

國立交通大學

電子物理系

碩士論文

超薄 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 雙層
異質結構磁電特性研究



Magneto-transport properties of ultrathin
 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$
heterostructures

研究生：江堯薇

指導教授：莊振益 教授

中華民國一百零一年七月

超薄 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 雙層
異質結構磁電特性研究

**Magneto-transport properties of ultrathin
 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$
heterostructures**

研究生：江堯薇

Student: Yao-Wei Chiang

指導教授：莊振益

Adviser: Jenh-Yih Juang



A Thesis
Submitted to Institute of Electrophysics
College of Science
National Chiao Tung University
In partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master
in
Electrophysics
July 2012
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

超薄 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 雙層異質結構

磁電特性研究

研究生：江堯薇

指導教授：莊振益 教授

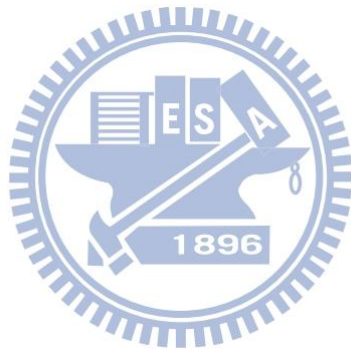
國立交通大學 電子物理系碩士班



鈣鈦礦錳氧化物被證實由於電荷、自旋、軌道及晶格自由度的強關聯性而存在著豐富的物理特性，其中， $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 具有 CE-type 反鐵磁及電荷有序現象。另一方面， $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在居禮溫度 $T_c = 380$ K 以下具有鐵磁金屬態，說明在此強關聯系統，只要些微改變摻雜的物質，可能使磁電特性上有著非常不同的現象。

在本文實驗中利用脈衝雷射沉積法，分別製作不同厚度的單層 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 與 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜及 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3(x \text{ nm})$ / $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3(30 \text{ nm})$ / $\text{SrLaAlO}_4(001)$ ($x = 1.5, 3, 4.5, 6, 7.5$) 的雙層結構，研究薄膜不同厚度及雙層異質結構的磁電特性及之間可能的

交互作用。應變形態的不同可能影響 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的磁力線分布及磁異向性，因此，初步利用磁力顯微鏡(MFM)觀察發現，單層 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜在外加磁場下及成長在 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 上的雙層異質結構的磁力線分布皆會有所改變。比較單層個別薄膜與數種厚度的雙層異質結構之磁電特性，發現皆有相變轉變及特性的改變，本文將對造成改變的可能原因進行討論。



Magneto-transport properties of ultrathin $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ heterostructures

Student: Yao-Wei Chiang

Adviser: Prof. Jenh-Yih Juang

Department of Electrophysics

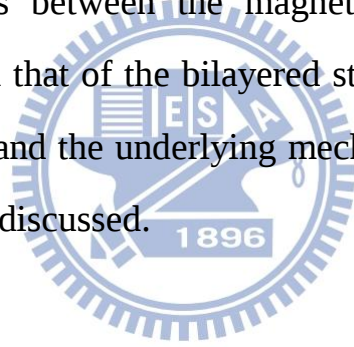
National Chiao Tung University



Perovskite manganites have been demonstrated to exhibit rich emergent physics owing to the strong correlations among the charge, spin, orbital, and lattice degrees of freedoms. Among them, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ has been found to have the CE-type antiferromagnetic and charge ordering transition, simultaneously. On the other hand, the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ exhibits the ferromagnetic metallic phase below $T_c \sim 380$ K, indicating that merely slight changes in doping compositions may lead to drastic effects on the magneto-transport properties of these strongly-correlated systems.

In this work, single-layered $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films with different thicknesses, as well as bilayered structure of

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3(x \text{ nm}) / \text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3(30 \text{ nm}) / \text{SrLaAlO}_4(001)$ (with $x = 1.5, 3, 4.5, 6, 7.5$) films were synthesized by the pulsed-laser deposition to investigate the effects of film thickness and possible interactions between the two different materials on magneto-transport properties of respective structures. We found that the magnetic anisotropy may be significantly modified by the type of strain imposed on the films. For instance, the preliminary magnetic force microscopy (MFM) study has shown that the magnetic line of force on the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ monolayer can be dramatically modified by the applied external magnetic field as well as by the underlying layer in the bilayered heterostructures. Systematic comparisons between the magneto-transport properties of single-layered films and that of the bilayered structures with comparable thicknesses were made and the underlying mechanisms giving rise to the observed results will be discussed.



致謝

兩年的碩士生活，有歡笑有淚水，總算是苦盡甘來！雖然過程中一路跌跌撞撞但學習到很多，不只是書本上的知識內容，在實驗研究上，縱使過程面臨許多問題，充滿考驗，但都還是一一克服並解決困難。這都是要特別感謝指導教授莊振益教授，細心且不厭其煩的給予指導與建議，還有固態物理實驗室的溫增明教授、吳光雄教授、林俊源教授、羅志偉教授及朱英豪教授適時的教導與幫助，使本研究內容更為完善。還有在待人處事上，如何解決困難、面對問題與壓力，都是需要學習的。

從最基本的到完成此研究，當然要感謝非常多人對我的幫助。感謝奇青、韋呈、學儒、培源、皓葦、雁夫、君緯學長們的幫忙，總是適時的伸出援手，幫助我解決實驗上的問題與困惑。還要感謝實驗夥伴蔡婷及軍佑的互相扶持，同儕們曼麗、家瑄、睿涵等人帶來許多的歡笑與精神上的支持。

感謝家人的陪伴與支持，讓我可以沒有煩憂的專心在學業上，順利完成學業。

總而言之句話，感謝對我有任何幫助的大家！

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
致謝.....	V
目錄.....	VI
圖次.....	VII
表次.....	IX
第一章 緒論	
1-1 引言.....	1
1-2 研究動機.....	4
第二章 龐磁阻錳氧化物簡介	
2-1 磁阻背景介紹.....	6
2-2 龐磁阻錳氧化物相圖.....	7
2-3 龐磁阻錳氧化物晶體結構與其基本特性	
2-3-1 晶體結構.....	9
2-3-2 晶格場效應與 Jahn-Teller distortion.....	10
2-3-3 雙重自旋交換機制.....	11
2-3-4 相分離.....	12
2-3-5 鐳鈣錳氧與電荷有序排列.....	14
第三章 實驗步驟與方法	
3-1 靶材製作.....	17
3-2 薄膜蒸鍍步驟.....	18
3-3 薄膜基本特性量測與分析	
3-3-1 X 光繞射.....	20
3-3-2 原子力顯微鏡.....	21
3-3-3 α -step.....	22
3-3-4 電阻-溫度關係量測.....	23
3-3-5 磁化率量測.....	24
第四章 結果與討論	
4-1 鐳鈣錳氧($\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$)、鐳鋁錳氧($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$)單層薄膜之物理特性分析.....	26
4-2 鐳鈣錳氧($\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$)、鐳鋁錳氧($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$)超薄雙層異質結構薄膜之物理特性分析.....	38
結論.....	51
參考文獻.....	53

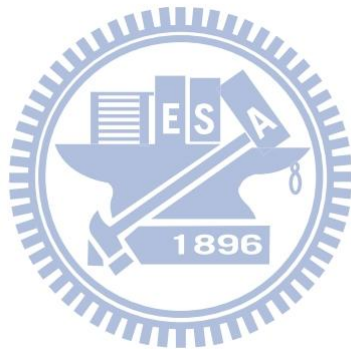
圖次

圖 1-1	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜分別成長在 (a)LAO (b)NGO (c)STO 之 MFM 圖....	4
圖 2-1	$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 磁化強度、電阻率與磁阻對溫度的關係圖.....	7
圖 2-2	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的相圖.....	8
圖 2-3	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的相圖.....	8
圖 2-4	LaMnO_3 鈣鈦礦結構圖.....	9
圖 2-5	3d 軌域晶格場分裂及 Jahn-Teller distortion.....	11
圖 2-6	雙交換機制躍遷條件示意圖.....	12
圖 2-7	金屬態隨機分布模擬圖.....	13
圖 2-8	金屬態與絕緣態混合情況下，產生 percolation 現象的示意圖.....	14
圖 2-9	$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 反鐵磁自旋有序排列類型.....	15
圖 2-10	左：電荷有序排列晶格影像圖 右：電荷有序排列時，電阻率、磁化率與溫度的關係圖.....	16
圖 2-11	左： $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 電荷與自旋有序時之結構 右： $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 鐵磁與反鐵磁之字鏈共存之結構圖.....	16
圖 3-1	靶材製作流程.....	17
圖 3-2	鍍膜雷射系統裝置圖.....	19
圖 3-3	布拉格繞射示意圖.....	20
圖 3-4	原子力顯微鏡示意圖.....	21
圖 3-5	左：四點量測示意圖。 右： f 函數對 $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$ 的關係圖.....	23
圖 3-6	SQUID 基本構造圖.....	24
圖 4-1	$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 靶材粉末的 XRD 圖.....	27
圖 4-2	(a) LCMO 不同膜厚成長在 SLAO 基板之 XRD 圖； (b) LCMO(040) 峰值放大圖.....	30
圖 4-3	$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜不同厚度的表面形貌。(a)30 nm (b) 80 nm (c) 160 nm (d) 250 nm.....	31
圖 4-4	LCMO 薄膜厚度 30 nm 與 250 nm 磁矩對溫度的關係圖.....	33
圖 4-5	LCMO 不同厚度薄膜電阻率與溫度的關係圖.....	33
圖 4-6	LSMO 成長在 SLAO 基板之 XRD 圖.....	34
圖 4-7	LSMO 薄膜厚度 120 nm 磁矩與溫度之關係.....	36
圖 4-8	LSMO 厚度為(a) 120 nm (b) 6 nm (c) 4.5 nm 的電阻與溫度之關係圖...	36
圖 4-9	LSMO 不同厚度成長在 STO 基板的電阻率與溫度之關係圖.....	37
圖 4-10	LSMO 不同厚度的雙層結構電阻與溫度之關係圖。(a) 1.5 nm (b) 3 nm (c) 4.5 nm (d) 6 nm (e) 7.5 nm.....	39

圖 4-11	LSMO 不同厚度的雙層結構磁矩與溫度之關係圖(a) 1.5 nm (b) 4.5 nm (c) 6 nm (d) LSMO 厚度為 6 nm 時磁矩與溫度之關係圖.....	42
圖 4-12	LSMO 不同厚度成長在 STO 基板的磁矩與溫度之關係圖.....	42
圖 4-13	LSMO 厚度為 120 nm 磁矩與外加磁場的關係圖.....	46
圖 4-14	LSMO 厚度 120 nm 磁極示意圖。(a) 未加磁場 (b) 外加磁場 600 Oe (c) 外加磁場 300 Oe.....	46
圖 4-15	LSMO 厚度 120 nm 成長在 SLAO 的 MFM 圖.....	47
圖 4-16	LSMO 厚度 120 nm 成長在基板於外加磁場的 MFM 圖 (外加磁場 600、300 Oe，方向由左至右).....	47
圖 4-17	LSMO 厚度 120 nm 成長在基板於外加磁場降為 0 Oe 的 MFM 圖.....	47
圖 4-18	LSMO 厚度 120 nm 成長在基板於外加磁場的 MFM 圖 (外加磁場 600、300 Oe，方向由右至左).....	48
圖 4-19	LSMO 厚度 6 nm 成長在 SLAO 的 MFM 圖.....	48
圖 4-20	LSMO 厚度 6 nm 的雙層結構之 MFM 圖.....	48
圖 4-21	LSMO 厚度 6 nm 雙層結構外加磁場之 MFM 圖 (外加磁場 600、300 Oe，方向由左至右).....	49
圖 4-22	LSMO 厚度 7.5 nm 雙層結構之 MFM 圖.....	49
圖 4-23	LSMO 厚度 7.5 nm 雙層結構外加磁場之 MFM 圖 (外加磁場 600、300 Oe，方向由左至右).....	49
圖 4-24	LSMO 厚度 7.5 nm 雙層結構於外加磁場降為 0 Oe 的 MFM 圖.....	50
圖 4-25	LSMO 厚度 7.5 nm 雙層結構外加磁場之 MFM 圖 (外加磁場 600、300 Oe，方向由右至左).....	50

表次

表 4-1	薄膜成長條件.....	27
表 4-2	SLAO 與 LCMO 晶格常數表.....	28
表 4-3	LCMO 薄膜不同膜厚之 b 軸晶格常數與伸長應力程度.....	30
表 4-4	LSMO 與 SLAO 晶格常數表.....	34
表 4-5	LSMO 厚度 120 nm 磁滯曲線三個方向的矯頑場及方正比數值.....	46



第一章 緒論

1-1 引言

具有鈣鈦礦結構的 $(R_{1-x}, A_x)MnO_3$ (R 是三價的稀土族元素, A 是二價的鹼土族元素) 錳氧化物材料被發現有龐磁阻(Colossal Magnetoresistance; CMR)的現象, 引發了學界與產業界極大的注意, 在磁性研究上是非常值得深入探討的主題, 在實際應用上也具有相當的潛力。在實際應用上, 此種材料由磁場引發的電阻值改變較一般常磁阻物質高出一百倍左右, 如此一來, 以磁阻效應做為基礎的感應器, 如高敏感度的磁性讀寫頭及磁性行動記憶體, 都有戲劇性的突破。然而, 此類氧化物侷限於應用的外加磁場過大、過低的居禮溫度以及龐磁阻發生的溫度範圍相當狹窄, 在應用上仍有很大的挑戰性。

在學術研究上, 鈣鈦礦結構錳氧化物(perovskite-type manganites)的研究早在 1950 年已被 Jonker 和 Van Santen [1] 所發表。其中, 就 $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A: Ca, Sr and Ba; $0 \leq x \leq 1$) 做了一系列磁性與電性的量測, 發現了居禮溫度(Curie temperature; T_C)和飽和磁化(saturation magnetization; M_s)以及電阻率之間有顯著且驚人的關係。為了解釋在 T_C 發生的順磁-鐵磁相變(paramagnetic-ferromagnetic transition)以及在 $T_{IM}(\sim T_C)$ 發生的絕緣-金屬相變(insulator-metal transition), Zener 提出了雙重自旋交換機制(double exchange mechanism; DE) [2,3]。時至今日,

當龐磁阻現象[4,5] 在此系列材料中被發現後，再一次引起研究的熱潮，而如何解釋其金屬絕緣相變的成因，再次被熱烈討論。其自旋、電荷有序(spin & charge ordering)現象，也成為熱門的課題。

然而，1995 年 6 月，A. J. Millis et al. 卻提出 DE 並不能成功的解釋在 CMR 錳氧化物材料中電阻率的問題[6]，因此提出了 Jahn-Teller distortion 效應[7]，加了此效應的貢獻，仍然無法完全的與實驗值吻合。直到 1999 年以掃描穿隧電子顯微鏡(Scanning tunneling microscopy; STM)為工具，量測 CMR 錳氧化物，首次顯示以往認為的鐵磁金屬態，在次微米的尺度下，金屬態與絕緣態是分離的[8]。近期有越來越多的研究如中子繞射與傳輸行為認為許多 CMR 錳氧化物的基態是鐵磁金屬態與反鐵磁絕緣態的相分離[9,10]。這個觀念的演變可能改變我們對 CMR 錳氧化物的認知。例如：錳氧化物在 T_c 附近有金屬絕緣相變，以往認為是 DE 加上 Jahn-teller distortion 效應的結果[6,7]；如今已有越來越多共識認為是相分離中金屬區隨溫度 percolation 的結果[11,12]！如今相分離已成 CMR 錳氧化物中最重要的研究課題之一。但相分離本身的特性其實仍有待了解。基本問題諸如磁域的大小、是否與物質中的顆粒區域有關聯以及是否存在於所有 CMR 材料中的基態，都是尚未明瞭。此外相分離也可能導致錳氧化物中磁性與電性等的遲滯現象(hysteresis)。

錳氧化物薄膜成長在不同的基板上，因薄膜與基板的晶格不匹配而產生應變效應，會造成薄膜特性上的改變，且其磁化方向也會因為基板的壓縮與伸張應力而有不同的指向。一般而言，磁性薄膜的磁矩易平行於膜面的方向，若磁性薄膜的磁矩轉為垂直膜面方向，則材料的磁矩面密度將高於水平方向排列的磁矩面密度，這種垂直異向性的材料有助於發展高磁性記錄材料。2003 年，Joonghoe Dho[13]等人，利用雷射鍍膜法成長 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 薄膜在三種不同的基板 $\text{LaAlO}_3(100)$ 、 $\text{NdGaO}_3(110)$ 和 $\text{SrTiO}_3(100)$ 上，薄膜厚度為 110 nm。此三種基板使薄膜受到不同的應力作用，成長在 STO 上的 LSMO 受到伸長的應力作用，鍍在 LAO 與 NGO 上的則是受到壓縮的應力作用。利用磁力顯微鏡的觀察，可觀察到成長在三種不同的基板，磁區形貌有所不同，在 LAO 上的 LSMO 有迷宮狀的磁區，磁區磁化方向為垂直膜面，如圖 1-1(a)；在 NGO 上的呈現條紋直線狀的磁區，磁區磁化方向為垂直膜面，如圖 1-1(b)；在 STO 上為羽毛狀的磁區，磁化方向平行膜面，如圖 1-1(c)。

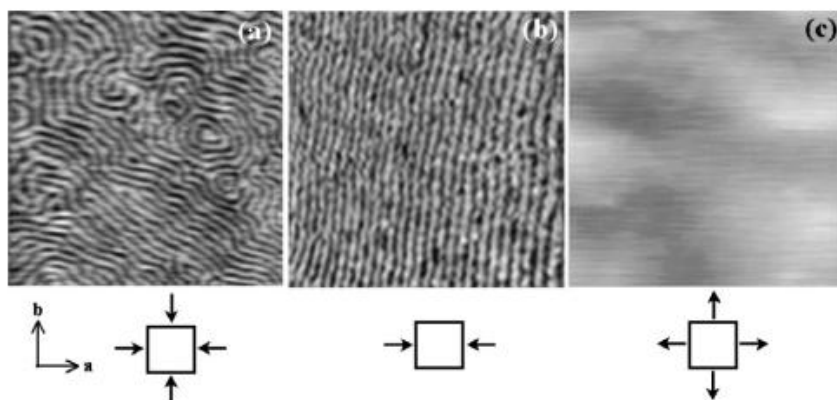


圖 1-1 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜分別成長在 (a)LAO (b)NGO (c)STO 之 MFM 圖[13]。

1-2 研究動機

近年來，龐磁阻錳氧化物被廣泛的研究，期許能在磁性元件上有很大的應用，特別是 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)，在全範圍裡皆有著豐富的特性，但由於此類氧化物有著過低的居禮溫度及過高的飽和磁場，使得在應用上的發展一直無法突破，因此提高金屬-絕緣相變時的溫度及磁阻和降低所需的外加磁場，一直是許多人的研究方向。改變鈣鈦礦的組成並不是得到高 MR 於室溫的好方法，因此舉常得到 T_c 越高的錳氧化物反而會有越低的 MR[14]，導致複合結構的龐磁阻材料開始受到注目。近期，越來越多人研究雙層薄膜結構及奈米結構應用，皆期望可以克服低溫相變與高磁場的磁阻。2011 年 Laverdière 等人利用脈衝雷射沉積法(PLD)製作 $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3 / \text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 雙層膜，發現超過 10^8 % 的超高磁阻(外加磁場 2 T)，但是其 T_{IM} 則相當低[15]。

同年 Ward 等人[16]，利用 PLD 製作超薄 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜上蒸鍍金屬奈米粒子，發現原本呈現絕緣相的薄膜因上面鐵的奈米粒子，而產生金屬-絕緣相變，且鐵的粒子越多相變溫度就越高，作者猜測是鐵奈米粒子的自旋影響下層薄膜錳離子的自旋，使錳離子自旋整齊排列，讓原本金屬-絕緣相分離的薄膜因此形成金屬通道而導通。

本實驗選擇具 CE-type 反鐵磁及電荷有序特性的龐磁阻材料 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 作為雙層異質結構中的第一層，第二層則選擇居禮溫度高於 350 K，室溫即為鐵磁性的材料 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 。分別探討單層薄膜的磁性與電性的特性，再研究雙層異質結構中，鐵磁性材料成長在龐磁阻材料上與基板的差異、LSMO 薄膜厚度不同，磁性與磁力線分布的改變。讓我們更了解這些物質的傳輸特性，而對龐磁阻氧化物所造成的一些特殊現象，有更清楚的物理圖相產生！

本篇論文架構安排如下：第一章為緒論。第二章為特性簡介，介紹龐磁阻材料的晶體結構、電子結構及其主要的傳輸機制。第三章為實驗方法，說明樣品的製備流程與方法、磁性與電阻物理特性測量。第四章為實驗結果與討論，了解單層薄膜與基板之間應力對薄膜特性之影響，由磁性與電性數據探討雙層異質結構的傳輸特性，從中了解其物理意義。最後，第五章是為實驗結果做個結論。

第二章 龐磁阻錳氧化物簡介

龐磁阻材料因其特殊的物理效應，在學術界與產業界皆有極大的研究發展與應用性，故成為近年來被廣泛研究的課題。本章節將對此材料的晶體結構、電子結構與其主要的傳輸特性做一系統性的介紹。

2-1 磁阻背景介紹

2007 年諾貝爾物理學獎頒給了法國的 Albert Fert 及德國的 Peter Grünberg，表揚他們在 1988 年分別獨立發現巨磁阻效應，以及其後對磁性紀錄的技術所產生了重大影響。磁阻的定義為當一材料受到外加磁場的作用後，電阻值的變化量，可用式(2-1)表示：


$$\text{MR ratio} = \frac{R_H - R_0}{R_0} \quad (2-1)$$

R_H 為材料在外加磁場時的電阻值， R_0 則為沒有外加磁場時的電阻值。

磁阻大致上可分為常磁阻 ordinary magnetoresistance(OMR)、異向磁阻 anisotropic magnetoresistance (AMR)、巨磁阻 giant magnetoresistance (GMR)、穿隧磁阻 tunneling magnetoresistance (TMR)、龐磁阻(colossal magnetoresistance；CMR)等，其中以龐磁阻的磁阻值最大，大多發生在絕緣的錳氧化物晶體，其磁阻變化率可以高達 100,000%。外加的磁場會讓磁性絕緣體，變成具鐵磁性的導體，

如圖 2-1。在摻雜二價金屬於稀土族錳氧化物的鈣鈦礦結構

$(R_{1-x}A_x)MnO_3$ (R 為三價的稀土族元素, A 為二價的鹼土族金屬元素),

在接近相變溫度(T_c)時, 外加磁場會讓電阻值劇烈的下降[17], 因而

導致龐大的磁阻變化。

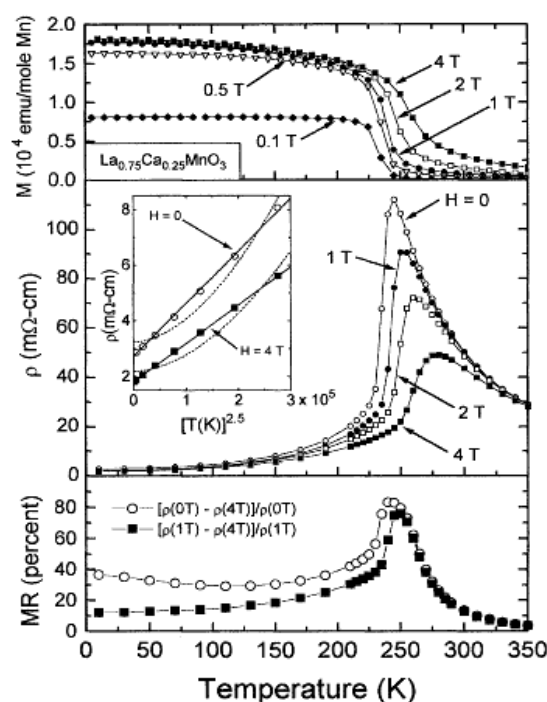


圖 2-1 $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ 磁化強度、電阻率與磁阻對溫度的關係圖[17]。

2-2 龐磁阻錳氧化物相圖

龐磁阻錳氧化物因擁有豐富的相圖, 吸引許多研究者的興趣。舉

例而言, 如圖 2-2 所示, 在 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 這個系統, 隨鈣含量(x)的

變化, 即顯現出豐富的電、磁相變。 $LaMnO_3$ 的基態是反鐵磁絕緣相,

而在摻雜低量鈣金屬 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0.2 < x < 0.5$) 時, 其物性從高溫

($>300\text{K}$)的順磁絕緣相轉變為低溫的鐵磁金屬相。而當摻雜鈣金屬超過($x > 0.5$)時，這些錳氧化物的基態又轉變為反鐵磁絕緣相，並展現電荷載子與電子自旋有序排列的現象。以本實驗所使用的材料為例，當摻雜鈣金屬($x = 0.5$)時，高溫為順磁絕緣態，隨溫度降低先轉變為鐵磁態，最後再轉變為電荷有序與反鐵磁態共存(居禮溫度為 $225\text{-}265\text{K}$ ；尼爾溫度為 $130\text{-}160\text{K}$)的狀態。

在 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 材料中，如圖 2-3，從相圖中可以看出在摻雜低量鋇金屬($0.15 < x < 0.3$)時，其物性從高溫($> 380\text{K}$)的順磁絕緣相轉變為低溫的鐵磁金屬相。而當摻雜鋇金屬超過($x > 0.5$)時，這些錳氧化物的基態又轉變為反鐵磁絕緣態。

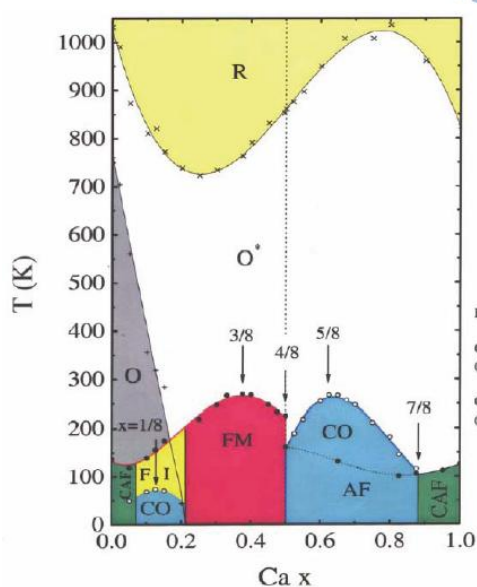


圖 2-2 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的相圖[18]。

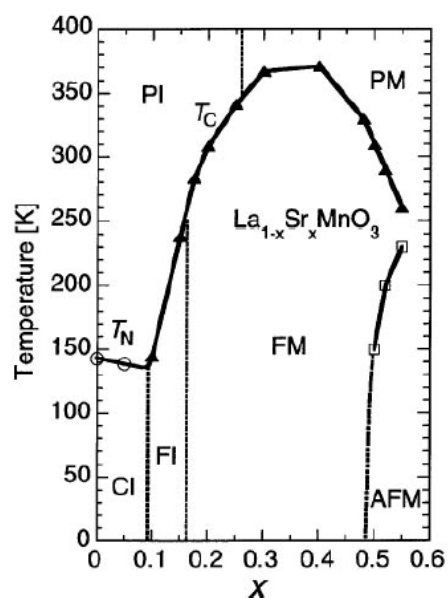


圖 2-3 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的相圖[19]。

2-3 龐磁阻錳氧化物晶體結構與其基本特性

2-3-1 晶體結構

龐磁阻錳氧化物一般可表示為 $(R_{1-x}A_x)MnO_3$ (R 為三價的稀土族元素，A 為二價的鹼土族金屬元素)。本論文擬研究的材料 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 及 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 皆屬於此種類型。先了解未摻雜鈣與鋇金屬時的基本情況，也就是 $LaMnO_3$ 。 $LaMnO_3$ 屬於鈣鈦礦(Perovskite)結構，如圖 2-4 所示。結構上是由八個鈣離子在立方晶胞的邊角位置，位在中心為錳離子，以及六個位在立方體六個面心位置的氧離子所組成。

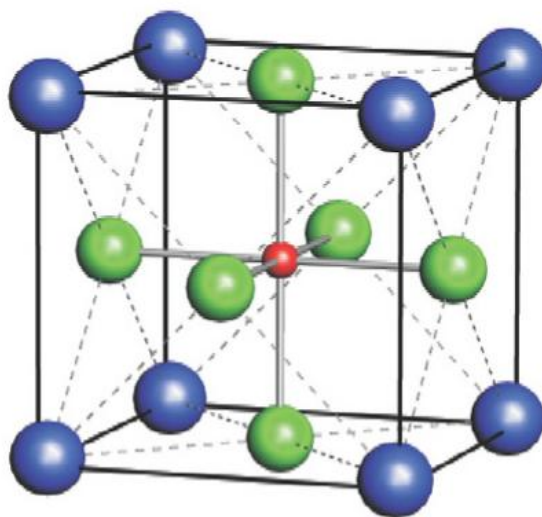


圖 2-4 $LaMnO_3$ 鈣鈦礦結構圖。紅色為錳離子，綠色為氧離子，藍色為鈣離子。

2-3-2 晶格場效應與 Jahn-Teller distortion

在鈣鈦礦結構錳氧化物中，錳離子被六個氧離子所包圍，形成一個八面體，在 LaMnO_3 系統中，錳為三價離子，其最外層電子為 3d 軌域的電子，此軌域的電子為傳輸性質的關鍵。在錳離子與六個氧離子所形成的八面體中，錳離子受到六個氧離子間的庫倫作用力，使原本 3d 軌域的簡併態被氧離子所形成的非均勻電場也就是晶格場效應影響，分裂成能量較高的 e_g 雙重簡併態跟能量較低的 t_{2g} 三重簡併態兩種能階。

任何在電子結構上有簡併態的非線性分子系統都是不穩定的，所以都會透過一個形變扭曲來將整個系統的能量降低並且將簡併態再分裂出來。圖 2-5 所示之示意圖顯示由錳離子和周圍六個氧離子形成的正八面體的結構中產生的 Jahn-Teller 效應，尤其是以 d^4 和 d^9 離子產生的效應最大。此效應在 LaMnO_3 中相當重要，發生此效應會同時產生極化子(polaron)。

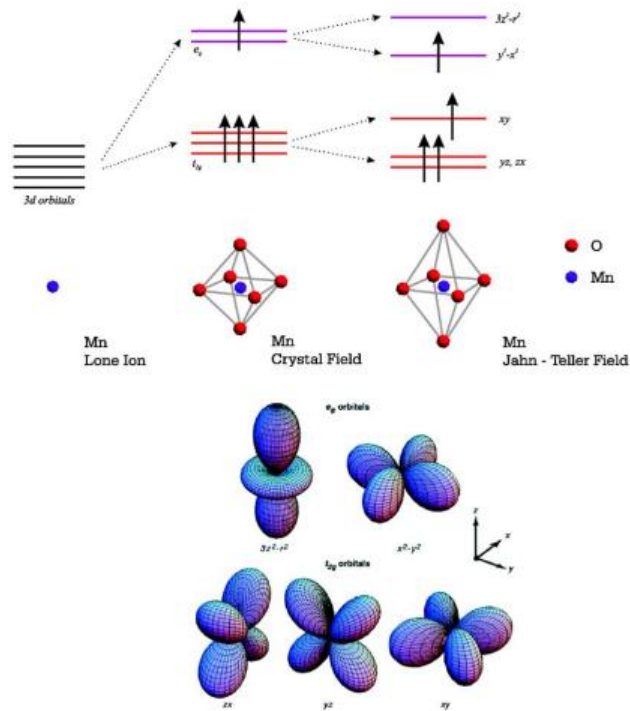


圖 2-5 3d 軌域晶格場分裂及 Jahn-Teller distortion[20]。

2-3-3 雙重自旋交換機制 (Double Exchange Mechanism)

在龐磁阻錳氧化物中，以二價鹼土族元素如 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 或 Ba^{2+} 來取代三價的稀土族元素如 La^{3+} 時，部分的 Mn^{3+} 會變成 Mn^{4+} ，當 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 自旋方向相同時， Mn^{3+} 上的 e_g 電子可以跳到 O^{2-} 的 2p 軌道上相同自旋的位置，而 2p 軌道上相同自旋的電子同時跳到 Mn^{4+} 的 e_g 軌道，而降低整個系統的能量，此稱為雙重自旋交換機制，由 Zener[21] 在 1960 年代首度提出解釋錳氧化物在由順磁態轉變為鐵磁態時，伴隨發生之絕緣-金屬相變現象。躍遷的條件[22](如圖 2-6)為

$$t_{ij} = t \cos(\theta_{ij}/2)$$

θ_{ij} ：為相鄰 Mn^{3+} 及 Mn^{4+} 之 t_{2g} 電子間自旋方向的夾角

t_{ij} : θ_{ij} 時 e_g 電子從 Mn^{3+} 躍遷至相鄰 Mn^{4+} 的機率

t : $\theta_{ij} = 0$ 時， e_g 電子從 Mn^{3+} 躍遷至相鄰 Mn^{4+} 的機率

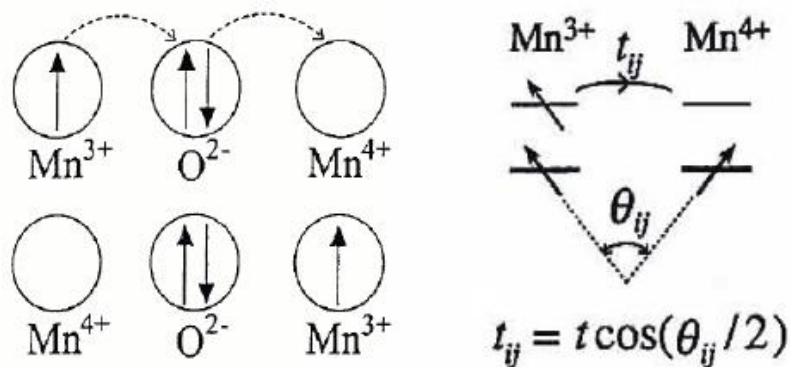


圖 2-6 雙交換機制躍遷條件示意圖。

當二價金屬摻雜量適中時，由高溫到低溫會有順磁-鐵磁相變的產生，鐵磁態時，由於錳離子磁矩整齊排列，增加電子的躍遷機率，導致電阻值的下降。

2-3-4 相分離 (phase separation)

由於在雙重自旋交換(DE)理論計算得到的電阻率的大小與實際在龐磁阻材料量測的電阻率，差了幾個數量級，此一現象已超出 DE 所可以解釋的範圍[8]。隨後在 1999 年 STM 實驗確實發現了在龐磁阻錳氧化物中具有相分離的現象[23]才有了新的解釋；在穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)、中子繞射...等實驗中也同樣發現了相分離現象[24,25]。相分離也就是在樣品中，同時並存兩個不同的相，例如金屬相與絕緣相同時存在。因此，在超導體中已被引用的“percolation”浸透概念也被引入來解釋此一現象。

Stauffer 和 Aharony[26]提出一個模型，如圖 2-7 所示，假設在 2D 正方形晶格中，每一點為金屬態的機率為 p ，實線為金屬態，虛線為絕緣態，粗的實線為較大的金屬態通道。圖 2-7(a)為當 $p = 0.4$ 時兩種狀態的分布情形，可以看出只有少數的金屬態區域連結在一起，但當 $p = 0.6$ 時(圖 2-7(b))，可以發現已有很多的金屬區域連結在一起，形成導電通路。圖 2-8 為 Matthias Mayr 等人，利用類似的理論模型，計算龐磁阻錳氧化物在混合態時電阻隨溫度的變化[27]。

在龐磁阻錳氧化物的 T_{MI} 以下，越低溫時，金屬相越多，形成的金屬通路越大，造成電阻迅速的變小。此一電阻急遽變化的現象幾乎已可由 percolation 理論得到解決。

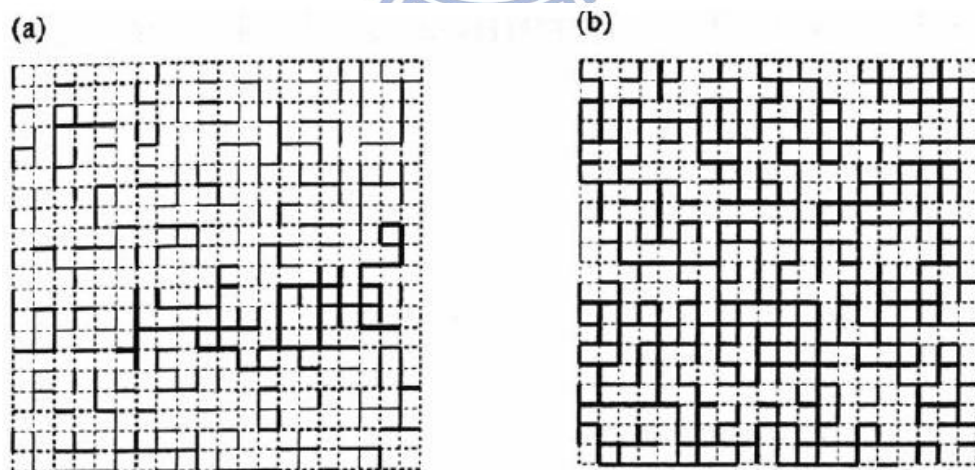


圖 2-7 金屬態隨機分布模擬圖[26] 在 2D 正晶格中，每一個點為金屬態的機率為 p 。實線為金屬態，虛線為絕緣態，粗的實線為較大的金屬通道。(a) $p = 0.4$ ，(b) $p = 0.6$ 。

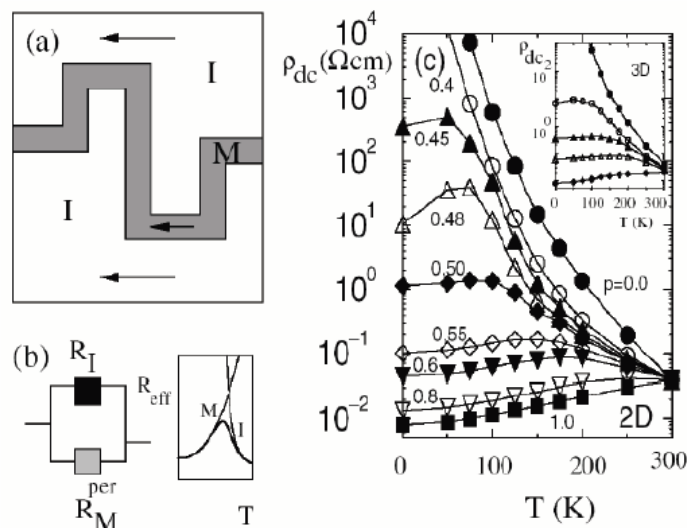


圖 2-8 (a)在金屬態與絕緣態混合時，產生 percolation 現象的示意圖(b)因相分離產生的 percolation 現象，可視為兩個與溫度相關的電阻(R_I ：絕緣態電阻； R_M ：金屬態電阻)並聯，而畫出整個並聯電阻隨溫度的關係圖(c)每個格點金屬態的機率為 p ，在 2D(100×100)模型時電阻與溫度關係圖[26]。
小插圖為 $p = 0.0, 0.25, 0.30, 0.40, 0.50$ ，在 3D 模型時電阻與溫度的關係圖。

2-3-5 鐳鈣錳氧與電荷有序排列

如前所述，在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 此系列材料中，隨著不同的摻雜量，會出現相當豐富的物理現象，如圖 2-2 的相圖所示。本實驗中的材料為 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ，由相圖中得知，溫度由高溫到低溫時，材料先從順磁態變為鐵磁態，接著到了更低溫時轉變為電荷有序排列狀態與反鐵磁態共存。此一材料所形成之反鐵磁態又分為 A-type 及 CE-type 兩種，其中只有 CE-type 能出現電荷有序排列狀態，如圖 2-9 所示。

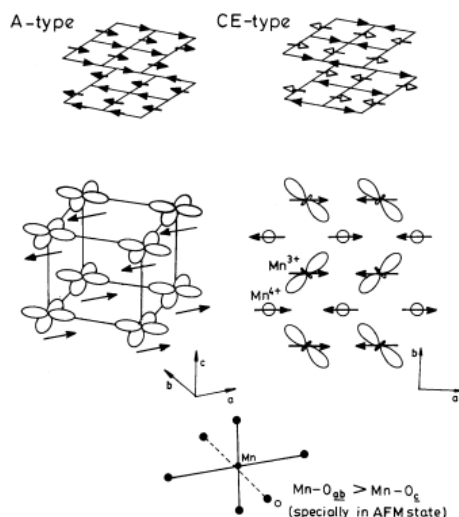


圖 2-9 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 反鐵磁自旋有序排列類型[28]。

電荷有序排列狀態是指原本可移動的載子在溫度低於 T_{co} 時，載子會被侷限在固定的位置，而無法移動，使得電阻率在此溫度時會突然增加一個數量級。這個現象主要是因為載子與晶格間的相互作用所造成的，其中 Jahn-Teller distortion 扮演著相當重要的角色。當電荷出現有序排列時，在 ab 平面上電荷會呈現條紋狀的排列[29,30]，如圖 2-10 左圖，是直接得到樣品中的晶格影像。除了直接得到晶格影像外，仍可透過間接方法來觀測樣品的電荷有序現象，如透過電阻與溫度的關係、磁化率對溫度的關係等量測[28]，可以判斷出電荷有序排列的相轉變。如圖 2-10 右圖，在電阻率與溫度的關係圖中，當溫度低於電荷有序排列溫度時，電荷會被侷限住，導致電阻率突然的上升。而在磁化率與溫度的關係方面，在相轉變溫度時會出現一個峰值，而溫度再降低，則會出現反鐵磁相轉變。

在 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 材料中，當溫度到達電荷有序排列與反鐵磁共存相時，其反鐵磁結構為 CE-type，且在兩短軸平面上，會形成之字鏈的鐵磁與反鐵磁相[31,32]，如圖 2-11。

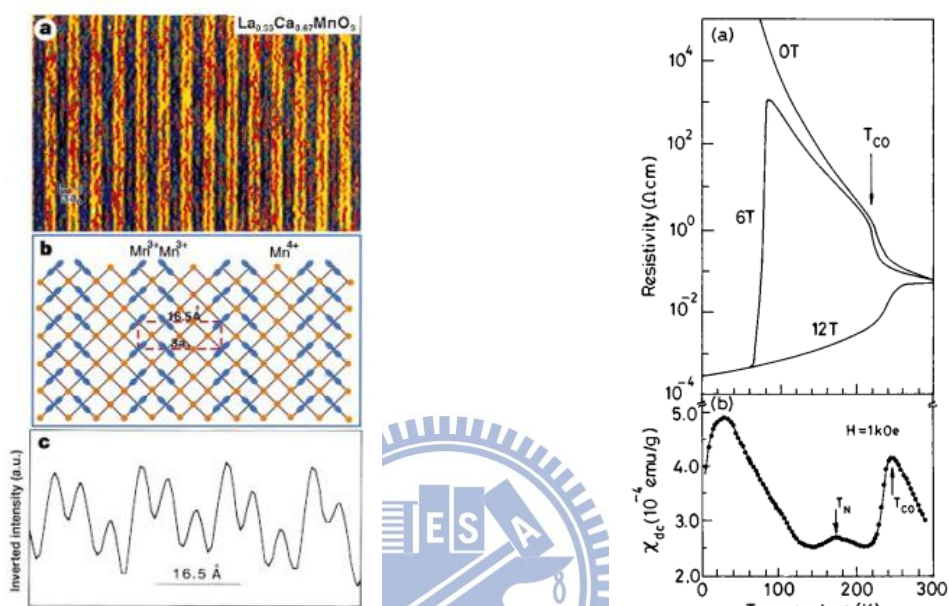


圖 2-10 左：電荷有序排列晶格影像圖[29]。右：電荷有序排列時，電阻率、磁化率與溫度的關係圖[28]。

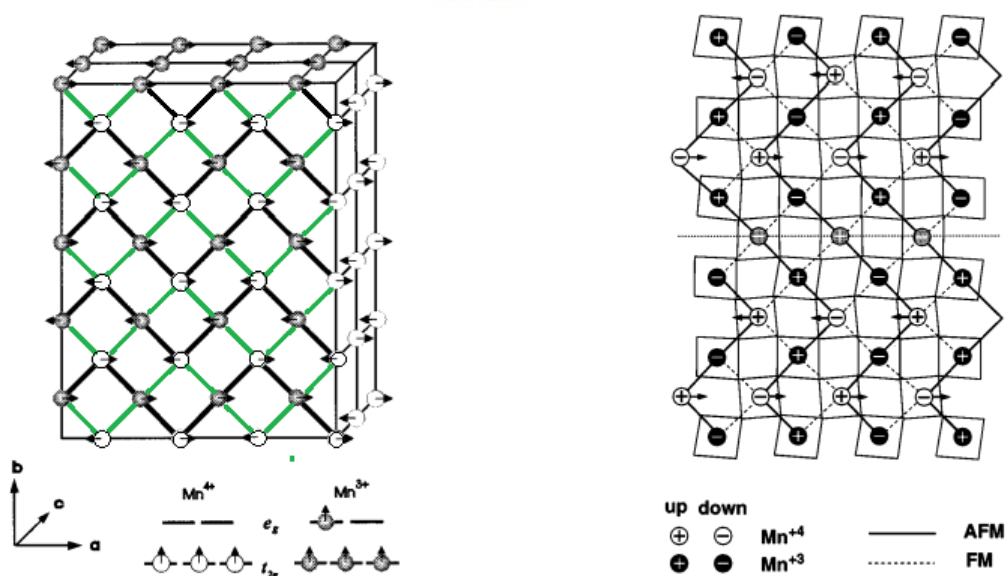


圖 2-11 左： $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 電荷與自旋有序時之結構。黑色線為鐵磁相之字鏈、綠色線為反鐵磁相之字鏈。右： $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 鐵磁與反鐵磁之字鏈共存之結構圖[31]。

第三章 實驗步驟與方法

本實驗將研究龐磁阻材料 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 超薄雙層異質結構的磁性與電性特性。本章節將說明實驗材料製作、薄膜製作步驟及量測儀器簡介。

3-1 靶材製作

製備 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的靶材是利用高溫燒結法，製作流程如圖 3-1 所示。將 La_2O_3 、 CaCO_3 、 MnCO_3 粉末依照化學反應法之比例進行調配，研磨均勻混合後，放入高溫爐中燒結，燒結時之升溫速率 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ ，持溫溫度為 1400°C ，持溫 40 小時。燒結完將其搗碎研磨均勻後再次燒結，反覆三次後，即可壓成錠進行燒結，同樣反覆進行三次後即完成靶材的製作。

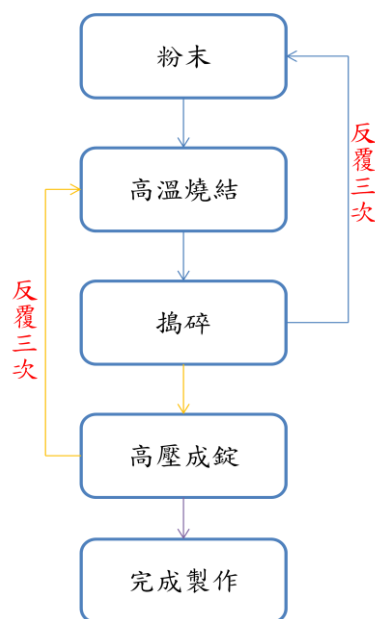


圖 3-1 靶材製作流程。

3-2 薄膜蒸鍍步驟

本實驗是透過脈衝雷射沉積法 PLD (Pulsed Laser Deposition) 來成長所需的薄膜樣品，所使用的脈衝雷射為 KrF 準分子雷射，波長為 248 nm，雷射鍍膜真空腔體構造如圖 3-2 所示。雷射光經一長方形限光器截取中央較均勻之光源，再經由反射鏡導光至腔體內，進入真空腔之光學鏡為一凸透鏡，使雷射光聚焦在靶材上。調整好雷射光入射的適當角度使靶材表面被雷射光瞬間蒸發，噴出的物質可以均勻的蒸鍍在基板上，而成長出我們要的薄膜樣品。

雷射鍍膜步驟如下：

- 
- (1) 清洗基板：將基板依序放入丙酮、甲醇、去離子水的燒杯中，利用超音波震盪清洗各約 3 分鐘，最後再用氮氣槍噴乾。其中丙酮用於去除基板上的有機物和殘餘物；甲醇用於清除基板上殘餘的丙酮；去離子水用於清除基板上殘留的甲醇。
 - (2) 黏貼基板：用高溫銀膠將基板黏貼在已經研磨好的不鏽鋼板上並於加熱器加熱 120 °C 左右烘烤十分鐘。黏貼基板過程必須仔細用牙籤將氣泡壓出，避免加熱時基板與鋼板間的氣泡膨脹而導致基板脫落。

- (3) 抽真空：將烤乾的基板與靶材放入真空腔體內，並將 thermal couple 插入鋼板內，對好雷射光與氧氣噴嘴調整到適當位置之後，就可以透過機械幫浦與渦輪幫浦將真空度抽至約 10^{-7} torr。
- (4) 升溫：開啟加熱器，以升溫速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，將溫度升至鍍膜溫度，接著通入氧氣至鍍膜氧壓後，開啟靶材旋轉馬達，即可開始鍍膜。
- (5) 雷射蒸鍍條件如下：
- $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜：雷射能量 300 mJ、蒸鍍溫度為 750°C 、脈衝重覆率 5 Hz，氧壓 0.4 torr、脈衝雷射次數 1800 pulses。
- $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜：雷射能量 300 mJ、蒸鍍溫度為 750°C 、脈衝重覆率 5 Hz，氧壓 0.3 torr、脈衝雷射次數 100~500 pulses。
- (6) 蒸鍍完成後，關閉加熱器並通入大量的液態氧至溢出真空腔體，用淬冷方式(quench)降溫至約 60°C 後取出樣品，完成蒸鍍過程。

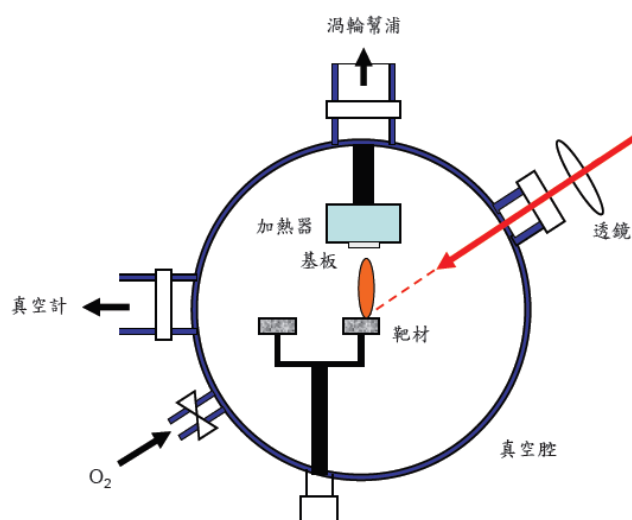


圖 3-2 鍍膜雷射系統裝置圖。

3-3-1 X 光繞射 (X-ray diffraction, XRD)

利用 X-ray 晶格繞射，可以檢視薄膜樣品的晶格結構與軸向。

X-ray 入射進入晶格有週期性排列的樣品時，若條件符合布拉格 (Bragg) 繞射原理(如圖 3-3)，就會產生建設性干涉，而在偵測器接收到一繞射峰值訊號：

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3-1)$$

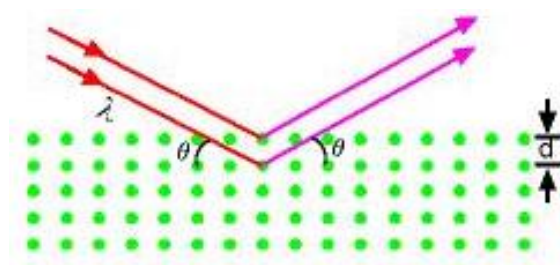


圖 3-3 布拉格繞射示意圖。

其中

d 為繞射晶格與薄膜表面平行的晶格平面間距；

θ 為 X-ray 與樣品之間的夾角；

λ 為入射光波長；

n 為整數。

系統入射光角度 θ ，可由 0° 掃到 45° ，而偵測器的角度 2θ 則可由 0° 掃到 90° ，再將所得到的繞射強度與角度的關係圖，比對資料庫之各材料的繞射角度與強度，即可知道樣品的晶格結構。

3-3-2 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope)

自 1980 年代 Binnig 和 Rohrer 發明了掃描穿隧顯微術後，一系列的掃描探針技術便隨著衍生出來。這類顯微術的特徵是，將一根微小的懸臂各定在一端，另一端由尺寸極細微的探針接觸樣本的表面進行掃描，藉以了解其表面形貌與結構。原子力顯微鏡便是其中一種，其原理是利用 XY 軸壓電平台，以其探針原子與樣本表面原子之間不同的作用力做為回饋，控制探針在 Z 軸方向上的位置，主要可分為三種不同的操作模式：接觸式、非接觸式、輕敲式。

本實驗是接觸式的操作模式(圖 3-4)，探針與樣品表面的作用力為原子之間的排斥力。由於在接觸式的操作模式下，探針與樣品之間的距離最短，約幾奈米，所以得到的解析度最佳，亦最接近真實的表面形貌為其優點。但由於針尖尺寸極小，近距離的接觸容易造成樣品的損壞，此為其缺點。

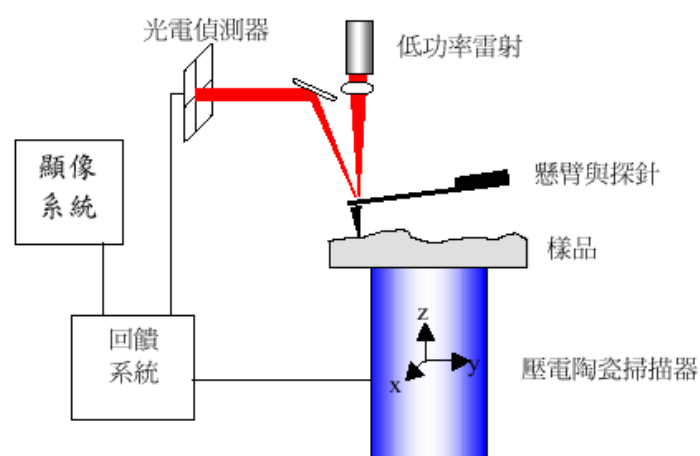


圖 3-4 原子力顯微鏡示意圖[33]。

3-3-3 α -step

利用此儀器來量測薄膜的厚度。在鍍膜時，將要鍍的基板用矽基板蓋上一個範圍，大約 2~3mm，即可利用 α -step 量測其高度差，得知薄膜的厚度。步驟如下：

(一) 打開 α -step(須暖機 20 分鐘)，關機則可直接關閉。

(二) 將樣品放上平台，旋轉至探針底下，按 PRGM 1~9 皆可

→Scan length：300~500 μ m

→Speed：選擇 Medium 即可；選擇 Low 會較仔細

→Measure Range：解析的最大值設為 65KÅ 即可

→Stylus Force(探針力道)：2~3mg

→Fun+97 出現探針位置

→△▽下針→調整探針位置

→scan→Fun+45 看 slop(需要<0.01)，再調整增加或減少斜率以求水平

(三) 圖形出來以後，按 REF 和 MEAS 移動調整區段，等斜率<0.01

後，按 | V | 重現圖形。



3-3-4 電阻—溫度關係量測

本實驗是利用四點量測法以求得電阻值，透過電阻與溫度的關係量測，可以得知樣品的傳輸特性。量測原理如圖 3-5 左圖，在樣品上接出四個點，A、B、C、D 四點分別接 I^+ 、 V^+ 、 V^- 、 I^- ，由於 B、C 之間是伏特計，相當於一個很大的電阻跨接在 B、C 之間，所以由 A 點輸入的電流 I 會完全經過樣品本身，而由 D 點流出，所以量測到的電阻值為薄膜本身的阻值。

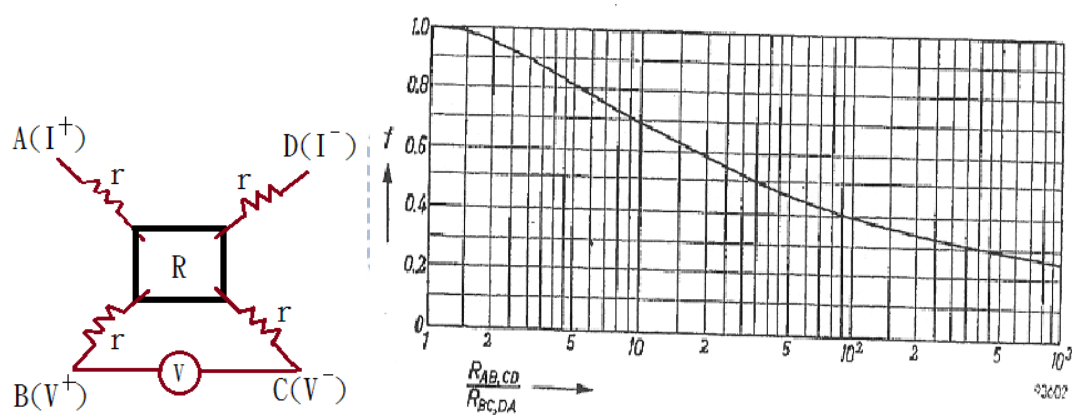


圖 3-5 左：四點量測示意圖。右： f 函數對 $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$ 的關係圖[34]。

儀器所量測出來的為電阻值，利用公式(3-2)，可換算成電阻率。

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \times \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \times f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (3-2)$$

d 為薄膜厚度； $R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}}$ ； $R_{BC,DA} = \frac{V_{DA}}{I_{BC}}$ ； f ：如圖 3-5 右圖所示。

3-3-5 磁化率量測

本實驗室是利用超導量子干涉儀 (Superconducting Quantum Interference Device ; SQUID) 來量測磁化強度與溫度的關係和磁化強度與外加磁場的關係。SQUID 的基本構造包含了杜瓦瓶、電腦控制系統及樣品插座。杜瓦瓶內的超導磁鐵，可使樣品空間外加磁場至 7 Tesla。量測樣品的溫度可由 2 K 至 350 K。待測樣品裝置於吸管中，藉由樣品傳送馬達送至樣品測量空間。SQUID 有著非常高的磁場變化靈敏度，超導線圈於超導態時對外在磁場的改變會有相對應的電流變化，藉此作為磁訊號分析工具。

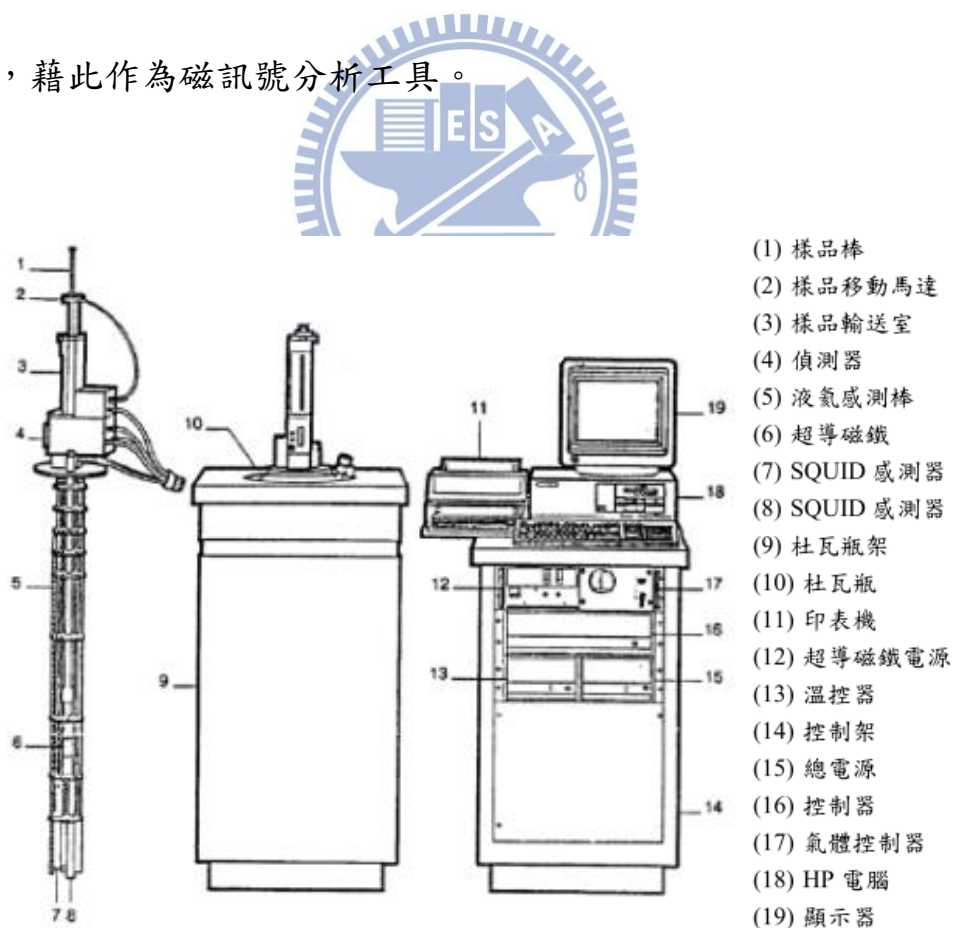


圖 3-6 SQUID 基本構造圖。

我們量測樣品採用 RSO 模式，測量時將樣品置於超導線圈中間，接著使樣品往復進出現圈。樣品的感應磁場，隨著樣品在空間位置移動，造成空間中磁場變化。測量超導線圈感應電流的變化，即可得知樣品感應磁場的特性。

我們可以利用 SQUID 量測磁化率得到磁化率對溫度的關係圖，即 M-T 曲線圖；以及磁化率對外加磁場的變化圖，即 M-H 曲線圖。

實驗流程如下：

磁化率對溫度的量測(M-T 曲線圖)：將樣品固定在吸管中離上端 8.5 公分的地方，可分 in-plane 與 out-of-plane 兩個方向固定。將吸管裝上樣品支架放入杜瓦瓶中，接著操作電腦控制系統進行量測。

磁化率對外加磁場的變化圖(M-H 曲線圖)：

先設定溫度，使溫度到達欲測量的溫度。將測量分成三段，第一段為外加磁場 $H = 0\text{ T}$ 至欲量測的最大外加磁場。第二段從最大外加磁場到負的最大外加磁場。第三段則從負的最大外加磁場到正的最大外加磁場。

第四章 結果與討論

本實驗為研究超薄 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 與 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 龐磁阻材料雙層異質結構薄膜，探討其磁性與電性特性。首先先探討單層薄膜的特性，再研究雙層薄膜結構性質的改變與機制。

4-1 鐳鈣錳氧($\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$)、鐳鋇錳氧($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$)

單層薄膜之物理特性分析

$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的靶材是利用固態燒結法製作而成，將 La_2O_3 、 MnCO_3 、 CaCO_3 粉末依照化學比例調配，經過高溫 1400°C 持溫 40 小時反覆燒結而成。燒結完成的靶材，刮取些許粉末測量 XRD，確定燒結的靶材結構與成分。圖 4-1 為 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 靶材粉末的 XRD 數據圖，黑色數據為實驗所量測的值，紅色數據為資料庫提供的值，可以發現實驗值與資料庫提供的值非常吻合，因此可以知道靶材的成分是正確的。確定靶材的成分後，即可接續探討薄膜的特性。

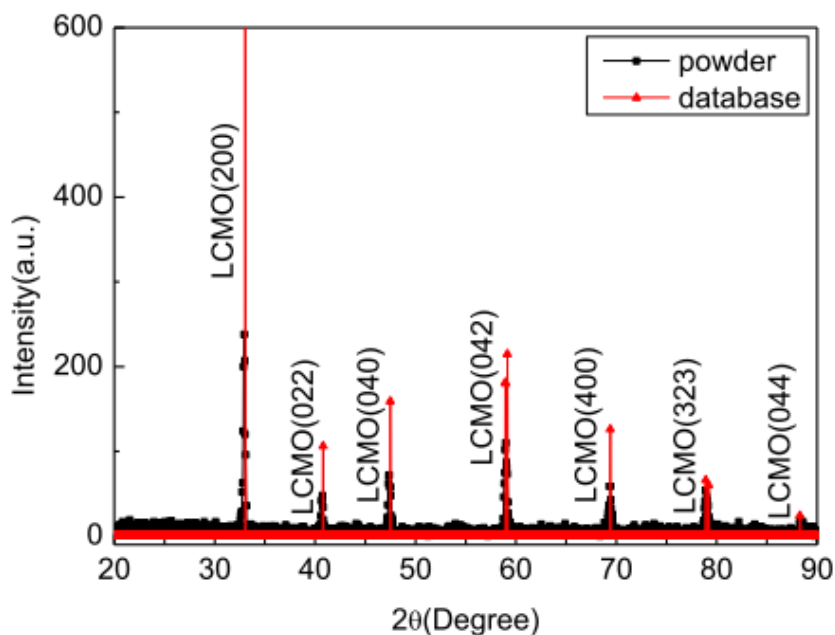


圖 4-1 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 靶材粉末的 XRD 圖。

薄膜的成長條件須考慮多因素的改變，如溫度、氧壓…等，因此為得到較好的成長條件，須經過測試。參考文獻上的條件[35,36]，先改變鍍膜時的溫度，確定溫度後，改變氧壓，皆透過 XRD 數據分析軸向結構是否正確與 AFM 得知表面形貌與平整度來判斷，得到較佳的鍍膜條件環境，表 4-1 即為本實驗薄膜的成長條件。

表 4-1 薄膜成長條件

材料	溫度	氧壓	雷射能量	雷射頻率
$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	750°C	0.4 torr	300 mJ	5 Hz
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	750°C	0.3 torr	300 mJ	5 Hz

$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LCMO)單層薄膜之特性：

當薄膜與基板的晶格不匹配(lattice mismatch)時，會產生介面層的二維應變效應，伸張與壓縮應變效應(tensile；compressive strain)。因此成長在不同的基板，薄膜的物理特性也會有所不同[37,38]。

LCMO 薄膜成長在 SrLaAlO_4 (SLAO)(001)基板上，薄膜的晶格常數小於基板的晶格常數，如表 4-2，可知 LCMO 成長在基板上會是 b 軸朝上的薄膜，因此 a、c 軸(in-plane)會受到壓縮的應變效應。可由 4-1 式計算得知晶格不匹配度，4-2 式得知應變效應的程度。

晶格不匹配度計算的結果是 a 軸為 1.995%；c 軸為 2.146%。


$$\text{Lattice Mismatch} = \frac{a_{\text{film}} - a_{\text{substrate}}}{a_{\text{substrate}}} \times 100\% \quad (4-1)$$

$$\text{Strain} = \frac{a_{\text{film}} - a_{\text{bulk}}}{a_{\text{bulk}}} \times 100\% \quad (4-2)$$

表 4-2 SLAO 與 LCMO 晶格常數表

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	mismatch
$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	5.418	7.638	5.426	a : 2.00 % c : 2.15 %
SrLaAlO_4 (001)	3.756	3.756	12.637	

薄膜成長在基板上，可由 XRD 數據得知成長軸向與形成薄膜後的晶格常數，如圖 4-2(a)，LCMO 薄膜除了 b 軸峰值及基板的峰值之外，沒有其它的雜相出現，樣品的結構為純粹 b 軸取向。圖 4-2(b)為 LCMO(040)峰值放大圖，可觀察到不同膜厚 30 nm、80 nm、160 nm 及 250 nm 之 2θ 不同。利用 3-1 式算出 b 軸的長度，再代入 4-2 式得到各個膜厚的薄膜所受到的應力程度，表 4-3 為計算的結果。由表 4-3 可看出膜厚越厚，所受到的應力程度就越小，30 nm 受到的應力程度為 1.676%、80 與 160 nm 為 0.864%、250 nm 為 0.223%。因為應力程度會隨薄膜厚度增加應力釋放而逐漸減小。

薄膜的成長除了確定軸向外，成長的表面形貌也是重點之一。圖 4-3 為 LCMO 薄膜不同厚度時的 AFM 圖，掃描範圍為 $3\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ ，圖(a)為膜厚 30 nm，顏色高度差為 2 nm 到 -2 nm；(b)為 80 nm，顏色高度差為 10 nm 到 -10 nm；(c)為 160 nm，顏色高度差為 7 nm 到 -7 nm；(d)為 250 nm，顏色高度差為 15 nm 到 -15 nm。由圖可看出薄膜成長為顆粒狀的堆疊且有秩序的沿同一方向排列，且隨著膜厚的增加，晶粒有變大的趨勢。

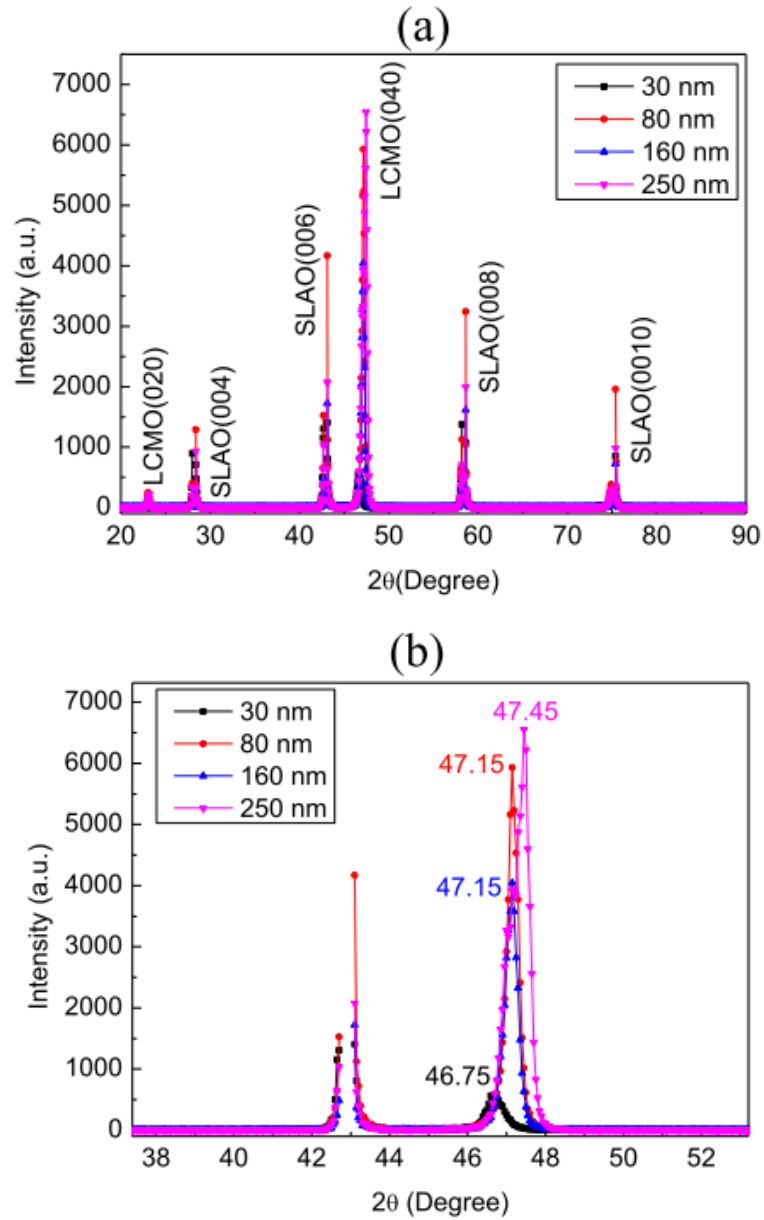


圖 4-2 (a) LCMO 不同膜厚成長在 SLAO 基板之 XRD 圖；(b) LCMO(040)峰值放大圖。

表 4-3 LCMO 薄膜不同膜厚之 b 軸晶格常數與伸長應力程度

thickness	30 nm	80 nm	160 nm	250 nm
2θ (degree)	46.75	47.15	47.15	47.45
b (Å)	7.766	7.704	7.704	7.655
strain	1.676%	0.864%	0.864%	0.223%

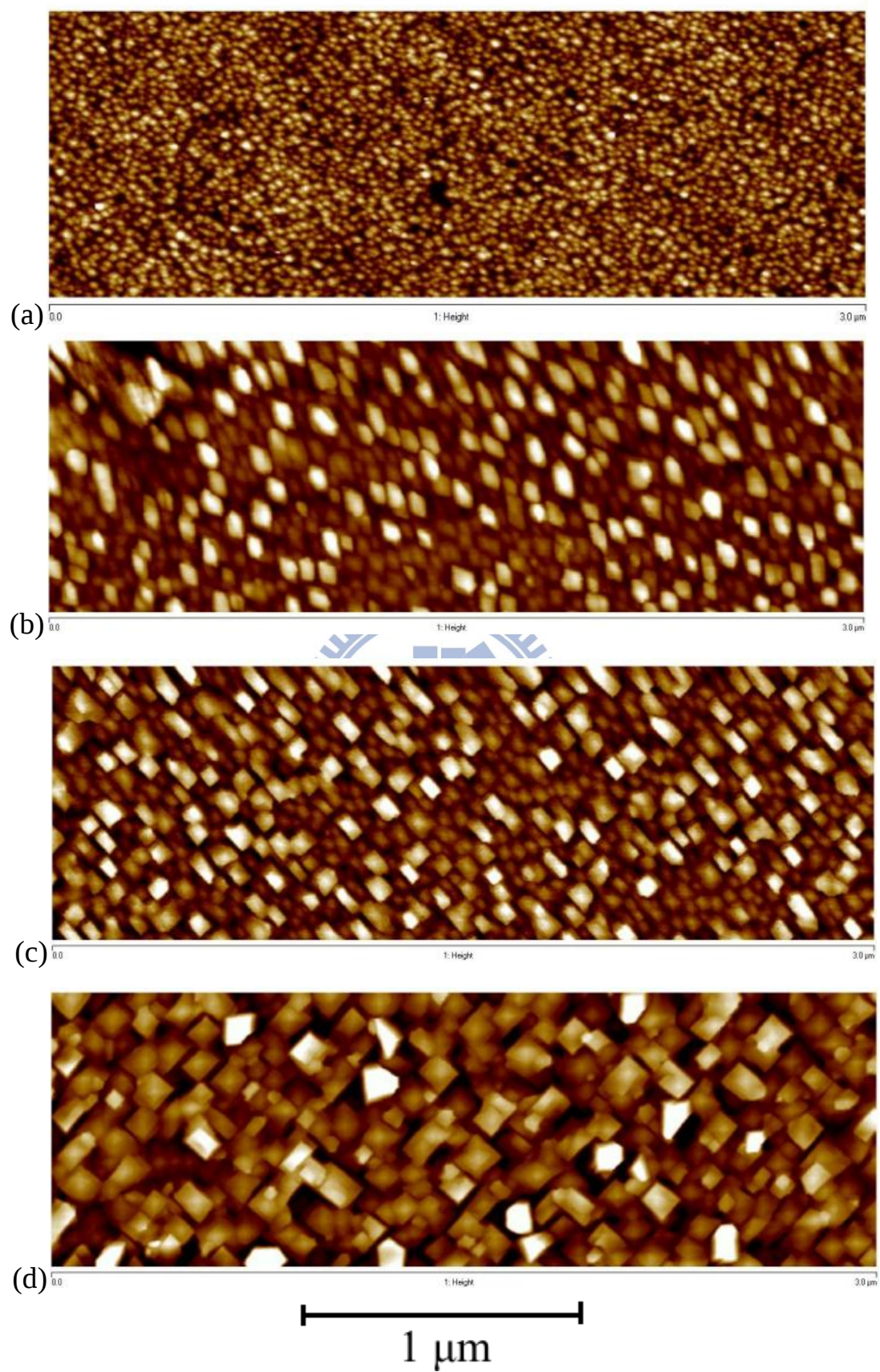


圖 4-3 LCMO 不同厚度的表面形貌。(a)30 nm (b) 80 nm (c) 160 nm (d) 250 nm。

磁性與電性之特性

在磁性方面，由相圖(圖 2-2)可知在 250 K 左右為居禮溫度(T_c)，也就是順磁相轉變為鐵磁相時的相變溫度，150 K 左右為尼爾溫度(T_N)也是電荷有序相變溫度(T_{co})，尼爾溫度為順磁性轉變為反鐵磁性時的相變溫度。此次實驗選擇最薄與最厚膜厚的薄膜量測磁性特性，也可觀察薄膜所受應力程度對磁性特性的影響。圖 4-4 為 LCMO 薄膜厚度為 30 nm 與 250 nm 之薄膜，磁矩對溫度的關係圖，外加磁場平行膜面，磁場大小為 1000 Oe。由圖可看出，膜厚較厚的磁矩較大，相變溫度 $T_c = 250$ K； $T_N = 150$ K，性質接近靶材的特性；30 nm 的薄膜 $T_c = 230$ K； $T_N = 130$ K，可能是受應力的影響，使薄膜相變溫度降低。

在傳輸電阻特性方面，圖 4-5 為 LCMO 不同厚度薄膜的電阻率與溫度之關係圖，由圖可知薄膜不論膜厚大小皆呈現絕緣特性，但並未發現第二章所提到的電荷有序相轉變，亦即電阻率會突然上升的現象。結果與文獻[38]的結果相同並被認為是受到基板應力的影響，而使得無法呈現出電荷有序相轉變。由圖 4-5 可觀察到，膜厚在 160 nm 以下時，電阻值隨著厚度的增加而增加，且曲線特性是相似的。而膜厚 250 nm 的薄膜，其電阻率與溫度的關係曲線特性，在低溫時就變的較為趨緩，推測因是其所受到的應力較小所致。

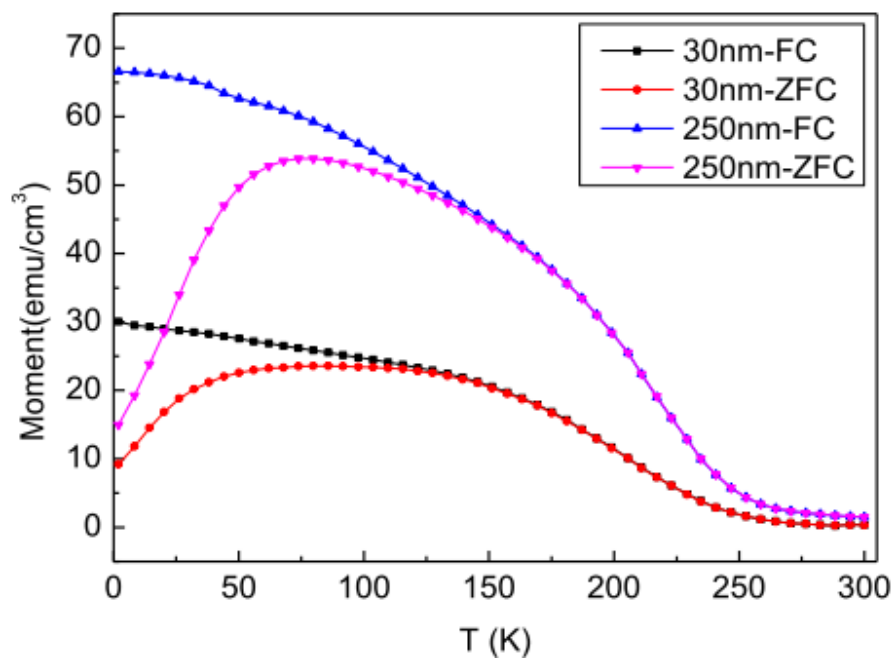


圖 4-4 LCMO 薄膜厚度 30 nm 與 250 nm 磁矩對溫度的關係圖。

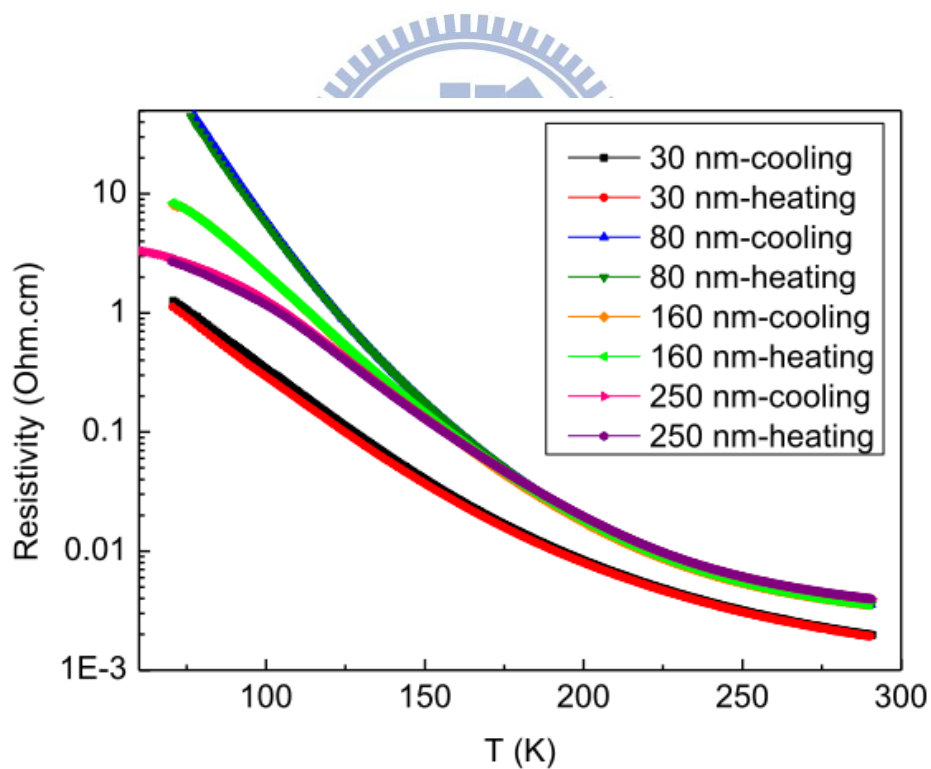


圖 4-5 LCMO 不同厚度薄膜電阻率與溫度的關係圖。

La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃(LSMO)單層薄膜之特性：

LSMO 薄膜成長條件如表 4-1 所示。表 4-4 顯示 LSMO 與基板之晶格常數，可推以計算出 LSMO 的晶格不匹配度。由表中之晶格常數得知，薄膜成長的軸向為 *c* 軸時與基板最匹配，由圖 4-6 所示之 XRD 結果，可以看出薄膜的成長軸向確定為純 *c* 軸取向，且沒有其他的雜相出現。另由 XRD 結果可推得成長在基板後 LSMO 薄膜的 *c* 軸長度為 3.899 Å，與薄膜平面受壓縮應變效應而 *c* 軸變長的推測吻合。

表 4-4 LSMO 與 SLAO 晶格常數表

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	mismatch
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	3.885	3.885	3.885	a,b : 3.43 %
SrLaAlO ₄ (001)	3.756	3.756	12.637	

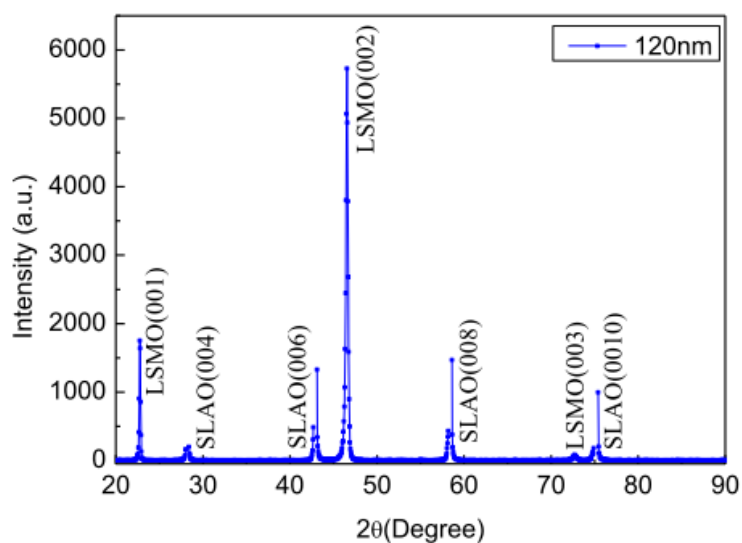


圖 4-6 LSMO 成長在 SLAO 基板之 XRD 圖。

磁性與電性之特性

在磁特性上，由相圖(圖 2-3)可知， $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 材料有相當高的居禮溫度，大約 370 K，因此在室溫即是鐵磁性。圖 4-7 為 120 nm 厚的 LSMO 薄膜磁矩與溫度之關係圖，量測溫度為 350 K-2 K，外加磁場平行膜面，大小為 1000 Oe。由圖觀察可知，居禮溫度 T_c 高於 350 K，與相圖結果相符。

在傳輸特性上，LSMO 在鐵磁相時均為金屬性，因此此材料的金屬-絕緣相變溫度同樣也是高於 350 K， $T_c = T_{MI}$ ，也就是在室溫即是金屬特性。圖 4-8(a)為 120 nm 厚的 LSMO 薄膜電阻與溫度之關係圖，量測溫度範圍 300K-20 K。由圖可知，金屬-絕緣相變高於室溫，電阻率隨溫度下降而下降，此特性即為金屬特性。但 LSMO 薄膜厚度極薄時，其傳輸特性就不再是金屬特性，可由參考文獻[39]，圖 4-9 得知，LSMO 超薄時，會呈現絕緣特性。因此此次實驗也製作了超薄 LSMO 薄膜厚度為 6 nm 與 4.5 nm，量測其傳輸特性，如圖 4-8(b)及 (c)所示，可以觀察到 LSMO 厚度為 4.5 nm 時，電阻隨溫度下降而上升，呈現絕緣特性；厚度為 6 nm 時，阻值隨溫度下降而下降，為金屬特性。因此 LSMO 傳輸特性會因為厚度而有所改變，實驗結果與文獻相同。

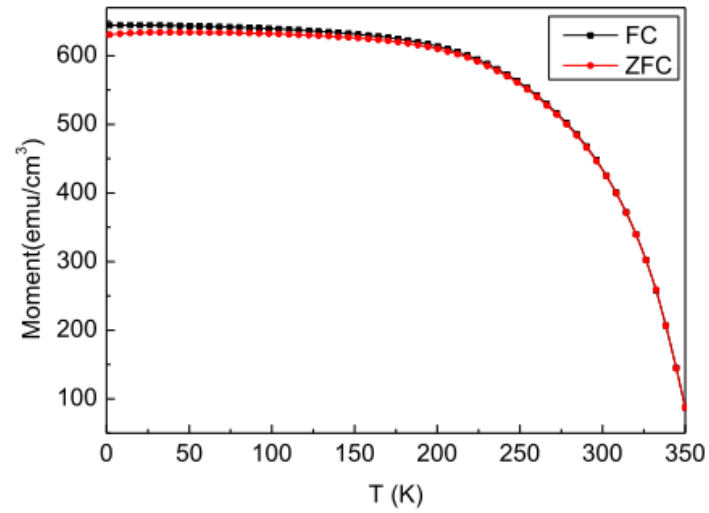


圖 4-7 LSMO 薄膜厚度 120 nm 磁矩與溫度之關係。

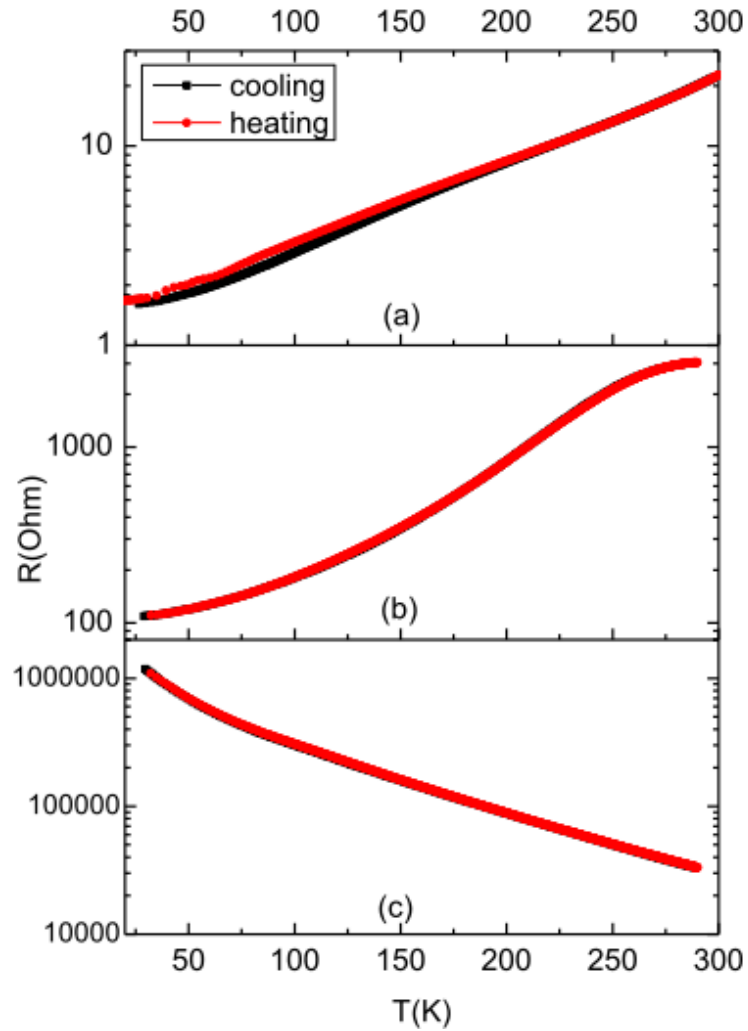


圖 4-8 LSMO 厚度為(a) 120 nm (b) 6 nm (c) 4.5 nm 的電阻與溫度之關係圖。

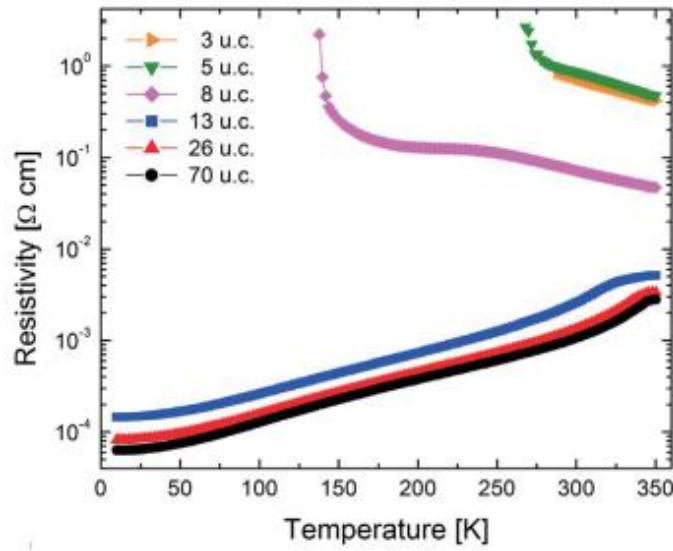
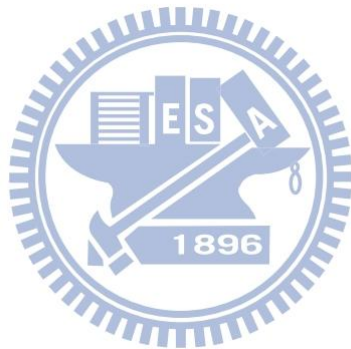


圖 4-9 LSMO 不同厚度成長在 STO 基板的電阻率與溫度之關係圖[39]。



4-2 鐳鈣錳氧($\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$)、鐳鋁錳氧($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$)

超薄雙層異質結構薄膜之物理特性分析

本實驗探討雙層超薄薄膜異質結構磁與電的特性，觀察雙層結構磁電物理特性。本次研究固定 LCMO 的薄膜厚度為 30 nm，改變 LSMO 薄膜厚度從 1.5 nm 到 7.5 nm，探討 LSMO 薄膜不同厚度時，雙層薄膜結構上磁性、電性的行為特性。

圖 4-10(a)-(e)為第二層 LSMO 薄膜厚度從 1.5 nm 到 7.5 nm 的電阻與溫度之關係圖，圖(a)為 LSMO 厚度 1.5 nm 的電阻與溫度之關係圖，由圖可看出因 LSMO 脈衝次數少而並未形成薄膜，或是 LSMO 極薄時在低溫才是鐵磁性，所 LSMO 粒子金屬相並未形成金屬通道而導通，因此呈現 LCMO 薄膜絕緣特性。圖(b)、(c)、(d)為 LSMO 薄膜厚度 3 nm、4.5 nm 及 6 nm 的電阻與溫度之關係圖，由三張圖可看出隨著 LSMO 厚度增加，金屬-絕緣相變溫度也隨之增加。從前一節圖 4-8(c)知道 LSMO 厚度為 4.5 nm 成長在基板上是呈現絕緣特性，但成長在 LCMO 薄膜在 113 K 時有金屬-絕緣相變，因此推測鐵磁性材料自旋影響 LCMO 薄膜錳離子自旋排列，使原本金屬-絕緣相分離的金屬聯成通道而導通。由 4-8(b)可知當 LSMO 厚度為 6 nm 成長在基板時，LSMO 已形成薄膜且呈現金屬特性，但因 LCMO 表面形貌的影響，LSMO 可能並未形成連續性的薄膜，因此量測結果不是高溫

就是金屬性質，而是在 205 K 時才導通行成金屬通道。圖(e)為 LSMO 厚度為 7.5 nm 的電阻與溫度之關係圖，可觀察到已完全是金屬特性，可猜想 LSMO 在此厚度成長在 LCMO 上已形成連續性的薄膜，因此量測結果呈現 LSMO 的金屬特性。

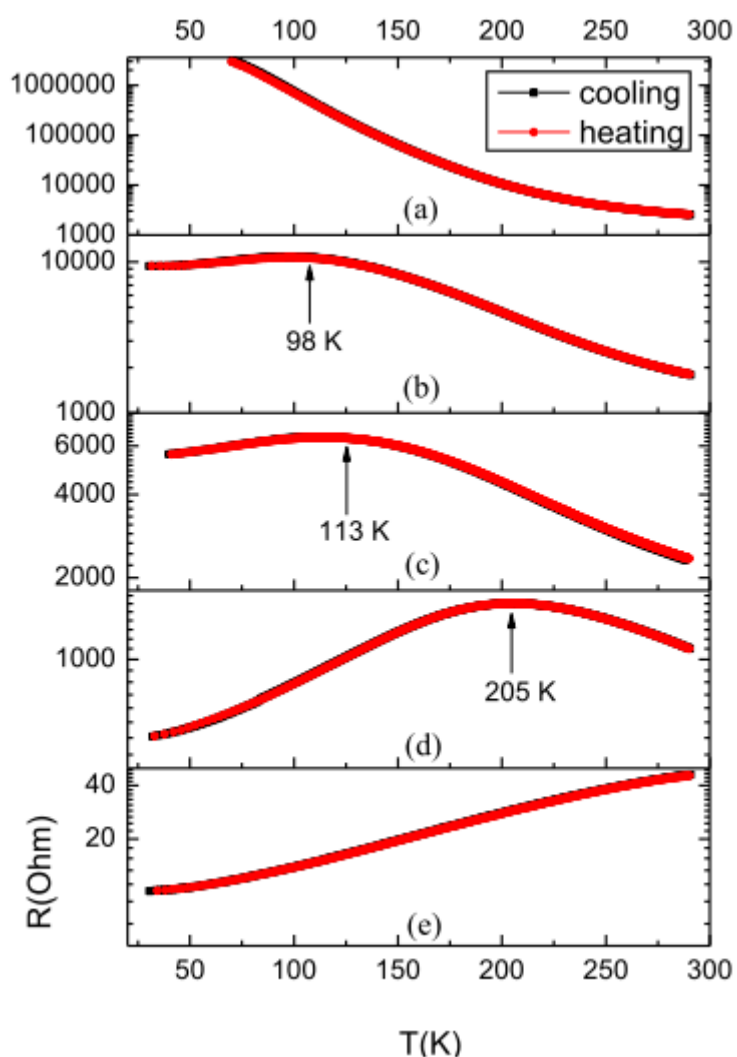
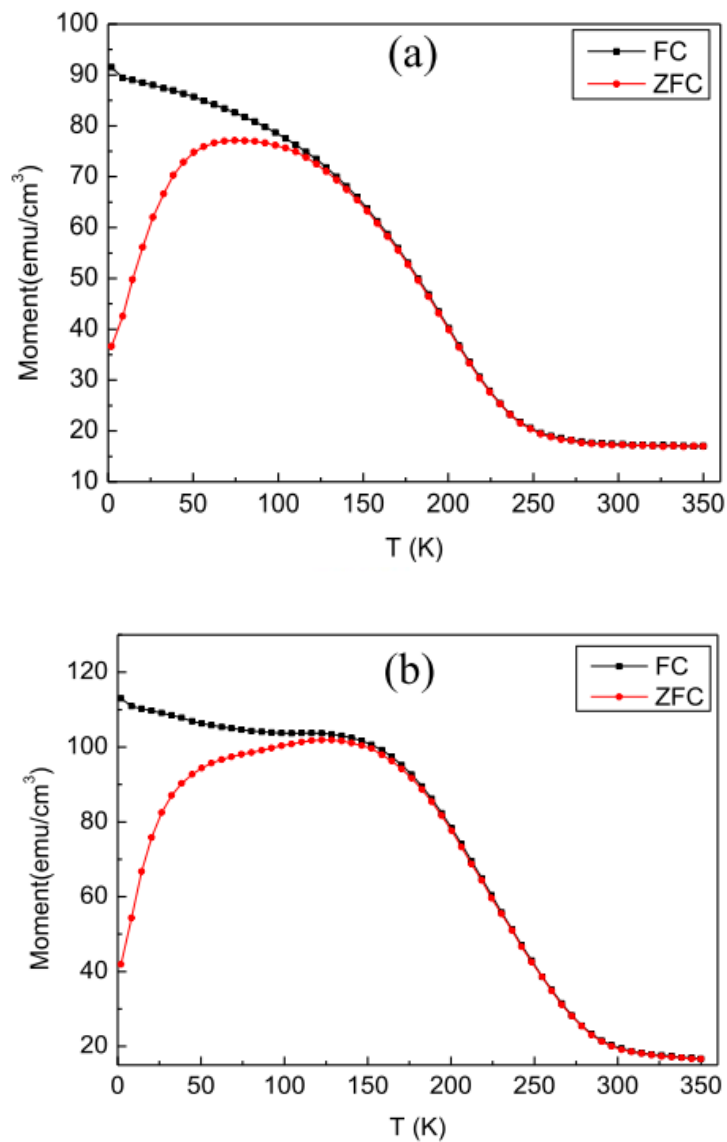


圖 4-10 LSMO 不同厚度的雙層結構電阻與溫度之關係圖。(a) 1.5 nm (b) 3 nm (c) 4.5 nm (d) 6 nm (e) 7.5 nm。

成長 b 軸的 LCMO 薄膜，如文獻上的結果沒有發現電荷有序行為，所以無法探討鐵磁性材料對電荷有序薄膜造成的改變與影響。從電性上量測的結果可看出 LSMO 不同厚度，其相變溫度結果是不同的，且在磁性量測結果上可觀察到雖然 LCMO 薄膜與 LSMO 薄膜厚度差距大，表現出來的磁性行為應是 LCMO 的特性，但只要些微的改變 LSMO 的厚度，所量測到的磁性行為上，磁矩值與居禮溫度 T_c 皆有提升，圖 4-11(a)-(c) 為 LSMO 厚度分別為 1.5 nm、4.5 nm、6 nm 的雙層結構磁矩與溫度之關係圖，可觀察得知 LSMO 厚度 1.5 nm 時 (圖(a))，磁矩與溫度之關係與只有單層 LCMO 薄膜量測的結果相同 (圖 4-4)，說明 LSMO 粒子數太少，對於磁性上尚未有貢獻。圖(b)為 LSMO 厚度為 4 nm 時的結果，可發現雖然 LSMO 的厚度僅增加少許，但其 T_c 溫度卻比圖(a)高 50 K。由圖(c)可看到，LSMO 厚度繼續增加時，其 T_c 值又比圖(b)再高一些且磁矩值也變大許多。圖(d)為 LSMO 厚度 6 nm 成長在基板上的磁矩與溫度之關係圖，可由文獻[39]圖 4-12 中知道，不同厚度的 LSMO 成長在基板上其磁矩與溫度的關係也會有所不同， T_c 值會隨厚度增加而增加，與前述實驗結果相符。

由圖(d)與圖(c)作比較，發現雙層結構所量測的結果並不是只有單層 LSMO 或 LCMO 薄膜的結果，而是兩者間互相影響的結果。因此認為 LSMO 在磁性上有很大的貢獻，所以接著想要探討不同厚度的 LSMO 成長在 LCMO 上的表面磁性樣貌，觀察其磁力線分布的改變。



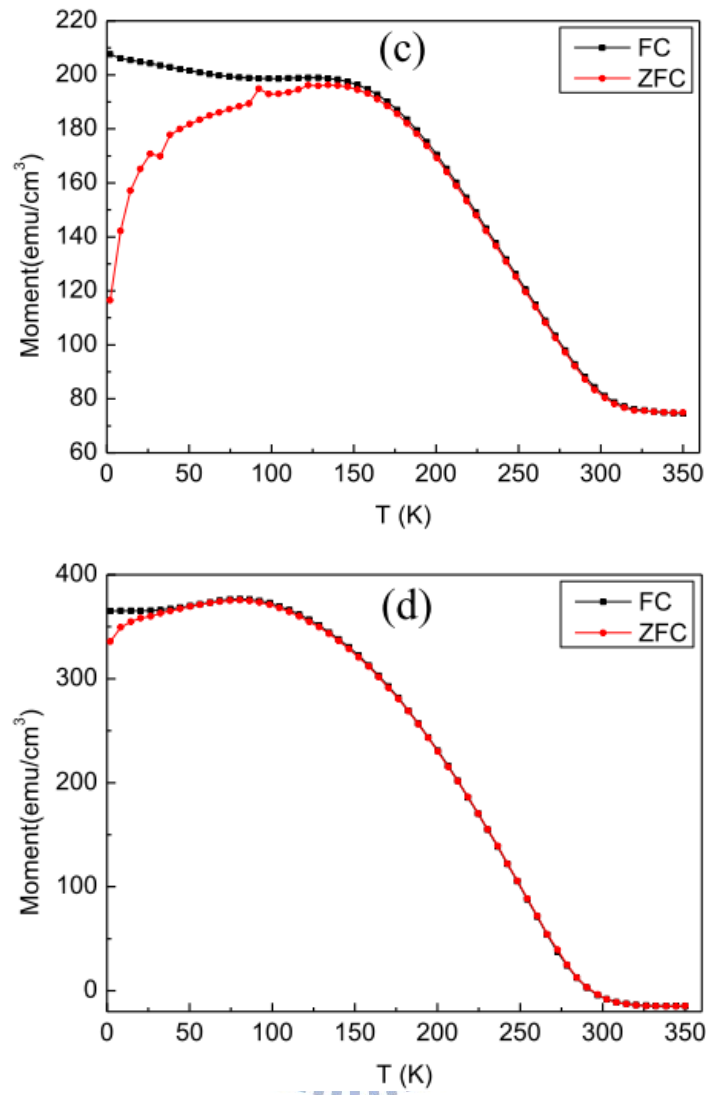


圖 4-11 LSMO 不同厚度的雙層結構磁矩與溫度之關係圖(a) 1.5 nm (b) 4.5 nm (c) 6 nm。(d) LSMO 厚度為 6 nm 時磁矩與溫度之關係圖。

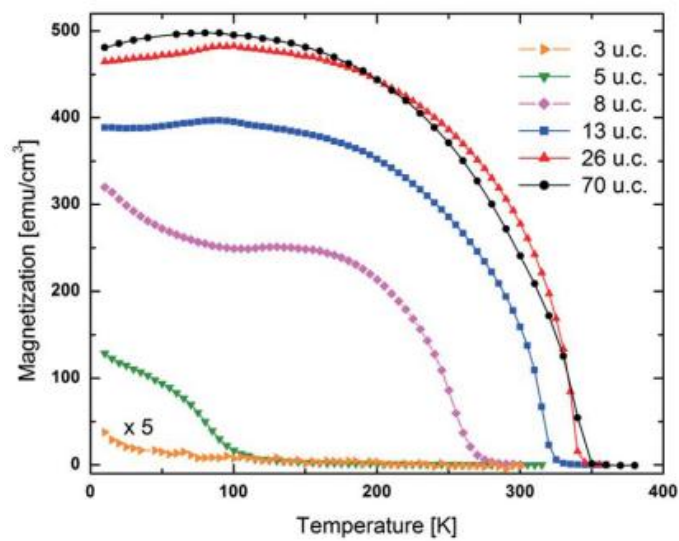


圖 4-12 LSMO 不同厚度成長在 STO 基板的磁矩與溫度之關係圖[39]。

在第一章引言內容有提到，LSMO 薄膜成長在不同基板時，因所受的應力方向不同，而產生不同的磁力線分布變化且磁區磁化方向亦不同。因此想要觀察不同厚度的 LSMO 成長在基板上與成長在 LCMO 上，磁力線分布的差異與變化。

首先探討 LSMO 厚度 120 nm 薄膜，圖 4-13 為 LSMO 厚度為 120 nm 的磁矩與外加磁場方向的關係圖，量測方向分別為外加磁場平行膜面 0° 與 90° 及外加磁場垂直膜面。由圖 4-13 可看出外加磁場平行膜面時，磁極因受外加場影響而趨向於平行外加場方向；當外加磁場垂直膜面時，磁極產生從向上磁矩轉為向下磁矩，有如啞鈴形狀的圖形為磁極翻轉過程時平躺在膜面所造成的結果。由曲線結果計算出方正比(SQR)，其定義為殘磁除以飽和磁矩，可據以推知薄膜原始磁矩較趨於何方向；方正比越大，代表磁矩的原始排列方向較趨向於外加磁場方向。因此可由表 4-5 得知，外加磁場垂直於膜面時方正比及矯頑場(H_c)皆較大，代表此薄膜磁區自發磁化方向趨向垂直於膜面，與文獻[15]結果相同。圖 4-14(a)為薄膜的磁矩是垂直膜面排列時，磁極排列之示意圖。由於磁矩垂直膜面排列，在平面上則為隨機分布，因此其磁力線分布，經磁力顯微鏡成像後，有如圖 4-15 所示之迷宮狀的磁力線分布。為更進一步了解外加磁場對薄膜磁矩分布的影響，本實驗 MFM 量測；外加磁場由 600 Oe 降至 300 Oe，最後回到 0 Oe。

當在外加磁場 600 Oe 時，其磁矩受到水平磁場的影響，而呈現如示意圖 4-14(b)所示之類似彈簧的排列，因此其磁力線分布會有如圖 4-16 左圖的改變，有如彈簧被拉緊，呈現較細的一格一格有序排列，此時的磁矩已幾乎與水平磁場方向平行且呈現飽和狀態。當外加磁場降至 300 Oe，磁極所受到的水平磁場減弱，而呈現如圖 4-14(c)的排列，其磁力線分布如圖 4-16 右圖，彈簧被放鬆，分布變為較寬的一格一格有序排列。當外加磁場回到 0 Oe 時，磁矩受到剩下殘餘的磁力，磁矩排列並不會馬上回到圖 4-15(a)的情況，磁力線分布因此變得更餘寬，如圖 4-17，但又並未完全回復為迷宮狀的圖形。當經過一段時間，殘餘磁力消失，磁矩排列回到自發排列狀態，此時磁力線就會回復為原本的迷宮狀分布。當施加磁場方向相反時，結果與施加正磁場時相似，並沒有太大的差異，如圖 4-18 所示。

圖 4-19 為 LSMO 厚度 6 nm 成長在基板的 MFM 影像，可以觀察到圖形為條紋狀，與較厚的 LSMO 量測結果很不一樣，猜測可能因為極薄薄膜所受的應力是單邊壓縮，或是膜太薄磁矩無法站起來使磁區磁化方向並非趨於垂直膜面，而是傾斜於膜面所致，此時磁矩排列呈現像稍微被拉過的大彈簧。圖 4-20 為 LSMO 厚度 6 nm 的雙層結構之 MFM 影像，可以發現此結果與圖 4-19 很不一樣，其呈現週期性格狀的排列。此類圖像與圖 4-16 的 LSMO 厚度 120 nm 在外加磁場

600 Oe 後所得的結果相似，故可能是 LSMO 薄膜受到下層 LCMO 薄膜應力的影響，磁矩被拉扯成如圖 4-14(b)的排列情形。另一方面，此一結果異有可能因為 LSMO 是成長在 LCMO 上，表面形貌為奈米顆粒所造成。不過不管其形成原因為何，此雙層結構的磁矩顯然是趨向於平行膜面排列，也顯示下層 LCMO 對上層 LSMO 的影響，反之亦然。此些猜測都還需要未來進一步的實驗加以驗證釐清。

圖 4-21 為 LSMO 厚度 6 nm 的雙層結構在外加磁場 600 及 300 Oe，方向為由左到右的 MFM 影像，可以發現原本的有序排列因施加磁場而相連，初步推測磁矩因外加磁場而有更趨於沿水平方向排列，並逐步形成如單磁區的趨勢。圖 4-22 為 LSMO 厚度 7.5 nm 的雙層結構之 MFM 影像，其結果與圖 4-21 相似，可能因為所受應力較大，磁矩在起始狀態已趨於水平方向排列，故當外加磁場時，因受磁場影響磁矩產生群聚效應，而形成一區一區的小範圍磁矩排列。因此顯現如圖 4-23 的磁力線分布樣貌。此薄膜在外加磁場分別為 600、300 及 0 Oe 時，其 MFM 影像與如圖 4-23 右圖及圖 4-24 所示之磁力線分布結果相似，可能是因產生群聚的磁矩尚未回復至起始狀態所致。若外加磁場為反向，因只是磁場水平方向上的改變，其磁力線分布圖形(圖 4-25)與前述結果並沒有太大的差異。本實驗僅就前述的實驗結果與觀察，提出初步的解釋，詳細的物理機制還需要更進一步的實驗加以探討。

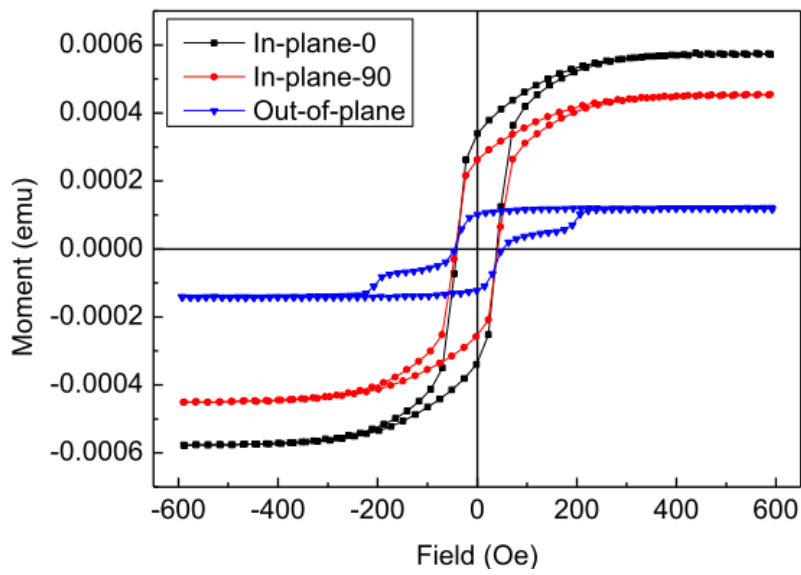


圖 4-13 LSMO 厚度為 120 nm 磁矩與外加磁場的關係圖。

表 4-5 LSMO 厚度 120 nm 磁滯曲線三個方向的矯頑場及方正比數值

	$H_c(\text{Oe})$	$\text{SQR} = M_r/M_s$
In-plane-0	37	0.59
In-plane-90	39	0.58
Out-of-plane	50	0.84

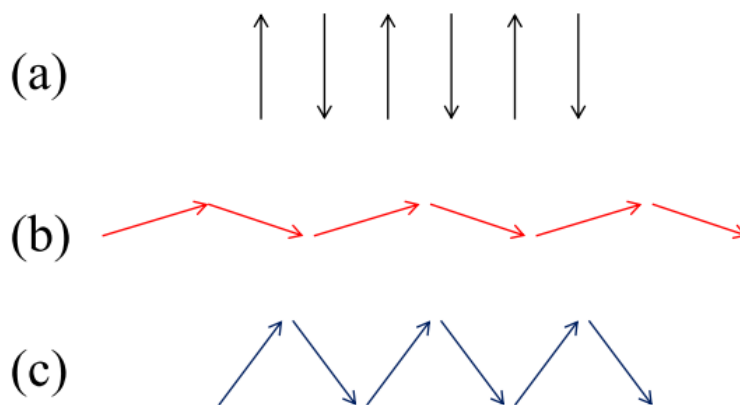


圖 4-14 LSMO 厚度 120 nm 磁極示意圖。(a) 未加磁場 (b) 外加磁場 600 Oe (c) 外加磁場 300 Oe。

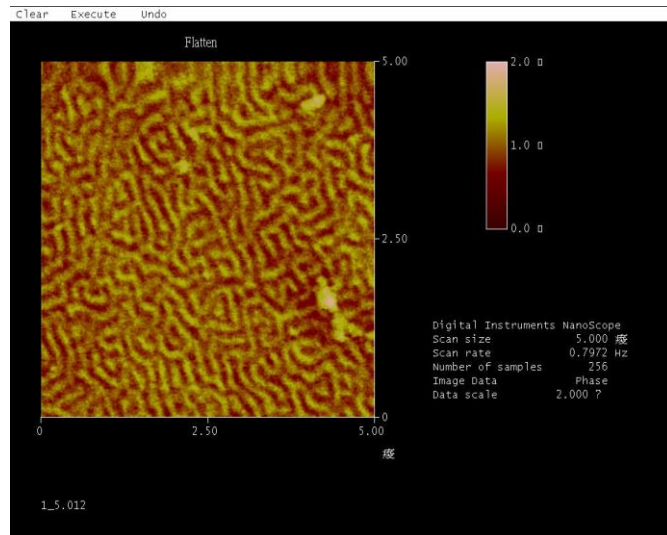


圖 4-15 LSMO 厚度 120 nm 成長在 SLAO 的 MFM 影像。

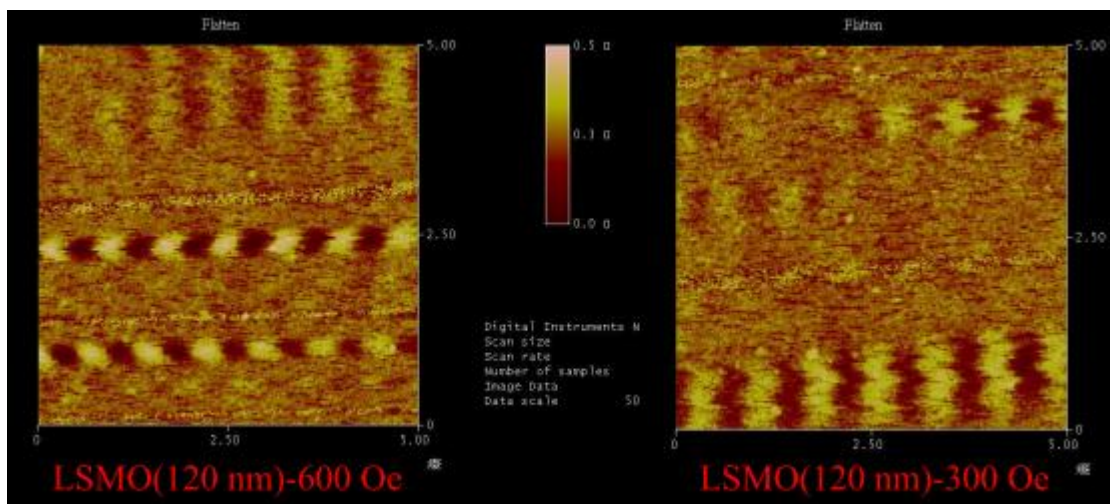


圖 4-16 LSMO 厚度 120 nm 成長在基板於外加磁場的 MFM 影像
(外加磁場 600、300 Oe，方向由左至右)。

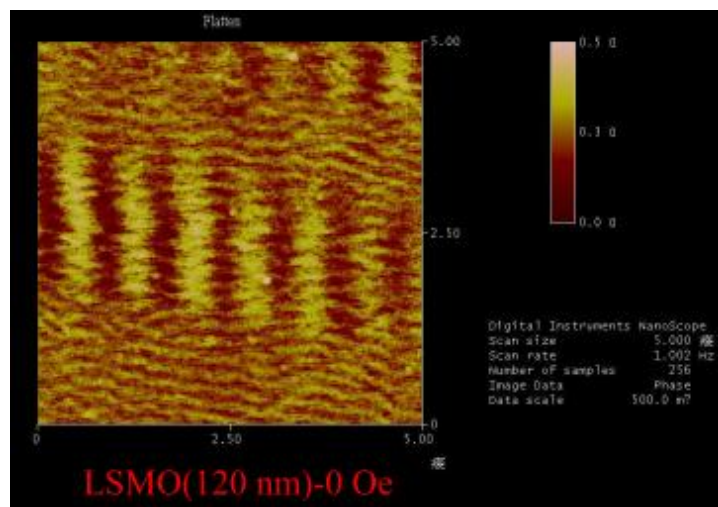


圖 4-17 LSMO 厚度 120 nm 成長在基板於外加磁場降為 0 Oe 的 MFM 影像。

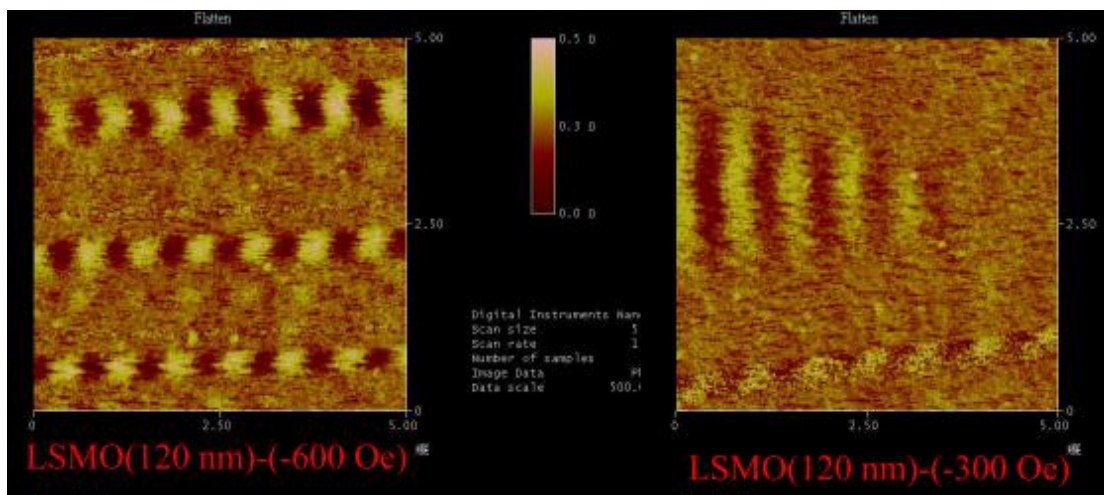


圖 4-18 LSMO 厚度 120 nm 成長在基板於外加磁場的 MFM 影像
(外加磁場 600、300 Oe，方向由右至左)。

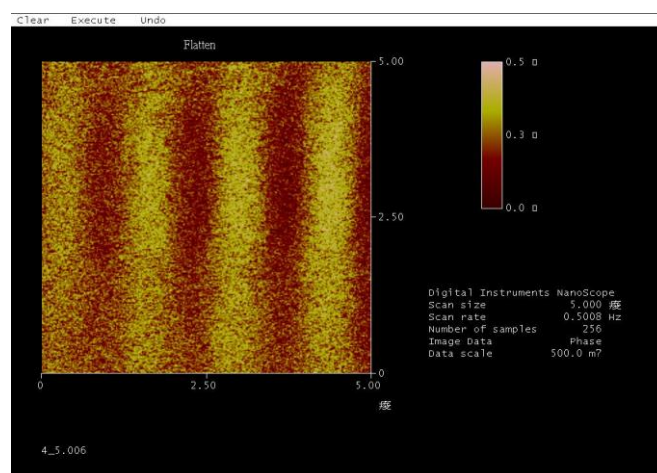


圖 4-19 LSMO 厚度 6 nm 成長在 SLAO 的 MFM 影像。

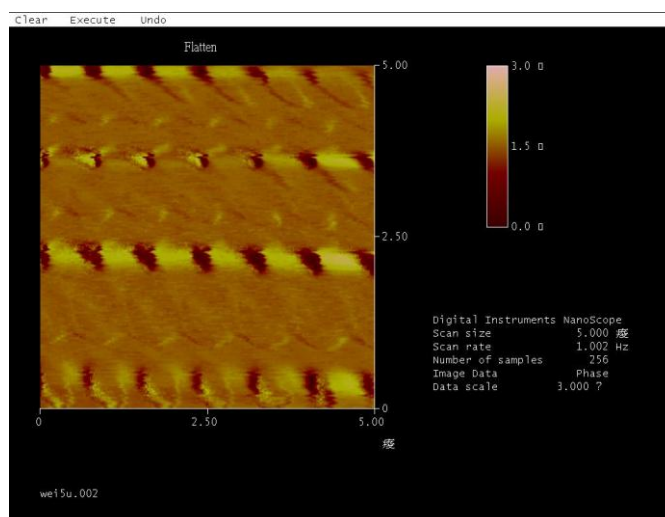


圖 4-20 LSMO 厚度 6 nm 的雙層結構之 MFM 影像。

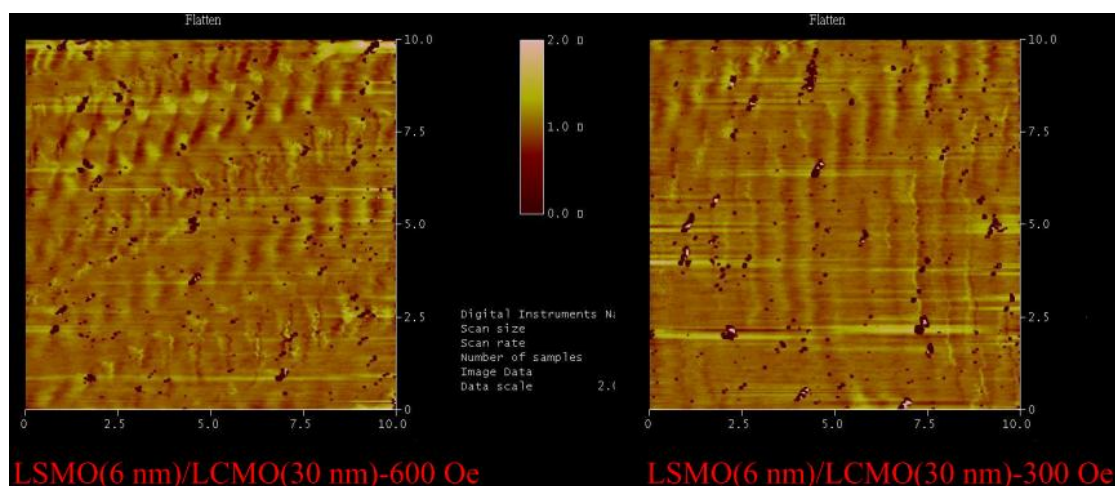


圖 4-21 LSMO 厚度 6 nm 雙層結構外加磁場之 MFM 影像
(外加磁場 600 、300 Oe，方向由左至右)。

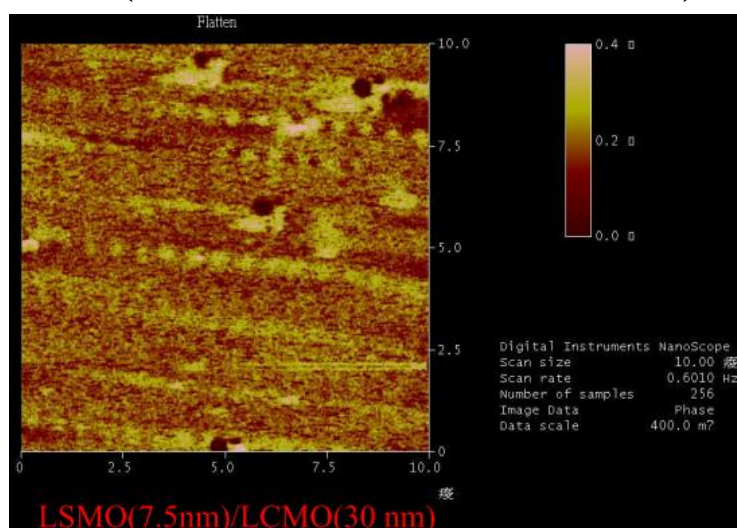


圖 4-22 LSMO 厚度 7.5 nm 的雙層結構之 MFM 影像。

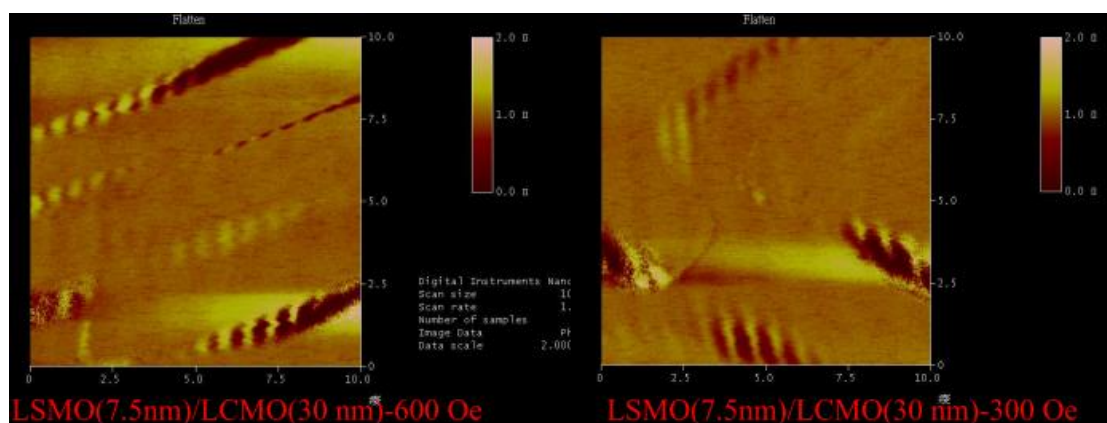


圖 4-23 LSMO 厚度 7.5 nm 雙層結構外加磁場之 MFM 影像
(外加磁場 600 、300 Oe，方向由左至右)。

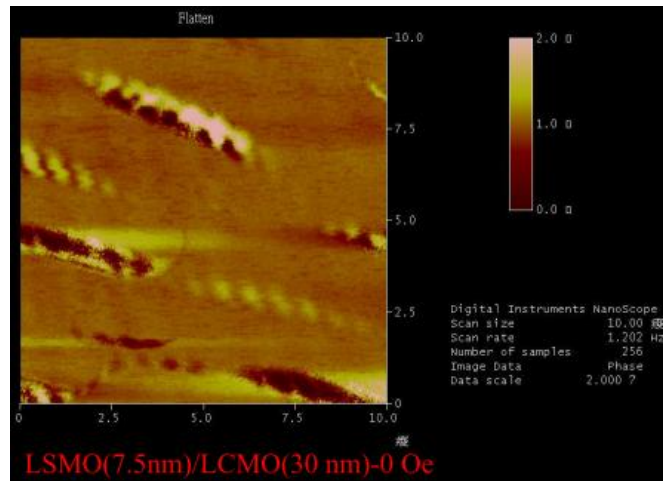


圖 4-24 LSMO 厚度 7.5 nm 雙層結構於外加磁場降為 0 Oe 的 MFM 影像。

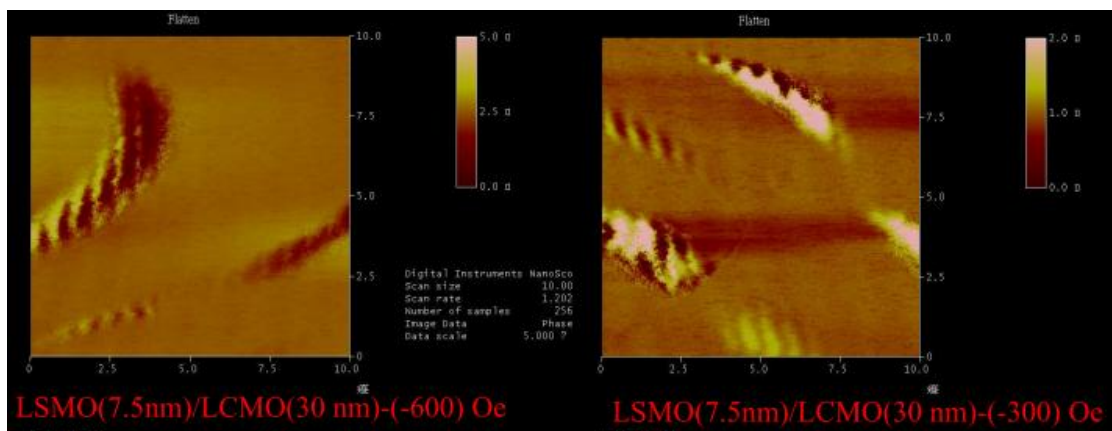


圖 4-25 LSMO 厚度 7.5 nm 雙層結構外加磁場之 MFM 影像
(外加磁場 600 、300 Oe，方向由右至左)。

第五章 結論

本實驗成功成長單層的 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜及超薄薄膜雙層異質結構，並探討不同厚度單層薄膜及雙層結構的磁與傳輸特性。針對前述各節中的實驗結果與討論，本論文總結如下：

1. 不同厚度的 LCMO 單層薄膜，傳輸特性上均為絕緣性，且均顯現鐵磁與反鐵磁相變，其居禮溫度與尼爾溫度分別為 $T_c = 250\text{ K}$ 與 $T_N = 150\text{ K}$ 。另一方面，LSMO 單層薄膜在不同厚度傳輸特性與磁性行為，則顯現極大的差異性：膜厚較厚時，薄膜之 T_c 高於 350 K 且為金屬特性； T_c 會隨厚度的減少而降低，且傳輸行為也會在膜厚極薄時，呈現絕緣特性。
2. 改變 LSMO 厚度的雙層異質結構，傳輸特性會因為 LSMO 厚度越厚，而使金屬-絕緣轉變溫度升高，最後呈現完全的金屬特性。磁性行為上也會因為 LSMO 鐵磁特性的貢獻，而使 T_c 升高。
3. LSMO 磁力線分布會因為所受應力不同而有所不同，本實驗發現磁力線分布也會受到膜厚及成長在基板或材料上而有變化，初步認為除了應力影響外，LCMO 的磁性、LSMO 的形貌及 LSMO 的磁異向性皆有可能造成變化。

鐵磁性材料成長在龐磁阻 CE-type 反鐵磁及電荷有序材料上，發現磁性與傳輸特性皆會互相影響，尤其是 LSMO 磁異向性及磁力線分布上的改變值得進一步深入探討，未來可有更詳盡的系統性研究，對此一有趣的現象背後的物理機制加以釐清。



参考文献

- [1] G. H. Jonker, and J. H. Van Santen, *Physica (Utrecht)* **16**, 337 (1950).
- [2] C. Zener, *Physical Review* **81**, 440 (1951).
- [3] P. W. Anderson, *Physical Review* **100**, 675 (1955).
- [4] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Physical Review Letters* **71**, 2331 (1993).
- [5] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, *Physical Review Letters* **75**, 3336 (1995).
- [6] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, *Physical Review Letters* **74**, 5144 (1995).
- [7] A. J. Millis, B. I. Shraiman, and R. Mueller, *Physical Review Letters* **77**, 175 (1996).
- [8] M. Fäth, S. Freisen, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aart, and J. A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999).
- [9] P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato, and G. Polla, *Physical Review Letters* **89**, 137001 (2002).
- [10] C. Simom, S. Mercone, N. Guiblin, C. Martin, A. Brûlet, and G. André, *Physical Review Letters* **89**, 207202 (2002).
- [11] L. Zhang, C. Israel, A. Biswas, R. L. Greene, A. de Lozanne, *Science* **298**, 55805 (2002).
- [12] M. Mayr, A. Moreo, J. A. Vergés, J. Arispe, A. Feiguin, and E. Dagotto, *Physical Review Letters* **86**, 135 (2001).
- [13] J. Dho, Y. N. Kim, Y. S. Hwang, J. C. Kim, and N. H. Hur, *Applied Physics Letters* **82**, 1434 (2003).

- [14] M. Jain, P. Shukla, Y. Li, M. F. Hundley, H. Y. Wang, S. R. Foltyn, A. K. Burrell, A. K. McCleskey, and Q. X. Jia, *Advanced Materials* **18**, 2695 (2006).
- [15] J. Laverdière, S. Jandl, and P. Fournier, *Physical Review B* **84**, 104434 (2011).
- [16] T. Z. Ward, Z. Gai, X. Y. Xu, H. W. Guo, L. F. Yin, and J. Shen, *Physical Review Letter* **106**, 157207 (2011).
- [17] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, *Physical Review Letters* **75**, 3336 (1995).
- [18] 劉祥麟 物理雙月刊，第二十四卷五期，P.645-651 (2002).
- [19] Y. Tokura, and Y. Tomioka, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, 1-23 (1999).
- [20] P. D. Hatton, S. B. Wilkins, T. A. W. Beale, T. K. Johal, D. Prabhakaran, and A. T. Boothroyd, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **290-291**, 891 (2005).
- [21] C. Zener, *Physical Review* **82**, 403 (1951).
- [22] Y. Tokura, “Colossal Magnetoresistive Oxides”, Gordon and Breach Science Publishers, Ed. Y. Tokura (2000).
- [23] M. Fäth, S. Freisen, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aart, and J. A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999).
- [24] C. Simom, S. Mercone, N. Guiblin, C. Martin, A. Brûlet, and G. André, *Physical Review Letters* **89**, 207202 (2002).
- [25] P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato and G. Polla, *Physical Review Letters* **89**, 137001 (2002).
- [26] D. Stauffer and A. Aharony : *Introduction to Percolation Theory* (Taylor & Francis, London 1994).

- [27] M. Mayr, A. Moreo, J. A. Vergés, J. Arispe, A. Feiguin and E. Dagotto, Physical Review Letters **86**, 135 (2001).
- [28] C. N. R. Rao, A. Arulraj, A. K. Cheetham, and B. Raveau, Journal of Physics: Condensed Matter **12**, R83 (2000).
- [29] S. Mori, C. H. Chen, and S. –W. Cheong, Nature **392**, 473 (1998).
- [30] S. Mori, C. H. Chen, and S. –W. Cheong, Physical Review Letters **81**, 3972 (1998).
- [31] G. Xiao, G. Q. Gong, and C. L. Canedy, Journal of Applied Physics **81**, 5324 (1997).
- [32] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, S. –W. Cheong, Physical Review B **55**, 3015 (1997).
- [33] <http://web1.knvs.tp.edu.tw/AFM/ch4.htm>.
- [34] L. J. van der Pauw, Philips Research Reports **13**, 1 (1958).
- [35] Y. M. Xiong, G. Y. Wang, X. G. Luo, and C. H. Wang, Journal of Applied Physics **97**, 083909 (2005).
- [36] G. H. Aydogdu, and H. –U. Habermeier, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **321**, 1731 (2009).
- [37] M. Nakamura, Y. Ogimoto, H. Tamaru, M. Izumi, and K. Miyano, Applied Physic Letters **86**, 182504 (2005).
- [38] G. H. Aydogdu, Y. Kuru, H. –U. Habermeier, Materials Science and Engineering B **144**, 123 (2007).
- [39] A. Antonakos, E. Liarokapis, G. H. Aydogdu, and H. –U. Habermeier, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **323**, 620 (2011).
- [40] M. Huijben, L. W. Martin, Y. –H. Chu, M. B. Holcomb, P. Yu, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and R. Ramesh, Physical Review B **78**, 094413 (2008).