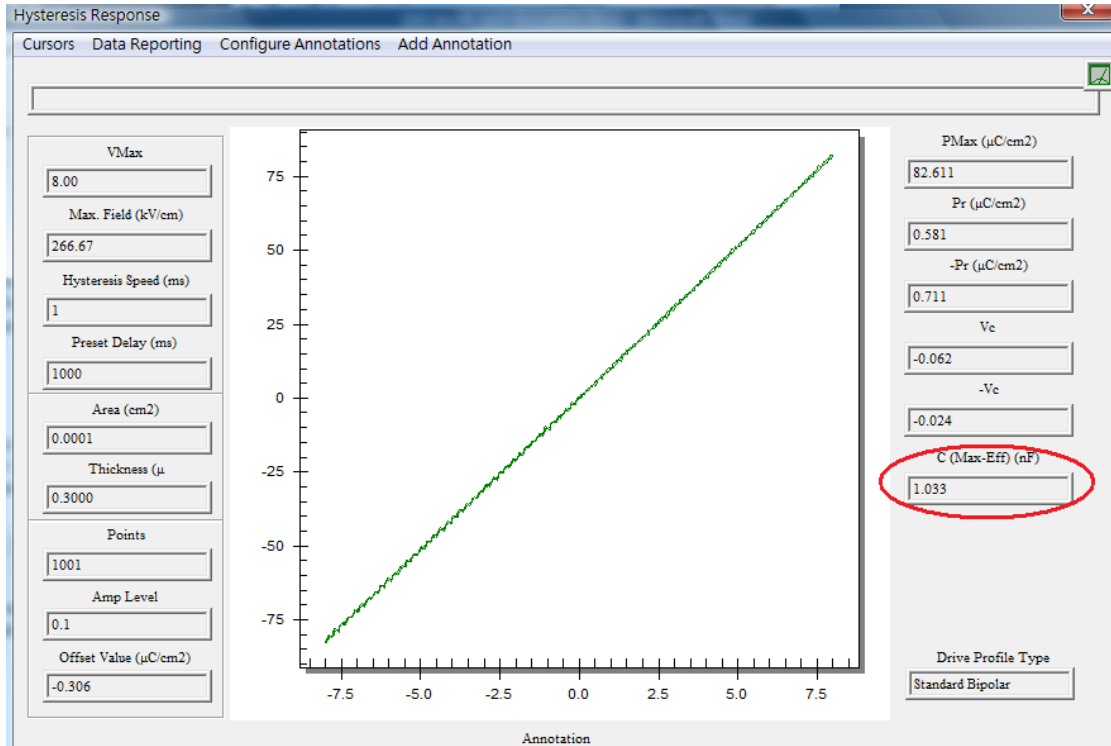


圖 4-15 Precision Premier II 之內建電容量測結果

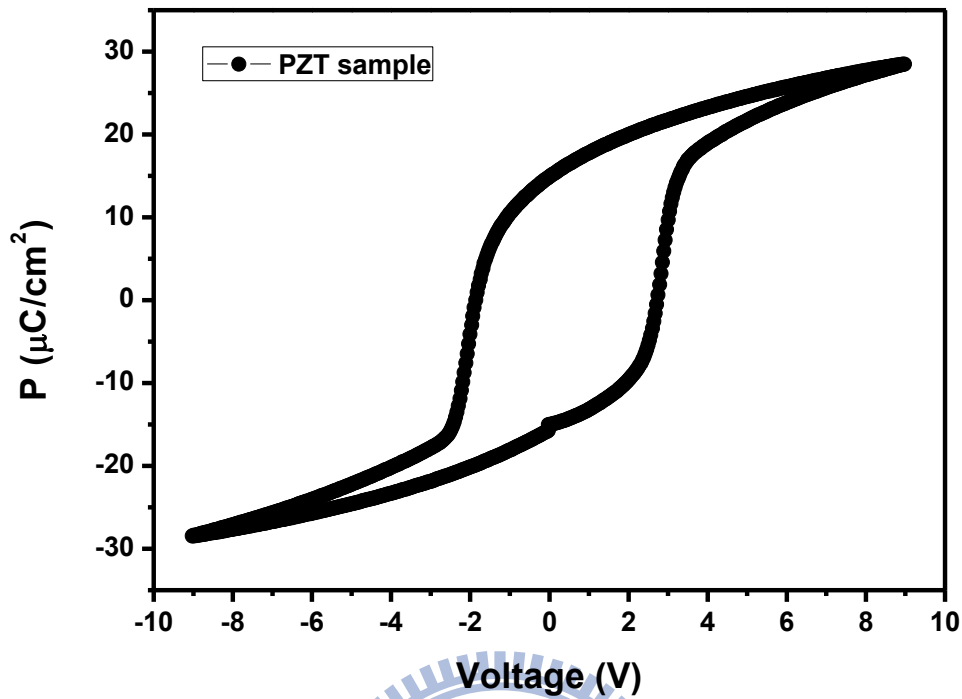


圖 4-16 Precision Premier II 之內建 PZT 之量測結果

圖4-15與4-16分別為電阻以及壓電材料PZT的量測數據，顯示出內建電容為一線性電容且壓電材料PZT有因磁電耦合所展現出的鐵電相轉變之電滯曲線，表示儀器本身的量測沒有任何的問題，接著便可對正交結構鎳錳氧a軸薄膜進行電極化向量(polarization)與電場的量測，如圖4-17所示。

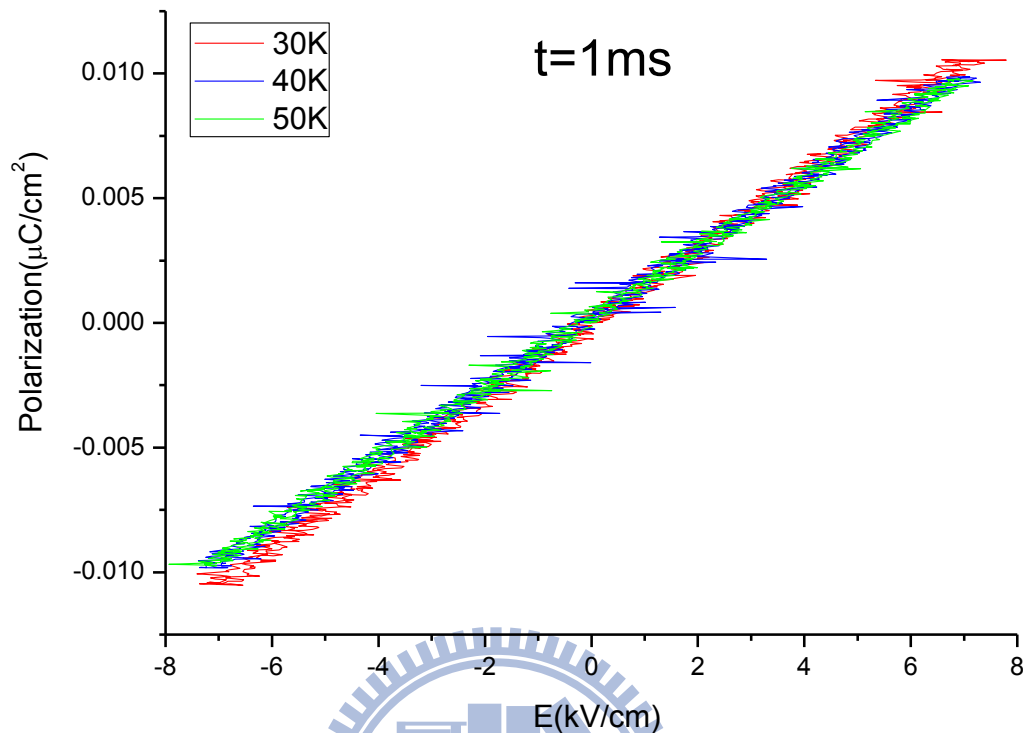


圖 4-17 1kHz 下的正交結構鎳錳氧的 P-E 圖

圖4-17的量測中我們選用與介電常數量測相同的頻率1kHz，而選擇的溫度分別為 T_N 以上的50K、介於 T_N 與 T_L 之間的40K以及小於 T_L 的30K。若欲量測的樣品有電極化向量，應該會在 T_L 以下的溫度從P-E圖中顯示出一個電滯曲線，代表有一自發性電極化向量存在，並可利用外加電場控制其極化的方向，而從圖4-17中可看出在正交結構鎳錳氧a軸薄膜並沒有得到一個電滯曲線，而是一個正斜率的直線，此種訊號為正交結構鎳錳氧a軸方向薄膜的電容訊號，表示在此方向的鎳錳氧並沒有電極化向量的存在，而我們再使用不同頻率100Hz所得到的結果也與1kHz相同，如圖4-18所示。

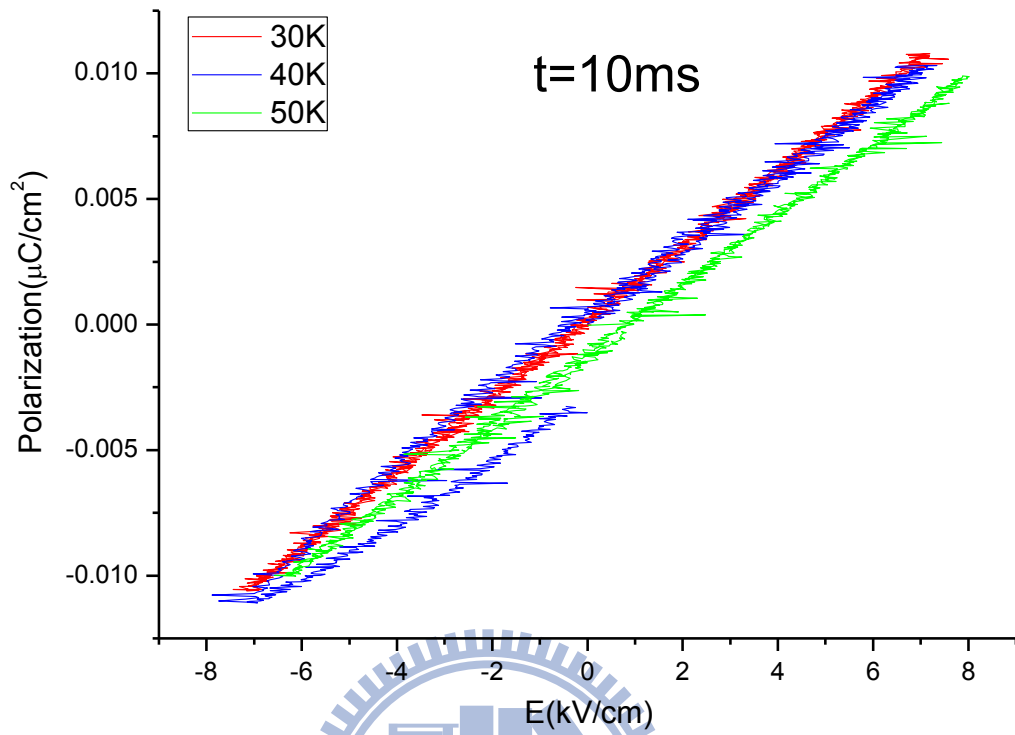


圖 4-18 100Hz 下的正交結構鏡錳氧的 P-E 圖

4-5 比較與討論

在將正交結構鏡錳氧 a 軸薄膜進行介電常數以及各個軸向的磁性量測之後，雖然在 35K 左右有觀察出 Lock-in transition T_L ，但卻沒有觀察到在正交結構鏡錳氧 a 軸方向有電極化向量的存在。而我們比較一開始所提到的 2003 年 Kimura 等人在錳錳氧($TbMnO_3$)中[2]發現相當強的磁電耦合效應的研究可以發現， $TbMnO_3$ 的磁相變誘發出的鐵電相變會在介電常數與溫度的關係圖中觀察出明顯的訊號跳動，如圖 4-19 所示。

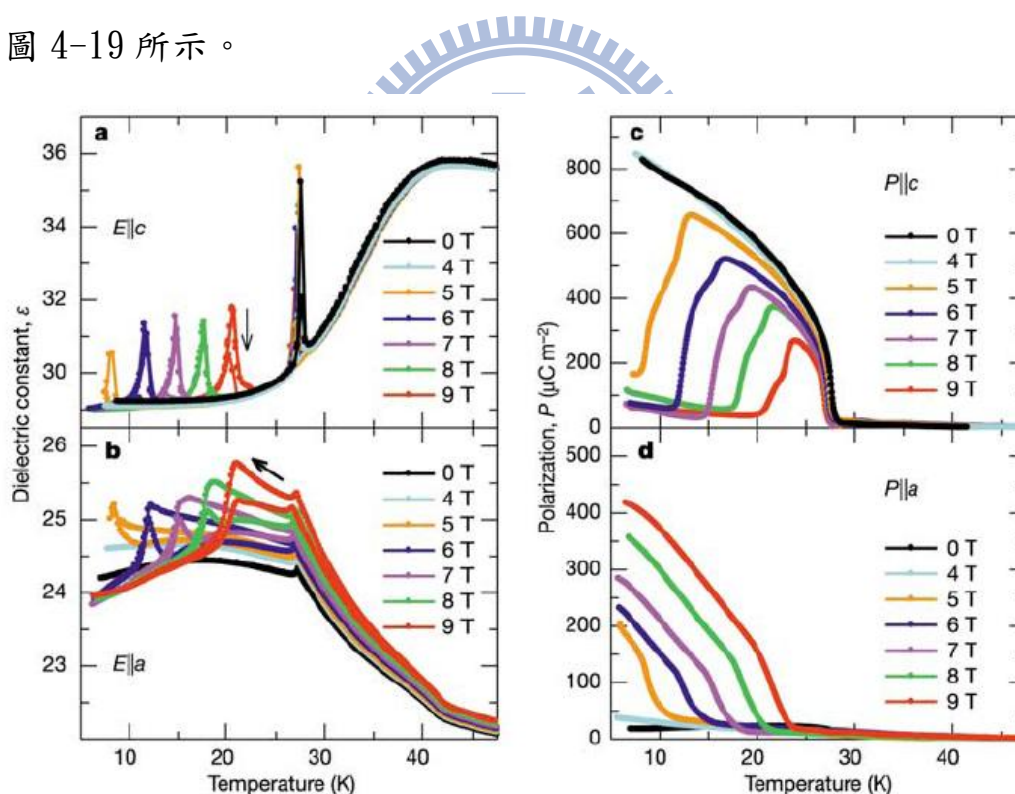


圖 4-19 $TbMnO_3$ 之磁電耦合效應[2]

而在我們所得到的介電常數與溫度的關係圖中卻沒有觀察出像 $TbMnO_3$ 的介電常數訊號的變化，所以我們推測在 35K 左右觀察到的相

轉變為一磁相轉變 Lock-in transition T_L ，但並非為一鐵電相轉變，是由於在介電常數上的變化與 $TbMnO_3$ 在介電常數上的變化不同，且在 T_L 溫度以下並未測得電極化向量的存在。

由於本實驗室對不同的正交結構稀土族錳氧化物進行一系列的研究，於是我們與正交結構 E-type 欽錳氧 ($HoMnO_3$) 進行比較。圖 4-20 為 Lin 等人在正交結構欽錳氧 c 軸方向的電極化向量 (polarization) 與電場的關係圖 [23]，從圖中可看出正交結構欽錳氧在 c 軸方向有電極化向量的存在，大小約為 $0.2 \mu C/cm^2$ 。

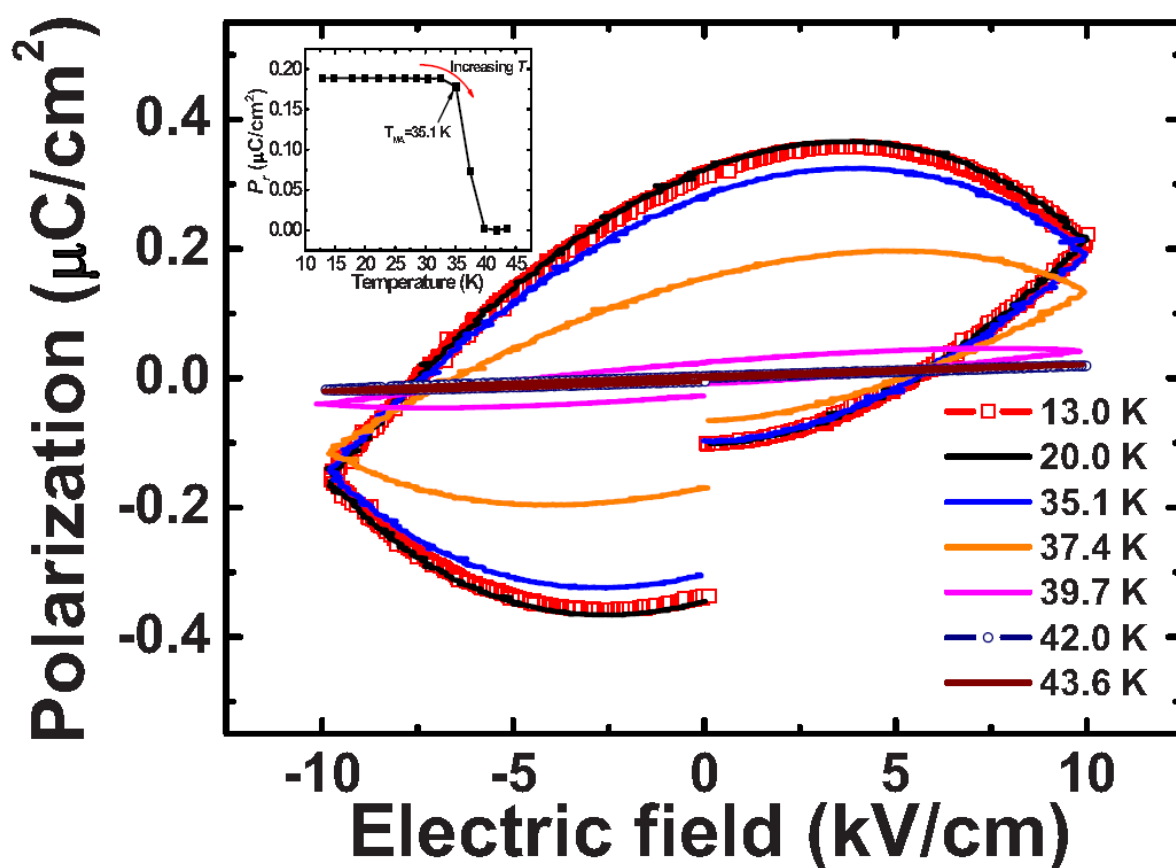


圖 4-20 正交結構欽錳氧 c 軸方向的電極化向量與電場關係圖 [23]

螺旋磁有序結構 TbMnO_3 在 c 軸方向的電極化向量約為 $0.08 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，而 Sergienko[3] 等人計算出的 E-type 反鐵磁結構會在 a 軸有比螺旋磁有序結構大兩個數量級的電極化向量，但我們不僅在鏡錳氧 a 軸方向沒有觀察到電極化向量的存在，並且從 Lin 等人在正交結構鈦錳氧 c 軸方向所量測到的電極化向量也沒有比螺旋磁有序結構 TbMnO_3 多出兩個數量級。

而在 2010 年由 Ishiwata 等人[24]發表出正交結構 E-type 稀土族錳氧化物在多晶結構下所量測到的電極化向量，如圖 4-21 所示。

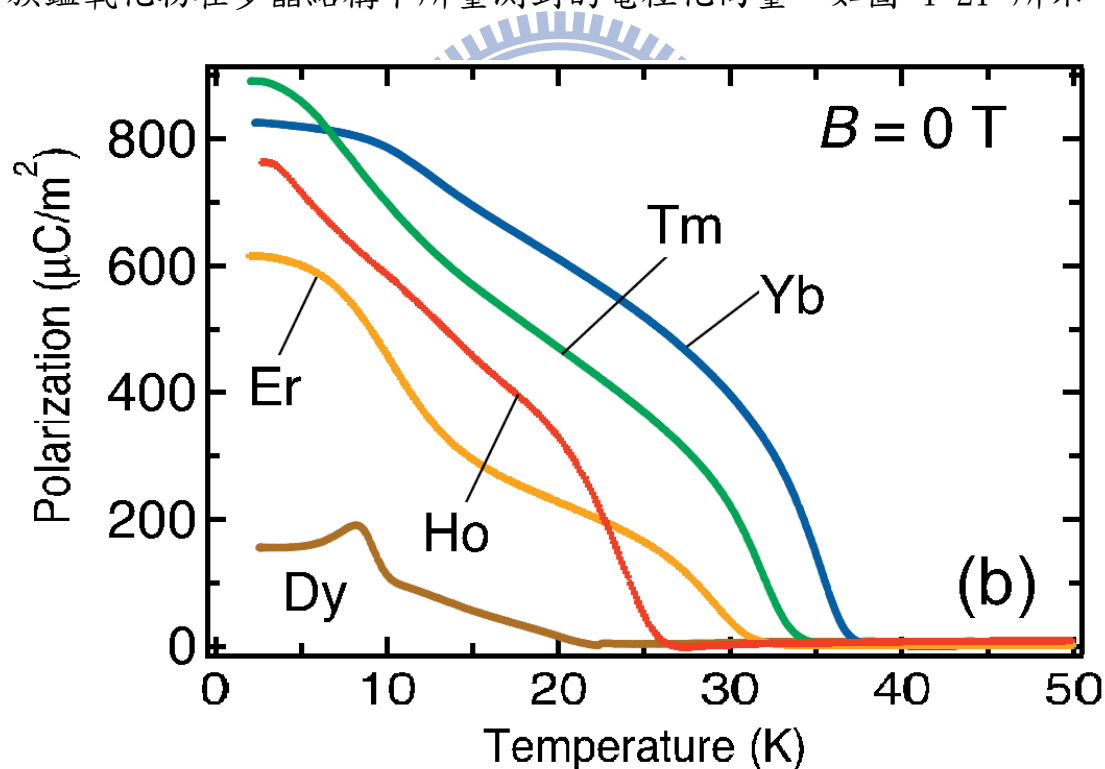


圖 4-21 正交結構 E-type 稀土族錳氧化物在多晶結構下所量測到的電極化向量[24]

我們將 Lin 等人在正交結構欽錳氧 c 軸所量測到的電極化向量與 Ishiwata 等人在多晶結構 E-type 稀土族錳氧化物所量測到的電極化向量做比較後可發現，Lin 等人在正交結構欽錳氧 c 軸方向所量測的電極化向量為 $0.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，約為多晶結構 E-type 欽錳氧的電極化向量 $0.07 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的三倍左右。而多晶結構同時包含了 a、b、c 三軸的訊號存在，而於是我們合理的推斷正交結構欽錳氧在 a、b 兩軸並沒有電極化向量的存在，這樣的解釋剛好符合 Lin 等人在欽錳氧 c 軸所得到的電極化向量是多晶結構 E-type 欽錳氧的三倍的結果，但欲更確定此推斷是否正確，應要再對正交結構欽錳氧做 a 軸與 b 軸的電極化向量量測才可以斷定。

相對的，從 Ishiwata 等人所發表的多晶結構 E-type 稀土族錳氧化物中可看出鏡錳氧有電極化向量的存在，而確定的方向則必須再對正交結構的鏡錳氧做不同軸向的量測方能驗證一開始所提到的 Sergienko[3] 等人理論計算的正確性。

第五章：總結

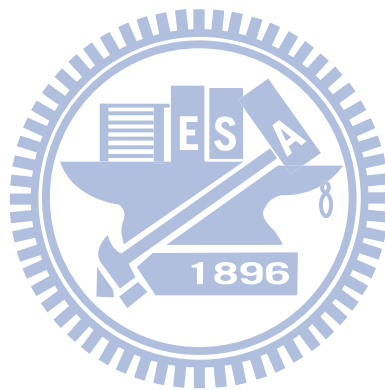
我們利用了雷射濺鍍系統在 0.5% 鈮(Nb) 參雜 $\text{SrTiO}_3(110)$ 基板上成功的長出了正交結構鏡錳氧 a 軸薄膜，並且利用 X-ray 繞射以及用同步輻射四環繞射儀(Φ scan)確定薄膜為三軸分離的正交結構。

從鏡錳氧 a 軸薄膜的磁化率與溫度的關係圖中，觀察出兩個轉折點。一個為 a、b、c 三軸在 43K 左右都有被觀察到的尼爾溫度 T_N (Néel temperature)，另一個為 b 軸的 35.8K 左右出現的轉折點。

接著再對鏡錳氧 a 軸薄膜做電性上的量測，發現介電常數在 35.8K 左右也出現一個轉折。在比對文獻以及磁性量測的結果後，推測這個轉折為 lock-in transition T_L 的相轉變溫度。再對 35.8K 這個轉折點上下的溫度做電極化向量的量測，結果並沒有觀察到理論預測出該有的電極化向量，再與 TbMnO_3 的介電常數對溫度的關係圖比較後，推測 35.8K 並沒有由 E-type 反鐵磁態誘發出鐵電相轉變。而造成與理論預測結果不同的原因我們推測是由於基板的應力造成的晶格扭曲，使得在 a 軸方向的鐵電相轉變無法被觀察到。

最後比較正交結構鈦錳氧在 c 軸方向有電極化向量被觀察到的結果，我們推測正交結構鏡錳氧的電極化向量可能在 b 軸或者 c 軸才會被觀察到。後續的工作可以對 b 軸或者 c 軸進行電極化向量的量測，

或者利用理論計算我們利用基板應力來扭曲材料結構是否會對電極化向量的方向產生影響，以至於在 a 軸方向無法觀察到電極化向量的存在。



參考文獻

- [1] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, *Nature*. **442** (2006) 759-765.
- [2] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura, *Nature* **426** (2003) 55.
- [3] I.A. Sergienko, C. Sen and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 227204.
- [4] S. Picozzi, K. Yamauchi, B. Sanyal, I. A. Sergienko, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 227201.
- [5] J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 247202.
- [6] W. Prellier, M.P. Singh and P. Murugavel, *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) R803.
- [7] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79** (1950) 350.
- [8] R.L. Comstock., *Introduction to Magnetism and Magnetic Reading*, (1999).
- [9] C. Zener, *Phys. Rev.* **82** (1951) 403.
- [10] P.W. Anderson, H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100** (1955) 675.
- [11] T. Chatterji, *Colossal Magnetoresistive Manganites*. (2004).
- [12] Y. Tokura, N. Nagaosa, *Science*. **288** (2000) 462-468.
- [13] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics-7th ed.* (1996).
- [14] A. J. Millis, Boris I. Shraiman, and R. Mueller, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 175.
- [15] S. Satpathy, Z.S. Popovic, F.R. Vukajlovic, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 960-963.

- [16] E.O. Wollan, W.C. Koehler, Phys. Rev. **100** (1955) 545.
- [17] M. Tachibana, T. Shimoyama, H. Kawaji, T. Atake and E. Takayama-Muromachi, Phys. Rev. B **75** (2007) 144425.
- [18] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez and Y Tokura, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 257201.
- [19] R. Kajimoto, H. Mochizuki, H. Yoshizawa, H. Shintani, T. Kimura and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2430.
- [20] D. Khomskii, Phys. **2** (2009) 20.
- [21] Y. H. Huang, H. Fjellvåg, M. Karppinen, B. C. Hauback, H. Yamauchi, and J. B. Goodenough, Chem. Mater. **18** (2006) 2130.
- [22] A. Kumara, A. S. Verma, J. of All. Com. **193** (2009) 99.
- [23] T. H. Lin, C. C. Hsieh, C. W. Luo, J.-Y. Lin, C. P. Sun, H. D. Yang, C.-H. Hsu, Y. H. Chu, K. H. Wu, T. M. Uen, and J. Y. Juang, J. Appl. Phys. **106** (2009) 103923.
- [24] Shintaro Ishiwata, Yoshio Kaneko, Yusuke Tokunaga, Yasujiro Taguchi, Taka-hisa Arima, and Yoshinori Tokura, Phys. Rev. B **81** (2010) 100411.