

範例



國立交通大學
National Chiao Tung University

出國報告（出國類別：☐ A類、考察訪問

☒ B類、出國短期研究

☐ C類國際會議）

題目： Nano probing of the fundamental properties of
multiferroic domain walls

服務機關：材料系

姓名職稱：朱英豪 助理教授

前往國家：美國 柏克萊 加州大學

出國期間：10/01/11~02/28

報告日期：10/03/15

撰 寫 人	審 核 人	初 閱	複 閱
朱英豪			

備註：出國報告書審核程序如下

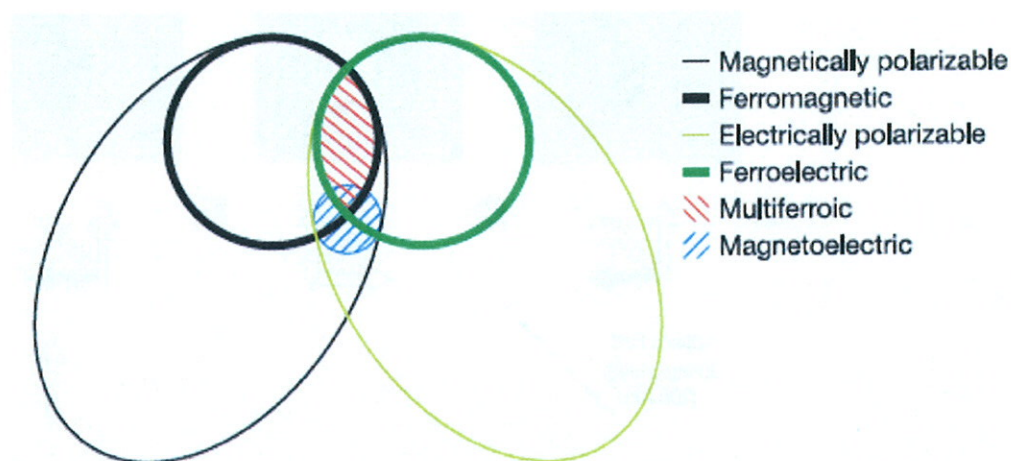
- 一、 初閱：各學院教師A、B、C類及其他行政單位A類由單位主管，研究生由指導教授；
中心計畫及學群A、B、C類由各中心計畫主持人。
- 二、 複閱：經費所屬之一級單位；中心計畫及學群A、B、C類由頂尖計畫執行長。

一、摘要（200-300字）

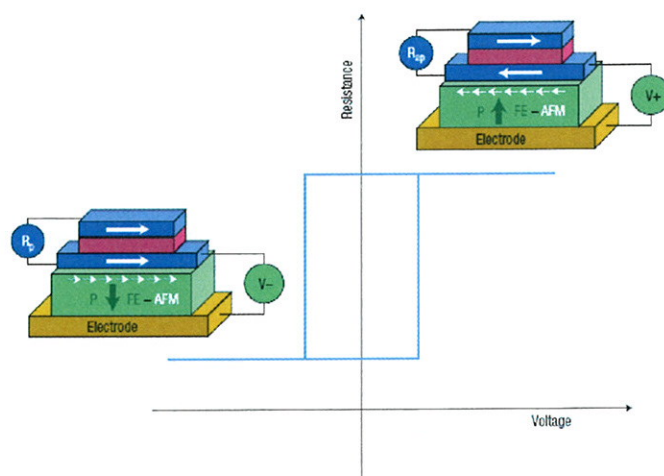
本報告內容主要為申請人寒假期間至UC Berkeley與美國勞輪斯國家實驗室進行短期研究之主要成果。該研究內容以了解 BiFeO_3 關鍵多鐵材料藉由strain所引起之iso-symmetric相變化之研究。本研究利用交通大學奈米中心高解析之X光結晶繞射，了解此相變化之過程與薄膜裡面相對之相，同時利用新竹國家同步輻射中心之軟X光吸收光譜，了解純相之反鐵磁特性，最後在美國UC Berkeley利用高解析之掃描探針系統，了解薄膜表面形貌與相變化之過程，最後利用美國勞輪斯國家實驗室先進光源中心之photon emission electron microscopy來進行具有空間解析度之實驗，了解此系統磁性之來源。

研究報告

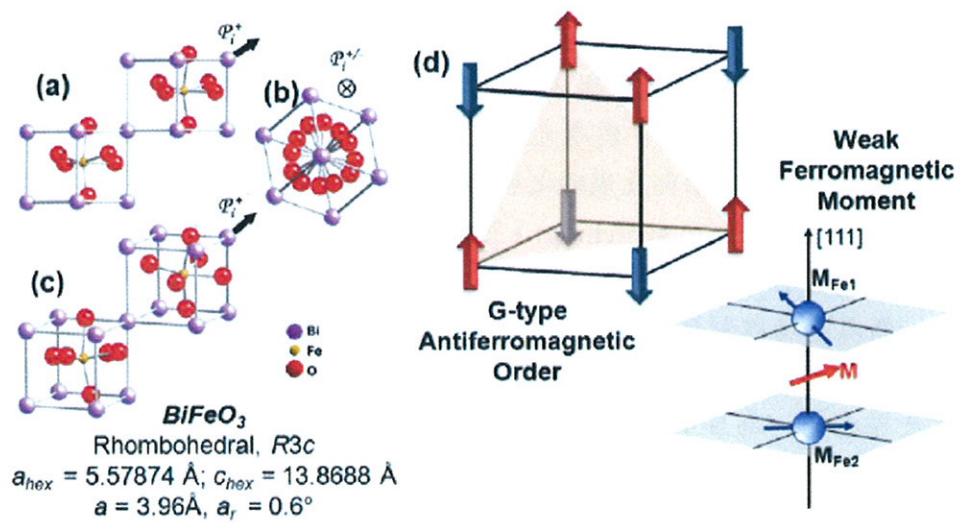
多鐵體材料具有電的有序性與磁的有序性，如圖一所示，同時間這個有序性彼此間有耦合，可以用來開發用電場來控制之磁性元件，或是用磁場來控制之電性元件（圖二），可以為串起電元件與磁元件之橋樑^{1,4}。BiFeO₃(BFO)是目前唯一的室溫多鐵體，具有鐵電($T_c=1100K$)與反鐵磁之特性($T_N=640K$)（圖三），再此材料中施加電場可引起鐵彈轉變(ferroelastic switching)，可以用來控制反鐵磁之特性⁵。2008年Y. H. Chu等人利用此一材料與金屬鐵磁材料耦合，成功的在室溫下達到可以用電場控制鐵磁之特性，為用電場控制自旋電子元件，提供了一個新的解決方案⁶（圖四）。同時間因為其鐵電特性，該材料內會形成鐵電域，2009年J. Seidel等人證明在此材料內，其鐵電域壁是導電的，為目前所有鐵電材料中僅有的現象，引起一波利用鐵電域壁來製作元件，以用於奈米電子元件之熱潮⁷（圖五）。2009年C. H. Yang等人利用離子取代之概念，採用Ca離子取代BFO內之Bi離子，引發氧空缺之形成，在加電壓下氧空缺會移動，在材料內會形成自發的p-n junction，可以展現憶阻器之效果⁸。最近能源議題發燒，2009年T. Choi等人利用BFO單晶發現可轉變diode，與可見光光伏效應，在鐵電材料中僅見⁹，使得BFO材料在各個領域中都可以見到其應用之可能性。



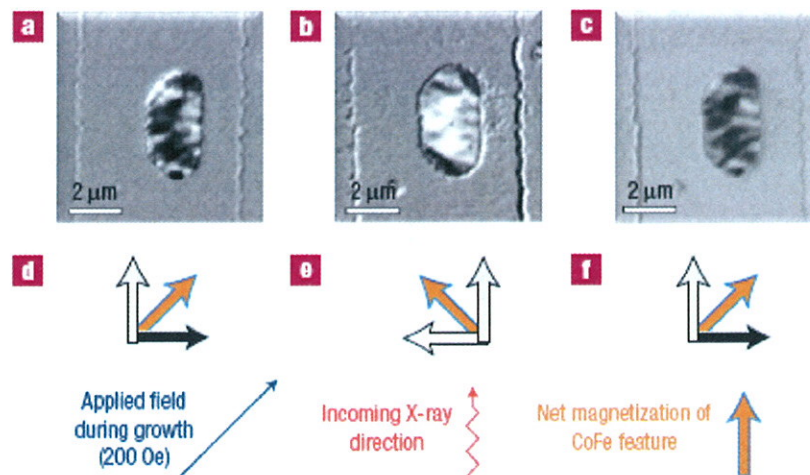
圖一 材料分類示意圖¹



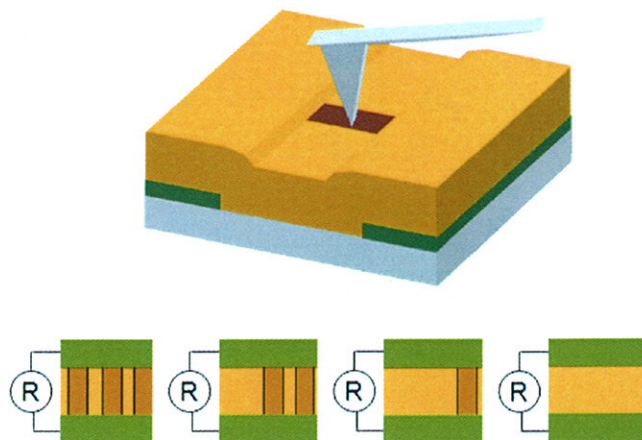
圖二 利用多鐵材料來控制自旋電子元件示意圖⁴



圖三 BiFeO₃材料結構與多鐵性質示意圖

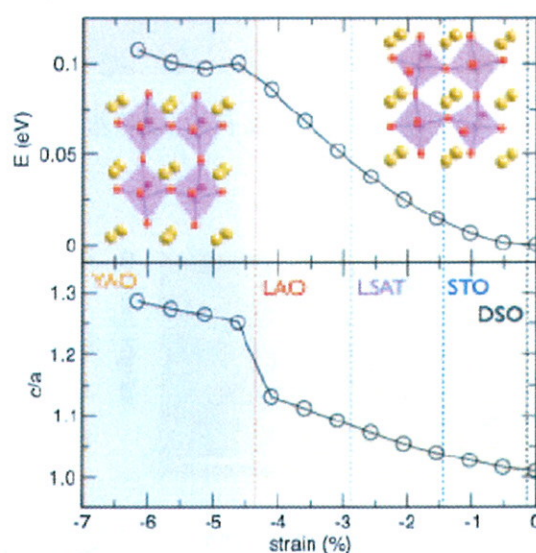


圖四 利用BiFeO₃材料在室溫下控制鐵磁材料之實驗結果結構⁶

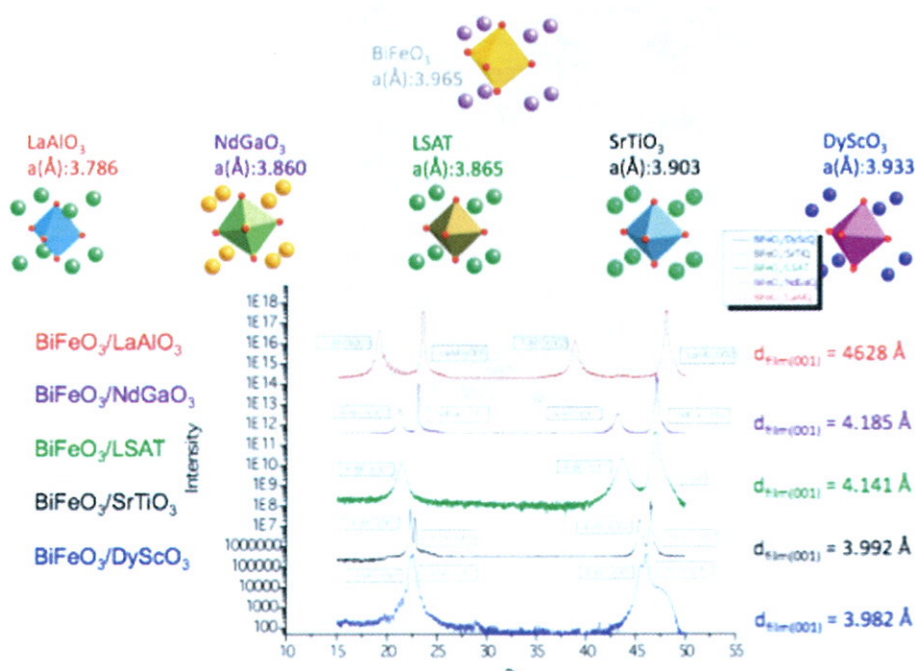


圖五 利用BiFeO₃材料鐵電域壁導電特性所建構之元件示意圖⁷

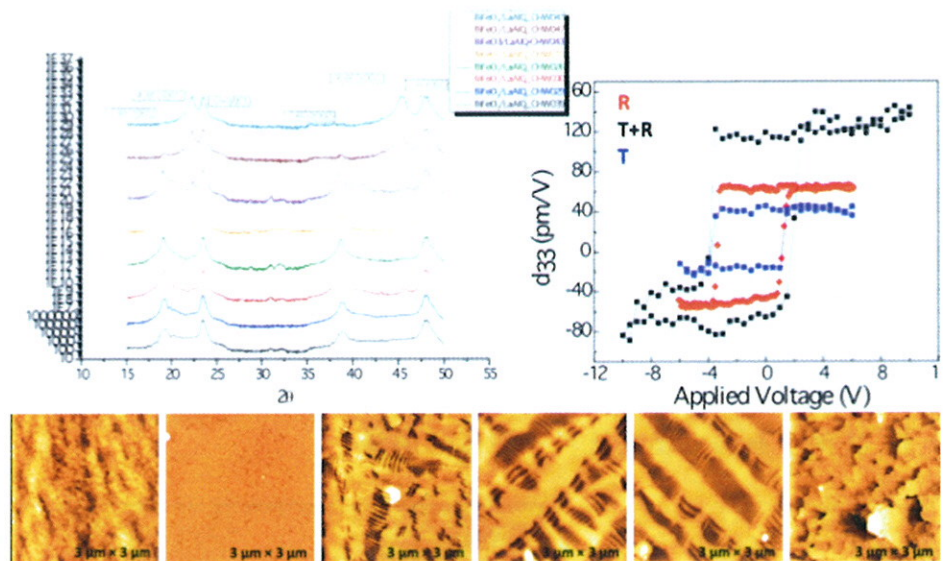
2009年本團隊與美國UC Berkeley、UC Santa Barbara、康乃爾大學、賓州大學、伊利諾大學香檳校區等學校所組成之研究團隊，在新穎BFO材料中發現isostructural相變¹⁰。一般此一相變多數於溫度或是壓力，該相變過程中，最大之特點在於材料體積之大幅變化，因此具有很高的潛力可以應用於電致動元件。本團隊所先利用理論計算(圖六)，計算出此一相變產生所需要晶應變，接下來將BFO材料成長於不同晶格常數之基板上來模擬計算之應變量，結果成功於LaAlO₃(LAO)基板上長出幾乎是正方晶之BFO，其長度之變化比菱形晶BFO大了20%(圖七)。接下來在LAO基板上成長不同厚度之BFO，可以得到菱形晶與正方晶共存之BFO(圖八)，利用TEM觀察可以發現isostructural相界之存在，此發現為第一次利用實驗可以創造出共存之isostructural相界(圖九)。該相界之存在還可以利用電場來控制，整體長度的變化可以達到20%(圖十)，提供了無鉛之壓電材料一個新的選擇。



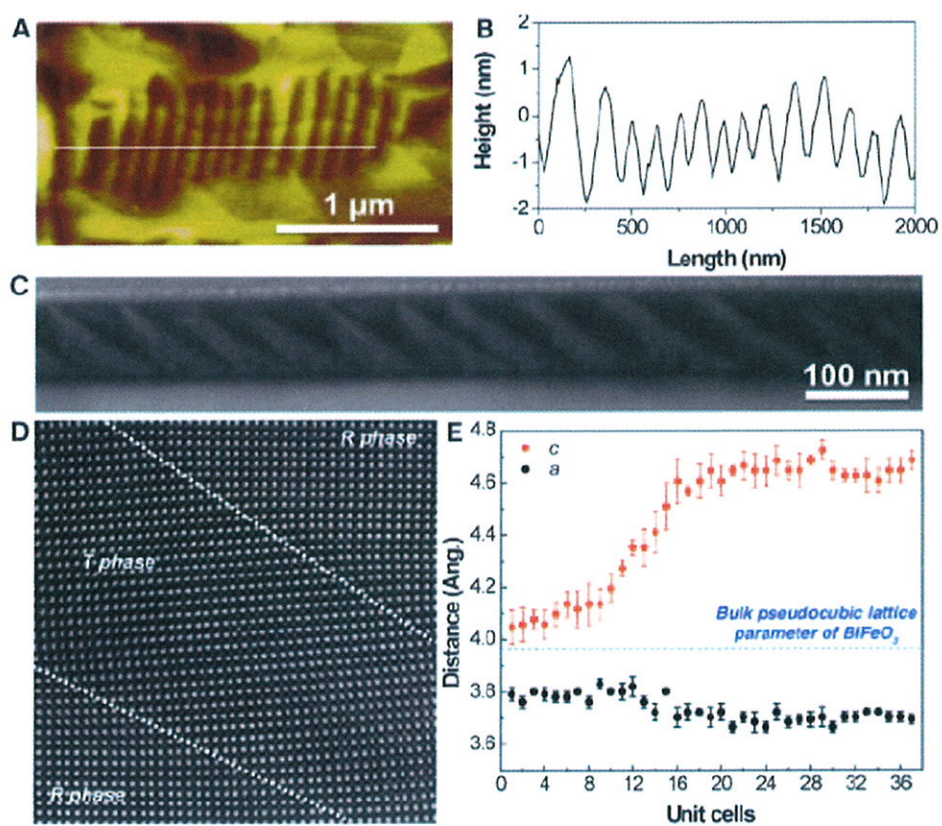
圖六 理論計算應變對BFO材料結構之改變



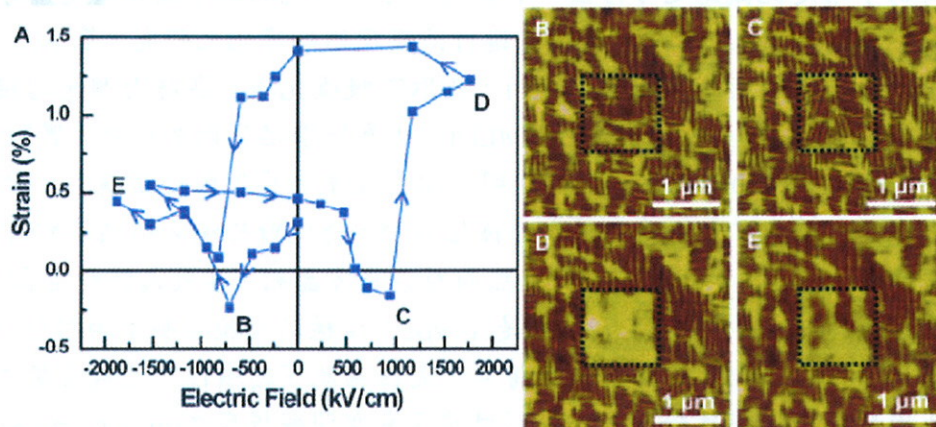
圖七 不同基板成長BFO XRD實驗結果



圖八 不同厚度之BFO成長於LAO基板之XRD與AFM實驗結果

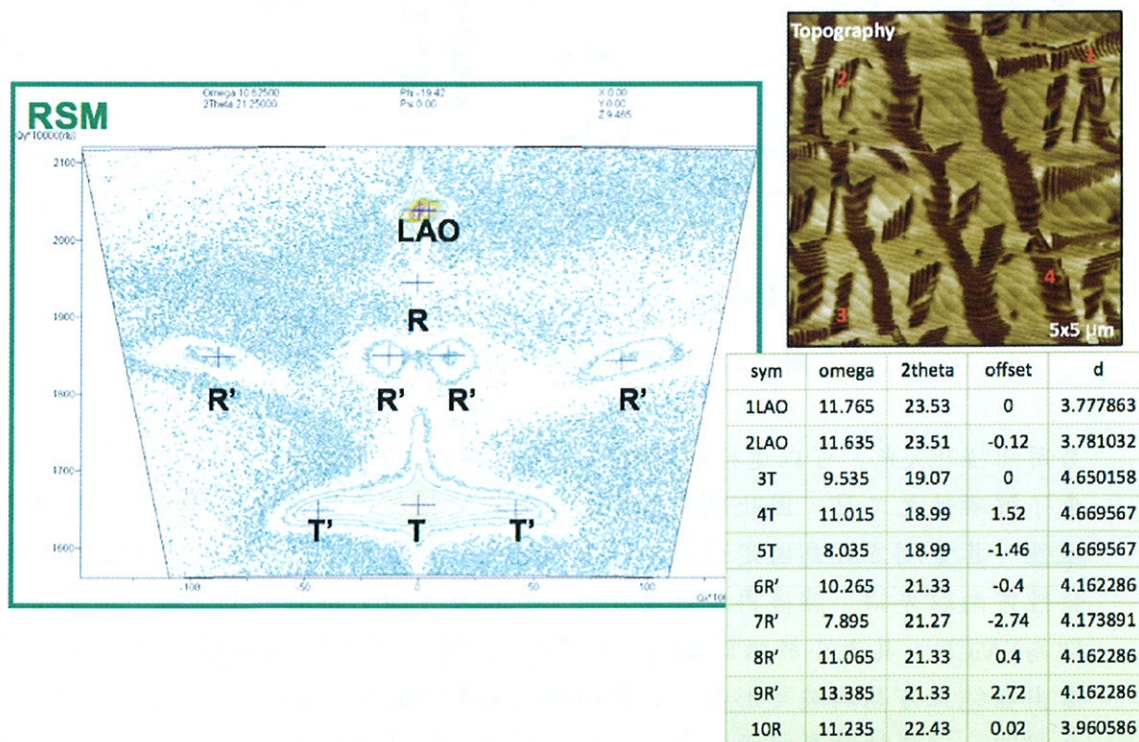


圖九 TEM與AFM分析相界之實驗成果



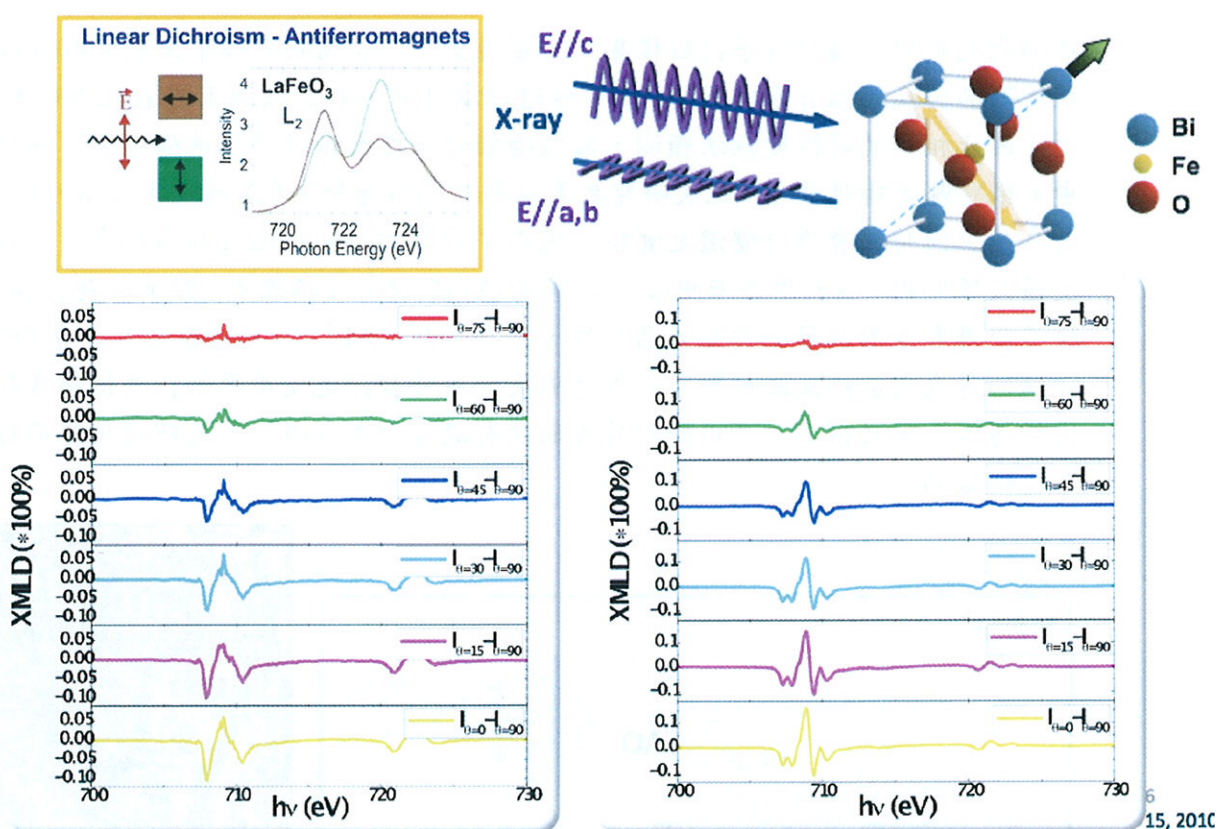
圖十 利用電場控制相界得到很大之形變量實驗結果

然而此過程中，我們幾乎把目標集中於電性上，但是BFO材料亦具有反鐵磁特性。傳統之菱形晶其反鐵磁有序結構為G型，透過理論計算，我們預測正方晶之BFO應該為C或A型。因此相界的磁性變無法預測，因為兩個母相之反鐵磁序化結構不同，因此介面可能會有很特殊之磁性產生。此次研究之重點在於利用線性極化X光吸收光譜，來計算此材料之色差，同時間會進行變溫之實驗，用來了解此材料的反鐵磁有序形式。所有樣品皆在交通大學完成，並利用奈米中心之高解析XRD來進行結構鑑定，圖十一為樣品之XRD圖，除了發現有菱形晶母相與立方晶之外，另存在T'與R'，其存在之目的在於釋放應力，詳細的角度與晶格間距如圖十一內之附表。另外我們也使用高解析之掃描式探針系統，進行薄膜表現之探測，可以發現其表面具有混合相之特徵，因此確定這樣的樣品為良好之起始樣品。



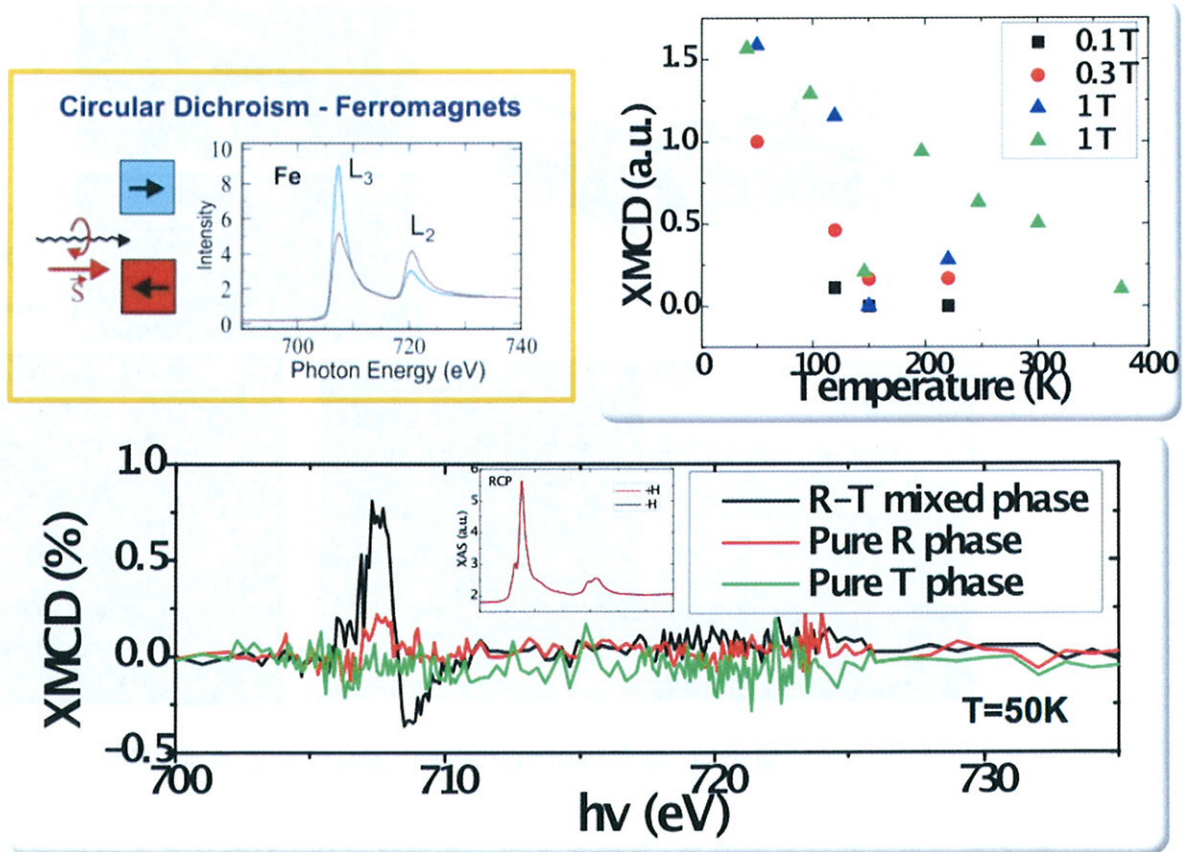
圖十一 出國短期研究所帶樣品之XRD與AFM圖

同時為了確定此概念之可行性，本實驗室亦製備純的正方晶相與菱形晶相，並且利用台灣同步輻射中心之軟X光吸收光譜進行薄膜反鐵磁序化之研究。基本上利用線性極化之X光，取其方向平行膜面與垂直膜面，各取Fe吸收光譜，在將兩個光譜相減得到所以為的Xray magnetic linear dichroism (XMLD)，此為反鐵磁序化之特徵，實驗數據如圖十二所示，兩相之XMLD有顯著不同，說明兩相之反鐵磁序化由於結構上之變化，有很大之差異。接下來我們有系統的改變光的極化方向，發現對於純菱形晶其XMLD最大約為60度，符合其原本G-type的反鐵磁特性，然而對於正方晶相，其最大值發生在90度，證明其結構不可能為G-type，只能為C-type或是A-type，這樣的實驗證明了兩相存在反鐵磁序化之差異性，因此在兩相共存時其相界將有可能因為此不連續性，造成有趣之磁性。因此必須要美國勞倫斯國家實驗室合作，利用其具有空間解析度之photon emission electron microscopy (PEEM)來了解其磁性的可能來源。



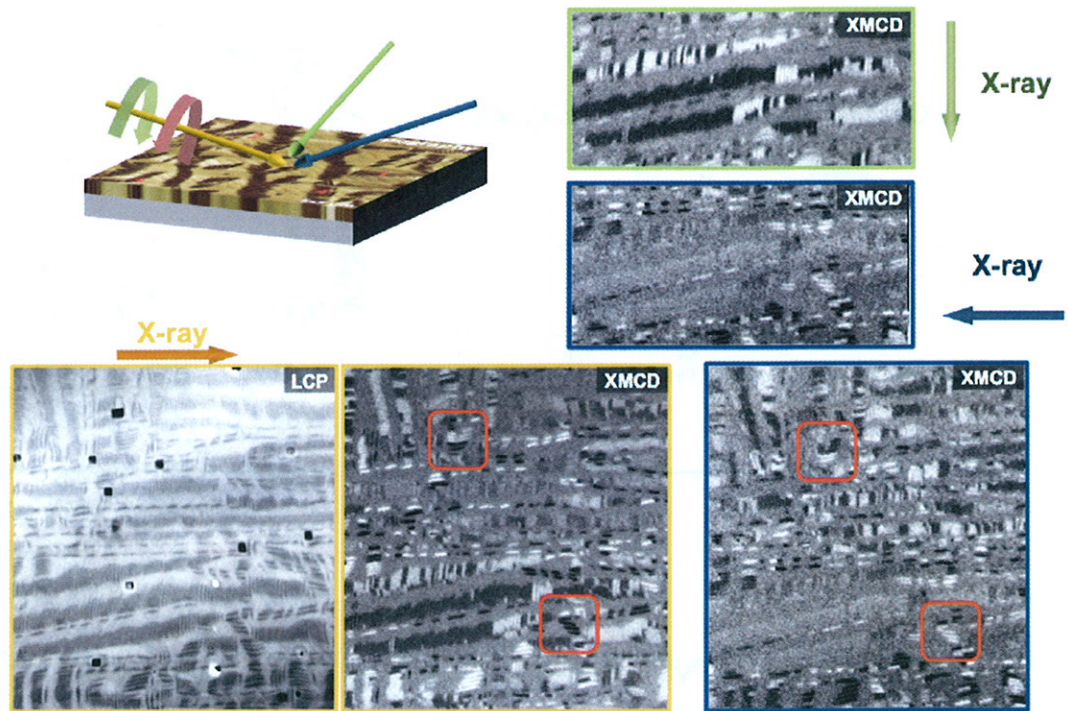
圖十二 純菱形晶與正方晶BFO薄膜之XMLD結果

另用圓極化X光，可以進行所謂之Xray magnetic circular dichroism (XMCD)，這是一個用來了解磁性之工具，因此我們也對混合相與純相之樣品進行量測，以確定混合相中存在磁性。其量測方式為固定選用圓極化光，可以是左旋也可以是右旋，然在加磁場在一個特性方向取光譜，然後再將磁場方向加於相反方向，再取一次光譜，然後相減，得到的即為XMCD，其大小於磁訊號大小有絕對之關係。實驗結果如圖十三所示，可以明顯的看出在純正方晶與純菱形晶相皆無明顯之XMCD訊號，但是對於混合相則發現有約0.5%之訊號。這樣的結果暗示混合相可能是磁性，因此我們亦進行變溫之實驗，以了解整個薄膜磁訊號之來源，結果發現對於溫度依賴幾乎為線性的，這個結果建議這樣的磁性行為可能為二維的。



圖十三 純菱形晶、正方晶與混合相BFO薄膜之XMLD結果與溫度依賴

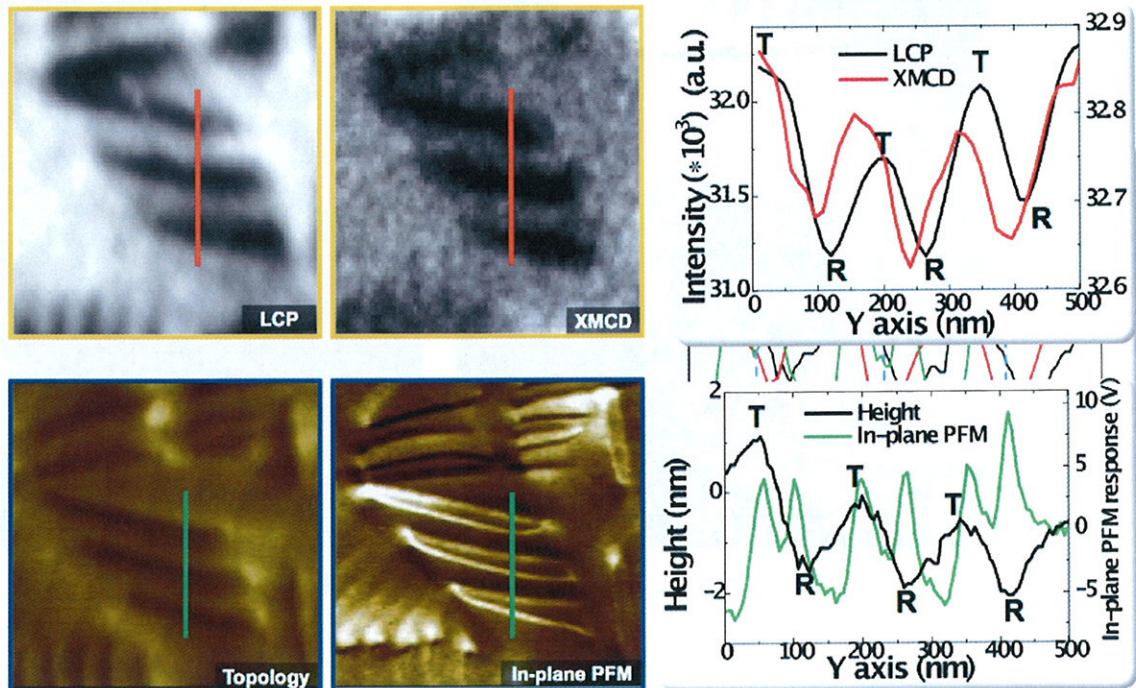
藉由XMCD之研究，可以知道混合相具有磁性，因此可以懷疑其來自於兩種相反鐵磁序化結構不同所造成之磁性，為了確定這個部分，我們需要具有空間解析度之磁性分析工具，除此之外該空間解析度必須達到數十奈米，否則無法觀測此材料系統。因此我們打算使用PEEM，目前全世界具有最好解析度之PEEM在美國勞倫斯國家實驗室，這也是此寒假需要到美國進行短期實驗之主因。PEEM之原理與XMCD類似，實驗過程亦需使用圓極化光(左旋極化光)與試片表面進行反應，藉由電子透鏡系統將二次電子訊號成像，此時得到的為表面形貌圖，如圖十四所標之LCP圖，然後再使用右旋極化光進行同樣的程序，接下來將兩張圖相除，就會得到所謂的XMCD圖，此圖的訊號即為磁性的訊號，圖上之對比代表磁矩的方向不同，因此可以清楚的看到在混合相中，其磁性訊號來自於混合之區域。為了確定其磁矩與混合相之相對方向，因此我們也對樣品進行旋轉，如圖十四紅色區域所示，左邊XMCD圖代表樣品在0度下的對比，右邊XMCD圖代表樣品在180度下的對比，可以發現對比在這樣旋轉樣品過後反轉了，說明此訊號卻為此訊號，而且黑色與白色訊號磁矩反向，圖十四內右上之兩張XMCD圖為旋轉90度之比較圖，可以發現黑白顏色區域，在旋轉90度過後，其對比消失，說明其磁矩方向為平行混合之條狀結構。這是很重要的資訊，因為不管純正方晶相與菱形晶相皆為反鐵磁序化結構，本不應在XMCD中看到任何之對比，所以可以肯定在菱形晶與正方晶之過度邊界為磁性之來源，可惜對照高解析XRD圖，可以發現過渡相界有兩種相之存在，其中一相接近於菱形晶，另一相則接近正方晶，因此有必要進行高解析之研究以了解到底是何相造成磁性。



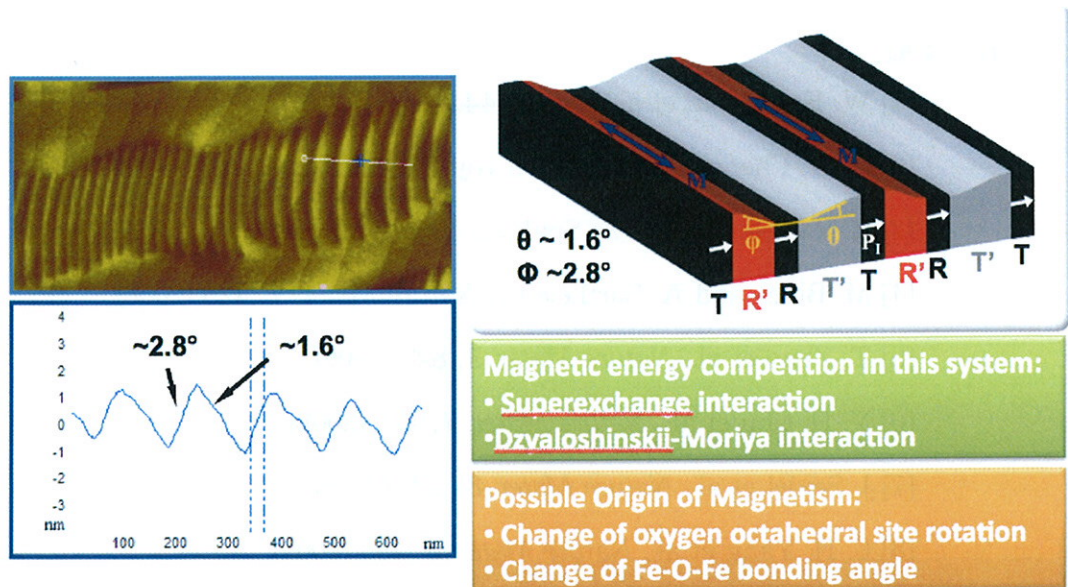
圖十四 混合相BFO薄膜之PEEM結果與角度依賴

為了進一步了解磁性相來源，我們放大同一局部區域PEEM所得之表面形貌圖與磁性訊號圖(圖十五)，可以發現因為為菱形晶與正方晶混合之地方，其表面形貌有高低起伏，相對於磁性號之起伏，可以發現高點並不在同一點，顯示磁性來源確為過渡相，為了進一步了解，我們回到同一局部區域進行細部壓電力顯微(PFM)技術與表面形貌顯微技術(AFM)，可以得到壓電力訊號圖與表面形貌訊號(圖十五)，可以發現AFM圖與PEEM之表面形貌一致，但是仔細分析磁性訊號主要發生於壓電力最小之地方，此位置即為過渡相發生之區域，但是更仔細比對，可以發現正方晶、菱形晶、正方晶之轉換角度不一。磁性號主要來自於傾斜角比較大的一邊，對照XRD推測可能為接近菱形晶之過渡相。

為了與XRD數據可以比較，我們又進行更高解析之表面形貌量測如圖十六所示，可以發現傾斜的兩邊，角度一邊為2.8度，另一邊為1.6度，如果回去對照高解析XRD數據，可以確認2.8度的為菱形晶過渡相，1.6度為正方晶過渡相，所以可能確認磁性之來源為菱形晶之過渡相。圖十六之右上邊為我們整理所提出之示意圖，可以用來表示顯示整個混合結構之微結構與磁性相之位置。但是這又引起了另一個問題，到底是何原因造成此相具有磁性呢？其實在進一步回去此系統，主要有兩種能量機制在競爭磁性，第一為Fe-O-Fe間的super exchange，這會讓整個系統傾向於反鐵詞的，另一個則為 Dzyaloshinskii-Moriya 作用會傾向於讓兩個鐵離子之自旋成90度，而會造成此影響的主要來自於氧八面體之旋轉與Fe-O-Fe之鍵角。此部份已經透過合作開始進行理論計算，以期可以對於此數據有完整之解釋。整個成果對於多鐵材料這個研究領域相當重要，因為到目前並沒有在室溫下具有鐵電與鐵磁之材料，此結果為突破性之研究。

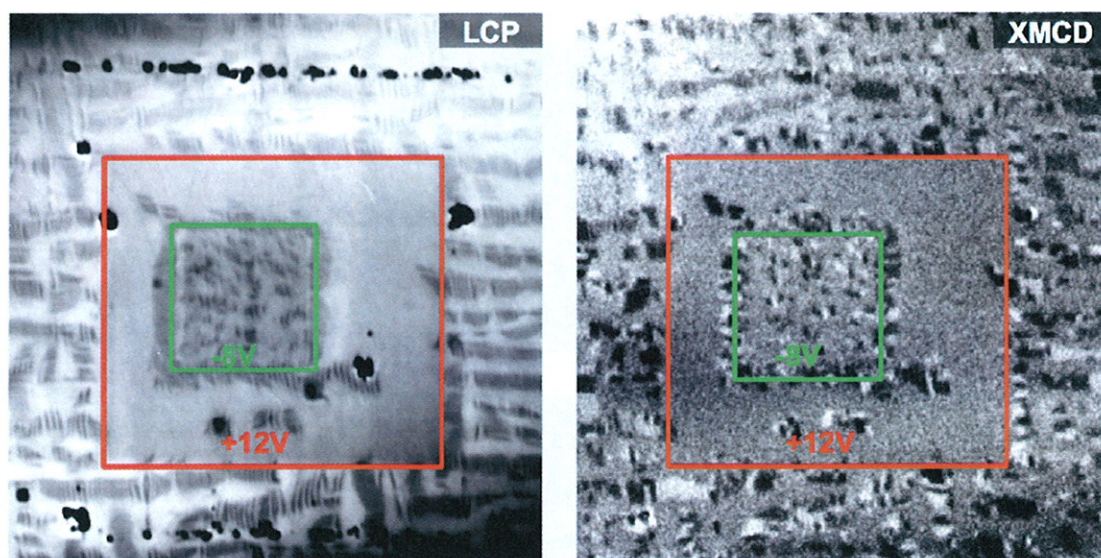


圖十五 混合相BFO薄膜之高解析PEEM與PFM結果



圖十六 混合相BFO薄膜之高解析表面形貌與磁性來源解釋模型

本研究成果除了展現室溫鐵電鐵磁之特性，我們亦嘗試利用電場來控制這些磁矩，圖十七為研究成果。我們加一大電壓於紅色區域，可以將這些混合相全部轉換至正方晶相，再藉由反方向之小電場，我可以產生磁性的混合相，因此證明此混合相之磁性是可以控制，也證明電跟磁之間之耦合效應，目前成果正撰寫中，預期將投稿於Science。



圖十七 利用電場控制混合相BFO薄膜之磁性

參考文獻:

- [1] W. Eerenstein et al., *Nature* **442**, 759 (2006).
- [2] S. W. Chenog and M. Mostovoy, *Nature Mater.* **6**, 13 (2007).
- [3] R. Ramesh and N. A. Spaldin, *Nature Mater.* **6**, 21 (2007).
- [4] M. Bibes and A. Barthelemy, *Nature Mater.* **7**, 425 (2008).
- [5] T. Zhao et al., *Nature Mater.* **5**, 823 (2006).
- [6] Y. H. Chu et al., *Nature Mater.* **7**, 478 (2008).
- [7] J. Seidel et al., *Nature Mater.* **8**, 229 (2009).
- [8] C. H. Yang et al., *Nature Mater.* **8**, 485 (2009).
- [9] T. Choi et al., *Science* **324**, 63 (2009).
- [10] R. Zeches et al., *Science* **326**, 977 (2009).
- [11] Y. H. Chu et al., *Science* to be submitted (2010).