

國立交通大學
物理研究所
碩士論文

龐磁阻錳氧化物表面與塊材電子結構之研究

The surface and bulk electronic structure of CMR
manganites



研究生：劉俐君

指導教授：林俊源 教授

中華民國九十三年七月

龐磁阻錳氧化物表面與塊材電子結構之研究

The surface and bulk electronic structure of CMR manganites

研究生：劉俐君

Student : Li-Chun Liu

指導教授：林俊源

Advisor : Jiunn-Yuan Lin



Submitted to Institute of physics
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
physics

June 2004

Hsinchu, Taiwan

中華民國九十三年七月

龐磁阻錳氧化物表面與塊材電子結構之研究

學生：劉俐君

指導教授：林俊源

國立交通大學物理研究所碩士班

摘 要

我們利用同步輻射高度極化的光源，進行 O K edge 近吸收邊緣 X 光吸收光譜(XANES)實驗，探討龐磁阻(CMR)錳氧化物 $\text{La}_{1-x}(\text{Ca or Sr})_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.3$)表面與塊材的電子結構、CMR 的各異向性及對溫度的變化。全電子產率(TEY)和螢光產率(FY)XANES 光譜，顯示了表面和塊材可能有不同的電子結構，原因有樣品的組成成份改變和樣品之電子結構不同。造成樣品的電子結構不同的原因，在接近基板的地方，樣品與基板之間應力較大，晶格結構被扭曲，影響了樣品的在 ab 平面和 c 軸的電子結構不同。在樣品表面因為薄膜與基板之間應力已經很弱，以及厚的樣品樣品與基板之間的應力效應相對於樣品整體的特性較弱，在 ab 平面和 c 軸的電子結構很接近，因此薄膜與基板之間應力會影響樣品表面與塊材的異同。綜合這些結果及其他實驗，可以更了解 CMR 錳氧化物的相分離現象及相關的研究。

The surface and bulk electronic structure of CMR manganites

student : Li-Chun Liu

Advisors : Dr. Jiunn-Yuan Lin

Institute of Physics
National Chiao Tung University

ABSTRACT

The surface and bulk electronic structures of Colossal magnetoresistance (CMR) manganites $\text{La}_{1-x}(\text{Ca or Sr})_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.3$) crystalline have been probed by polarization-dependent O K edge near edge x-ray absorption spectroscopy(XANES). We have also investigated the anisotropy and the temperature effects on XANES of CMR manganites. The composition and structure of samples near the surface could be changed. The latter is due to the relaxation of the strain near the thin film surface. These two factors lead to the differences between XANES of the surface and that of the bulk. Combination these results with the data from other measurements on the same sample bring the understanding on the phase separation and other related issues.

誌 謝

從進入研究所到完成論文，真的非常感謝林俊源老師耐心地指導，老師教我們的不只是學業和實驗研究，也教我們做人處事的道理，讓我受益良多。也謝謝郭義雄老師、溫增明老師、莊振益老師和吳光雄老師給予許多的指導與幫忙。

謝謝同步輻射中心陳錦明老師的指導和李振民大哥的協助，讓實驗及研究可以順利進行。

實驗室的夥伴們絕對是完成這本論文不可或缺的角色，沒有你們，不會有今天的俐君及這本論文，謝謝你們。謝謝沛宏學長帶領我進入這個實驗領域，也細心且不厭其煩地教我，並不斷地鼓勵我。維仁學長教了我很多實驗技巧，幫我解決實驗上碰到的許多困難，尤其是碩二這一年，陪我度過許多難關。世烽學長教我認識及體驗生活，雖然我仍做不好。每次問旭禎學長問題，都很認真的回答我。博瑛學長、志昌學長和璨耀學長是實驗室的開心果，有時還會說一些我聽不懂的笑話。志昌學長常幫我解決一些疑難雜症，璨耀學長總是很客氣的容忍我的任性。美杏學姐很可愛，個性更可愛，常說有趣的事，也會給我一些建議。政益和裕仁幫了我不少忙，尤其是在做同步輻射的那段日子，以後就靠你們了，要好好加油喔。還有良星學長、雯妃學姐和東漢也有幫我。謝謝你們大家！！

我還要謝謝我最親愛的家人爸爸、媽媽和哥哥，不論何時何地何事，都全心全意的支持我，鼓勵我。尤其是媽媽，總是無微不至的照顧我們生活的一切。謝謝您！！

目 錄

| | | |
|-------|--|-----|
| 中文摘要 | | i |
| 英文摘要 | | ii |
| 誌謝 | | iii |
| 目錄 | | iv |
| 圖目錄 | | v |
| 表目錄 | | vii |
| 一、 | 緒論..... | 1 |
| 二、 | 龐磁阻錳氧化物簡介..... | 4 |
| 2.1 | 龐磁阻錳氧化物的晶體結構..... | 4 |
| 2.2 | 龐磁阻錳氧化物的相圖..... | 7 |
| 2.3 | 龐磁阻錳氧化物的電子結構..... | 8 |
| 三、 | 實驗方法..... | 13 |
| 3.1 | La _{1-x} (Ca or Sr) _x MnO ₃ (x= 0, 0.3) 薄膜製備..... | 13 |
| 3.2 | 電阻率量測..... | 15 |
| 3.3 | 磁化率量測..... | 17 |
| 3.4 | X-ray 繞射 (X-ray diffraction; XRD) | 18 |
| 3.5 | X 光吸收光譜近邊緣結構 (X-ray absorption near edge structure; XANES) 和自我吸收校正..... | 19 |
| 3.5.1 | XANES 原理簡介..... | 19 |
| 3.5.2 | 自我吸收光譜 (self-absorption) 校正..... | 20 |
| 四、 | 實驗結果與分析..... | 23 |
| 4.1 | 樣品的電性、磁性及 X 光繞射實驗結果..... | 23 |
| 4.2 | Mn L edge XANES 光譜分析..... | 26 |
| 4.3 | O K edge XANES 光譜分析..... | 27 |
| 4.3.1 | 樣品表面與塊材之電子結構的比較..... | 27 |
| 4.3.2 | 基板與樣品電子結構..... | 30 |
| 4.3.3 | 溫度變化與樣品電子結構..... | 32 |
| 五、 | 結論與未來工作展望..... | 52 |
| 5.1 | 結論..... | 52 |
| 5.2 | 未來工作展望..... | 53 |
| 參考文獻 | | 54 |

圖 目 錄

| | | |
|-------|--|----------|
| 圖 2-1 | 鈣鈦礦結構簡示圖..... | 4 |
| 圖 2-2 | La _{0.75} Ca _{0.25} MnO ₃ 電阻與溫度關係圖及隨外加磁場(H= 1, 2, 3, 4 Tesla)改變情形..... | 5 |
| 圖 2-3 | 晶體場分裂 3d 軌域成 e _g 及 t _{2g} 軌域, Jahn-Teller distortion 再次分裂 e _g 及 t _{2g} 軌域..... | 6 |
| 圖 2-4 | (La _{1-x} Ca _x)MnO ₃ 的相圖..... | 7 |
| 圖 2-5 | Double-exchange 示意圖..... | 9 |
| 圖 2-6 | STM 在溫度 80 K 時觀測到 La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ 的相分離現象 | 10 |
| 圖 2-7 | 金屬態隨機分佈模擬圖..... | 11 |
| 圖 2-8 | 導電率對金屬態機率曲線..... | 11 |
| 圖 2-9 | 在金屬態與絕緣態混和的情況下, 產生 percolation 現象的示意圖..... | 12 |
| 圖 3-1 | 雷射鍍膜系統裝置圖..... | 14 |
| 圖 3-2 | (a)電阻四點量測法 (b) van der Pauw 電阻率量測法..... | 15 |
| 圖 3-3 | $f(\frac{R_1}{R_2})$ 對 Q 的函數圖..... | 16 |
| 圖 3-4 | PPMS(Physical Properties Measurement System)物理特性量測系統(a)外觀及控制系統, (b)內部裝置..... | 17 |
| 圖 3-5 | X 光螢光產率原理圖..... | 20 |
| 圖 3-6 | 以螢光做為自我吸收校正的概念圖..... | 21 |
| 圖 4-1 | 樣品之電阻率及磁化率..... | 24 |
| 圖 4-2 | 樣品之 X 光繞射..... | 25 |
| 圖 4-3 | 入射光電場平行薄膜 ab 平面, Mn L edge XANES 光譜 | 35 |
| 圖 4-4 | La _{1-x} Ca _x MnO ₃ (0 ≤ x ≤ 0.5), Mn L edge XANES 光譜..... | 36 |
| 圖 4-5 | (a) LaMnO ₃ 在室溫下, 入射光電場平行薄膜 ab 平面, O K edge TEY 和 FY XANES 光譜..... | 37 |
| | (b) LaMnO _{3+δ} (δ= 0.1 and δ= 0.03)之 XAS 光譜圖..... | |
| | (c)第二次的 LaMnO ₃ 在室溫下, 入射光電場平行薄膜 ab 平面, O K edge TEY 和 FY XANES 光譜。..... | 38 |
| 圖 4-6 | 室溫, 入射光電場平行薄膜 ab 平面, O K edge TEY 和 FY- XANES 光譜, (a) La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ /STO(~250 nm), (b) La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ /STO(~350 nm), (c) 第二次的 La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ /STO, (d) 第二次的 La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ /STO。..... | 39 40 |

| | | |
|--------|---|----|
| 圖 4-7 | 在室溫下，入射光電場平行薄膜 ab 平面，O K edge TEY 和 FY- XANES 光譜， $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(100 \text{ nm})$ 。..... | 41 |
| 圖 4-8 | $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 成長在 LAO 和 STO 基板上，晶格常數 c/a 比例與薄膜厚度之比較圖。..... | 42 |
| 圖 4-9 | (a)在室溫下， $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(100 \text{ nm})$ 與 STO 基板的 O K edge FY- XANES 光譜。(b) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(100 \text{ nm})$ 的 O K edge TEY- XANES 光譜。..... | 43 |
| 圖 4-10 | 在室溫下，入射光電場 $E//ab$ and $E//c$ ，O K edge FY- XANES 光譜(a) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(\sim 250 \text{ nm})$, (b) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(\sim 350 \text{ nm})$ 。..... | 44 |
| 圖 4-11 | $T= 30 \text{ K}$ 時，入射光電場 $E//ab$ and $E//c$ ，O K edge FY- XANES 光譜(a) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(\sim 250 \text{ nm})$, (b) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(\sim 350 \text{ nm})$ 。..... | 45 |
| 圖 4-12 | $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(250 \text{ nm})$ ，溫度在 300 K 與 30 K ，O K edge FY- XANES 光譜，入射光電場(a) $E//ab$, (b) $E//c$ 。... | 46 |
| 圖 4-13 | $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(300 \text{ nm})$ ，溫度在 300 K 與 30 K ，O K edge FY- XANES 光譜，入射光電場(a) $E//ab$, (b) $E//c$ 。... | 47 |
| 圖 4-14 | $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(100 \text{ nm})$ ，溫度在 300 K 與 50 K ，O K edge FY- XANES 光譜，入射光電場 $E//ab$ 。..... | 48 |
| 圖 4-15 | 鈣鈦礦結構錳氧化物，溫度遠小於居里溫度 $T \ll T_C$ 及溫度大於居里溫度 $T > T_C$ ，Mn $3d$ 自旋方向與能帶圖。... | 49 |
| 圖 4-16 | $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}$ ，溫度在 80 K 、 200 K 、 300 K 與 370 K ，O K edge 光譜。..... | 50 |
| 圖 4-17 | $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 低溫($T= 30 \text{ K}$)時，推測之能帶圖。..... | 51 |

表 目 錄

| | | |
|-------|---|----|
| 表 3-1 | 薄膜製備條件..... | 14 |
| 表 3-2 | 薄膜退火(<i>in-situ</i> post annealing)條件..... | 14 |
| 表 4-1 | 樣品的基板、膜厚、相變溫度及 c 軸的晶格常數..... | 26 |
| 表 4-2 | 基板及塊材 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 和 LaMnO_3 的晶格常數..... | 26 |



第一章 緒論

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 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A: Ca, Sr and Ba; $0 \leq x \leq 1$) 做了一系列磁性與電性的量測。為了解釋在居禮溫度(Curie temperature; 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(colossal magnetoresistant; CMR)現象[4, 5] 在此系列材料中被發現後，再一次地引起研究的熱潮，而如何解釋其金屬絕緣相變的成因[6]，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。

在 1999 年以掃描穿隧電子顯微鏡 (Scanning tunneling microscopy; STM) 為工具，量測 CMR 錳氧化物的實驗，首次顯示即使在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[7]。最近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[8,9]。這個觀念的演變有可能完全改變我們對 CMR 錳氧化物的認知。例如，對錳氧化物在居里溫度 T_C 附近金屬—

絕緣的轉變，以往以為是 DE 加 polaron 效應的結果[6,10]；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。然而相分離本身的特性其實仍有待了解。基本問題諸如磁域(magnetic domain)的大小、是否與物質中的顆粒區域有關聯、以及相分離是否為存在於所有 CMR 材料中的基態，都是尚未明瞭的基本問題。此外相分離也可能引致錳氧化物中磁性與電性等的遲滯現象(hysteresis)。

如前所述，所多相分離的研究乃使用 STM、MFM (magnetic force microscopy)等對樣品表面敏感的測量方法[7,13]。然而錳氧化物表面的特性是否代表整體的行為？因此錳氧化物的表面(surface)與塊材(bulk)的電子結構是否異同是極重要的問題。所以我們計劃成長高品質的 CMR 薄膜，使用極化的 X 光近邊緣吸收光譜(x-ray absorption near edge spectroscopy; XANES)的兩種方法，全電子產率 (Total electron yield; TEY) 與 X 光螢光產率 (x-ray fluorescence yield; FY)，來探討同一樣品的表面與塊材的電子結構。進而判斷由 STM 實驗得知 CMR 錳氧化物的相分離現象，是否為 CMR 錳氧化物的整體特性。配合對樣品電性與磁性的量測，以及 STM 測量結果，綜合同一樣品的電性、磁性、表面結構、表面電子結構與整體電子結構，我們將有完整的資料來探討 CMR 錳氧化物相關的重要問題。

在本研究中，我們也想探討樣品晶格常數與基板晶格常數匹配的情

形，所以我們成長不同厚度的 CMR 錳氧化物薄膜，探討基板與 CMR 錳氧化物薄膜造成的應力對樣品晶格結構及電子結構之影響。我們也稍微比較溫度對樣品電子結構的影響。

本篇論文架構安排如下：第一章為緒論。第二章為基本介紹龐磁阻材料的晶體結構、電子結構與其主要的傳輸機制。第三章為實驗方法，如樣品製備方法、電阻及磁性物理特性測量，與同步輻射中心的 XANES 光譜取得與數據分析方法。第四章為實驗結果與討論，由光譜數據探討龐磁阻材料表面及塊材之電子結構之比較，以及薄膜與基板之間應力對樣品的晶格結構和電子結構之影響，並研究在不同溫度時，樣品的電子結構之差異。在第五章為實驗結果作個結論。



第二章 龐磁阻錳氧化物簡介

2.1 龐磁阻錳氧化物的晶體結構

龐磁阻（CMR, Colossal Magnetoresistant）錳氧化物的結構為鈣鈦礦結構，如圖2-1。在立方體結構中，體心為錳原子，錳原子被六個氧原子所包圍，形成 MnO_6 八面體，氧原子位於面心，八個角為三價的稀土族陽離子和二價的鹼土族陽離子混合組成。

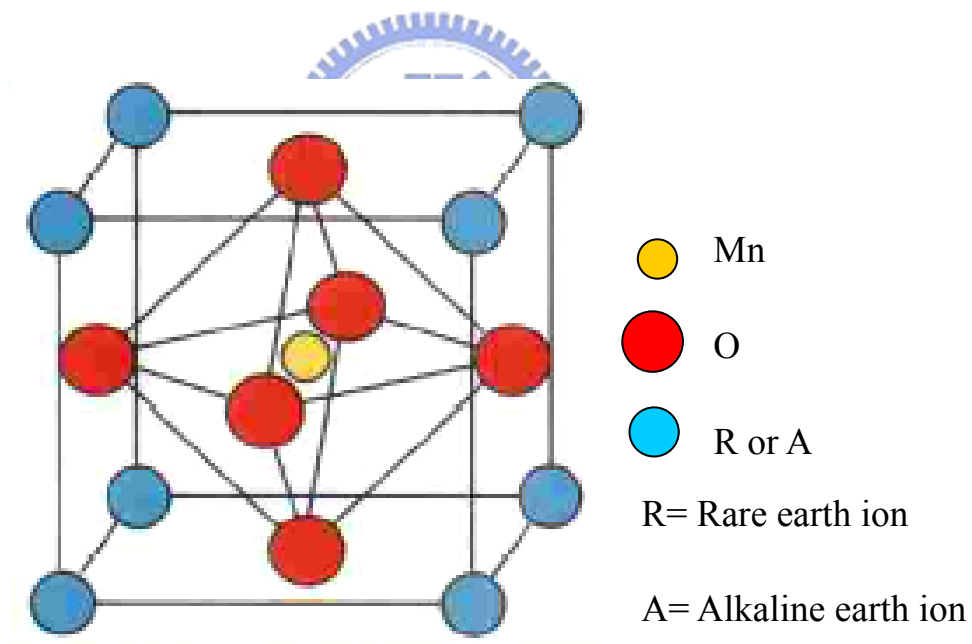


圖 2-1 鈣鈦礦結構簡示圖。

在所有的金屬及半導體或多或少都發現了磁阻（magnetoresistance;

MR) 的現象，所謂的磁阻是外加磁場導致樣品電阻改變。錳氧化物在接近相變溫度 (T_C) 時，外加磁場會讓其電阻劇烈地下降，故稱之為龐磁阻，如圖 2-2。

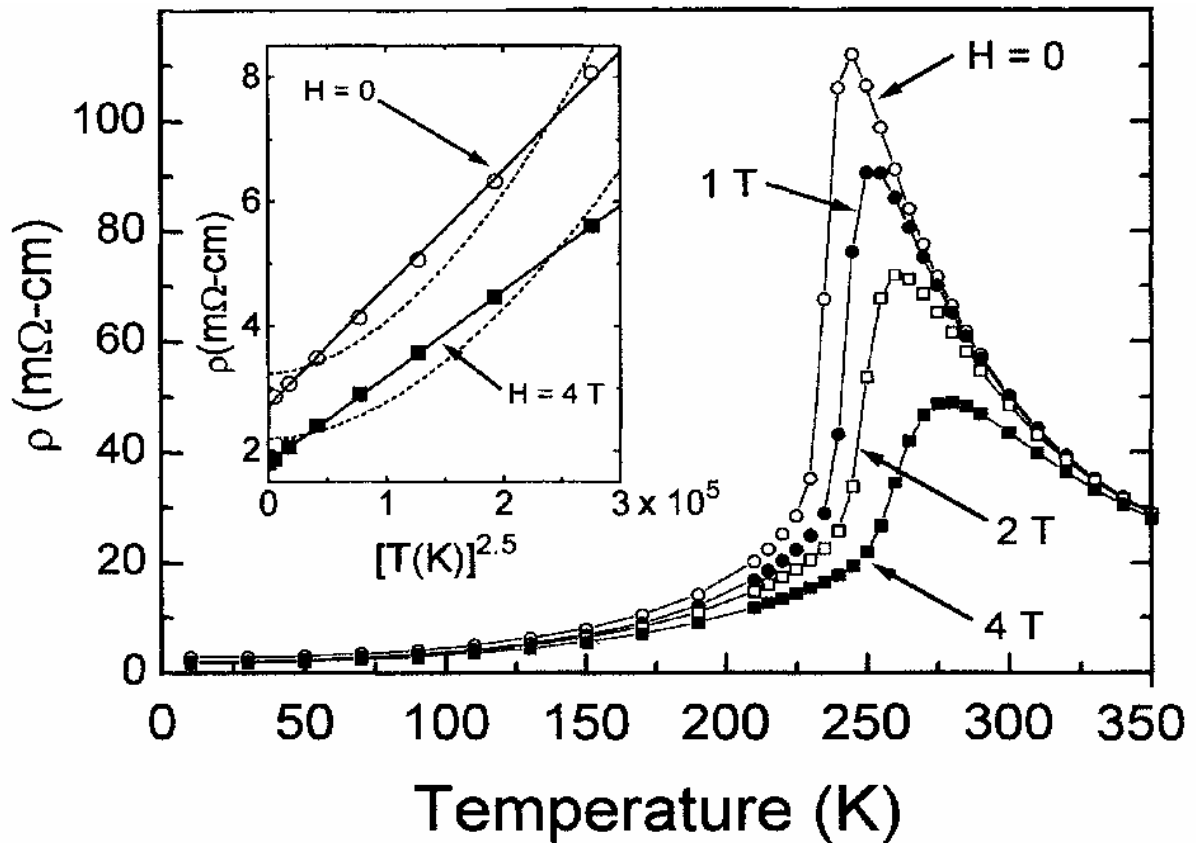


圖 2-2 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 電阻與溫度關係圖

及隨外加磁場($H= 1, 2, 3, 4$ Tesla)改變情形[5]。

在龐磁阻錳氧化物鈣鈦礦結構中，錳離子被六個氧原子所包圍著，錳的 $3d$ 軌域伴演很重要的角色，錳離子與附近氧原子的庫倫作用，造成錳 $3d$

軌域的簡併態被晶體場(crystal field)分裂成較高能的 e_g 及較低能的 t_{2g} 兩個能階，為了讓整體能量降低晶格會扭曲，這就是 Jahn-Teller distortion，又把能階分裂開來，如圖 2-3。

(a)

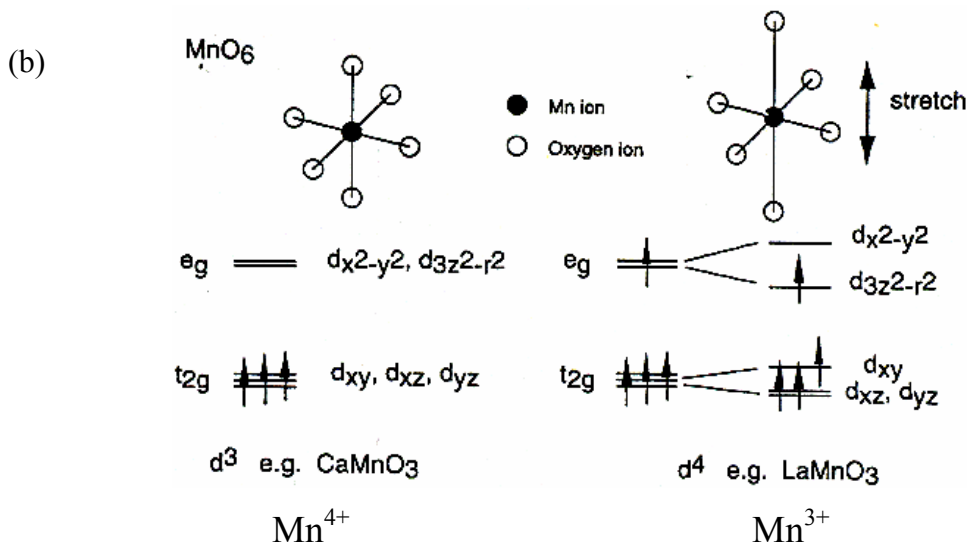
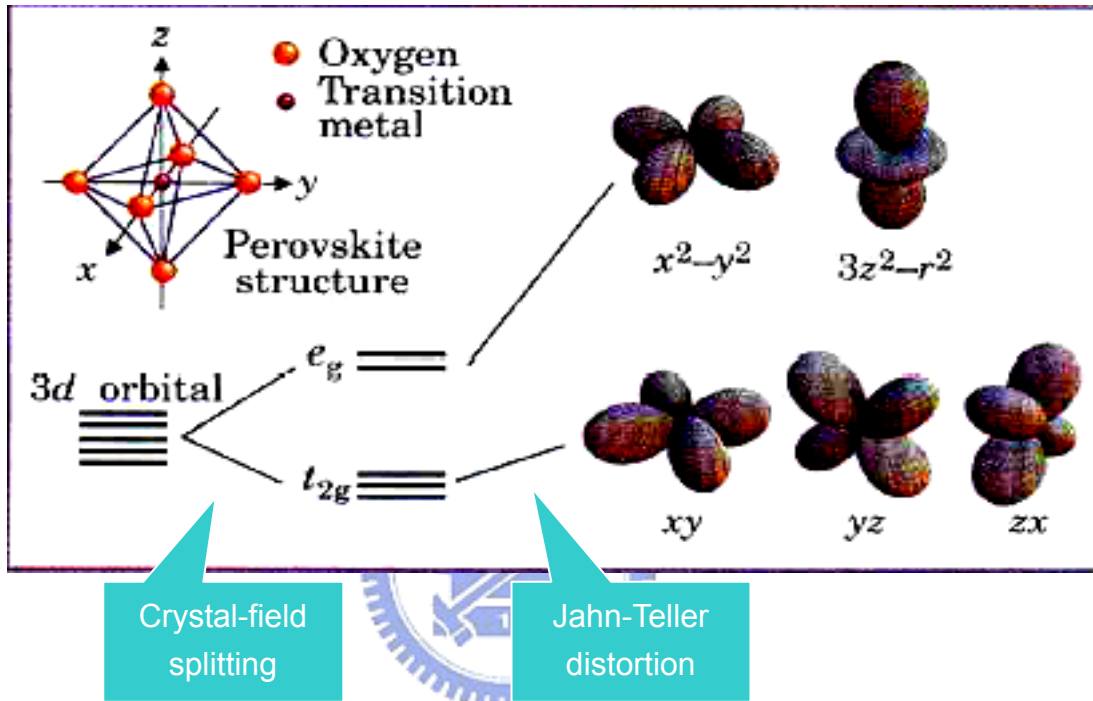


圖2-3 晶體場分裂3d軌域成 e_g 及 t_{2g} 軌域，Jahn-Teller distortion再次分裂 e_g 及 t_{2g} 軌域。

2.2 龐磁阻錳氧化物的相圖

龐磁阻錳氧化物擁有豐富的相圖，更吸引研究者去研究它們，如圖 2-4。 LaMnO_3 的基態是反鐵磁絕緣相，而在摻雜低量鈣金屬 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.2 < x < 0.5$) 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，這些錳氧化物系統的基態又轉變為反鐵磁絕緣相，並展現出所謂電荷載子及電子自旋次序排列的現象。

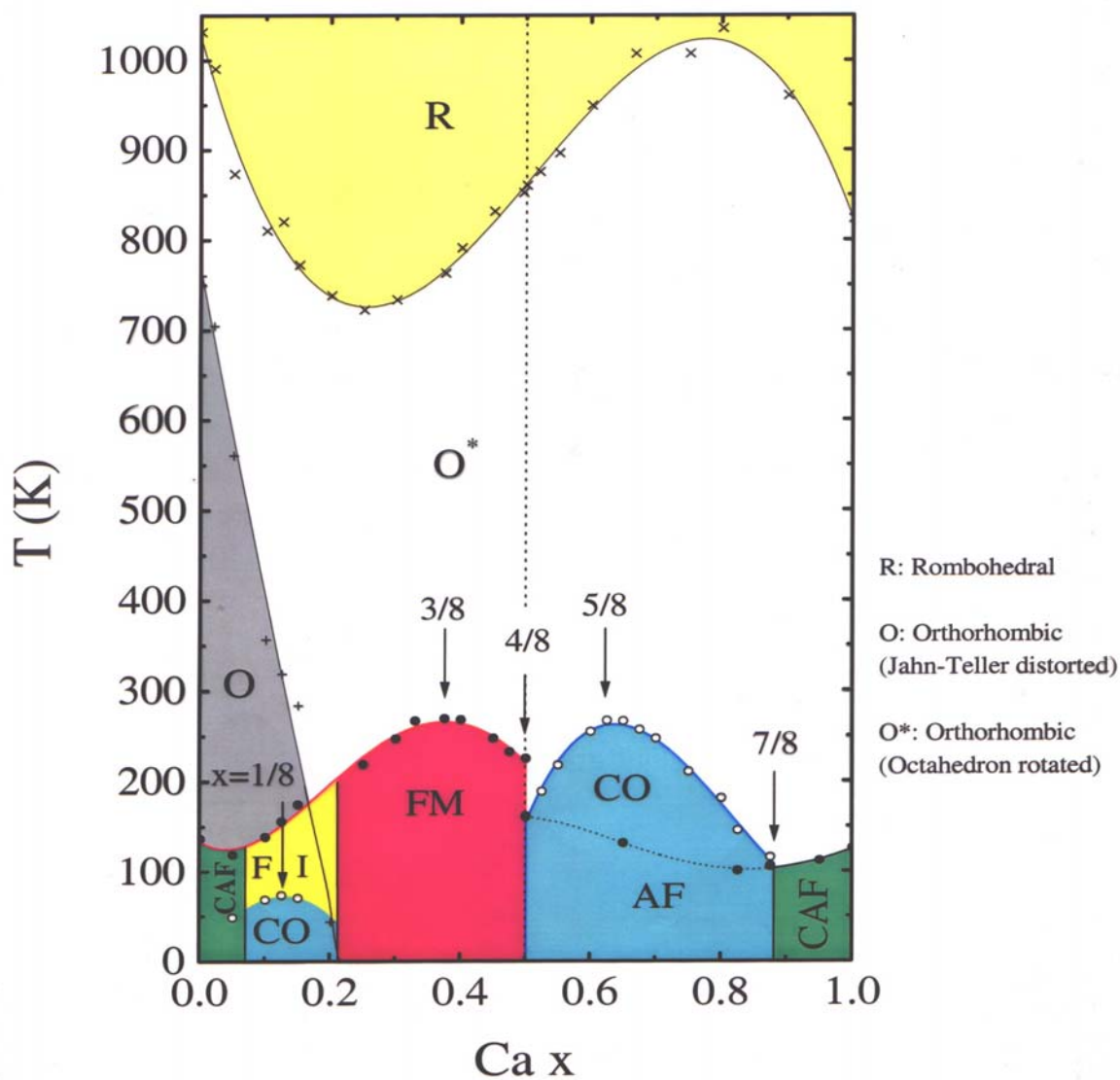


圖 2-4 $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ 的相圖 [14]。

2.3 龐磁阻錳氧化物的電子結構

龐磁阻錳氧化物屬於強關聯系統，其聲子(phonon)、電荷載子(charge carrier)與磁性(magnetism)之間有很強的作用，例如龐磁阻錳氧化物的鐵磁—順磁相變，相變溫度 T_C ，與金屬—絕緣相變，相變溫度 T_{IM} ，其中 T_C 和 T_{IM} 幾乎一致，傳統的解釋方法為 DE[15, 16]，如圖 2-5。

在龐磁阻錳氧化物中，以二價的鹼土族元素如 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 或 Ba^{2+} 來取代三價的稀土族元素如 La^{3+} 時，則錳以 Mn^{3+} 及 Mn^{4+} 同時存在，這時在 Mn^{3+} 的 $3d$ 軌域上的 $e_g\uparrow$ 電子，會跳到中間氧的 $2p$ 軌域上，而在氧 $2p$ 軌域上的電子會再跳至另一邊 Mn^{4+} 的 $e_g\uparrow$ 軌域上，這就是 DE，而躍遷條件[17]為

$$t_{ij} = t \cos(\theta_{ij}/2) \quad (2-1)$$

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

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

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

當龐磁阻錳氧化物的溫度下降時，整個系統的自由能 (Free energy, $F=U - TS$; where U : internal energy, T : temperature and S : entropy) 要趨向於最小。溫度下降時 (T 變小，但在固體中 S 不變)， U (位能+動能) 必須變小，所以電子的動能應當要變小 (假設位能不隨溫度改變)。若自旋指向同一方向 (鐵磁態)，根據躍遷條件公式 2-1，電子是很容易躍遷的。由測不準原理， $\Delta p \Delta x \sim \hbar/2$ ，電子動能 ($E_K = p^2/2m$) 會因為電子可以四處漫遊 (Δx 變

大) 而變小, 如此自由能便可以趨向最小, 並且整個系統形成導電性佳的金屬態的特性。發生此一鐵磁相轉變的溫度即定為居里溫度 (Curie temperature; T_C)。

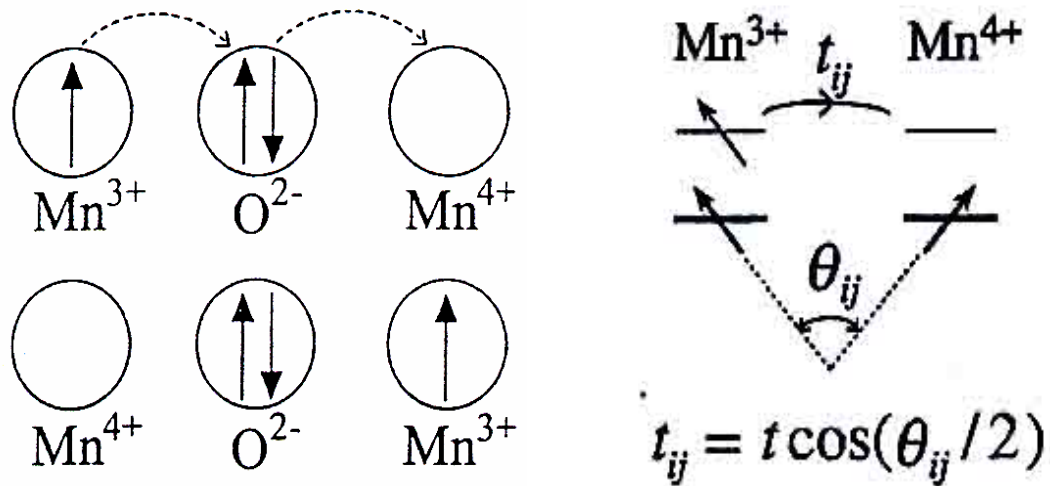


圖 2-5 Double-exchange 示意圖[17]。

CMR 材料的電阻會隨溫度變小而有急速的降低, 此一現象以超出 DE 所可以解釋的範圍[6]。隨後在 1999 年 STM 實驗發現了在龐磁阻錳氧化物中具有相分離 (phase separation) 的現象[7], 如圖 2-6[18], 而 Transmission Electron Microscopy (TEM)、中子繞射...等實驗中也同樣發現了相分離現象[8,9]。也就是在樣品中, 同時並存兩個不同的相, 例如金屬相與絕緣相同時存在。綜合以上原因, 在超導體中已被引用的"percolation"概念也被引入來解釋此一現象。

Stauffer和Aharony [19]提出一個模型, 如圖2-7, 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。當 $p=0.4$ 時為圖2-7(a)，只有少數的金屬態區域連結在一起，當 $p=0.6$ 時為圖2-7(b)，已有很多的金屬區域連結在一起，形成導電通路。圖2-8顯示了在2D，當 $p=0.5$ ，在3D， $p=0.25$ 時，導電率會突然變高，亦即金屬態有連結形成通路。圖2-9 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[12]。在龐磁阻錳氧化物，在 T_{IM} 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。

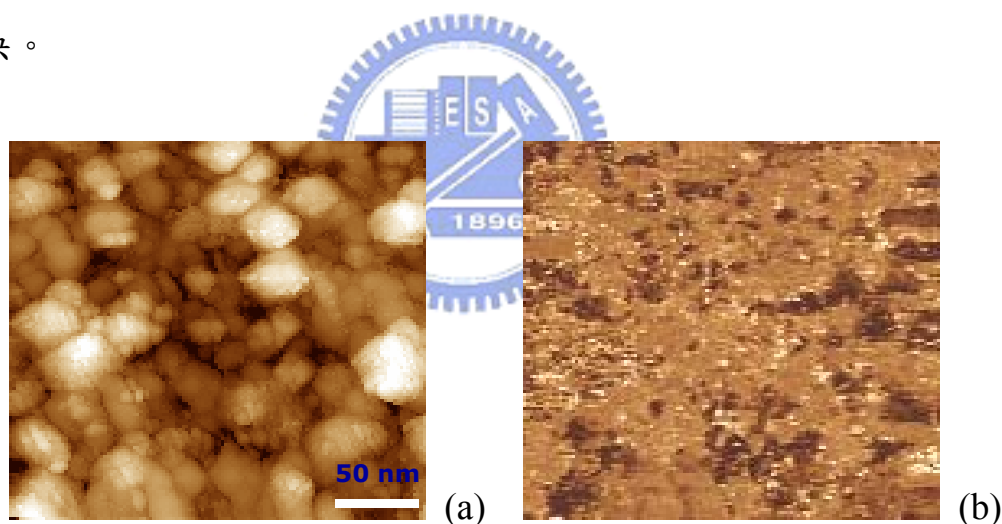


圖 2-6 STM 在溫度 80 K 時觀測到 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的相分離現象[18]。

(a) STM topography image in $250 \times 250 \text{ nm}^2$ area,

(b) Scanning tunneling spectroscopic (dI/dV) image in $250 \times 250 \text{ nm}^2$ area

Dark region: metallic state, Light Region: insulated state ·

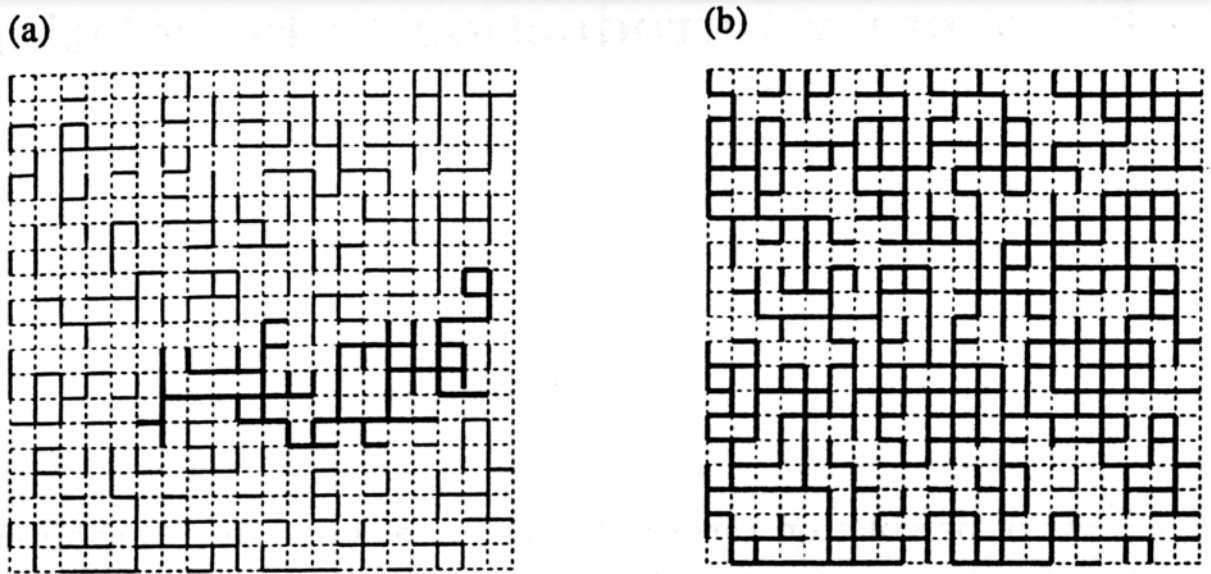


圖 2-7 金屬態隨機分佈模擬圖[20]。在 2D 正方形晶格中，每一點為金屬態的機率為 p 。實線為金屬態，虛線為絕緣態，粗的實線為較大的金屬通道。

(a) $p=0.4$ ，(b) $p=0.6$ 。

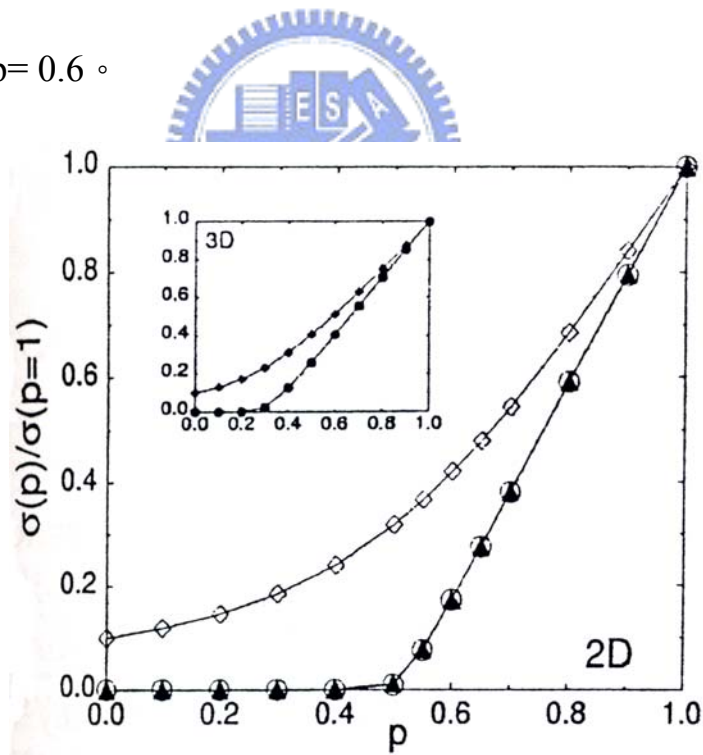


圖 2-8 導電率對金屬態機率曲線。此為利用圖 2-7 的模型計算並且平均 50 次以上得到的結果（機率 p 為 1.0 時， σ 定為 1.0）。其中，實心三角形($\sigma_M=1.0, \sigma_I=0$)與空心菱形($\sigma_M=1.0, \sigma_I=0.1$)的模型為 100×100 格點。空心圓($\sigma_M=$

1.0, $\sigma_I=0$)為 50×50 格點，但結果與 100×100 格點的結果十分相近。小插圖 ($\sigma_M=1.0, \sigma_I=0.1$)是以 25^3 立方體結構所計算出的結果。

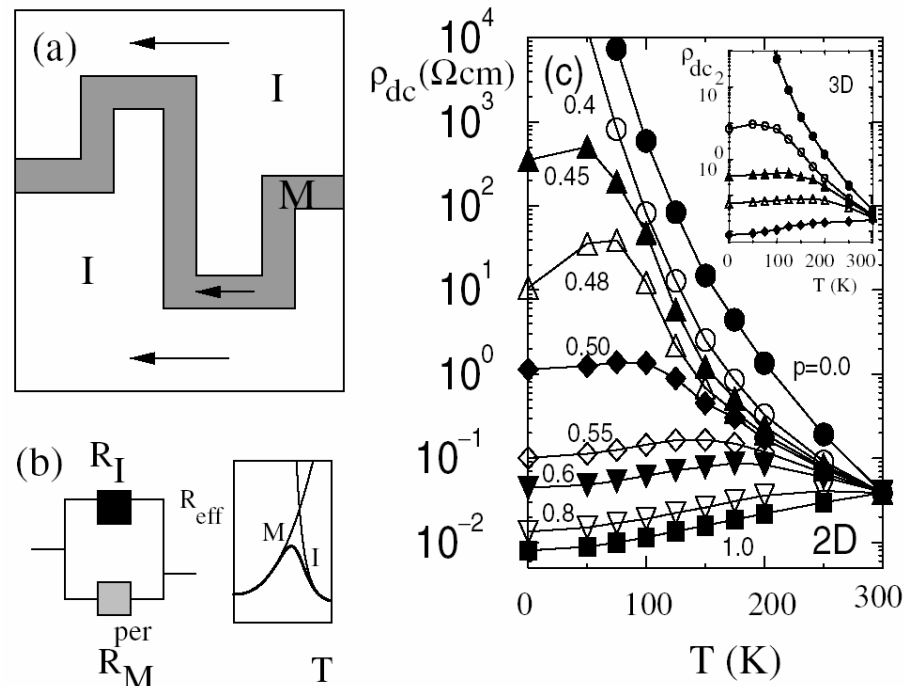


圖 2-9(a) 在金屬態與絕緣態混和的情況下，產生 percolation 現象的示意圖。(b) 錳氧化物中因相分離產生 percolation 現象，可視為兩個與溫度相關的電阻（絕緣態電阻： R_I ，金屬態電阻： R_M ）並聯，而畫出整個並聯電阻隨溫度的關係。(c) 每個格點金屬態的機率為 p ，在 2D (100×100) 模型時電阻與溫度關係圖。小插圖為 $p=0.0, 0.25, 0.30, 0.40, 0.50$ ，在 3D (20^3) 模型時電阻與溫度的關係圖。

第三章 實驗方法

3.1 $\text{La}_{1-x}(\text{Ca or Sr})_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.3$) 薄膜製備

本實驗使用脈衝雷射蒸鍍系統 (PLD, Pulse Laser Deposition System) 來製作所需的薄膜, 如圖 3-1, 其雷射為 KrF 準分子雷射 (Lambda Physik Lextra 200), 光源波長為 248 nm, 脈衝寬度約為 20 ns, 設定脈衝頻率為 5 Hz 及經聚焦後估計雷射能量密度為 $3\sim 5 \text{ J/cm}^2$ 。

製備薄膜程序為待真空腔體抽至 1×10^{-6} Torr 以下, 開始將基板加熱至蒸鍍溫度, 在高真空腔體充氧氣至特定的氧壓, 待基板溫度穩定後旋轉靶材, 將雷射導至靶材上, 雷射會從靶材表面打出蒸發物, 蒸鍍至基板上, 待雷射蒸鍍完成後, 關閉加熱器及抽真空閥門, 並是視需要做後段退火 (*in-situ* post annealing) 製程。最後的降溫過程, 將大量的氧氣通入並不斷讓氧氣溢出真空腔體, 以進行淬冷 (quench)。

雷射蒸鍍時基板的溫度、氧壓、雷射能量密度及基板與靶材的距離 (本次實驗皆設定為 5 cm) 等等都會影響薄膜的品質, 以下列出這次樣品的製成條件。

表 3-1 薄膜製備條件

| | 基板 | 基板溫度 | 氧壓 | 雷射能量 | 脈衝次數 |
|--|----------|--------|-------------------------|--------|------|
| LaMnO ₃ | STO(100) | 700 °C | 2×10 ⁻⁴ Torr | 350 mJ | 3000 |
| La _{0.7} MnO ₃ | STO(100) | 680 °C | 0.25 Torr | 250 mJ | 3000 |
| La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ (a) | STO(100) | 750 °C | 0.35 Torr | 250 mJ | 3000 |
| La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ (b) | STO(100) | 720 °C | 0.3 Torr | 300 mJ | 1000 |
| La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ | STO(100) | 680 °C | 0.35 Torr | 250 mJ | 3000 |

表 3-2 薄膜退火(*in-situ* post annealing)條件

| | 退火溫度 | 退火氧壓 | 退火時間 |
|--|--------|-----------|---------|
| LaMnO ₃ | No | No | No |
| La _{0.7} MnO ₃ | 680 °C | ~500 Torr | 10 min. |
| La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ (a) | 750 °C | ~500 Torr | 10 min. |
| La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ (b) | No | No | No |
| La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ | 680 °C | ~500 Torr | 10 min. |

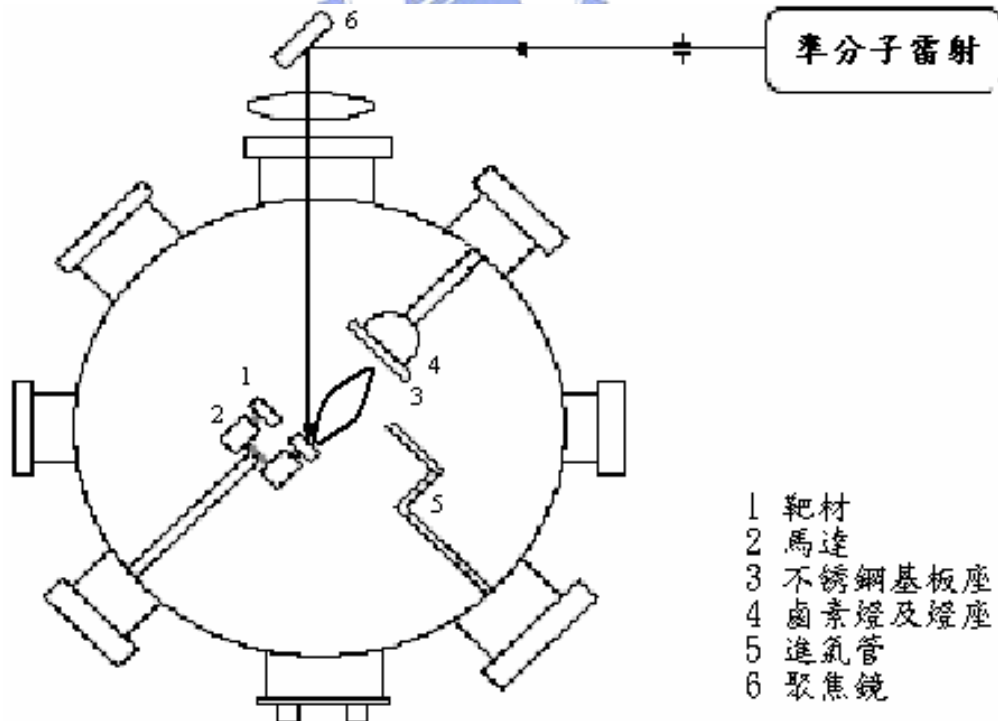


圖 3-1 雷射鍍膜系統裝置圖。

3.2 電阻率量測

以下介紹本實驗室的電阻—溫度量測系統。在低溫系統方面，包含閉路氦氣冷凍機(closed cycle He refrigerator)，及一個真空絕熱腔體和抽真空的機械幫浦。實驗方法為標準的四點量測法，如圖 3-2(a)。再利用 van der Pauw 的方法來量測電阻率，但樣品必須是完整的，中間不可以有空洞，在樣品的邊緣任意取四點，依序為 A、B、C、D，如圖 3-2(b)，計算如公式 3-1 式：

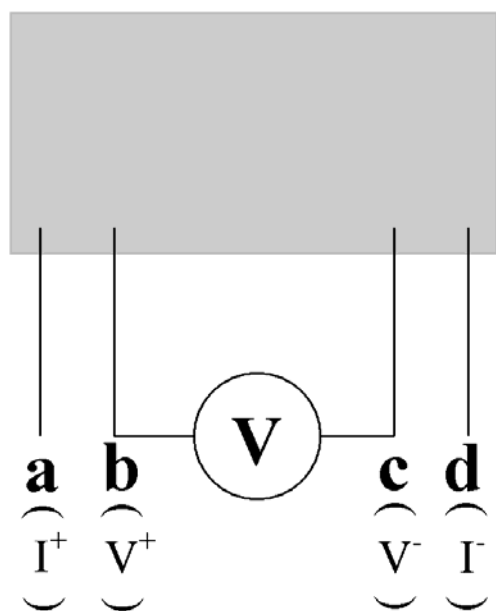


圖 3-2(a) 電阻四點量測法。

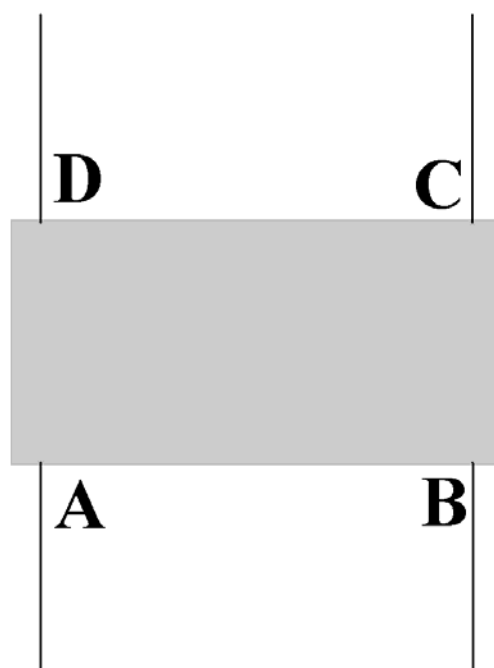


圖 3-2(b) van der Pauw 電阻率量測法。

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \times \left(\frac{R_1 + R_2}{2} \right) \times f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (3-1)$$

R_1 : AB 之間的電阻或 CD 之間的電阻

R_2 : BC 之間的電阻或 AD 之間的電阻

d : 膜厚

$f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$: 如圖 3-3 所示

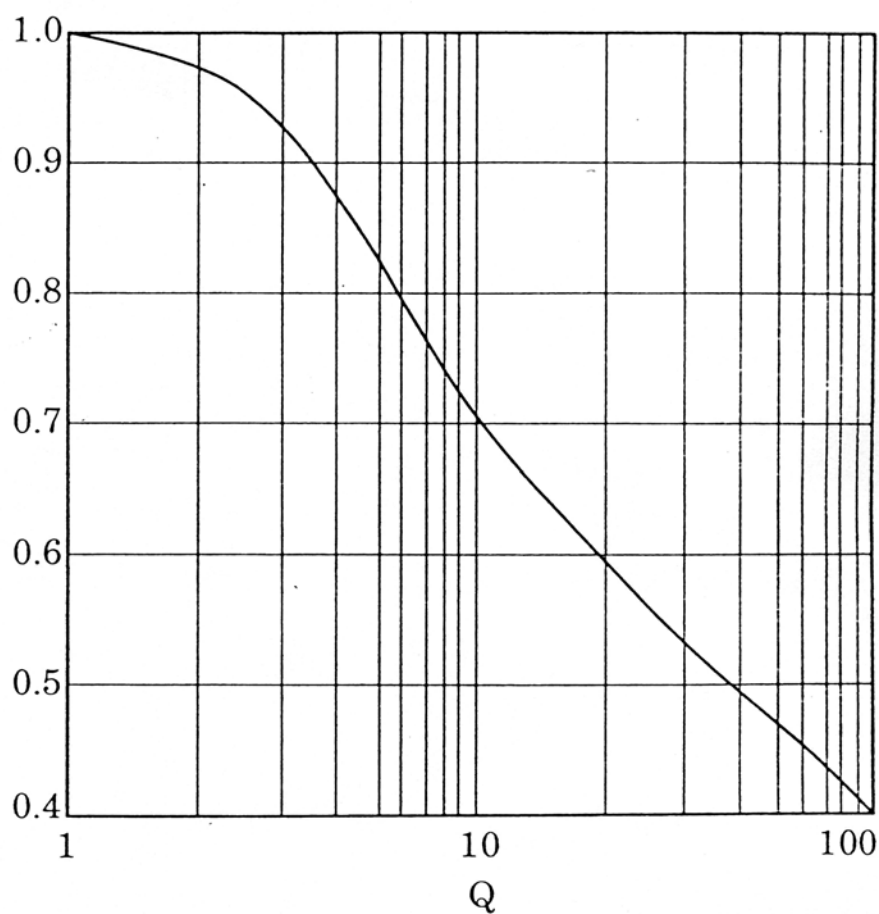


圖 3-3 $f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ 對 Q 的函數圖。 ($Q = \frac{R_1}{R_2}$)

3.3 磁化率量測

本實驗室量測磁化率的系統是 Quantum Design[®] 的 PPMS(Physical Properties Measurement System) ， 裝置圖如 3-4。分別測量零磁場冷卻(zero field cool)及磁場冷卻(field cool) ， 量測溫度 10 至 350 K ， 量測時加磁場 0.1 Tesla 。

(a)



(b)

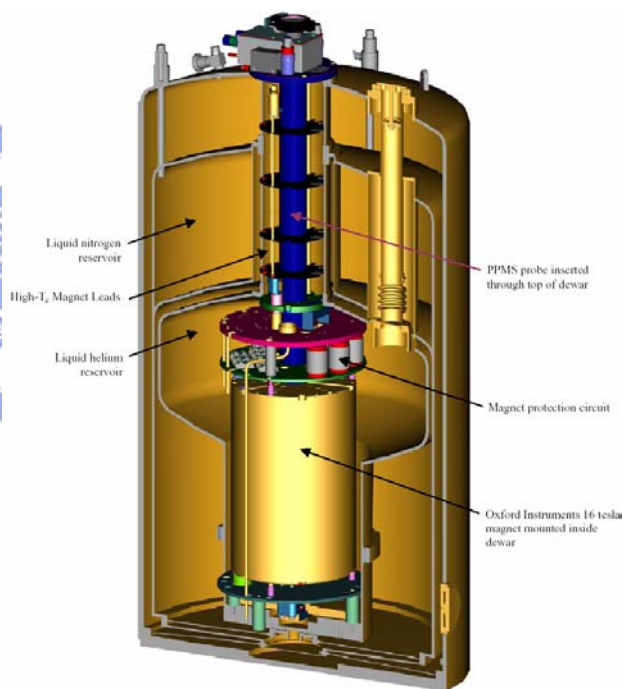


圖 3-4 PPMS(Physical Properties Measurement System)

物理特性量測系統(a)外觀及控制系統，(b)內部裝置。

3.4 X-ray 繞射 (X-ray diffraction; XRD)

利用 X-ray 繞射可以檢視薄膜的軸向及其晶格常數。本實驗室的 X-ray 繞射分析儀是 REGAKU[®] 二環式薄膜繞射儀。當 X-ray 入射樣品時，會產生繞射，根據布拉格(Bragg)繞射條件：

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

d 為晶格平面間的距離，

θ 為入射光與樣品之間的夾角，

λ 為入射光的波長，

n 為正整數。



3.5 X 光吸收光譜近邊緣結構 (X-ray absorption near edge structure; XANES) 和自我吸收校正

將製備的薄膜樣品在國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, 簡稱 NSRRC) 的 6m high energy spherical grating monochromator, (6m HSGM) 光束線[21]進行 X 光吸收光譜量測。

3.5.1 XANES 原理簡介

XANES 主要是分析材料的空軌域電子組態 (電洞) 之工具, 特別是 O 的 *K* edge (O 的 *1s* 到 *2p* 空軌域的吸收), 光譜中幾個特定能量上, 了解幾個能帶載子分佈的情形。常測量 XANES 光譜的兩種方法: 全電子產率 (Total electron yield; TEY) 與 X 光螢光產率 (x-ray fluorescence yield; FY), 如圖 3-5。

X 光照射樣品, 會激發內層電子到激發態, 將光電子激發後會留下空軌域, 較接近原子核的電子將會佔據此空軌域而放出光子而產生螢光, 約 5%。放出的螢光會再激發特定能階的光電子, 稱為歐傑電子 (Auger electron), 約 95%。光電子也會再碰撞出二次電子。

從全電子產率可得知樣品表面的特性。因為當 X 光照射樣品會激發內部的電子往樣品的表面移動, 但由於電子與電子之間的庫倫作用力之牽制, 會使得較深層的電子不容易到達表面被接收, 只有靠近表層的電子被

所加的偏壓吸引而被接收器接收，實驗上由電流計檢測其光電流，而知樣品表面的特性。相對於全電子產率，X 光螢光產率是用來了解材料整體結構的特性分析。因為螢光是由光子所組成，故並不會受到庫倫作用力的牽制，故可探測較深層的電子結構，因此實驗上常用 X 光螢光產率是來作樣品整體結構的特性分析。

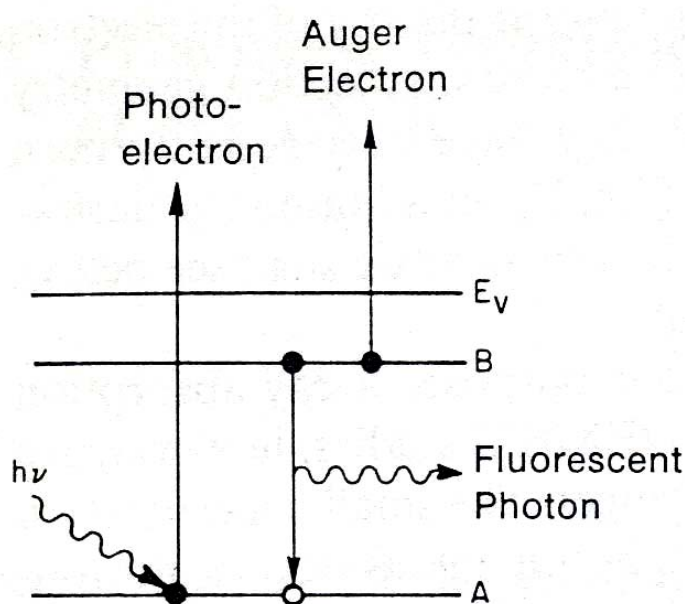


圖 3-5 X 光螢光產率原理圖。X 光打入樣品激發電子躍遷，近原子核電子躍遷至空軌域產生螢光。[22]

3.5.2 自我吸收光譜 (self-absorption) 校正

當螢光自生成到完全離開樣品的過程中仍會被樣品吸收，我們稱這樣的過程為自我吸收。故我們必須作自我吸收光譜校正。圖 3-6 為兩種極端的自我吸收情形。由圖可知，自我吸收之效應會受到入射角度之影響。

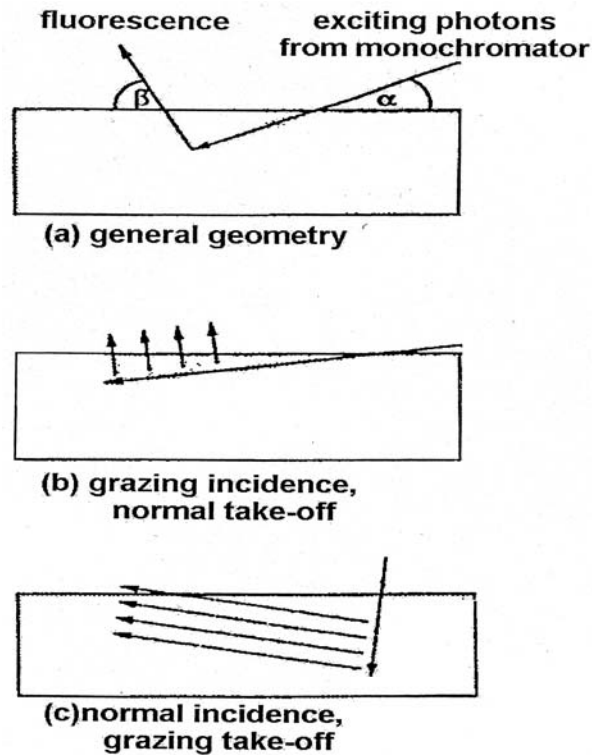


圖 3-6 以螢光做為自我吸收校正的概念圖：(a)為入射光與螢光之路徑；(b)為入射光以掠角入射，螢光為垂直放出；(c)為入射光以垂直入射，螢光為掠角放出。[23]

經過自我吸收校正後，我們會得到氧原子之 1s 軌域吸收截面 μ_{01s} 。從

參考文獻[23]中可以得到

$$\mu_{01s} = \frac{I'(E) \times [\mu_{other}(E) + \mu_{other}(525) \times G] - f \times \mu_{02s2p}(E) \times y}{f - I'(E)} \quad (3-2)$$

其中，

$$I'(E) = I(E) - I(525) + \frac{f \times \mu_{02s2p}(525) \times y}{\mu_{other}(525) \times (1 + G)} \quad (3-3)$$

$$I(E) = I/I_0 \quad (3-4)$$

I : intensity of fluorescence

I_0 : intensity of X-ray

$\mu_{\text{other}}(E)$: absorption cross section of all element except of oxygen .

$\mu_{\text{tot}}(E)$: absorption cross section of all element .

$\mu_{\text{o}2s2p}$: absorption cross section of 2s2p orbital of oxygen atoms .

α : 入射角。(與圖 3-6 不同，這裡的 α 是入射光與樣品的法線之夾角)

β : 反射角。(與圖 3-6 不同，這裡的 β 是反射光與樣品的法線之夾角)

$$G = \frac{\cos\alpha}{\cos\beta} = \frac{\cos\alpha}{\cos(45-\alpha)} \quad (3-5)$$

$$f = \frac{I_0(600) - I_0(525)}{U(600) - U(525)} \quad (3-6)$$

$$U(E) = \frac{\mu_{\text{o}1s}(E) + \mu_{\text{o}2s2p}(E)}{[\mu_{\text{o}1s}(E) + \mu_{\text{other}}(E)] + \mu_{\text{tot}}(E_R) \times G} \quad (3-7)$$

得到氧原子之 1s 軌域吸收截面 $\mu_{\text{o}1s}$ 後， $\mu_{\text{o}1s}$ 是與角度相關之螢光產率強度 $\mu_{\text{o}1s} = I_\alpha$ ，藉由實驗量測 0 度及 60 度的螢光產率強度，和式子(3-8)X 光螢光產率不同入射角之關係，來得到 90 度的螢光產率強度。

$$I_\alpha(E) = I_0(E)\cos^2\alpha + I_{90}(E)\sin^2\alpha \quad (3-8)$$

I_α : 入射角 α 之 X 光螢光產率強度。

I_0 : 入射角 0 度之 X 光螢光產率強度。

I_{90} : 入射角 90 度之 X 光螢光產率強度。

從公式(3-8)我們可得：

$$I_{90}(E) = \frac{I_\alpha(E) - I_0(E)\cos^2\alpha}{\sin^2\alpha} \quad (3-9)$$

第四章 實驗結果與分析

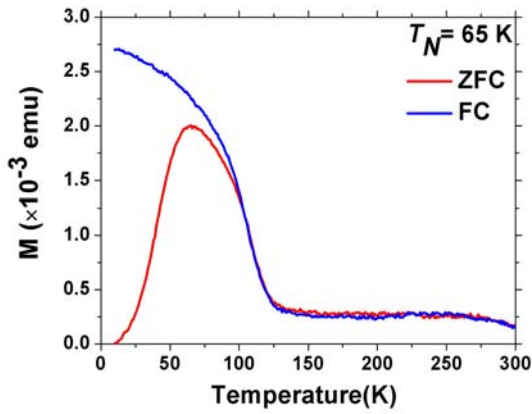
本實驗是以 LaMnO_3 、 $\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 及 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜，利用 Mn *L* edge XANES 光譜和 O *K* edge XANES 光譜，探討同一樣品的表面與塊材電子結構之異同，並改變其厚度，探討晶格扭曲對其之影響，以及探討樣品隨溫度變化電子結構變化的情形。

4.1 樣品的電性、磁性及 X 光繞射實驗結果

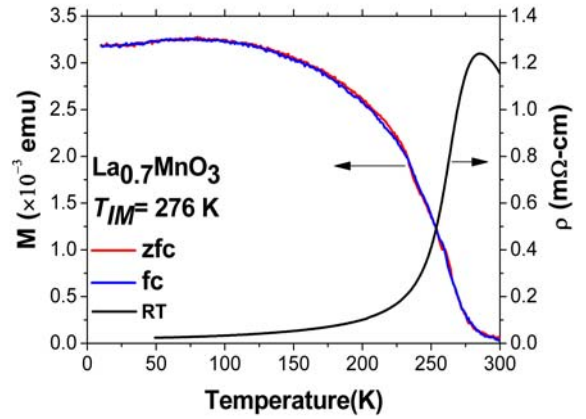
圖 4-1 顯示了各個樣品的電阻率及磁化率對溫度的關係圖。除了 LaMnO_3 之外，所有的樣品都有絕緣—金屬相變及順磁—鐵磁相變，且兩種相變溫度 T_{IM} 及 T_C 幾乎同時發生的。在二價陽離子摻雜的系統中， ρ_{Max} 的大小隨著陽離子的半徑增加而減少且 ρ_{Max} 的位置往高溫移動[24]。已知 Sr^{2+} 的半徑大於 Ca^{2+} 的半徑，我們的實驗結果也符合這個結果。

圖 4-2 是 X 光繞射 2θ 對強度的關係圖，由結果可以得到樣品的晶格常數（表 4-1），從晶格常數我們可看到，薄膜成長時受到基板的影響，因為樣品的晶格常數與基板的晶格常數（表 4-2）不匹配，樣品成長在基板時，受到應力(strain)影響，晶格會被扭曲，也影響了樣品的電性及磁性。

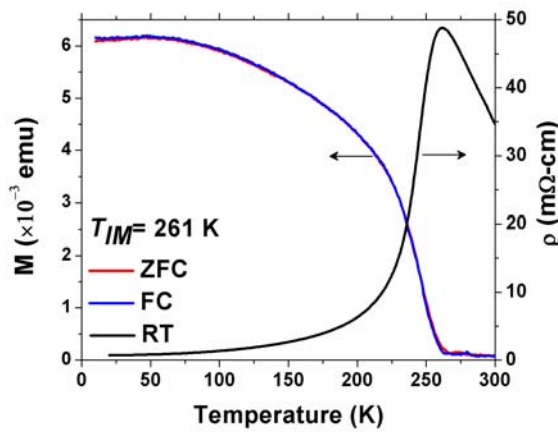
(a) $\text{LaMnO}_3/\text{STO}$ (350 nm)



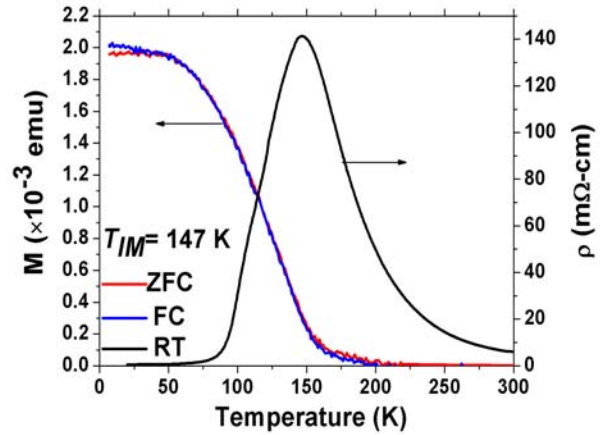
(b) $\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3/\text{STO}$ (200 nm)



(c) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}$ (~250 nm)



(d) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}$ (~100 nm)



(e) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}$ (~350 nm)

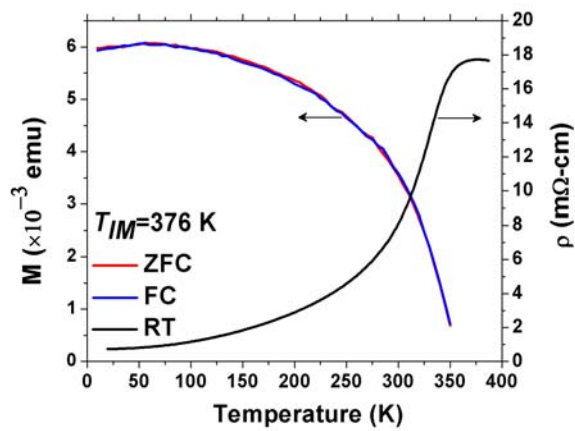
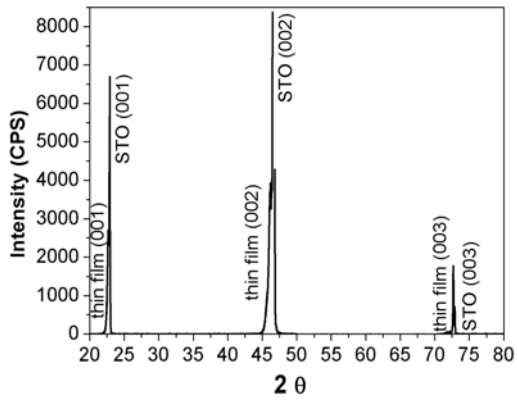
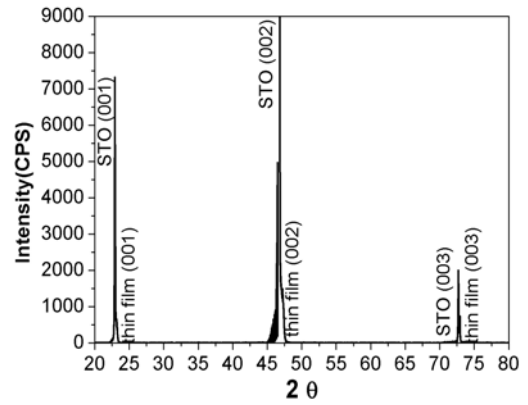


圖 4-1 樣品之電阻率及磁化率。

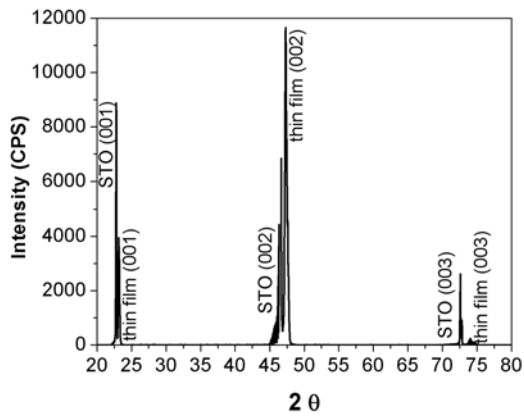
(a) **LaMnO₃/STO (350 nm)**



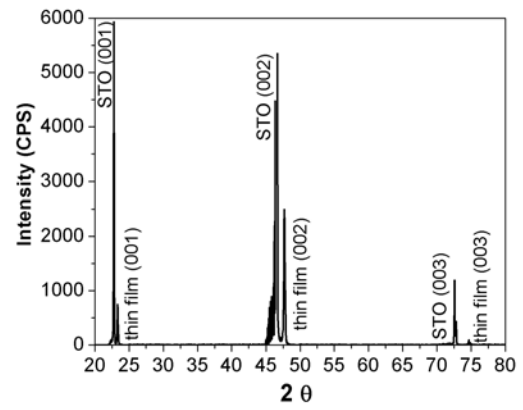
(b) **La_{0.7}MnO₃/STO (200 nm)**



(c) **La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/STO (~250 nm)**



(d) **La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/STO (~100 nm)**



(e) **La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/STO (~350 nm)**

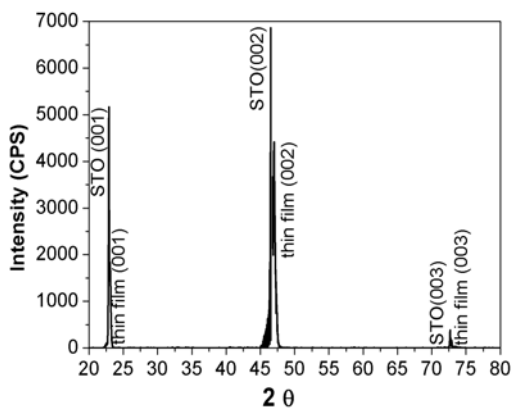


圖 4-2 樣品之 X 光繞射。

表 4-1 樣品的基板、膜厚、相變溫度及 c 軸的晶格常數

| | 基板 | 膜厚(nm) | 相變溫度 (K) | c 軸的晶格常數(nm) |
|--|-----|--------|----------|--------------|
| LaMnO ₃ | STO | 350 | 65 | 0.3922 |
| La _{0.7} MnO ₃ | STO | 200 | 276 | 0.3843 |
| La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ (a) | STO | 250 | 261 | 0.3837 |
| La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ (b) | STO | 100 | 147 | 0.3808 |
| La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ | STO | 350 | 376 | 0.3856 |

表 4-2 基板及塊材 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃、La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 和 LaMnO₃ 的晶格常數

| | STO(100) | 塊材 La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ | 塊材 La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ | 塊材 LaMnO ₃ |
|-----------|-------------|--|--|--|
| 晶格常數 (nm) | 0.3905 [25] | 0.3858 [26] | 0.3889 [25] | a= 0.5686 b= 0.7725 c= 0.5539 [27] |
| 晶格結構 | Cubic | Cubic | Rhombhedron pseudo cubic | orthorhombic |

4.2 Mn L edge XANES 光譜分析

圖 4-3 為電場平行薄膜 *ab* 平面，Mn *L* edge XANES 光譜，其光譜顯示 La_{1-x}(Ca or Sr)_xMnO₃ (*x* = 0, 0.3) *ab* 平面的電子結構，並與標準粉末樣品 Mn₂O₃ (Mn³⁺)和 MnO₂ (Mn⁴⁺)比較。圖 4-4[28]是塊材 La_{1-x}Ca_xMnO₃ (0 ≤ *x* ≤ 0.5)、Mn₂O₃ (Mn³⁺)和 MnO₂ (Mn⁴⁺)的 Mn *L* edge XANES 光譜，當摻雜鈣從 0 至 0.5，Mn 的價數從 Mn³⁺ 往 Mn⁴⁺ 偏移。再看圖 4-3 當缺鏽或有摻雜時，Mn 的價數也是介於 Mn³⁺ 及 Mn⁴⁺ 之間。由此可以推論除了 LaMnO₃

的 Mn 是三價以外，其他缺鏽或有摻雜樣品的 Mn，都是 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的混合態。

4.3 O K edge XANES 光譜分析

圖 4-5~4-14(圖 4-8 除外)為 $\text{La}_{1-x}(\text{Ca or Sr})_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.3$)，O K edge XANES 光譜，其中全電子產率(TEY)顯示薄膜較(表面)的電子結構，其探討的深度約 $< 5 \text{ nm}$ ；螢光產率(FY) 顯示薄膜較深層(塊材)的電子結構，其探討的深度約 200 nm 。

龐磁阻錳氧化物，O $2p$ 軌域與 Mn 和 La (Ca 或 Sr) 的軌域混成在一起，在 O K edge XANES 光譜中，光子能量約為 530、535 及 543 eV 時，有主要的吸收峰出現，分別為 O $2p$ - Mn $3d$ 、O $2p$ - La $5d$ 及 O $2p$ - Mn $4sp$ 的混成軌域造成的。我們下面的討論，將會把焦點放在 O $2p$ - Mn $3d$ 能帶上，因為這個能帶是影響樣品之電性及磁性的主因。

4.3.1 樣品表面與塊材之電子結構的比較

圖 4-5(a)是電場平行 LaMnO_3 薄膜 ab 平面，溫度為 300 K，O K edge TEY 及 FY 的 XANES 光譜，其光譜顯示 LaMnO_3 表面及塊材在 ab 平面的電子結構。在光子能量約 530 eV，是 O $2p$ 與 Mn $3d$ 混成軌域的吸收峰位置，TEY 及 FY 吸收強度不同，也就是不同的量測方法，測量出電子結構不同，我們可得知樣品在 ab 平面，表面及塊材的電子結構是不一樣的。圖 4-5(b)，J. -H.

Park 等人提出在 LaMnO_3 中，樣品剛成長好時，氧含量是偏多的， $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($\delta = 0.1$)，經過氬氣(Ar)缺氧退火處理後，氧含量會減少， $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($\delta = 0.03$)。XAS 顯示，在光子能量約 529 eV (有標示線的地方)，隨著氧含量的減少，吸收強度會跟著變小[29]。圖 4-5(a)與圖 4-5(b)比較可看出，TEY 的結果與 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($\delta = 0.1$) 較接近，而 FY 的結果與 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($\delta = 0.03$) 較接近。這顯示了本研究中的 LaMnO_3 樣品，表面的氧含量比塊材多，亦可說樣品表面是缺錫缺錳的狀態，但深層一點(塊材)的氧含量較少， δ 很小，所以可以說本研究中的 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 是非常接近 LaMnO_3 的。只是可能樣品曾曝露於空氣中，所以表面的氧含量多了一些，造成表面與塊材的電子結構不同。為了確認實驗的準確率及重覆性，做了第二次的樣品及量測 XANES，但不同於第一次的 TEY，第二次的 TEY 多加了多孔道電子偵測片偵測器(Microchannel Plate, MCP)，把光電子流的訊號放大，因此強度變大。從圖 4-5(c)中，看出第二次的 TEY 和 FY 在能量 530 eV 的地方，吸收峰的能量位置及形狀，都相近於 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($\delta = 0.03$) 的結果。只有在能量約 532 eV 的地方，TEY 的結果比 J.-H. Park 等人的結果，多了一個突出的峰。Z. Iqbal 等人提出這是表面吸附氫氧化物(hydroxide)、水(water)和二氧化碳(CO_2)造成的[30]。在圖 4-5 中，第一次的 LaMnO_3 樣品表面多了一些氧，造成表面及塊材的電子結構不同；第二次的 LaMnO_3 樣品表面與塊材電子結構相近，兩次實驗顯示了不同的結果，因此在處理 LaMnO_3 樣品時，要注

意表面與氧發生作用，及表面吸附氣體及水的情形。

我們對 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(250\text{ nm})$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(300\text{ nm})$ 也做了相同的實驗與比較，圖 4-6。從圖中可看出，第一次和第二次的 FY 結果幾乎都一樣，確定了第一次和第二次的樣品，電子結構是差不多的。對於 TEY，第一次和第二次除了在能量約 532 eV 外，其他吸收峰的能量和形狀都很相近，強度的不同，除了因為第二次的實驗設計，加了 MCP 放大訊號外，且在 TEY 的實驗，會有電荷累積的情形發生，所以強度上比較不穩定，無法給與準確的定量。無論是第一次還是第二次的光譜都顯示，TEY 和 FY 吸收峰的能量和形狀都很相近。因此推論在 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(250\text{ nm})$ 及 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(300\text{ nm})$ 表面及塊材的電子結構是很接近的。但是在表面要考慮氧氣、水氣或其他氣體附著在上面。

然而在圖 4-7 中， $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(100\text{ nm})$ TEY 和 FY 的吸收峰能量和形狀卻有明顯的差異，尤其在能量約 530 eV 的地方(O 2p – Mn 3d 的吸收峰)，FY 的吸收峰能量比 TEY 的吸收峰能量往高能量的地方偏了一些，顯示了表面及塊材的電子結構是不一對的，有可能是樣品成長時，樣品的晶格常數與基板的晶格常數不匹配，樣品與基板之間的應力(strain)，使較深層的晶格結構扭曲較嚴重，較表面的應力減少，晶格結構扭曲較小，造成表面與塊材的晶格結構及電子結構不同，才造成 O K edge TEY 和 FY 的 XANES 光譜結果不同。應該越薄的樣品，越可看出因為薄膜與基板之間的

應力，造成晶格扭曲，讓表面與塊材的電子結構越不相同。

因此由 TEY 和 FY 的 XANES 光譜中得知，表面與塊材的電子結構之異同，會因不同的樣品而有不同的情形，而且在 TEY 實驗過程中，在高真空系統($<10^{-8}$ Torr)的環境，做低溫實驗，樣品表面會吸附水分子以及其他的氣體分子。此時，在表面累積一層分子厚度所需的時間，大約接近一個小時或者更短。在室溫下，TEY 的實驗可以用鑽石刀(只適用於塊材樣品，薄膜樣品不適合)等方法，在高真空環境裡做清潔表面的動作，但在低溫實驗時表面的氣體吸附是一個很大的問題。因此在低溫時，FY 會是一個比 TEY 是較正確的量測方式。而類似的問題往往也發生在 STM…等關於表面性質研究的實驗上，因此對於 STM 的實驗，只要表面的處理小心謹慎，對於了解 CMR 錳氧化物表面，還是非常有幫助的。

4.3.2 基板與樣品電子結構

我們將在這一節討論上一節提到薄膜厚度與基板之間應力的關係。塊材 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的晶格常數(0.3858 nm)剛好介在 STO(0.3905 nm)及 LAO(0.3790 nm)兩種基板的晶格常數之間，當樣品成長在 STO 基板上時， ab 平面平躺在基板上，它的晶格會被拉扯開來，因此 a 、 b 會變長， c 軸會變短；而成長在 LAO 基板上時，情形是相反的， a 、 b 會變短， c 軸會變長。因為我們實驗室的 X 光繞射儀只可以測到垂直膜面的軸向，因此我們只能由 c 軸的

長度來確認，見表4-1。Haghir-Gosnet等人，將 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 成長在LAO基板及STO基板上，晶格變化也有同樣的情形，圖4-8[25]。

圖4-9(a)是 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(100\text{ nm})$ ，入射光電場 $E//ab$ 及 $E//c$ 與STO基板的FY- XANES光譜比較圖。在光子能量約530 eV，O 2p - Mn 3d的吸收峰，入射光電場 $E//ab$ 及 $E//c$ 的吸收能量有一些差異，在 $E//ab$ 的光譜，O 2p - Mn 3d的吸收峰能量偏向531 eV，STO基板在能量531 eV時也有吸收峰，因此我們懷疑是否有可能FY的探測深度大於薄膜厚度(100 nm)，探測到基板所造成。同時也發現，STO基板在能量533、537.5及550 eV有吸收峰，但在 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(100\text{ nm})$ $E//ab$ 光譜這幾個能量位置，都與 $E//c$ 的光譜差不多，並沒有看到STO的特徵，由此推論雖然薄膜厚度才100 nm，不完全排除光譜中有基板的貢獻。若要非常確定是否有探測到STO基板，可以在實驗中量Sr或Ti的光譜，只要任何Sr或Ti的訊號，就可知道有探測到STO基板，反之，則沒有基板的貢獻。

既然以FY- XANES量測 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(100\text{ nm})$ 的光譜可能有些許的基板貢獻，甚至沒有基板的貢獻，那在 $E//ab$ 光譜中，O 2p - Mn 3d的吸收峰能量偏向531 eV，就是樣品本身的特性，造成這一個吸收峰能量偏移，推測應該是這個吸收峰是由兩個能帶所貢獻，也就是這個吸收峰由兩個吸收峰疊加而成。可能因為樣品與基板之間的應力，把 ab 平面拉扯開， c 軸被擠壓，造成的晶格扭曲，使得樣品在 ab 平面及 c 軸的電子結構改變，在樣品

*ab*平面上，在靠近能量約531 eV的吸收峰相對強度大於530 eV 的吸收峰，所以在E//*ab*的光譜，O 2*p* - Mn 3*d*的吸收峰能量才會偏向531 eV 。在圖4-9(b)TEY的光譜中，在*ab*平面O 2*p* - Mn 3*d*的吸收峰沒有偏向531 eV，應該是樣品與基板之間的應力在表面時已非常弱了，所以表面的晶格結構被扭曲的不多或幾乎已是正方體的結構，因此導致TEY光譜沒有方向性。

圖4-10 是La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/STO(250 nm) 及La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/STO(350 nm) E//*ab*及E//*c*的比較圖，在能量530 eV O 2*p* - Mn 3*d*的吸收峰，E//*ab*也是往高能量偏了一點，但是不像圖4-9薄的樣品在E//*ab* O 2*p* - Mn 3*d*的吸收峰能量偏向531 eV。應該是這兩個薄膜厚度較厚，當薄膜成長越厚時，其晶格排列會越整齊，樣品與基板之間的應力效應相對於樣品整體較弱，所以厚的樣品比薄的樣品在*ab*平面O 2*p* - Mn 3*d*的吸收峰能量較偏向530 eV。

由此可知，樣品與基板之間的應力影響了樣品的晶格結構及電子結構，而且也影響了表面與塊材電子結構的異同。

4.3.4 溫度變化與樣品電子結構

以下我們將對溫度變化做討論，圖4-11 是La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/STO(~250 nm) 和 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/STO(~350 nm)在溫度 T= 30 K 時，入射光電場 E//*ab* and E//*c*，O K edge FY- XANES 光譜圖，在 E//*ab* 能量約 530 eV，O2*p* – Mn 3*d* 的吸收峰並不像圖 4-10 在溫度 T= 300 K 時，有往高能量的地方偏移，而且

不論是 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在溫度為 300 K 時，是在居里溫度以上；還是 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在溫度為 300 K 時，是在居里溫度以下，在溫度為 300 K 時，兩者 O2p – Mn 3d 的吸收峰都有往 531 eV 偏移，而在溫度為 30 K 時，兩者 O2p – Mn 3d 的吸收峰卻都沒有往 531 eV 偏移，因此 O2p – Mn 3d 的吸收峰若如上一節推測是由兩個吸收峰疊加而成的，那兩個吸收峰哪一個在什麼溫度時會比較強，應該是與居里溫度無關的。

圖 4-12(a)(b)及圖 4-13(a)(b)是 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(250 \text{ nm})$ 及 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(350 \text{ nm})$ ，溫度在 300 K 與 30 K，O K edge Fluorescence yield XANES 光譜，入射光電場(a) $E//ab$, (b) $E//c$ 。在光子能量約在 530 eV 的那一個峰，在低溫時會分裂成兩個，也就是在越低溫時，自旋向上及自旋向下的能階由於交換交互作用(exchange interaction)會分裂開來，所以 $e_g\uparrow$ 和 $t_{2g}\downarrow$ 能階會分開來，如圖 4-15 [31]。J.-H. Park 也觀察到此現象，而且越低溫時，自旋向上及自旋向下的能階分裂越開，在光譜上可看出 $e_g\uparrow$ 的吸收峰越明顯，如圖 4-16 [32]。因此我們推論 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 低溫時能帶結構，見圖 4-17。

圖 4-14 是 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(100 \text{ nm})$ 在 ab 平面，溫度為 300 K 與 50 K 時，O K edge FY- XANES 光譜，在低溫光譜中，並沒有發現 $e_g\uparrow$ 和 $t_{2g}\downarrow$ 能階分裂開來的現象，造成的原因目前還不太清楚，應該與此樣品薄膜太薄，晶格扭曲造成電子結構改變有關。

在圖 4-16 中，當 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 溫度為 370 K 時，溫度已經大於其居里溫度($T_C = 360$ K)，在光譜中顯示 $e_g\uparrow$ 和 $t_{2g}\downarrow$ 同時存在，只是 $e_g\uparrow$ 的吸收峰比 $t_{2g}\downarrow$ 的吸收峰小，也就是在 370 K 時 $t_{2g}\downarrow$ 能帶上的電洞數目比 $e_g\uparrow$ 能帶上的電洞數目多，然而這種情形卻無法以圖 4-15 的能帶圖來解釋，因為在圖 4-15 中 $T > T_C$ ， $t_{2g}\uparrow$ 和 $t_{2g}\downarrow$ 能帶是全填滿的， $t_{2g}\downarrow$ 能帶是沒有電洞的，所以圖 4-15 的能帶圖不適合解釋圖 4-16 $e_g\uparrow$ 和 $t_{2g}\downarrow$ 分裂的情形。在本實驗中，圖 4-13 當 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 溫度為 300 K 時，溫度低於其居里溫度($T_C \approx 360$ K)，也像圖 4-16 一樣，在光譜中顯示 $e_g\uparrow$ 和 $t_{2g}\downarrow$ 同時存在，因此得有另一個能帶圖來取代圖 4-15。但本實驗的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 與圖 4-16 的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 其居里溫度非常接近，但是在溫度同樣為 300 K 時，圖 4-16 $e_g\uparrow$ 和 $t_{2g}\downarrow$ 已分裂開來，但本實驗的 $e_g\uparrow$ 和 $t_{2g}\downarrow$ 卻沒有明顯的分裂開來，目前還不知造成這個差異的原因。

對於溫度變化與 CMR 錳氧化物的關係，還有太多的疑問存在，其能帶結構也還不是非常確定，未來可以考慮多做幾種溫度的變化，也許可以在溫度變化中發現樣品及其光譜更細微的變化。

Mn- $L_{2,3}$ XANES spectra

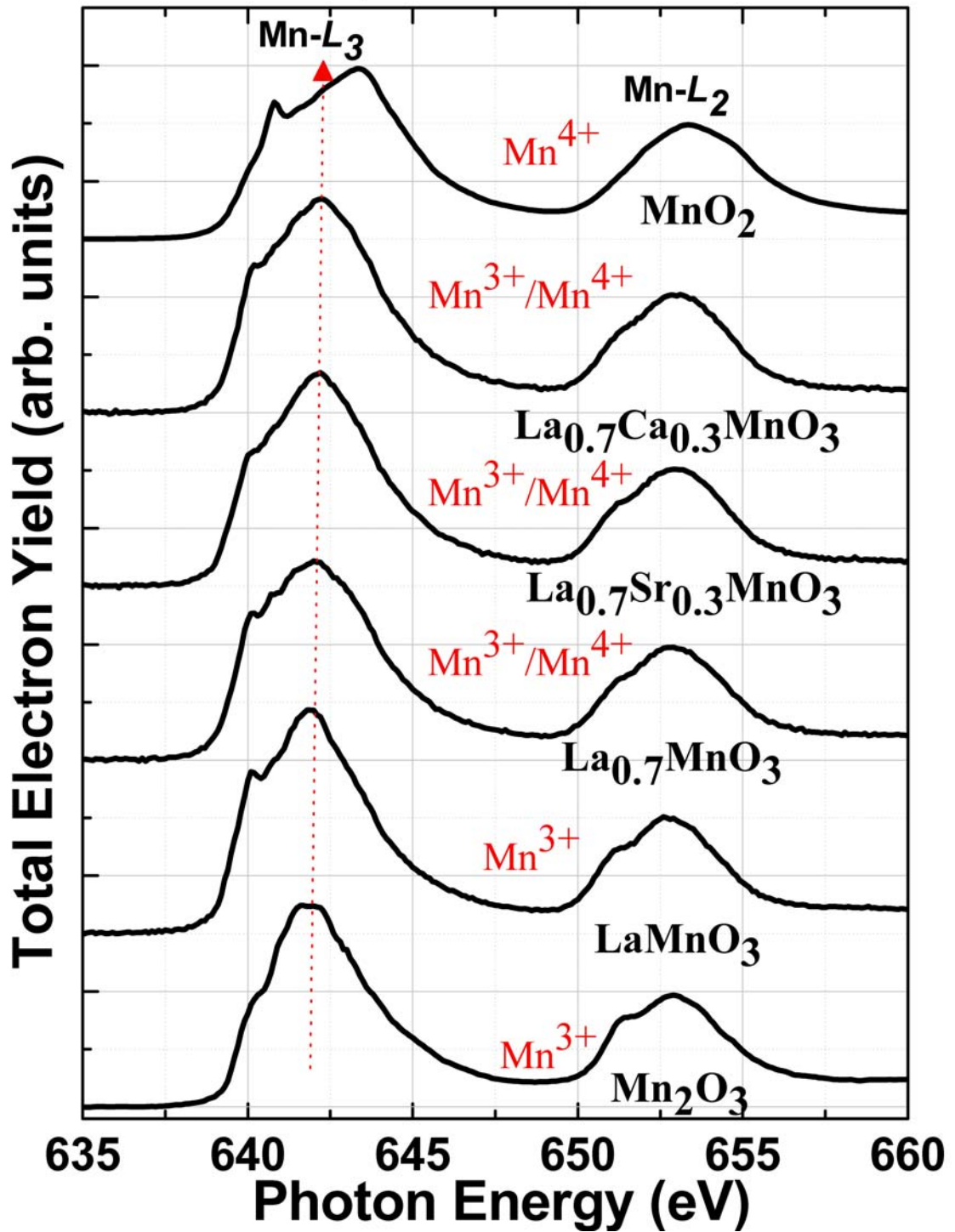


圖 4-3 入射光電場平行薄膜 ab 平面，Mn L edge XANES 光譜。

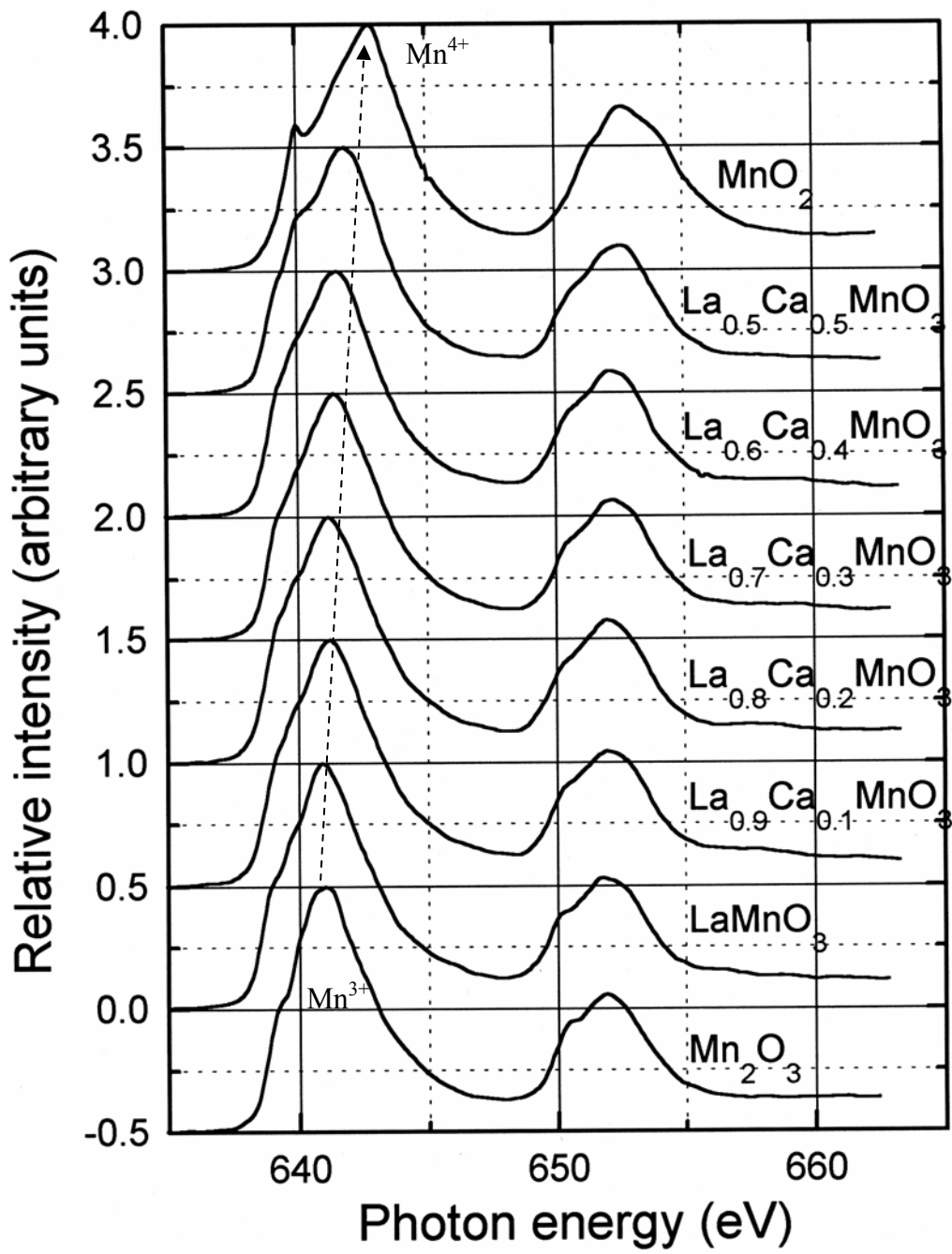
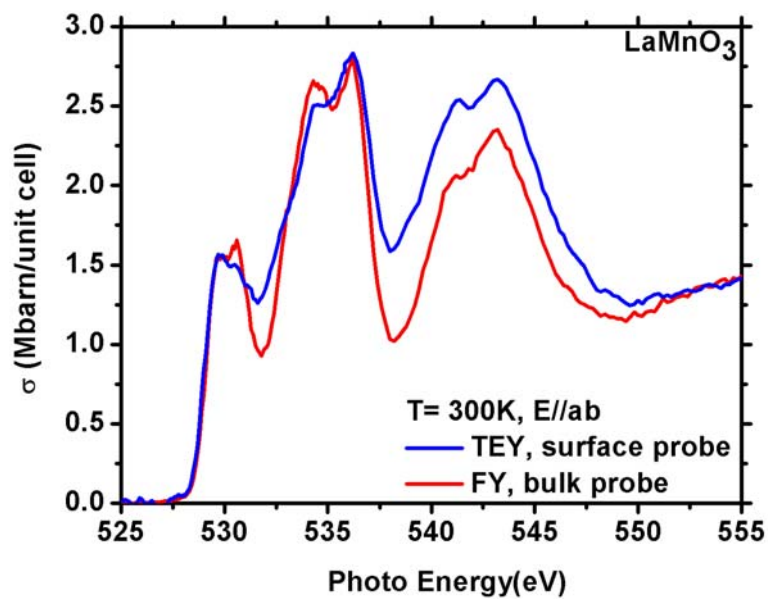


圖 4-4 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$), Mn L edge XANES 光譜[28]。

(a)



(b)

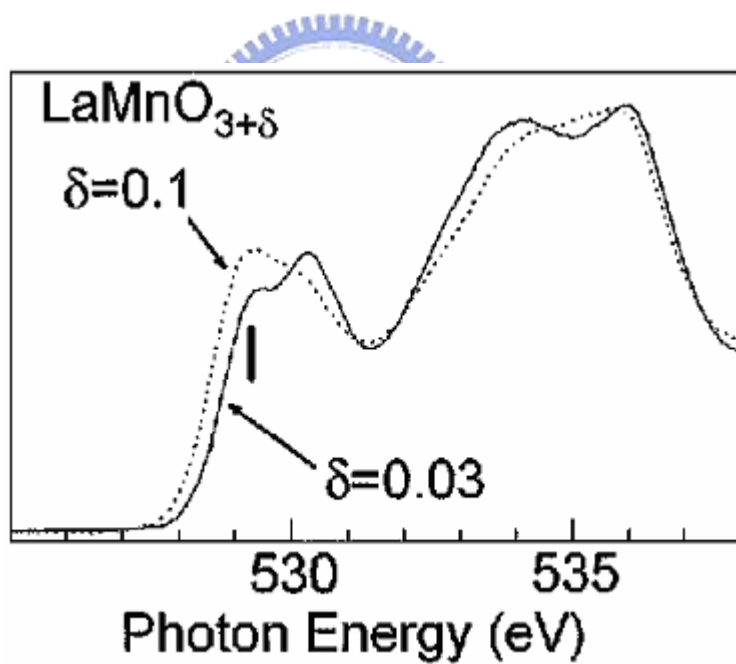


圖 4-5(a) LaMnO_3 在室溫下，入射光電場平行薄膜 ab 平面，O K edge TEY 和 FY XANES 光譜。

(b) $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($\delta = 0.1$ and $\delta = 0.03$) 之 XAS 光譜圖[29]。

(c)

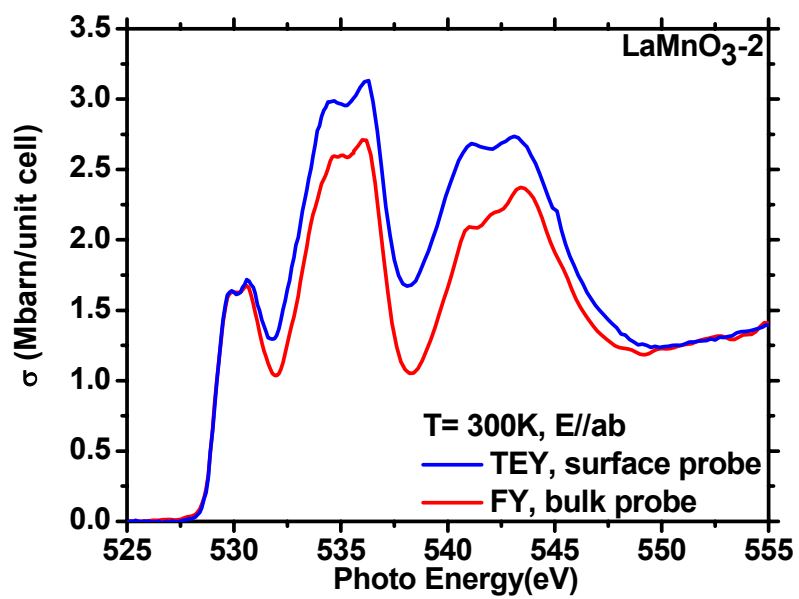
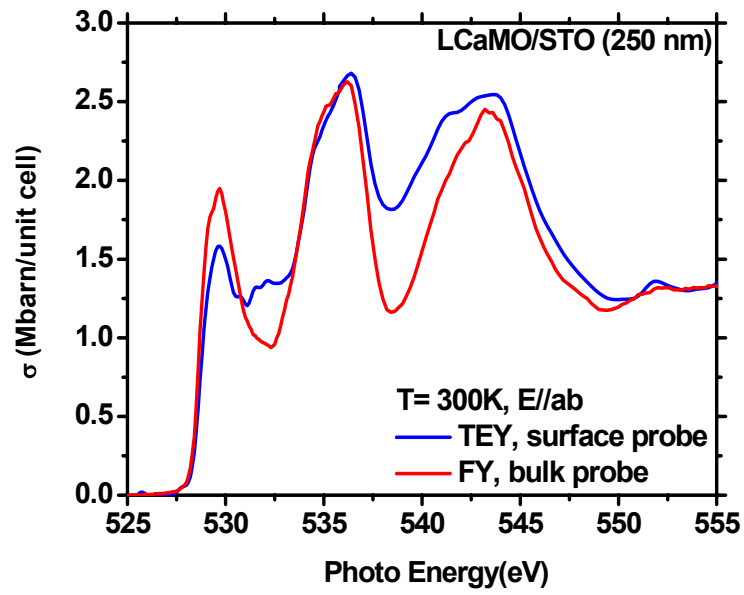


圖 4-5(c) 第二次的 LaMnO₃ 在室溫下，入射光電場平行薄膜 *ab* 平面，O *K* edge TEY 和 FY XANES 光譜。

(a)



(b)

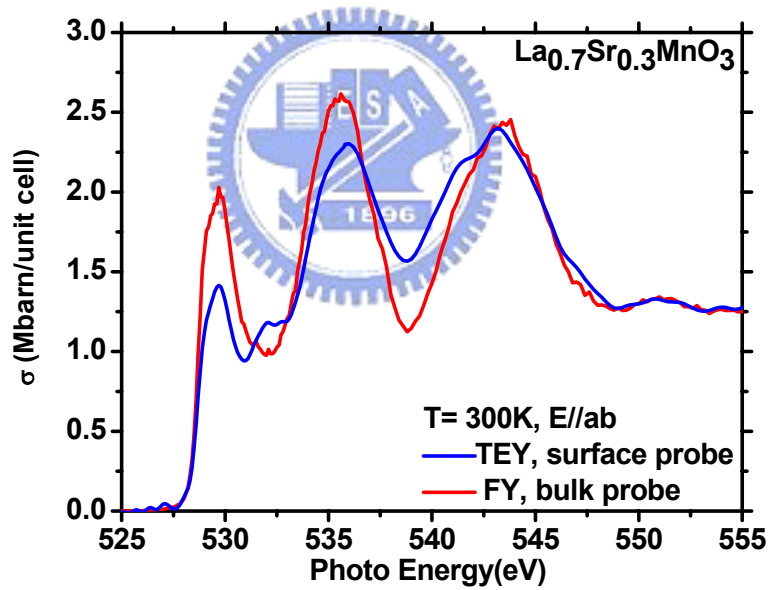
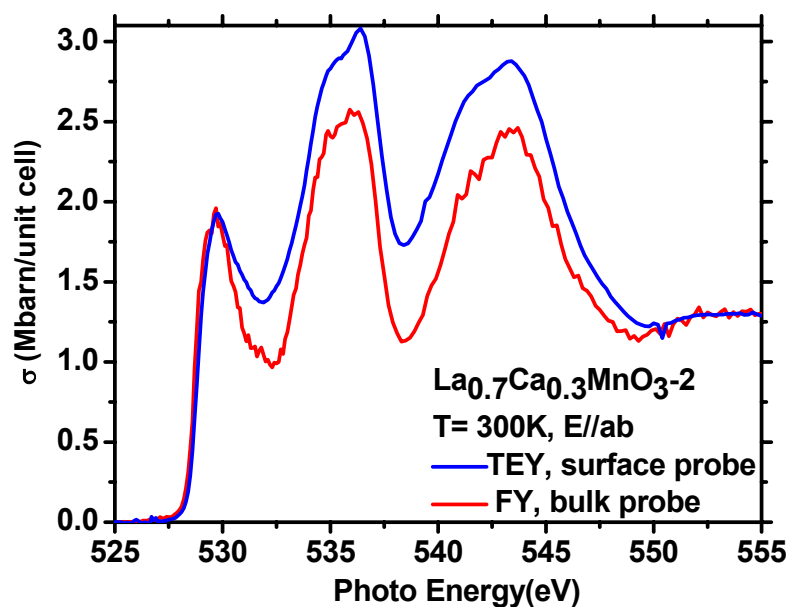


圖 4-6 在室溫下，入射光電場平行薄膜 ab 平面，O K edge TEY 和 FY-XANES 光譜，(a) La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/STO(\sim 250 nm)，
(b) La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/STO(\sim 350 nm)。

(c)



(d)

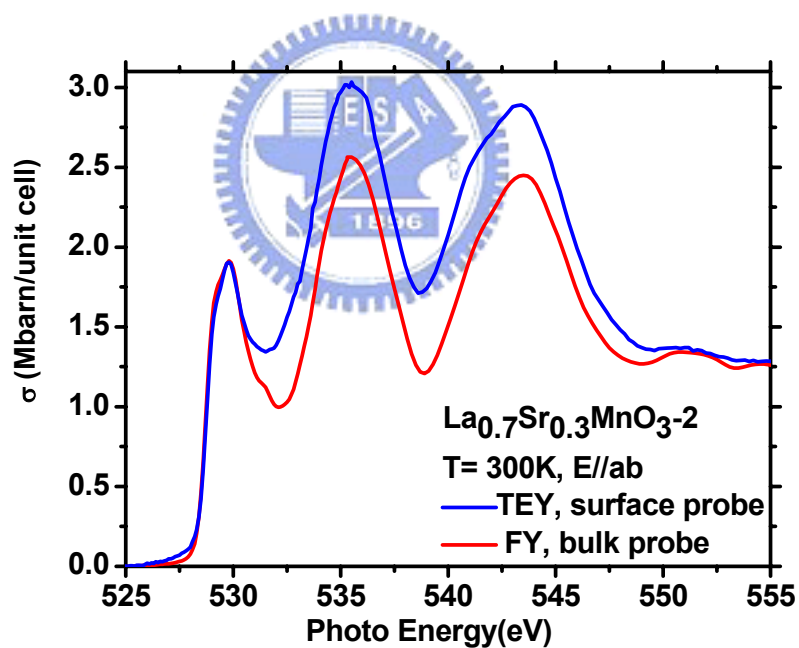


圖 4-6 在室溫下，入射光電場平行薄膜 ab 平面，O K edge TEY 和 FY-XANES 光譜，(c)第二次的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}$, (d)第二次的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}$ 。

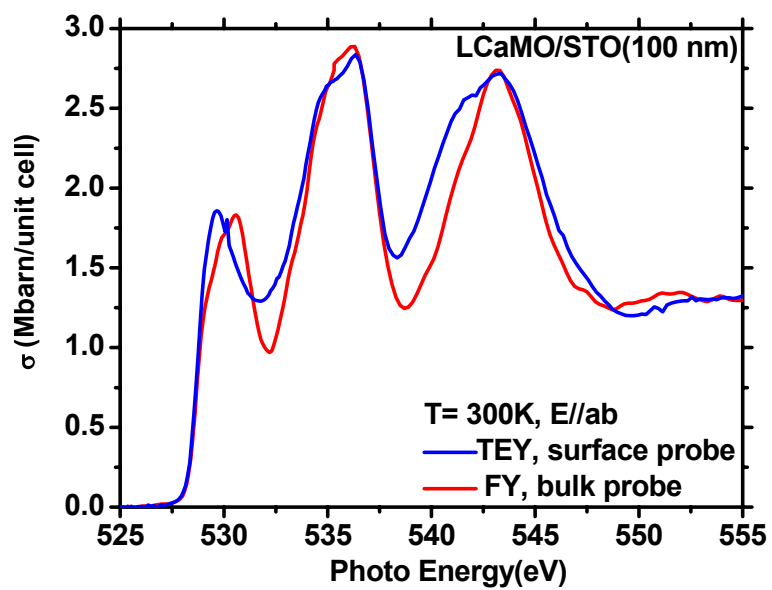


圖 4-7 在室溫下，入射光電場平行薄膜 ab 平面，O K edge TEY 和 FY-XANES 光譜， $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(100 \text{ nm})$ 。

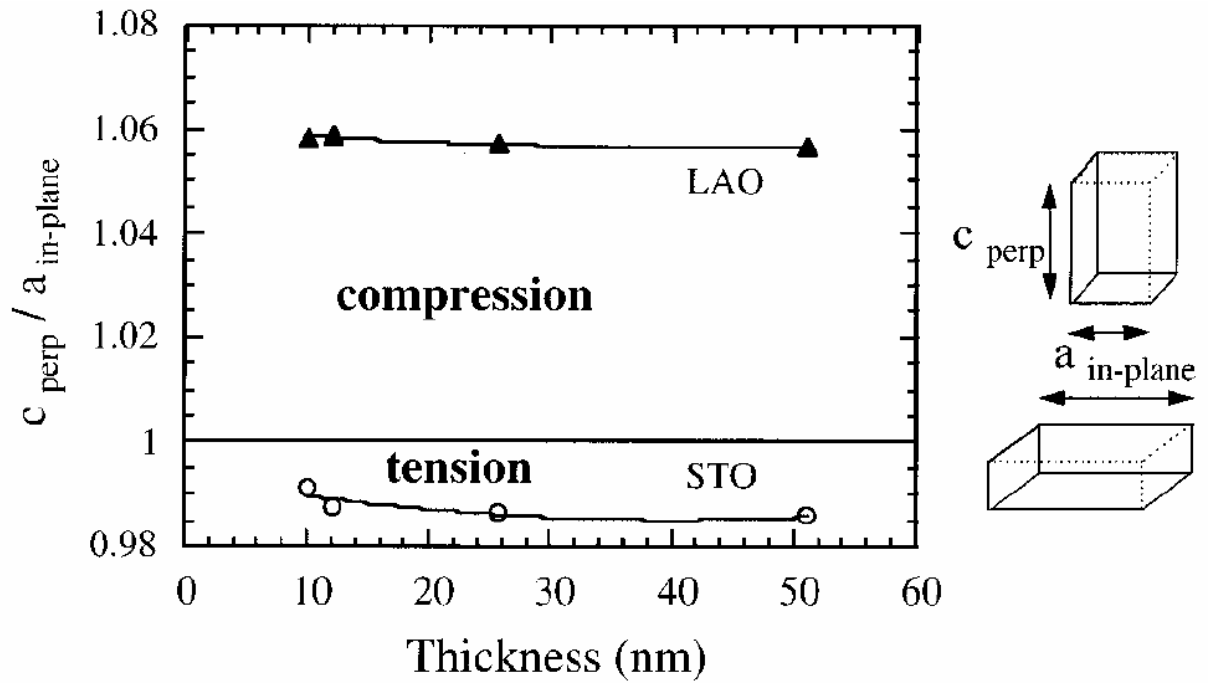
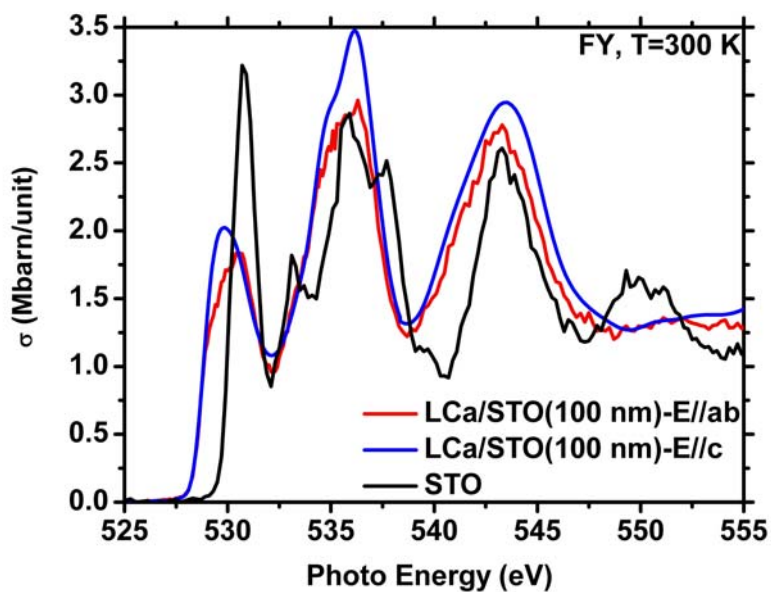


圖4-8 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 成長在LAO和STO基板上，晶格常數 c/a 比例與薄膜厚度之比較圖。(晶格常數，LSMO塊材：0.3889 nm；LAO基板：0.3789 nm；STO基板：0.3905 nm)[25]。

(a)



(b)

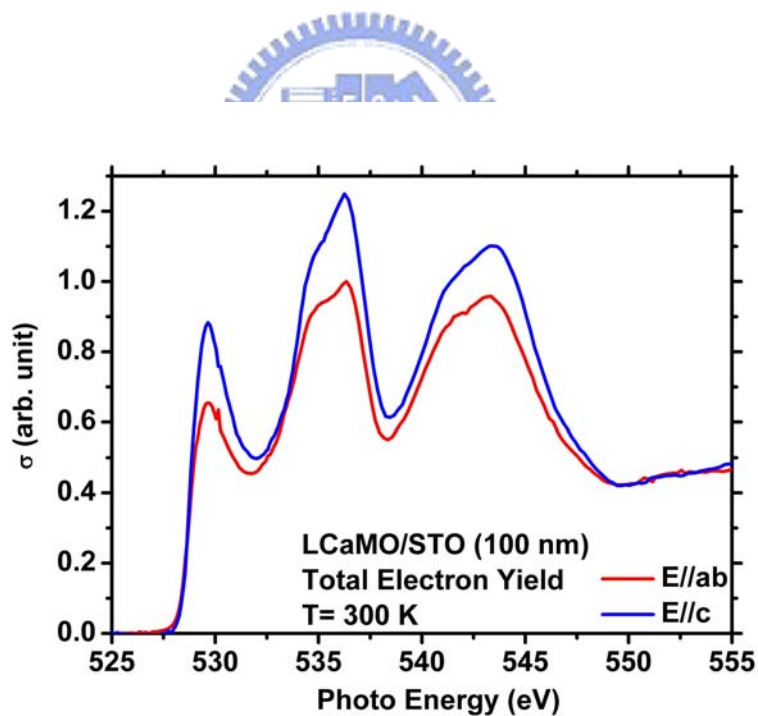
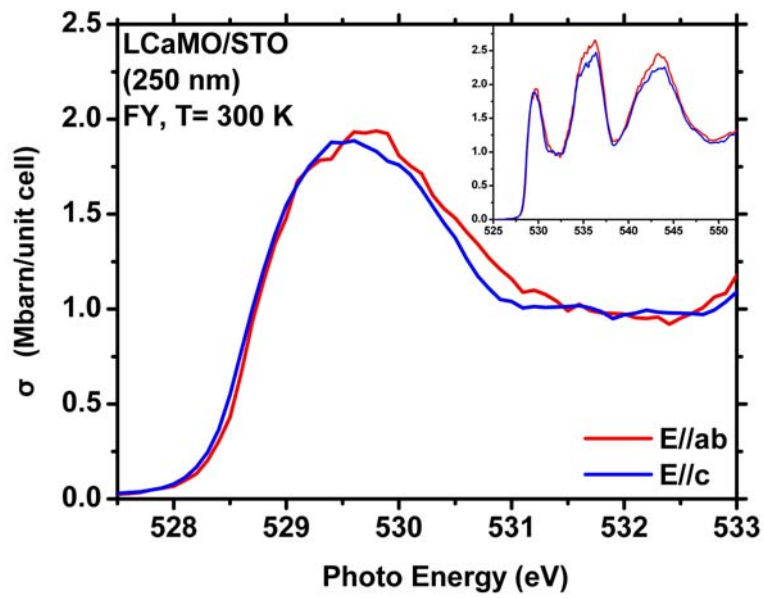


圖 4-9 (a)在室溫下， $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(100\text{ nm})$ 與 STO 基板的 O K edge FY-XANES 光譜。

(b) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(100\text{ nm})$ 的 O K edge TEY-XANES 光譜。

(a)



(b)

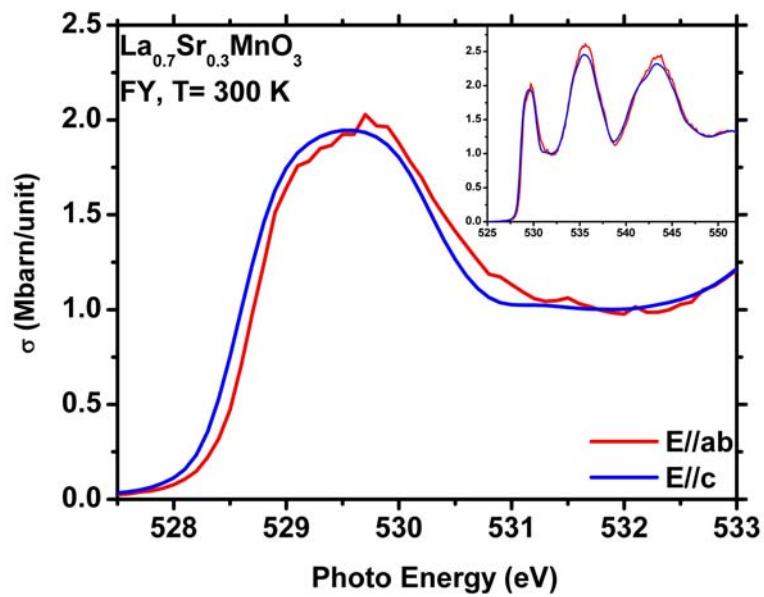
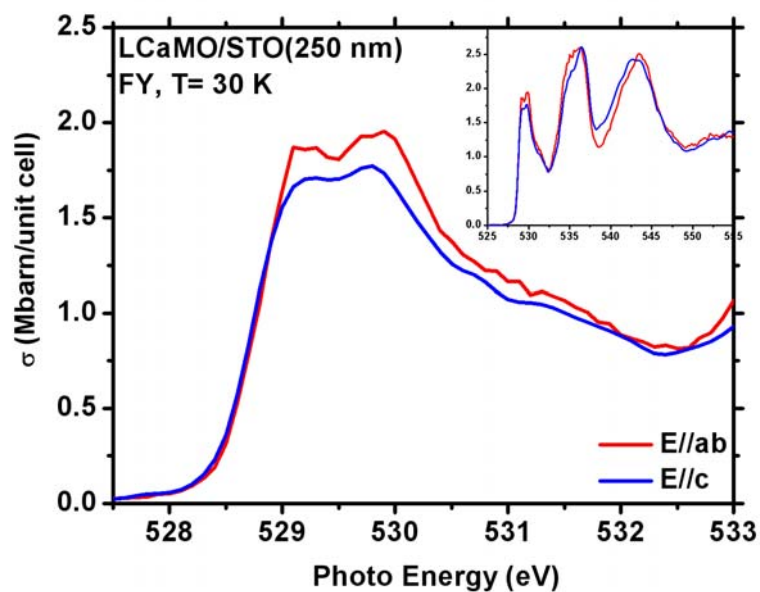


圖 4-10 在室溫下，入射光電場 E//ab and E//c，O K edge FY- XANES 光譜(a)

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}$ (~250 nm), (b) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}$ (~350 nm)。

(a)



(b)

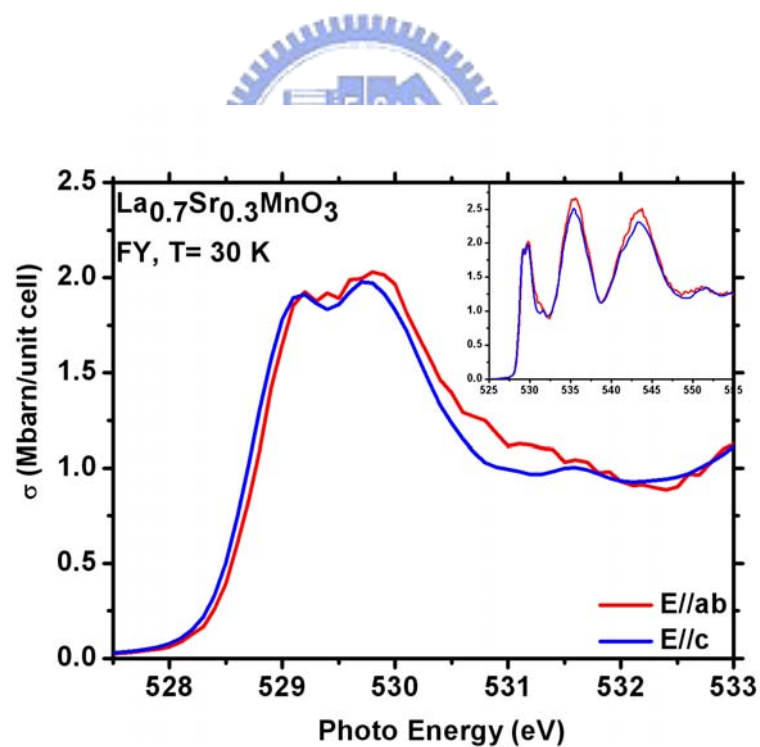
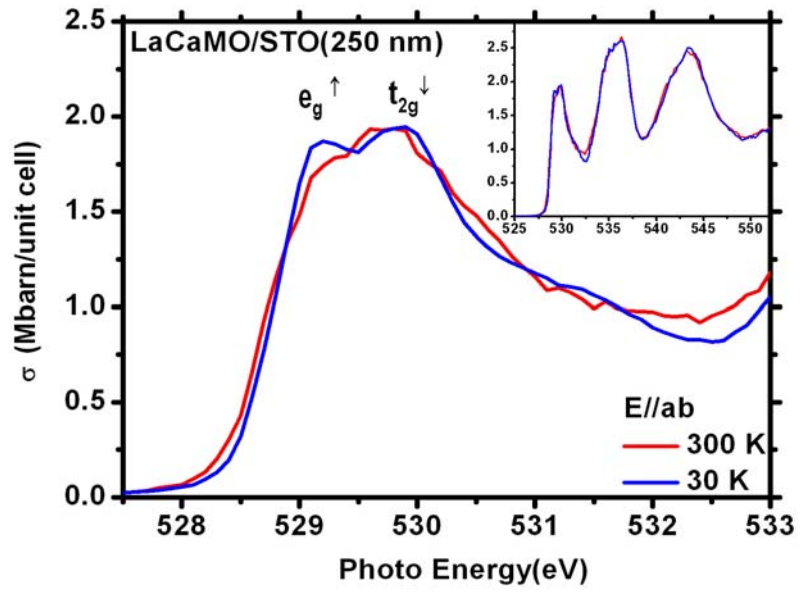


圖 4-11 T= 30 K 時，入射光電場 E//ab and E//c，O K edge FY- XANES 光譜

(a) La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/STO(~250 nm), (b)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/STO(~350 nm)。

(a)



(b)

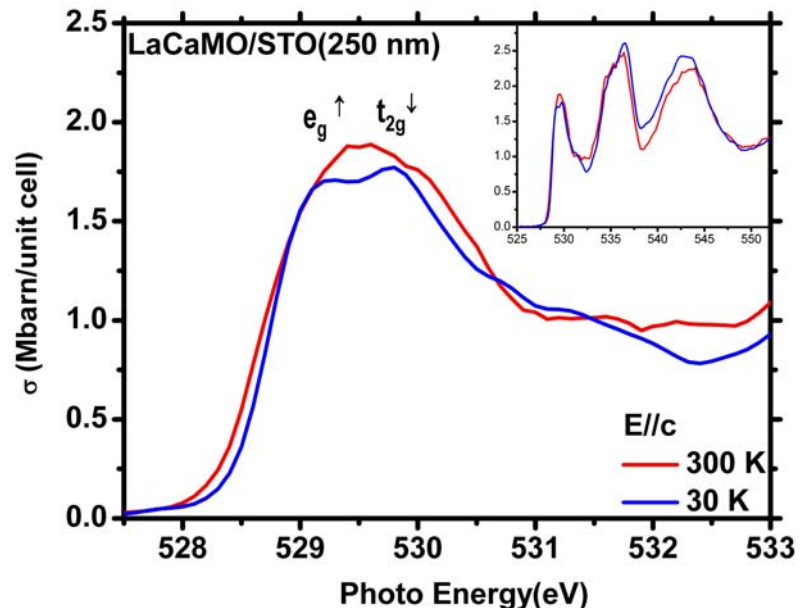
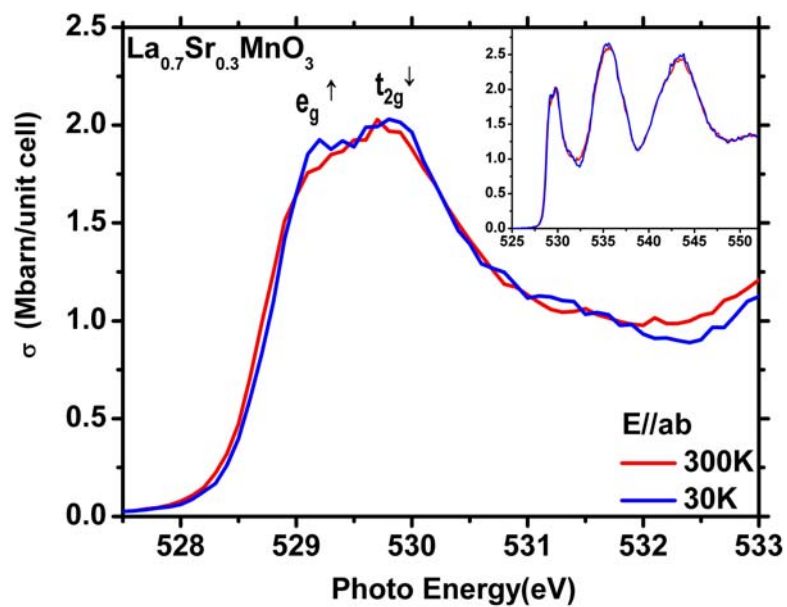


圖 4-12 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(250 \text{ nm})$ ，溫度在 300 K 與 30 K，O K edge FY-

XANES 光譜，入射光電場(a) $E//ab$, (b) $E//c$ 。

(a)



(b)

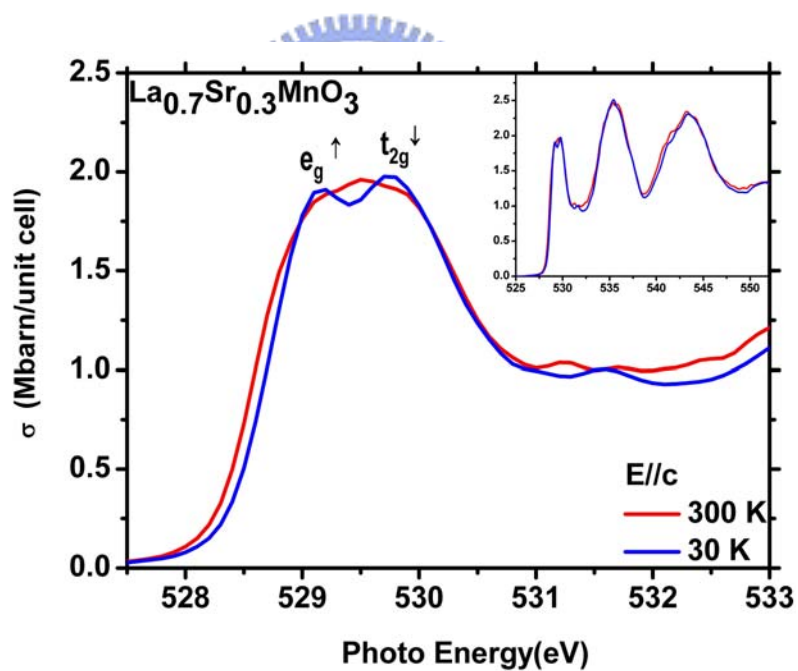


圖 4-13 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(300 \text{ nm})$ ，溫度在 300 K 與 30 K，O K edge FY-

XANES 光譜，入射光電場(a) $E//ab$, (b) $E//c$ 。

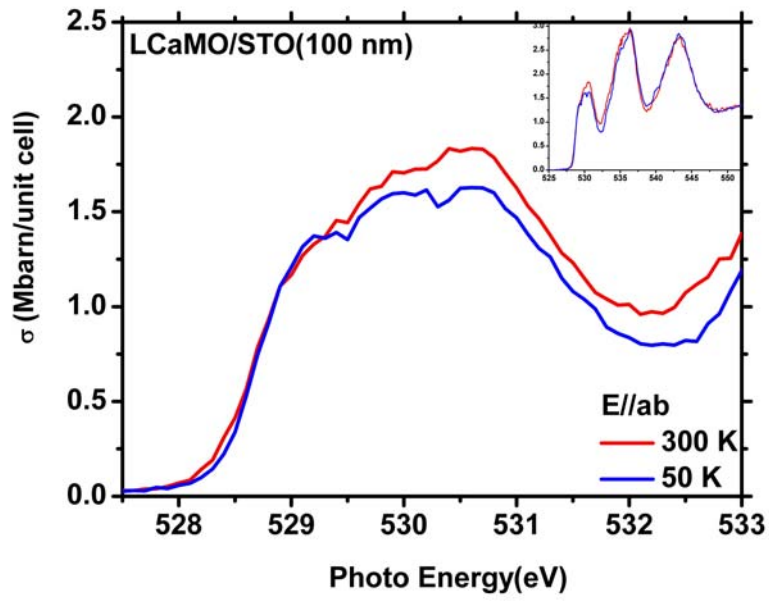


圖 4-14 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}(100 \text{ nm})$ ，溫度在 300 K 與 50 K，O *K* edge FY-XANES 光譜，入射光電場 $E//ab$ 。



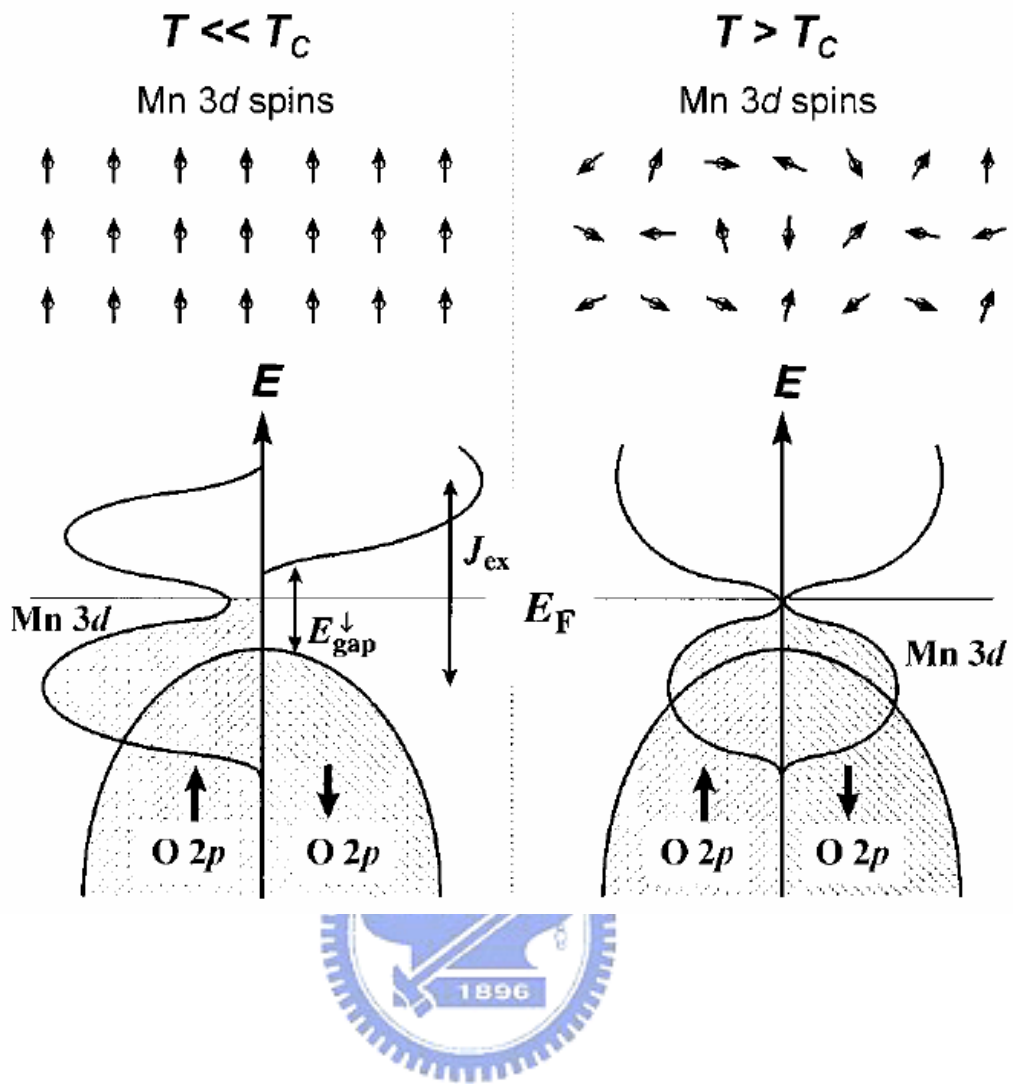


圖 4-15 鈣鈦礦結構錳氧化物，溫度遠小於居里溫度 $T \ll T_C$ 及溫度大於居里溫度 $T > T_C$ ，Mn 3d 自旋方向與能帶圖。 J_{ex} 是漢德規則交換能量， E_{gap}^{\downarrow} 是少數自旋態之絕緣能隙。[31]

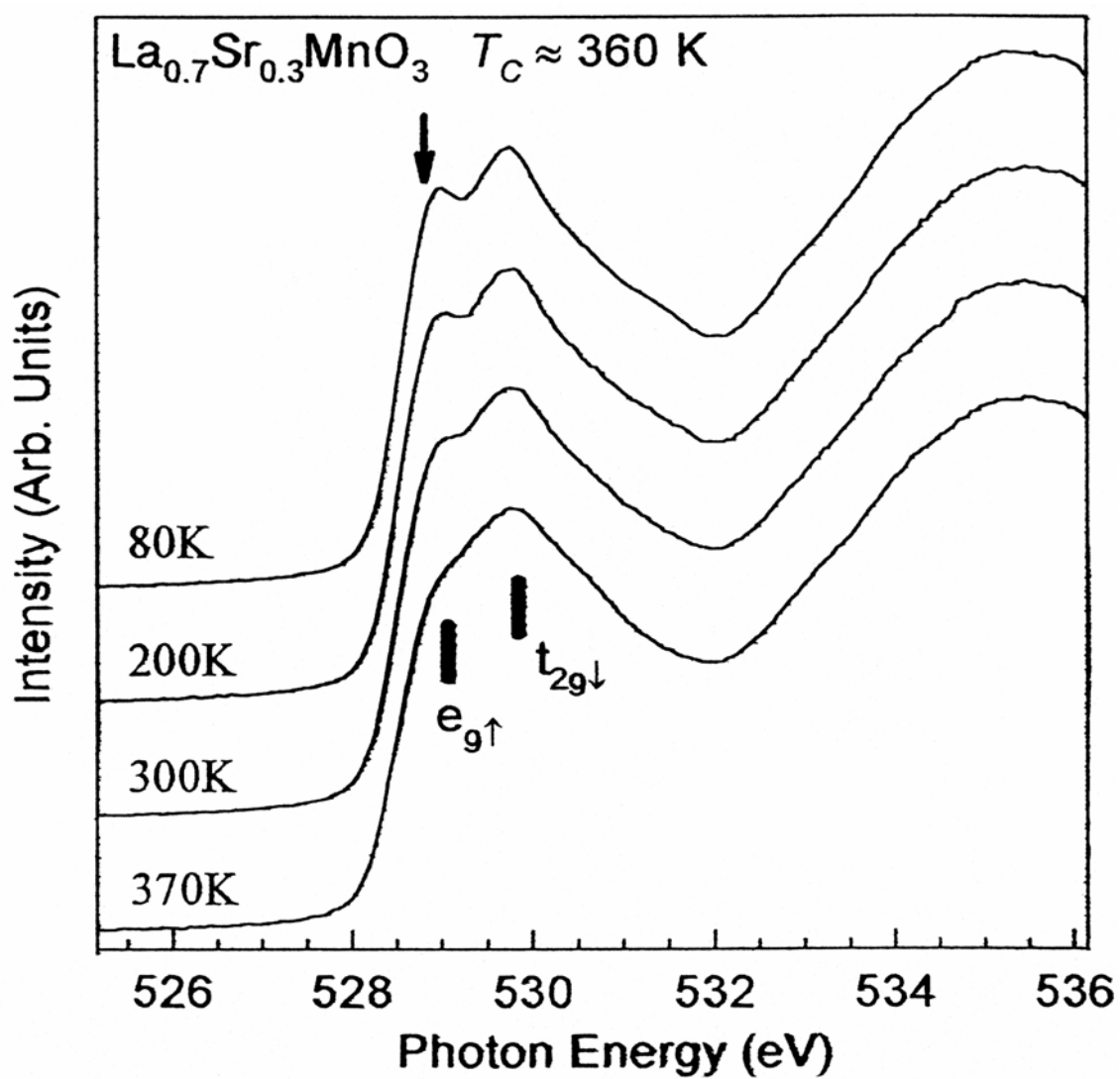


圖 4-16 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/STO，溫度在 80 K、200 K、300 K 與 370 K，O K edge

XANES 光譜[32]。

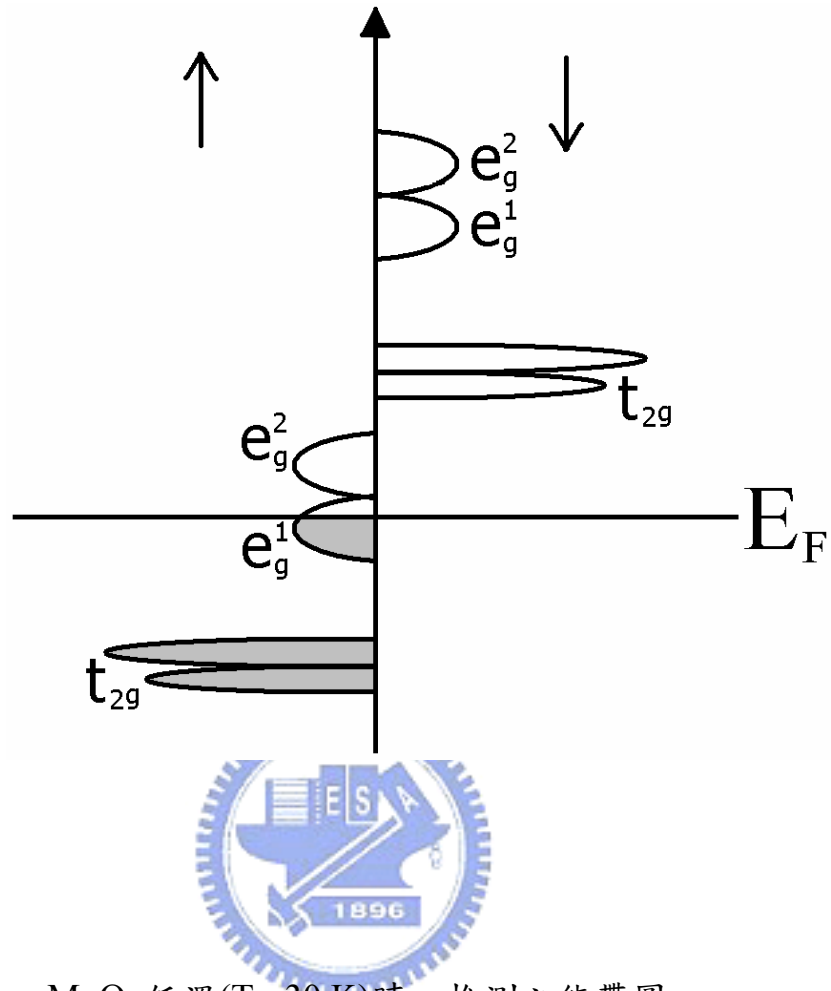


圖 4-17 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 低溫($T= 30 \text{ K}$)時，推測之能帶圖

第五章 結論與未來工作展望

5.1 結論

在本實驗中發現影響薄膜表面與塊材的異同的原因，可能有兩種：

1. 薄膜的組成成分已改變。
2. 薄膜與基板之間應力，造成薄膜晶格結構變化而引起薄膜之電子結構不同。

第一種情形在 LaMnO_3 的第一個樣品中，觀察到薄膜表面的氧比塊材的氧多，但是在第二個 LaMnO_3 薄膜中表面與塊材電子結構相近，因此並不是每一次都會有薄膜表面的組成成分改變的情形，因此在處理薄膜表面時，要特別小心謹慎。

第二種情形是改變 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的厚度，在薄的樣品(100 nm)中受到薄膜與基板之間應力，使得在 FY 光譜中 O 2p – Mn 3d 的吸收峰在 *ab* 平面與 *c* 軸有不一樣的電子結構。在 TEY 光譜中，因為薄膜與基板之間應力已經很弱，因此在 TEY 的光譜中，沒有發現樣品的方向性。而在厚的樣品(250 nm)中，薄膜與基板之間的應力效應相對於樣品整體的特性較弱，所以在 FY 光譜中 O 2p – Mn 3d 的吸收峰在 *ab* 平面與 *c* 軸雖有不一樣的電子結構但卻不像薄的樣品相差那麼多。而在薄的樣品 FY 光譜中，可能會有些

許基板的貢獻，這一點是有待確定的。

對於溫度變化對 CMR 錳氧化物的影響，在低溫($T=30\text{ K}$)時，能量 530 eV 的吸收峰會分裂成 $e_g\uparrow$ 和 $t_{2g}\downarrow$ 兩個吸收峰，而適合實驗結果的能帶圖，有待理論學家來探討。

5.2 未來工作展望

因為以 FY 量測薄的樣品時，FY 的探測深度有可能大於薄膜厚度(100 nm)，而探測到基板，但在光譜中看不太出有基板的貢獻，所以未來可以先量測 Sr 或 Ti 的光譜，確定光譜是否會有基板的貢獻，得知是否 FY 的探測深度大於薄膜厚度，若是有基板的貢獻時，以後在成長薄膜時，就得長厚一點，至於要多厚，可能也要先多成長幾片不同厚度的樣品，量測出當薄膜厚度到達多少時，才不會有基板的貢獻。

未來也可將樣品成長在不同的基板上，探討不同的基板對樣品的電子結構之影響。

可以改變多個溫度變化，來觀察溫度變化對 CMR 錳氧化物更細微的變化，也許可以找到適合的能帶結構圖來解釋看到的現象。

參考文獻

- [1] Jonker, Van Santen, *Physica (Utrecht)* **16**, 337 (1950).
- [2] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
- [3] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- [4] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [5] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, and S. -W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
- [6] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
- [7] M. Fäth, S. Freisen, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aart, and J. A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999).
- [8] C. Simom, S. Mercone, N. Guiblin, C. Martin, A. Brûlet, and G. André, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 207202 (2002).
- [9] P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato, and G. Polla, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137001 (2002).
- [10] A. J. Millis, B. I. Shraiman, and R. Mueller, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 175 (1995).
- [11] L. Zhang, C. Israel, A. Biswas, R. L. Greene, A. de Lozanne, *Science* **298**,

805 (2002).

[12] M. Mayr, A. Moreo, J. A. Vergés, J. Arispe, A. Feiguin, and E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **86**, 135 (2001).

[13] T. Becker, C. Streng, Y. Luo, V. Moshnyaga, B. Damaschke, N. Shannon, and K. Samwer, Phys. Rev. Lett. **89**, 237203 (2002).

[14] 劉祥麟 物理雙月刊，第二十四卷五期，P.645-651 (2002)。

[15] C. Zener, Phys. Rev. B. **82**, 403 (1951).

[16] P.-G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).

[17] Y. Tokura, in Colossal Magnetoresistive Oxides, Gordon and Breach Science Publishers, Ed. Y. Tokura (2000).

[18] 交大電物所 張維仁提供



[19] D. Stauffer and A. Aharony: *Introduction to Percolation Theory* (Taylor & Francis, London 1994)

[20] Elbio Dagotto, in Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance, Springer, Ed. Elbio Dagotto (2003).

[21] User's Manual of the 6m-HSGM Beamline at SRRC. May 1996.

[22] Joachim Stöhr, In NEXAFS Spectroscopy, Springer-Verlag, Ed. Joachim Stöhr (1992).

[23] S. Eisebitt, T. Böske, J.-E. Rubensson, and W. Eberhardt, Phys. Rev. B **47**,

14013 (1993).

[24] R. Mahendiran, S. K. Tiwary, A. K. Raychaudhuri, and T. V. Ramakrishnan, Phys. Rev. B **53**, 3348 (1996).

[25] A. M. Haghiri-Gosnet, J. Wolfman, B. Mercey, Ch. Simon, P. Lecoeur, M. Korzenski, and M. Hervieu, J. Appl. Phys. **88**, 4257 (2000).

[26] Y. H. Li, K. A. Thomas, P. S. I. P. N. de Silva, L. F. Chen, A. Goyal, M. Rajeswari, N. D. Mathur, M. G. Blamire, J. E. Evetts, T. Venkatesan, and J. L. MacManus-Driscoll, J. Mater. Res. **13**, 2164 (1998).

[27] O. H. Hansteen, Y. Bréard, H. Fjellvåg, B. C. Hauback, Solid State Sciences **6**, 279 (2004).

[28] 中山大學 楊弘敦 教授 實驗室提供。

[29] J.-H. Park, C. T. Chen, S.-W. Cheong, W. Bao, G. Meigs, V. Chakarian, and Y. U. Idzerda, Phys. Rev. Lett. **76**, 4215 (1996).

[30] Z. Iqbal, E. Leone, R. Chin, A. J. Signorelli, A. Bose, and H. Eckhardt, J. Mater. Res. **2**, 768 (1987).

[31] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, Nature **392**, 794 (1998).

[32] J.-H. Park unpublished.