國立臺灣大學

教育部高等教育深耕計畫-特色領域研究中心 國內學人短期來校研究中心

訪問研究報告

訪問中心名稱:新穎材料原子級科學研究中心

研究計畫名稱: Investigation of strain effect on the multiferroic properties of GaFeO3 epitaxial thin films

訪問學者姓名:韓岱君

訪問期間:108年4月1日至108年6月30日 報告日期:108年8月27日

一、研究目的

多鐵性材料(multiferroics)是同時具有磁性和鐵電性的多功能材料,而且還可 能具備潛在的磁電耦合效應。由於多鐵性材料令人著述的物理特性和未來工業應 用前景,例如:快速寫入、省電和非破壞性數據存儲等,因而吸引許多研究團隊 對多鐵性材料進行了深入的研究^[14]。然而,單相多鐵性材料在室溫下很少能同 時表現出自發磁化和電極化。目前,在單相多鐵性磁電材料中,雖然 BiFeO3 具 有高於室溫的多鐵有序溫度,但其磁結構為 G-type 反鐵磁有序,且其磁電耦合 效應較弱,因而限制了 BiFeO3 在多功能元件方面的應用價值^[5]。最近,鎵鐵氧 化合物(GaFeO3, GFO)作為室溫多鐵性材料的候選材料而備受關注^[6-15]。GFO 同 時具有亞鐵磁性、壓電性、鐵電性及磁電效應,其結晶為正交(orthorhombic)結 構,空間群為 Pc2₁n。GFO 的 Fe 離子自旋沿著 c 軸方向具有磁晶各向異性 (magnetocrystalline anisotropy)之亞鐵磁性質^[16-18]。另外,GFO 在室溫下沿著 b 軸方向具有自發電極化(spontaneous polarization)特性^[18,19]。

迄今為止,已有研究團隊^[8,14,15]嘗試在 SrTiO₃(111)和 YSZ(100)基板上成長多 鐵性 GFO 薄膜,但因其複雜的正交結構,而難以獲得單晶 GFO 薄膜。因為 GFO 薄膜的物理特性與其製備條件有很大的相依性,換句話說,由於 GFO 分別沿 GFO[001]和 GFO[010]方向具有大的磁晶各向異性和自發電極化,所以晶疇取向 (crystal-domain orientation)強烈地影響 GFO 的亞鐵磁和鐵電性質。因此,本專題 研究期望藉由脈衝雷射濺鍍儀(PLD)在不同的單晶基板上成長 GFO 磊晶薄膜,並 改變不同的 GFO 薄膜厚度,以探討應力(strain)對 GFO 磊晶薄膜的多鐵性質之影 響。

二、研究方法

1. GaFeO3(GFO)靶材之製備

本研究使用的 GFO 靶材(target)是利用溶膠-凝膠法(sol-gel method)並以檸檬酸(citric acid)作為螯合劑所製備而成^[20]。首先,我們選擇硝酸鹽作為原始材料, 將硝酸鎵[Ga(NO₃)₃·xH₂O]和硝酸鐵[Fe(NO₃)₃·9H₂O]依所需化學計量比例溶解於 去離子水中。然後再添加適量的檸檬酸到上述之硝酸鹽混合溶液中,待攪拌均勻後,將此混合溶液在 120°C 下乾燥以形成凝膠。緊接著,將獲得的凝膠進行熱處 理直至燃燒過程完成,再將此前驅粉末加以研磨並在800°C下燒結2小時。最後, 我們將燒結後的粉末再次研磨均勻並利用壓靶機將粉末壓成1吋大小的靶材。而 圖1是我們製作的GFO靶材的室溫X光繞射圖譜,若將各繞射峰與JCPDS卡(No. 26-0673)進行比對,則其結晶為正交(orthorhombic)結構且無其他的雜相訊號出 現。



圖1GFO 靶材的 XRD 圖譜。

2. GaFeO3 薄膜之製作

本研究利用脈衝雷射濺鍍儀(Pulsed Laser Deposition, PLD)分別於 SrTiO₃(100) [STO(100)]、SrTiO₃(111) [STO(111)] 和 YSZ(111) 基板上濺鍍 GFO 薄膜。此 PLD 設備是由凝態科學研究中心(新穎材料原子級科學研究中心)研究員林昭吟博士 之實驗室所提供,用以濺鍍高品質的 GFO 磊晶薄膜。表 1 是 GFO 薄膜的製程條 件,當完成薄膜濺鍍後,則 GFO 薄膜在 200 mTorr 的氧氣壓力下冷卻至室溫。

Target	GaFeO ₃ ceramic disk	
Substrates	STO(100) \cdot STO(111) \cdot YSZ(111)	
Substrate temperature	750 °C	
Gas pressure (O ₂)	750 mTorr	
Laser	KrF excimer ($\lambda = 248$ nm)	
Repetition frequency	10 Hz	
Target-substrate distance	5 cm	
Deposition time	8 ~ 60 min	

表1GFO 薄膜的製程條件。

3. GaFeO3 薄膜的物性分析

本專題研究是筆者與凝態科學研究中心(新穎材料原子級科學研究中心)研 究員林昭吟博士及朱明文博士共同合作參與,而中心提供的物性分析之研究設備 如下:

(1). X 光繞射儀(X-ray diffractometer, XRD):進行GFO薄膜樣品的晶體結構鑑定、 優選方位判定以及晶格常數之計算。

(2). 物理性質量測系統(Physical Property Measurement System): 進行 GFO 薄膜樣 品的磁性質(如矯頑場、殘餘磁化量及飽和磁化量等)與電性質(如 I-V 曲線)之量 測分析。

三、研究成果

主要研究成果可分為在不同基板成長 GFO 薄膜之結構分析、不同厚度的 GFO 薄膜之物性研究雨部分,分別說明如下:

1. 在不同基板成長 GFO 薄膜之結構分析

由於 GFO 分別沿 GFO[001]和 GFO[010]方向具有大的磁晶各向異性和鐵電 極化,因此其晶疇取向(crystal-domain orientation)強烈地影響亞鐵磁和鐵電性質。 而控制晶疇取向最有希望的方法是使用基板取向誘導的磊晶應變(substrate induced epitaxial strain)。為了研究不同基板對晶體取向的影響,在本研究實驗中 利用脈衝雷射濺鍍儀(PLD)分別於 STO(100)、YSZ(111)和 STO(111)基板上濺鍍 GFO 薄膜。圖 2 是 GFO 薄膜分別成長在 STO(100)和 YSZ(111)基板上酸鍍 ii。我們發現在 STO(100)基板濺鍍的 GFO 薄膜為多晶正交結構,但在 YSZ(111) 基板上成長的 GFO 薄膜則為單相的正交結構且具高度 GFO(0k0)之優選取向。此 說明不同基板的結構取向(substrate orientations)將會影響 GFO 薄膜成長之優選方 位。

另外,GFO 薄膜磊晶(epitaxial)成長在 STO(111)基板上的 XRD 圖譜,如圖 3 所示。我們可以清楚地觀察到 GFO(0k0)的繞射峰,亦即 GFO 薄膜濺鍍在 STO(111) 基板上的磊晶取向是[0k0],此結果可對照圖 4(a)之示意圖^[21]。GFO 薄膜具有正 交結構且其晶格常數分別為: a = 8.78 Å、b = 9.45 Å、c = 5.07 Å。而基板 STO 是 立方結構,其晶格常數為 a = 3.905 Å。圖 4(b)顯示在 STO(111)基板上成長的 GFO

3

薄膜之俯視圖(top-view image)的示意圖^[21]。GFO 的單位晶胞(unit cell)的 GFO[100] 和 GFO[010]方向分別沿著 STO[1-10]與 STO[11-2]方向。圖中的灰色點表示基板 之原子,其中的綠、紫及藍色代表 GFO 之陽離子。GFO 的陽離子與基板 STO 具有相似的排列位置[如圖 4(b)中的黃色三角形所示]; 2cGFO/3 (3.38 Å)和 2aGFO/3 (5.85 Å)的長度與基板之 6^{1/2}aSTO/3 (3.19 Å)及 2^{1/2}aSTO (5.52 Å)長度相對應,其不 匹配(mismatches)比例分別為-6.0%和-6.0%。因此,這也說明 GFO(0k0)面與 STO(111)面具有良好的晶格匹配,因而使得 GFO 薄膜沿[010]方向磊晶成長。



圖 2 GFO 薄膜成長在(a) STO(100)和(b) YSZ(111)基板上的 XRD 圖譜。



圖 3 GFO 薄膜成長在 STO(111)基板上之 XRD 圖譜。



圖 4 (a)GFO 薄膜成長於 STO 基板之示意圖。紫色、綠色和藍色點分別表示 Fe、Ga 和 Fe/Ga 離子。(b)在 STO(111)基板上成長 GFO 薄膜的俯視圖^[21]。

2. 不同厚度的 GFO 薄膜之物性研究

根據上述之實驗結果,由於GFO(0k0)面與STO(111)面具有良好的晶格匹配, 因而GFO薄膜沿[010]方向磊晶成長。因此,我們選擇STO(111)做為成長GFO 薄膜的基板,並改變薄膜的厚度來探討應力(strain)對GFO 磊晶薄膜的多鐵性質 之影響。而成長GFO薄膜的濺鍍條件如表1所示。為了獲得不同厚度的GFO薄 膜,我們控制濺鍍的時間(從8到60分鐘),分別得到20、38、75及150 nm厚 度的GFO薄膜。圖5是不同厚度的GFO薄膜沉積在STO(111)基板上的XRD圖 譜。從XRD圖譜,我們可以觀察到GFO的所有繞射峰僅對應於[0k0]取向的平 面,而且並無額外的繞射峰。

圖 6 顯示各 GFO 薄膜樣品在零場冷卻(zero field cooled, ZFC)和場冷卻(field cooled, FC)條件下量測的磁化量(M)隨溫度之變化關係,而外加磁場為 500 Oe。 我們為了獲得各樣品的磁轉變溫度(Tc),如圖 7 所示,選擇各樣品的 FC 曲線對 溫度微分(dM/dT),則 20、38、75 及 150 nm 厚度的 GFO 薄膜其對應的 Tc 分別 為 256、267、264 及 255 K。此結果顯示各薄膜的 Tc 皆高於 GFO 塊材^[18],而且 似乎 Tc 與 GFO 薄膜的厚度有相依性。另外,各 GFO 薄膜的 M-T 數據也顯示了 非常有趣之特徵,亦即 ZFC-FC 曲線呈現分叉(bifurcation)且在 ZFC 曲線具有一 尖點(cusp)。而此特徵有可能是由於自旋玻璃(spin-glass)、超順磁性 (super-paramagnetism)或磁各向異性(magnetic anisotropy)所造成的。但究竟是上述 何者所導致的還需待未來進一步的實驗確認與分析。



圖 5 不同厚度的 GFO 薄膜成長在 STO(111)基板上之 XRD 圖譜。



圖 6 不同厚度的 GFO 薄膜樣品在零場冷卻(zero field cooled, ZFC)和場冷卻(field cooled, FC)條件下量測的磁化量(M)隨溫度(T)之變化關係。



圖 7 不同厚度的 GFO 薄膜之場冷卻(field cooled, FC)曲線對溫度微分(dM/dT)隨 溫度(T)之變化關係。

圖8顯示各GFO薄膜樣品在200K下測量的面內(in-plane)方向的M-H曲線。 由M-H曲線可發現不同厚度的GFO薄膜所呈現之磁性質有很大的差異性,我們 推論此與薄膜之應力有關。此外,電流-電壓(I-V)響應是檢視鐵電薄膜的漏電流 (leakage current)很重要的特性。在此,我們量測了不同厚度GFO薄膜的 J-E(leakage current density-electric field)響應,如圖9所示,由初步結果發現GFO 薄膜的漏電流密度(J)隨著GFO薄膜厚度的增加而遞減之趨勢。



圖 8 不同厚度的 GFO 薄膜在 200 K 量測的磁化量(M) 隨磁場(H)之變化關係。



圖 9 不同厚度的 GFO 薄膜在室溫測量的漏電流密度(J)隨電場(E)之變化關係。

我們在未來將會繼續進行 GFO 薄膜的鐵電特性之量測分析,並且針對目前 已獲得的實驗數據再做進一步探究,以便能系統性並詳盡地研究應力(strain)對 GFO 磊晶薄膜的多鐵性質之影響。

四、總結

本研究計畫的主要成果總結如下:

- (1) 已成功研製單相且沿[010]取向的高品質 GaFeO3 (GFO)磊晶薄膜於單晶 SrTiO3(111)[STO(111)]基板上。
- (2) GFO 薄膜厚度對其磁性質之研究:

厚度較薄的 GFO 薄膜之磁轉變溫度(Tc)有提高的現象:當厚度為 38 nm 時,其 Tc 值(~267 K)為最大,而且此轉變溫度比 GFO 塊材(~220 K)還高。此外,磁 化量(M)與矯頑場(Hc)與薄膜厚度有顯著的關係,Hc 在厚度為 38 nm 時為最 大,如下表所示。這也顯示薄膜厚度對 GFO 的磁性質影響甚大。

GFO Thickness	M _r (emu/cc) @ 200 K	M _{max} (emu/cc) @ 200 K, 10 kOe	H _C (Oe) @ 200 K
150 nm	47.16	81.09	957.86
75 nm	29.32	42.15	1391.23
38 nm	13.78	84.52	2732.05
20 nm	5.92	157.56	154.66

(3) 不同厚度 GFO 薄膜之電性研究:

GFO 薄膜的漏電流密度(leakage current density, J)隨著 GFO 薄膜厚度的增加 而遞減。

五、參考文獻

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, Nature 426 (2003) 55.
- ^[2] D. Khomskii, Physics 2 (2009) 20.
- ^[3] K. F. Wang, J. M. Liu, and Z. F. Ren, Adv. Phys. 58 (2009) 321.
- ^[4] Y. Tokura, S. Seki, and N. Nagaosa, Rep. Prog. Phys. 77 (2014) 076501.
- ^[5] Y. H. Tang, T. C. Han, H. L. Liu, and J. G. Lin, J. Supercond. Nov. Magn. 25 (2012) 2753.
- ^[6] V. B. Naik and R. Mahendiran, J. Appl. Phys. **106** (2009) 123910.
- ^[7] M. B. Mohamed, M. Hinterstein, and H. Fuess, Mater. Lett. 85 (2012) 102.
- [8] C. Lefevre, R. H. Shin, J. H. Lee, S. H. Oh, F. Roulland, A. Thomasson, E. Autissier, C. Meny, W. Jo, and N. Viart, Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 262904.
- [9] S. Mukherjee, A. Roy, S. Auluck, R. Prasad, R. Gupta, and A. Garg, Phys. Rev. Lett. 111 (2013) 087601.
- ^[10] S. H. Oh, J. H. Lee, R. H. Shih, Y. Shih, C. Meny, and W. Jo, Appl. Phys. Lett. **106** (2015) 142902.
- ^[11] S. Song, H. M. Jang, N. -S. Lee, J. Y. Son, R. Gupta, A. Garg, J. Ratanapreechachai, and J. F. Scott, NIPG Asia Mater. **8** (2016) e242.
- ^[12] T. C. Han, Y. D. Chung, and Y. C. Lee, J. Alloys Compd. **692** (2017) 569.
- ^[13] M. Mishra, A. Roy, A. Garg, R. Gupta, and S. Mukherjee, J. Alloys Compd. 721 (2017) 593.
- ^[14] G. Zhong, Y. Bitla, J. Wang, X. Zhong, F. An, Y. -Y. Chin, Y. Zhang, W. Gao, Y. Zhang, A. Eshghinejad, E. N. Esfahani, Q. Zhu, C. Tan, X. Meng, H. -J. Lin, X. Pan, S. Xie, Y. -H. Chu, and J. Li, Acta Mater. 145 (2018) 488.
- ^[15] T. Katayama, S. Yasui, T. Osakabe, Y. Hamasaki, and M. Itoh, Chem. Mater. 30 (2018) 1436.
- ^[16] G. T. Rado, Phys. Rev. Lett. **13** (1964) 335.
- ^[17] M. J. Han, T. Ozaki, and J. Yu, Phys. Rev. B 75 (2007) R060404.
- ^[18] T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko, J. P. He, T. Goto, S. Miyasaka, T. Kimura,

K. Oikawa, T. Kamiyama, R. Kumai, and Y. Tokura, Phys. Rev. B 70 (2004) 064426.

- ^[19] J. Igarashi and T. Nagao, Phys. Rev. B **80** (2009) 054418.
- ^[20] T. C. Han, T. Y. Chen, and Y. C. Lee, Appl. Phys. Lett. **103** (2013) 232405.
- [21] T. Katayama, S. Yasui, Y. Hamasaki, and M. Itoh, Appl. Phys. Lett. 110 (2017) 212905.

ACKNOWLEDGEMENT

筆者特別感謝國立臺灣大學凝態科學研究中心(新穎材料原子級科學研究中 心)研究員林昭吟博士的邀請,讓筆者能藉此機會到中心進行專題研究以及學術 交流,而且筆者於此次訪問期間不論是在學術或專業方面皆獲益良多。