

東海大學應用物理學系

碩士論文

指導教授：張晃暉 博士

不同底層對 BiFeO_3 薄膜纖構以及物理特性之影響

Texture and physical characterization of BiFeO_3 thin films with
different underlayers

研究生：杜尚祐

中華民國一〇四年七月

東海大學應用物理學系

碩士論文

論文題目

(中文) 不同底層對 BiFeO_3 薄膜纖構以及物理特性之影響

(英文) Texture and physical characterization of BiFeO_3 thin films with different underlayers

指導教授：張晃暉 博士

研究生：杜尚祐

中華民國一〇四年七月

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

應用物理學系 碩士班 杜尚祐 君所提之論文

論文題目：

(中文) 不同底層對 BiFeO_3 薄膜纖構以及物理特性之影響

(英文) Texture and physical characterization of BiFeO_3 thin films with different underlayers

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 張見曉 (簽章)

104 年 7 月 29 日

東海大學碩士班研究生
論文口試委員審定書

應用物理學系

碩士班

杜尚祐

君所提之論文

(中文) 不同底層對 BiFeO_3 薄膜纖構以及物理特性之影響

(英文) Texture and physical characterization of BiFeO_3 thin films with different underlayers

論文口試委員會

召集人 任盛原 (簽章)

委員 任盛原

王昌

張見曉

申維陽

中華民國 104 年 7 月 29 日

誌謝

加入實驗室兩年半的時間，雖然不是很長，不過在這兩年半卻是我這 24 年來最能從中獲得對自己有幫助的東西的日子了。回顧這兩年半的日子，接觸到了許多人事物，而最終得以順利完成學業，在此要感謝大家。

首先要向我的指導老師 張晃暉教授表達我最誠摯的感謝，大學時期很榮幸就是老師的家族導生，二年級又進一步擔任家族長，說明了我和老師間的緣分不淺，期間在課業上也受到老師的不少幫助。後來，到了大四下之後加入磁電實驗室以後，除了學會了實驗上的基本概念以外，更是學到了做事應該有的態度，最重要的是老師三不五時會找我們一起打球，不知不覺中球技也進步許多，更從打球當中看到了老師永不放棄的精神，這是非常值得我學習的地方。而在我做實驗的過程遇到挫折心情沮喪覺得氣餒的時候老師也會適時的給我鼓勵，為我注入正面能量，讓我非常感動。

接著要感謝奈米與磁性材料實驗室 王昌仁教授，每次 meeting 上王老師都能提出我看不到的問題，讓我每次 meeting 都會學到平常學不到的東西，此外，王老師也對我論文提出了許多建議，讓我受益匪淺。除此之外也要感謝 任盛源教授和 申繼陽教授，在口試的時候對我的論文提出了許多寶貴的意見。

再來就是感謝諸位學長、同學以及學弟妹的時候了，首先是跟我同屆的阿碩以及明忠，當初剛進來還一身菜味的時候都是你們倆帶我的，也因為你們我能更快融入磁電實驗室這個大家庭，說你們是我和學長們混熟的潤滑劑一點也不為過。再來是我來不久就要畢業的小黑、便當、竣翔，雖然相處的時間不長，不過在這短短的幾個月內，我也是有盡到做學弟的本份，你們也不吝嗇的教我一些東西，看到你們畢

業後都有不錯的工作除了替你們感到高興以外更是我的目標。還有小炳和健群，雖然你們因為某些原因多留了些時間，不過在這段時間也不是全徒勞無功，相信小炳知道我在講甚麼，而我也趁著這段期間在你們身上學到了不少東西，如果我是一棟房子，你們倆就是我的地基，我也用這個比喻來說明你們倆對我的重要性，而小炳畢業後也常常回到東海這邊，雖然大家都知道是醉翁之意不在酒，但即使是順便的關心也讓我深受感動！接著是大我一屆的學長阿 Gay、柏、諜還有愛開槓的廖桑，感謝你們和我之間就跟朋友一樣，沒有學長學弟個差別，這樣學習起來也特別輕鬆特別有效率，不懂得就直接問你們，教我 TEM 的同時又是 THU Basketball Team 的柏，一群人中就是要有你這樣會成為我們集中砲火的對象才會顯得我們個好感情，再來是教我 SEM 的 Gay 峻，同為做 BFO 的人，在實驗上常常給我很多幫助，也因為你認識了許多有趣的人，還有在球場上被我視為永遠的對手的諜，不過相信你畢業後忙於工作疏於磨練球技，比起常常打球的我，你可要在加油了！最後是假仙廖，別忘了你可是教我 co-sputter 的人，也很佩服你假仙和與人開槓的功力，雖然不見得是我需要學習的就是了。還有眾多學弟妹們，和我同期的丕晟與 KT，之後還有修宏、採買隊長 Strong、阿梅，雖然晚了你們一點畢業，不錯還是很高興可以一起畢業，而你們也都考上了理想的系所，也預祝你們研究之路一帆風順。智堯、小羅、炎哲以及神鷲俠侶振琳與思好，也期望你們能和你們學長一樣都能甄試上理想的系所。昱文、韋安、小孔、愛迪生小黑，你們要留下來的，希望你們都能青出於藍更勝於藍。還有近期來新加入的心血家逢、翊臻、同為兄弟象支持者的佳蓓、和我最愛的葉星辰差一個字的柔辰以及雖然是學弟卻常常跟我們一起行動的白金哥柏亨，還有 79 公斤打籃球不會右手的士嘉，我看你們六人都挺有潛質的，

也期許你們在接下來的兩年有好的表現。還有小時候很胖 100 公斤卻能跑 13.9 秒的男人阿哲，在我口試快忙不過來的期間幫了我許多忙，我也應你要求在這裡特別寫出來，讓你知道我對你的感謝，相信你這樣幫我，學弟妹也是看在眼裡，明年的這個時候，他們也會和你幫我一樣的幫你的。還有我們 BFO 組的成員，丕晟、KT、修宏、小孔、炎哲、韋安，在我口試前給我的幫助，如果論文是一部機器，你們都是我機器中少一不可得螺絲釘，再次感謝你們的幫忙!最後是跟我同屆的江與熊哥，幫我分擔了不少事情，我也常常在遇到挫折的時候找你們訴苦，不知道如何感謝，我就以吸幾口你們的二手菸作為回報!

兩年半的碩士生涯，受到許多貴人的幫助，中正大學的大學長石博，逢甲大學的士賢、世男與大樹學長，還有幫我們分析成分微電能實驗室的蘇軾學長，和去同步常常給予我們幫助的秉辰、坤昇，還有 NSRRC 的大哥禮駿二哥鋒慶，蕭老師實驗室的書維、阿缺、系辦的各個助教和林姊，都是對我有恩的人，我都不會忘記的。

寫著寫著致謝也洋洋灑灑寫了快 3 頁，除了說明我惜情的人格特質外，更證明了我是個飲水思源，知恩圖報的人，若真要寫感謝的話，寫 30 頁都不夠我寫，這裡要再次感謝各位的協助。

直到今天我的各種稱號也將畫下句點，環保股長、採買大隊隊長、國文老師的愛將、數學小老師、游泳自由式小神手等等，也意味著真的要離開了，有些事情剛開始其實不是很了解，直到成為學長以後才知道當初的用意，體會到當老師以及學長也是非常容易，也感謝學弟妹們對我這脫線學長的尊重，叫我一聲杜哥，以後你們有任何困難我也是會兩肋插刀相助的!

最後當然要感謝我的家人，長年來給我的資助與鼓勵，讓我衣食無缺沒有後顧之憂的專心完成學業，沒有你們就沒有今天的我。

中文摘要

本研究是以射頻磁控濺鍍法製備厚度為 200 nm 的 BiFeO_3 (BFO) 膜於玻璃以及 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上，研究不同底層對 BiFeO_3 薄膜於兩基板上結構以及物理特性之影響。首先，選用 CoPt 為底層，實驗結果顯示當成長溫度為 450°C 至 550°C 時，呈(110)優選方位之 BiFeO_3 薄膜，且隨著成長溫度的提升，晶粒尺寸亦明顯增加，從成長溫度為 450°C 時的 51 nm 上升至 550°C 時的 119 nm。成長溫度 450°C 至 550°C 時 BFO 薄膜皆有良好的鐵電特性，且成長溫度為 525°C 時，可獲得最佳之鐵電特性，以玻璃為基板之 BFO 膜表現出殘餘電極化量($2P_r$) = $155 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、矯頑電場(E_c) = 362 kV/cm；若以 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 為基板，BFO 膜之殘餘電極化量($2P_r$) = $158 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、矯頑電場(E_c) = 465 kV/cm。

接著選用 CoPt/Ta 雙層膜為底層，實驗結果顯示當成長溫度為 450°C 至 550°C 時，呈(111)優選方位之 BiFeO_3 薄膜，不過在相對較高的成長溫度時出現(110)方位繞射峰，表示薄膜朝等方性成長。且隨著成長溫度的提升，晶粒尺寸亦明顯增加。成長溫度 450°C 至 550°C 時 BFO 薄膜皆呈鐵電特性，且成長溫度為 500°C 時，可獲得最佳之鐵電特性，以玻璃為基板之 BFO 膜展現出殘餘電極化量($2P_r$) = $180 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、矯頑電場(E_c) = 343 kV/cm；若以 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 為基板，BFO 膜之殘餘電極化量($2P_r$) = $154 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、矯頑電場(E_c) = 341 kV/cm。

最後選用 CoPt/Pt/Ta 為底層，實驗結果顯示當成長溫度為 400°C 至 525°C 時，其 LOF(111)為接近 1，呈高度(111)優選方位 BiFeO_3 薄膜，且隨著成長溫度的提升，晶粒尺寸亦明顯增加。成長溫度 400°C 至 550°C 時 BFO 薄膜皆良好呈鐵電特性，且成長溫度為 550°C 時，可獲得最佳之鐵電特性，以玻璃為基板之 BFO 膜展現出殘餘電極化量($2P_r$) = $221 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、矯頑電場(E_c) = 392 kV/cm；若以 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$

為基板，BFO 膜之展現出殘餘電極化量($2P_r$) = $204 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、矯頑電場 (E_c) = $392 \text{ kV}/\text{cm}$ 。本實驗結果顯示底層材料確實影響 BFO 膜之結構，且其鐵電特性與磊晶單晶氧化物基板之 BFO 膜相當。



英文摘要

In this present work, BiFeO₃ (BFO) thin films with 200 nm in thickness were deposited on both glass and SiO₂/Si(100) substrates by rf magnetron sputtering. Structure and ferroelectric properties of BFO films with different underlayers have been investigated. The experimental results show that the perovskite structure BFO phase with preferred (110) orientation is found for BFO on CoPt underlayer at growth temperature (T_g) = 450-550 °C. With the increment of the growth temperature, the grain size is also increased significantly, from 51 nm at T_g = 450 °C to 119 nm at T_g = 550 °C. Ferroelectric behavior is found for BFO at T_g = 450-550 °C, where better ferroelectric properties of $2P_r = 155 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $E_C = 362 \text{ kV}/\text{cm}$ is obtained for BFO films at $T_g = 525 \text{ }^\circ\text{C}$ on glass substrates; and $2P_r = 158 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $E_C = 465 \text{ kV}/\text{cm}$ is obtained for BFO films at $T_g = 525 \text{ }^\circ\text{C}$ on SiO₂/Si(100) substrates, respectively.

Besides, on CoPt/Ta bilayer undrelayer, the perovskite structure BFO phase with preferred (111) orientation is found for BFO films at $T_g = 450\text{-}550 \text{ }^\circ\text{C}$, but isotropic orientation is preferred at higher $T_g = 550 \text{ }^\circ\text{C}$. With the increment of the growth temperature, the grain size increased significantly. Ferroelectric behavior is found for BFO at $T_g = 450\text{-}550 \text{ }^\circ\text{C}$, where better ferroelectric properties of $2P_r = 180 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $E_C = 343 \text{ kV}/\text{cm}$ is obtained for BFO films at $T_g = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ on glass substrates; $2P_r = 154 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $E_C = 341 \text{ kV}/\text{cm}$ is obtained for BFO films at $T_g = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ on SiO₂/Si(100) substrates.

Furthermore on CoPt/Pt/Ta trilayer undrelayer, perovskite structure BFO phase highly preferential (111) orientation with LOF(111) of near 1 is attained for BFO films at $T_g = 400\text{-}525 \text{ }^\circ\text{C}$. With the increment of the growth temperature, the grain size also increased significantly. Ferroelectric behavior is found for BFO at $T_g = 400\text{-}550 \text{ }^\circ\text{C}$, where the

optional ferroelectric properties of $2P_r = 221 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $E_C = 392 \text{ kV}/\text{cm}$ is obtained for BFO films at $T_g = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ on glass substrates; $2P_r = 204 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $E_C = 392 \text{ kV}/\text{cm}$ is obtained for BFO films at $T_g = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ on $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ substrates. In this study, BFO films on refined CoPt butten electrodes exhibit comparable those ferroelectric properties to those on single crystal oxide substrates. The experiment results suggest that the modification of CoPt underlayer strongly affect the texture of the BFO films, and thus ferroelectric properties.



目錄

誌謝.....	i
中文摘要.....	iv
英文摘要.....	vi
目錄.....	ix
表目錄.....	xii
圖目錄.....	xiii
第一章 緒論.....	1
1-1 前言	1
1-2 多鐵材料簡介	2
1-3 鈹鐵氧晶體結構結構及特性	7
1-4 BiFeO ₃ 相關文獻回顧	13
1-5 實驗動機與目的	25
第二章 基礎理論	28
2-1 鐵電特性	28
2-2 電性[74-76]	29
2-2-1 介電性質	29
2-2-2 介電係數.....	30
2-2-3 介電強度.....	30
2-2-4 極化機制.....	30
2-2-5 電滯曲線[77-78].....	39
2-2-6 漏電流機制[77-78].....	40
2-3 薄膜沉積原理	44
2-4 物理氣象沉積法[81-83]	47
2-4-1 直流濺鍍法.....	47

2-4-2 射頻濺鍍法.....	50
2-4-3 磁控濺鍍法.....	51
第三章 實驗方法	53
3-1 實驗材料.....	53
3-2 實驗流程.....	54
3-2-1 清洗基板流程.....	54
3-2-2 濺鍍系統.....	55
3-2-3 實驗流程與參數.....	55
3-3 結構與特性分析儀器	59
3-3-1 薄膜厚度分析(α -Step) [64].....	59
3-3-2 晶體結構分析[87].....	60
3-3-4 鐵電分析儀(TF analyzer 2000) [88-89].....	66
第四章 結果與討論	68
4-1 CoPt 底層效應對 BiFeO ₃ 薄膜之影響	69
4-1-1 不同成長溫度之 BiFeO ₃ 薄膜於 CoPt 底層之 XRD 分析.....	70
4-1-2 不同成長溫度之 BiFeO ₃ 薄膜於 CoPt 底層之 SEM 表面形貌分析	73
4-1-3 不同成長溫度之 BiFeO ₃ 薄膜於 CoPt 底層之 AFM 表面粗糙度分析	78
4-1-4 不同成長溫度之 BiFeO ₃ 薄膜於 CoPt 底層之鐵電性與漏電流分析	82
4-1-5 小結.....	87
4-2 CoPt/Ta 底層效應對 BiFeO ₃ 薄膜之影響	88
4-2-1 不同成長溫度 BiFeO ₃ 薄膜於 CoPt/Ta 底層之 XRD 分	

析.....	89
4-2-2 不同成長溫度 BiFeO ₃ 薄膜於 CoPt/Ta 底層之 SEM 表面 形貌分析	92
4-2-3 不同成長溫度之 BiFeO ₃ 薄膜於 CoPt/Ta 底層之 AFM 表面粗糙度分析	97
4-2-4 不同成長溫度之 BiFeO ₃ 薄膜於 CoPt/Ta 底層之鐵電性 與漏電流分析	101
4-2-5 小結.....	105
4-3 CoPt/Pt/Ta 底層效應對 BiFeO ₃ 薄膜之影響.....	106
4-3-1 不同成長溫度之 BiFeO ₃ 薄膜於 CoPt/Pt/Ta 底層之 XRD 分析.....	107
4-3-2 不同成長溫度之 BiFeO ₃ 薄膜於 CoPt/Pt/Ta 底層之 SEM 表面形貌分析	110
4-3-3 不同成長溫度之 BiFeO ₃ 薄膜於 CoPt/Pt/Ta 底層之 AFM 表面粗糙度分析	115
4-3-4 不同成長溫度之 BiFeO ₃ 薄膜於 CoPt/Pt/Ta 底層之鐵電 性與漏電流分析	122
4-3-5 小結.....	128
4-4 比較不同底層對 BiFeO ₃ 膜之影響	129
第五章 結論.....	139
參考文獻.....	141

表目錄

表 1-2-1 多鐵材料之結構、有序特性及相轉變溫度[42]。	6
表 2-1 漏電流機制之電流與電壓關係列表。	41
表 3-2-1 CoPt 薄膜沉積參數。	56
表 3-2-2 Pt 薄膜沉積參數。	56
表 3-2-3 Ta 薄膜沉積參數。	57
表 3-2-4 BiFeO ₃ 薄膜沉積參數。	57
表 4-4-1 BFO 膜於 CoPt/glass 上之各項結構參數與鐵電性質一覽表。	135
表 4-4-2 BFO 膜於 CoPt/SiO ₂ /Si(100)上之各項結構參數與鐵電性質一覽表。	135
表 4-4-3 BFO 膜於 CoPt/Ta/glass 上之各項結構參數與鐵電性質一覽表。	136
表 4-4-4 BFO 膜於 CoPt/Ta/SiO ₂ /Si(100)上之各項結構參數與鐵電性質一覽表。	136
表 4-4-5 BFO 膜於 CoPt/Pt/Ta/glass 上之各項結構參數與鐵電性質一覽表。	137
表 4-4-6 BFO 膜於 CoPt/Ta/SiO ₂ /Si(100)上之各項結構參數與鐵電性質一覽表。	137
表 4-4-7 其他團隊研究結果與本研究結果比較表。	138

圖目錄

圖 1-2-1 磁、電、應力、各極化量與應變耦合機制圖[5]。.....	2
圖 1-2-2 多鐵性材料和磁電材料之間的關係[6]。.....	3
圖 1-2-3 REMnO ₃ 系多鐵材料結構與 RE 離子半徑之關係圖[7]。.....	4
圖 1-3-1 鈣鈦礦結構示意圖[9]。.....	7
圖 1-3-2 鈣鈦礦單位晶胞沿[111]軸方向拉伸形成之菱面晶系[10]。 .	8
圖 1-3-3(a)BFO(001), (c)BFO(110)與(e)BFO(111)之 In-Plane PFM 影像， (b) BFO(001), (d)BFO(110)與(f)BFO(111)為其對應之電極化方向 與顏色對比示意圖[12]。.....	9
圖 1-3-4 不同型態之反鐵磁示意圖[15]。.....	10
圖 1-3-5 BiFeO ₃ 中的 Fe ³⁺ 自旋方向示意圖[16]。.....	10
圖 1-3-6 磁矩與極化相互垂直前進示意圖；紅色箭頭為極化向量、藍 綠色箭頭為反鐵磁自旋向量與紫色箭頭為淨磁矩向量[14]。 ...	11
圖 1-3-7 G-Type 反鐵磁(a)磁矩分量呈完美 180 度，淨磁矩為零(b)磁 矩分量間存在一夾角，淨磁矩不為零[17]。.....	11
圖 1-3-8 BiFeO ₃ 薄膜之光伏效應特性圖(a)BiFeO ₃ 薄膜 X 光繞射圖，(b) 照光/無照光之 I-V 圖(c) 照明時間與光電流之關係圖[19]。	12
圖 1-3-9 不同透明導電層所產生之光電流[20]。.....	12
圖 1-4-1 BiFeO ₃ 相圖 (α 為 rhombohedral phase、 β 為 orthorhombic phase， γ 為 cubic phase)[26]。.....	14
圖 1-4-2 單晶 BiFeO ₃ 塊材沿<100>方向的之介電滯留曲線[27]。	14
圖 1-4-3 多晶 BiFeO ₃ 薄膜之電滯曲線[28]。.....	15
圖 1-4-4 (a)基板與薄膜晶格常數相互匹配(b)基板與薄膜間存在應力 態(c)異質磊晶之應力釋放[29]。.....	16
圖 1-4-5 BFO 塊材與薄膜結構之比較[29]。.....	17

圖 1-4-6 單晶 BFO(001)薄膜之電滯曲線[29]。	17
圖 1-4-7 BiFeO ₃ (111)外加場下電區壁翻轉示意圖[30]。	18
圖 1-4-8 BiFeO ₃ 電區壁在外加場下隨時間反轉示意圖[31]。	18
圖 1-4-9 不同切割角度 SrTiO ₃ 基板之 AFM 圖形。(a)a=β=0° (b)a=0.5°, β=0° (c)a=1°, β=0° (d)a=3°, β=45° 與其對應之 In-Plane PFM 圖[34]。	19
圖 1-4-10 鐵電鈣鈦礦材料常用之基板與 a 軸晶格常數[38]。	20
圖 1-4-11 BiFeO ₃ 薄膜不同磊晶方位之電滯曲線圖[39]。	20
圖 1-4-12 BiFeO ₃ 薄膜成長於各單晶基板之(a-f)I-V 曲線與(g-l)電滯曲線 [40]。	21
圖 1-4-13 BiFeO ₃ 薄膜不同磊晶方位之疲勞行為[39]。	21
圖 1-4-14 不同底層成長 BiFeO ₃ 薄膜之 XRD 圖[42]。	22
圖 1-4-15 不同底層成長 BiFeO ₃ 薄膜之鐵電特性[42]。	22
圖 1-4-16 不同底層成長 BiFeO ₃ 薄膜之漏電流密度[42]。	23
圖 1-4-18 (a)鐵磁、鐵電與反鐵磁間耦合示意圖(b)綠線為 CoFe/BiFeO ₃ 異質結構之交換耦合效應[44]。	24
圖 1-5-1 鐵電記憶體示意圖[45]。	25
圖 2-1-1 電子陶瓷屬性關係圖[73]。	28
圖 2-2-1 四種極化機制示意圖[74]。	31
圖 2-2-2 電偶極矩與電場方向示意圖[74]。	36
圖 2-2-3 Langevin 函數 L(β)與 β 之關係圖[74]。	38
圖 2-2-4 各種極化機制之響應頻率[74]。	39
圖 2-2-5 電滯曲線示意圖[74]。	40
圖 2-3-1 薄膜沉積過程 (a)吸附與擴散成核(b)晶粒成長(c)晶粒聚集(d)縫道填補(e)薄膜成長[79]。	44

圖 2-3-2 原子沉積時初始狀態[80]。	45
圖 2-3-3 各種薄膜生長模式[81]。	46
圖 2-4-1 濺鍍系統示意圖[83]。	47
圖 2-4-2 離子轟擊靶材時可能產生之粒子示意圖[80]。	48
圖 2-4-3 氣體放電之 I-V 曲線圖[84]。	49
圖 2-4-4 射頻濺鍍系統示意圖[83]。	51
圖 2-4-5 磁控濺鍍示意圖[83]。	52
圖 2-1-6 電子受磁場作用下之運動軌跡圖[85]。	52
圖 3-2-1 濺鍍系統示意圖[86]。	55
圖 3-2-2 實驗流程圖。	58
圖 3-3-1 薄膜厚度量測示意圖[64]。	59
圖 3-3-2 布拉格繞射示意圖[87]。	61
圖 3-3-3 原子與原子間交互作用力示意圖[87]。	62
圖 3-3-4 各種二次電子訊號示意圖[87]。	64
圖 3-3-5 SEM 構造示意圖[87]。	65
圖 3-3-6 Sawyer-Tower 電路示意圖[88]。	66
圖 3-3-7 漏電流測量波形[88]。	67
圖 4-1-1 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/glass 基板上之 XRD 圖。	72
圖 4-1-2 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/SiO ₂ /Si(100) 基板上之 XRD 圖。	72
圖 4-1-3 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/glass 基板上之 SEM 表面形貌圖。	74
圖 4-1-4 不同成長溫度下 CoPt 底層沉積於玻璃基板上之 SEM 表面形 貌圖。	75

圖 4-1-5 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt /SiO ₂ /Si(100) 基板上之 SEM 表面形貌圖。	76
圖 4-1-6 不同成長溫度下 CoPt 底層沉積於 SiO ₂ /Si(100)基板上之 SEM 表面形貌圖。	77
圖 4-1-7 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 CoPt/glass 基板上之 AFM 圖。	79
圖 4-1-8 不同成長溫度下 CoPt 底層沉積於玻璃基板上之 AFM 表面形貌圖。	79
圖 4-1-9 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 CoPt/SiO ₂ /Si(100) 基板上之 AFM 圖。	80
圖 4-1-10 不同成長溫度下 CoPt 底層沉積於 SiO ₂ /Si(100)基板上之 AFM 表面形貌圖。	80
圖 4-1-11 不同成長溫度下玻璃基板上之 CoPt 底層與 BFO 膜表面粗糙度關係圖。	81
圖 4-1-12 不同成長溫度下 SiO ₂ /Si(100)基板上之 CoPt 底層與 BFO 膜表面粗糙度關係圖。	81
圖 4-1-13 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/glass 基板上之 P-E 曲線圖。	84
圖 4-1-14 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/glass 基板上電流密度與外加電場關係圖。	85
圖 4-1-15 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/SiO ₂ /Si(100) 基板上之 P-E 曲線圖。	86
圖 4-1-16 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/SiO ₂ /Si(100) 基板上電流密度與外加電場關係圖。	86
圖 4-2-1 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/glass 基	

板上之 XRD 圖。	91
圖 4-2-2 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/SiO ₂ /Si(100) 基板上之 XRD 圖。	91
圖 4-2-3 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/glass 基板上之 SEM 表面形貌圖。	93
圖 4-2-4 不同成長溫度下 CoPt/Ta 底層沉積於玻璃基板上之 SEM 表面形貌圖。	94
圖 4-2-5 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/SiO ₂ /Si(110) 基板上之 SEM 表面形貌圖。	95
圖 4-2-6 不同成長溫度下 CoPt/Ta 底層沉積於 SiO ₂ /Si(100)基板上之 SEM 表面形貌圖。	96
圖 4-2-7 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/glass 基板上之 AFM 圖。	98
圖 4-2-8 不同成長溫度下 CoPt/Ta 底層沉積於玻璃基板上之 AFM 表面形貌圖。	98
圖 4-2-9 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/SiO ₂ /Si(100) 基板上之 AFM 圖。	99
圖 4-2-10 不同成長溫度下 CoPt/Ta 底層沉積於 SiO ₂ /Si(100)基板上之 AFM 表面形貌圖。	99
圖 4-2-11 不同成長溫度下玻璃基板上之 CoPt/Ta 底層與 BFO 膜表面粗糙度關係圖。	100
圖 4-2-12 不同成長溫度下 SiO ₂ /Si(100)基板上之 CoPt/Ta 底層與 BFO 膜表面粗糙度關係圖。	100
圖 4-2-13 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/glass 基板上之 P-E 曲線圖。	103

圖 4-2-14 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/glass 基板上電流密度與外加電場關係圖。	103
圖 4-2-15 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/SiO ₂ /Si(100) 基板上之 P-E 曲線圖。	104
圖 4-2-16 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/SiO ₂ /Si(100) 基板上電流密度與外加電場關係圖。 ...	104
圖 4-3-2 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/SiO ₂ /Si(100) 基板上之 XRD 圖。	109
圖 4-3-3 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/glass 基板上之 SEM 表面形貌圖。	111
圖 4-3-4 不同成長溫度下 CoPt/Pt/Ta 底層沉積於玻璃基板上之 SEM 表面形貌圖。	112
圖 4-3-5 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/SiO ₂ (100) 基板上之 SEM 表面形貌圖。	113
圖 4-3-6 不同成長溫度下 CoPt/Pt/Ta 底層沉積於 SiO ₂ /Si(100)基板上之 SEM 表面形貌圖。	114
圖 4-3-7 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/glass 基板上之 AFM 圖。	117
圖 4-3-8 不同成長溫度下 CoPt/Pt/Ta 底層沉積於玻璃基板上之 AFM 表面形貌圖。	118
圖 4-3-9 不同成長溫度下 200 nm BiFeO ₃ 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/SiO ₂ /Si(100) 基板上之 AFM 圖。	119
圖 4-3-10 不同成長溫度下 CoPt/Pt/Ta 底層沉積於 SiO ₂ /Si(100)基板上之 AFM 表面形貌圖。	120
圖 4-3-11 不同成長溫度下玻璃基板上之 CoPt/Pt/Ta 底層與 BFO 膜表	

面粗糙度關係圖。121
圖 4-3-12 不同成長溫度下 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上之 CoPt/Pt/Ta 底層與 BFO 膜表面粗糙度關係圖。121
圖 4-3-13 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/glass 基板上之 P-E 曲線圖。124
圖 4-3-14 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/glass 基板上之之電流密度與外加電場關係圖。125
圖 4-3-15 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 $\text{CoPt/Pt/Ta/SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上之 P-E 曲線圖。126
圖 4-3-16 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 $\text{CoPt/Pt/Ta/SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上之電流密度與外加電場關係圖。127
圖 4-4-1 200 nm BiFeO_3 薄膜於成長溫度為 500°C 沉積於不同底層 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上之 XRD 圖。132
圖 4-4-2 200 nm BiFeO_3 薄膜於成長溫度為 500°C 沉積於不同底層 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上之 SEM 表面形貌圖。132
圖 4-4-3 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於最佳成長溫度下不同底層 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上之 P-E 曲線圖。133
圖 4-4-4 BiFeO_3 薄膜沉積於最佳成長溫度下不同底層玻璃基板上之疲勞行為。134
圖 4-4-5 BiFeO_3 薄膜沉積於最佳成長溫度下不同底層 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上之疲勞行為。134

第一章 緒論

1-1 前言

隨著科技越來越進步，人們對科技產品的需求也隨之提升。因此提高其使用效率，低耗能、低成本以及近年來環保意識的抬頭，已成為現今科技產品的發展主軸。

半導體電子記憶元件符合環保主軸，且體積小、儲存密度大以及處理速度快等優點，使其備受關注。不過，由於受到光阻與半導體製程的限制，以矽為主要材料的積體電路在製程與應用上將會遇到許多阻礙，有鑑於此，許多科學著手於尋找材料替代[1]。

鐵磁與鐵電材料常用於高科技產業上，磁性材料多用以磁性記錄器，而鐵電材料則是典型的非揮發性記憶元件之材料。如一材料同時擁有此兩種特性且兩者能互相控制，如此多功能材料便可提高應用性與應用範圍。

本實驗研究之 BiFeO_3 即為一多鐵材料，而在眾多多鐵材料中，其也是迄今在室溫下唯一之單相且同時具有鐵電-反鐵磁耦合的多鐵材料，使之在應用設計元件上更具自由度，因此眾多科學家投入於 BiFeO_3 研究。

1-2 多鐵材料簡介

材料擁有兩種或兩種以上的有序特性，則稱此材料為多鐵材料。其中有序性包含：(反)鐵磁性(AFМ/FM)、(反)鐵電性(AFE/FE)、(反)鐵彈性(AFEL/FEL)[2]。此外，上述之有序性，可藉由外加磁場控制磁極化量、外加電場控制電極化量以及應力控制材料之應變。如圖 1-2-1 所示。而上述有序性間，可能存在強的交換耦合作用，如以外加電場控制磁極化量、外加磁場控制電極化量，此現象稱為磁電效應。不過在眾多多鐵材料中，僅有少數的多鐵材料具有此現象[3-4]，如圖 1-2-2 所示。

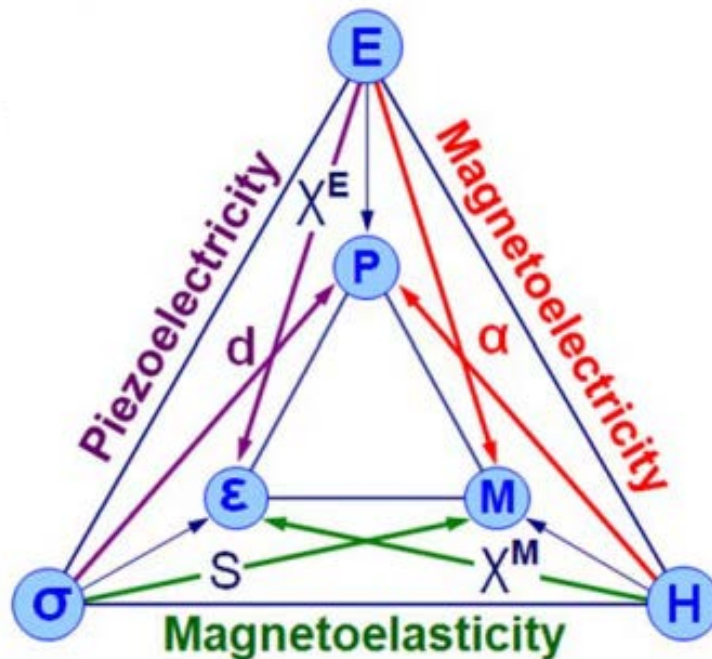


圖 1-2-1 磁、電、應力、各極化量與應變耦合機制圖[5]。

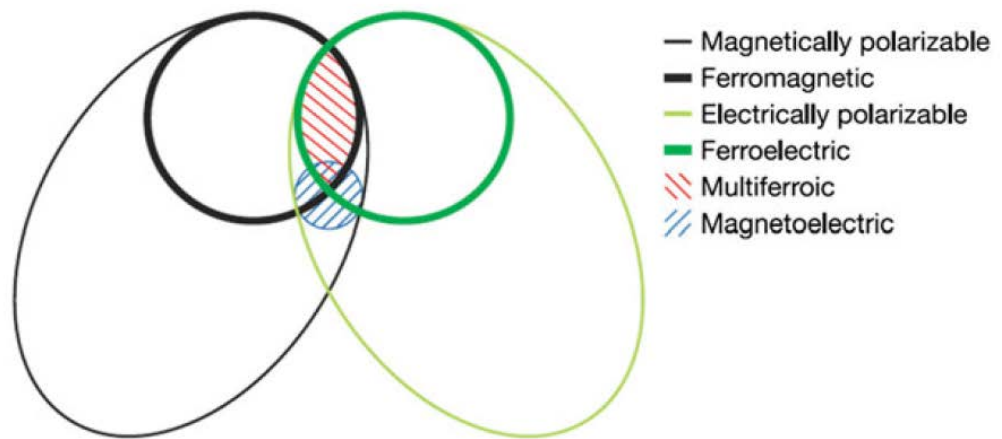


圖 1-2-2 多鐵性材料和磁電材料之間的關係[6]。

在 2005 年，Prellie 等人將多鐵材料簡單分為：(1) BiXO_3 系化合物、(2) ReMnO_3 系化合物、(3) ReMn_2O_5 系化合物與(4) 人工合成多鐵材料等四類[7-8]。

(1) BiXO_3 系化合物: ($X = \text{Mn, Fe, Cr}$)

此類化合物之結構可視為由鈣鈦礦結構(Perovskite Structure)扭曲，形成菱面晶系(Rhombohedral)與單斜晶系(Monoclinic)的結構。此類材料通常具有高的電有序相變溫度，如 BiFeO_3 鐵電相變溫度為 1100 K。

(2) ReMnO_3 系化合物: ($\text{Re} = \text{Sc, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Tb, Dy, Pr, La, Nd}$)

此系列多鐵材料之晶體結構根據所選用元素離子半徑的不同，在晶體結構上的表現亦有所不同。選用離子半徑較小的元素時，其為六方晶系結構(Hexagonal Structure)。當選用之離子半徑較大時，結構為正交(Orthorhombic)晶系，如圖 1-2-3 所示。

(3) ReMn_2O_5 系化合物: (Re = 稀土元素)

此系化合物於 1964 年發現，但其多鐵性直到 2005 年左右才被驗證。結構上屬於正交晶系(orthorhombic)，鐵電相轉變溫度約為 25-39 K、反鐵磁相變溫度約為 39-45 K。

(4) 人工合成多鐵材料:

由於沉積薄膜技術日趨成熟，許多材料由塊材製備成薄膜後，展現出截然不同的特性。在 2004 年，P. Murugavel 團隊[9]將鐵電性 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜與鐵磁性 $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 週期性的重複沉積於 $\text{SrTiO}_3(001)$ 單晶基板上，隨後在 100 K 溫度下進行介電與磁阻特性的量測，發現材料本身特性並無因將樣品製備成超晶格結構後而消失，即鐵磁與鐵電性可同時共存於此結構中，此研究提供了人造多鐵材料的一大方向。

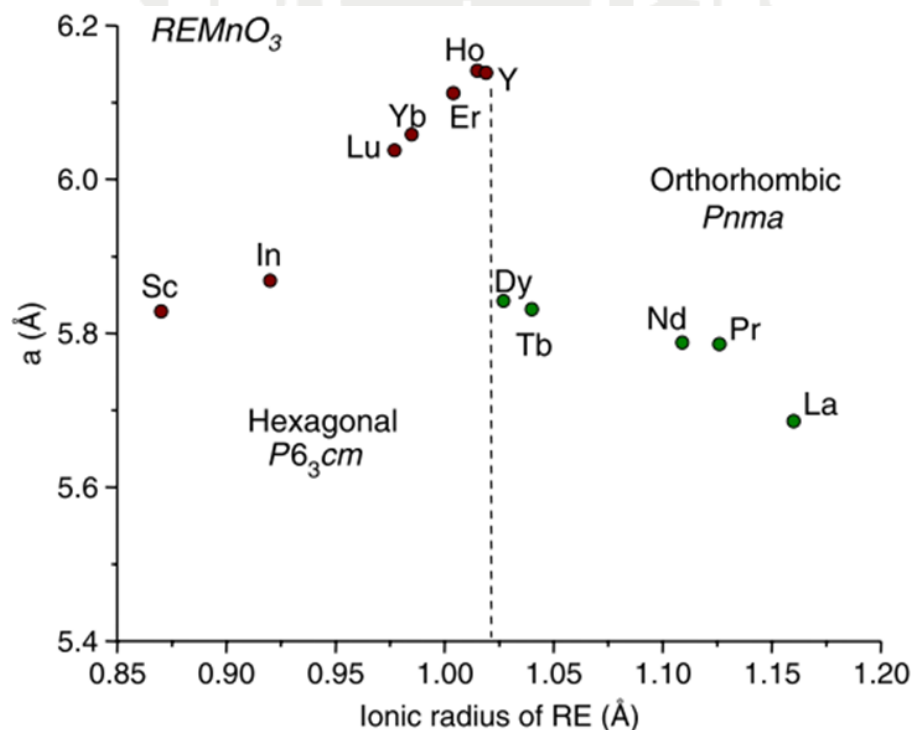


圖 1-2-3 REMnO_3 系多鐵材料結構與 RE 離子半徑之關係圖[7]。

本研究之多鐵材料種類為 BiXO_3 系化合物，此類材料之晶體結構可視為鈣鈦礦結構(Perovskite Structure)扭曲而產生的單斜晶系(Monoclinic)與菱面晶系(Rhombohedral)，其晶體結構在下節再做詳細介紹。

研究學者使用第一原理計算(First Principle Calculation)得到其結構的扭曲源自於 Bi 原子 $6s^2$ 孤對電子的極化，扭曲後之結構具有高的非對稱性，故此類材料具有高的自發性電極化及高的鐵電相轉變溫度 [7-8]。如表 1-2-1 所示。



表 1-2-1 多鐵材料之結構、有序特性及相轉變溫度[42]。

Materials	Crystal Structure	Electrical ordering	Electrical transition temperature (K)	Magnetic ordering	Magnetic transition temperature (K)
BiFeO_3	Rhombohedral	FE	1100	AFM	643
BiMnO_3	Monoclinic	AFE	723	FM	105
YMnO_3	Hexagonal	FE	914	AFM	75
YbMnO_3	Hexagonal	FE	988	AFM	87
TbMnO_3	Orthorombic	FE	28	AFM	41
TbMn_2O_5	Orthorombic	FE	38	AFM	45
DyMn_2O_5	Orthorombic	FE	38	AFM	42

1-3 鈹鐵氧晶體結構結構及特性

1969 年, Christian Michel 等人以 X 光繞射鑑定出 BiFeO_3 之結構, 其在室溫下為菱面晶系且中心不對稱之 $R3c$ 點群的鈹鈦礦結構, 其可視為鈹鈦礦立方晶(perovskite cubic)受到扭曲後沿著 $\langle 111 \rangle$ 方向拉伸成菱面(rhombohedral)晶系。

BiFeO_3 為 ABO_3 的鈹鈦礦結構的氧化物, 其離子半徑較大的陽離子 Bi^{3+} , 佔據在立方體的八個頂點, 離子半徑較小的陽離子 Fe^{3+} , 位於立方體心, 陰離子 O^{2-} 則位於面心位置。其結構如圖 1-3-1 所示。

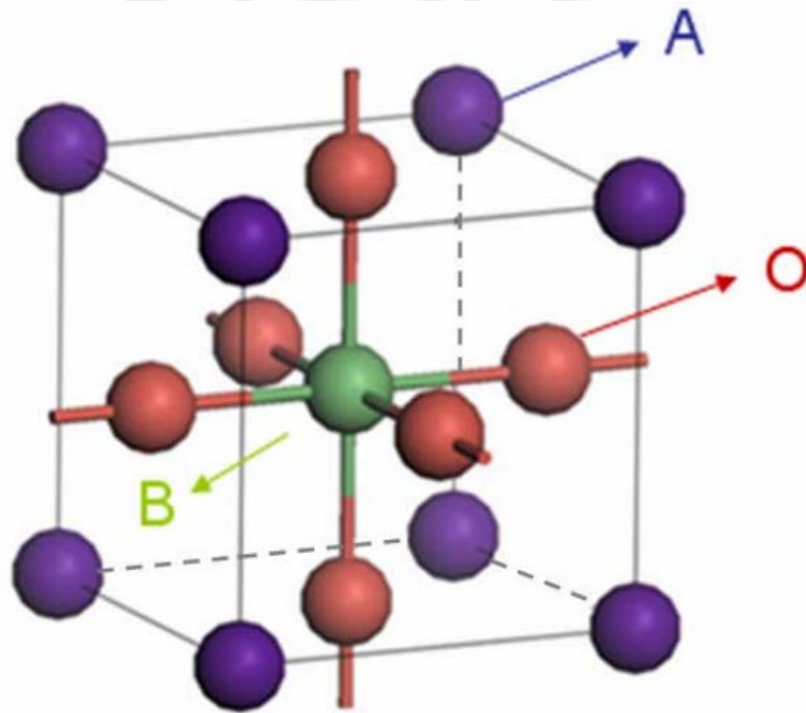


圖 1-3-1 鈹鈦礦結構示意圖[9]。

兩鈹鈦礦單位晶胞沿 $[111]$ 軸向拉伸而形成菱面晶系, 其結構如圖 1-3-2 所示。

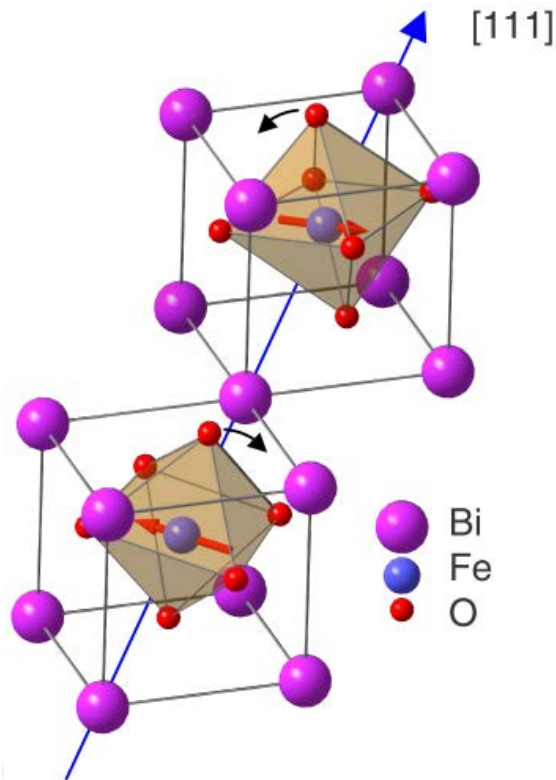


圖 1-3-2 鈣鈦礦單位晶胞沿[111]軸方向拉伸形成之菱面晶系[10]。

此外 BiFeO_3 具有鐵電、反鐵磁與光伏等三種特性，以下分別作簡介：

(1)鐵電特性：

BiFeO_3 菱面晶系結構中，鐵與氧原子所形成一八面體，此八面體會順、逆時針旋轉，使正負離子脫離原本高對稱電荷平衡狀態，此即為 BiFeO_3 鐵電性之來源。隨著溫度之提高，其晶體結構由低度對稱性的 Rhombohedral 轉變為 Orthorombic 最後至高度對稱性的 Cubic[11]，如圖 1-3-1 為立方晶系鈣鈦礦結構簡單立方晶包示意圖，A 離子位於立方晶包的頂角，B 離子位於晶包體心的位置，O 離子則位於晶包面心位置，若不看 A 離子，六個氧離子形成一八面體。當溫度高於居禮溫度(T_C)， BiFeO_3 因結構改變，會由在室溫時鐵電相轉為順電相。不同晶相的 BiFeO_3 薄膜在鐵電性上也明顯不同，其鐵電

區結構 (Ferroelectric Domain Structure) 可由壓電力顯微鏡 (Piezoresponse Force Microscopy) 來量測，如圖 1-3-3 所示。

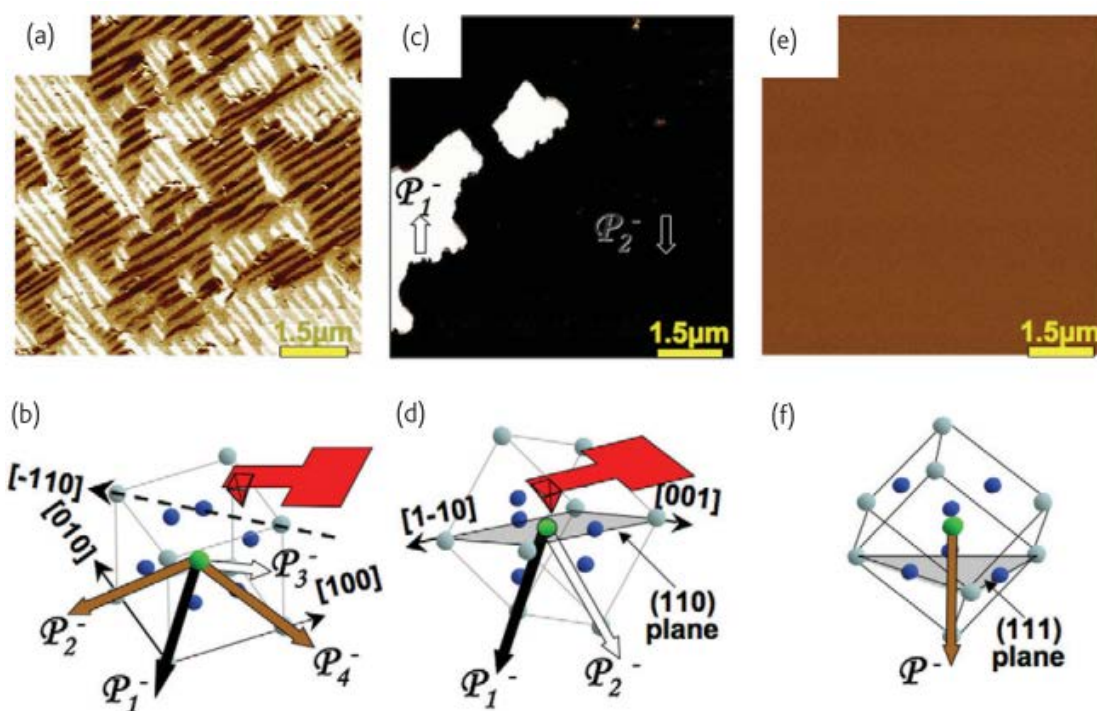


圖 1-3-3(a)BFO(001), (c)BFO(110)與(e)BFO(111)之 In-Plane PFM 影像，(b) BFO(001), (d)BFO(110)與(f)BFO(111)為其對應之電極化方向與顏色對比示意圖[12]。

(2)反鐵磁特性：

其結構屬於 G - Type 反鐵磁，這種 G 型反鐵磁有序結構中，每個 Fe^{3+} 離子被 6 個自旋取向與之方向平行的 Fe^{3+} 離子包圍，如圖 1-3-4 所示，結構是由立方結構沿著(111)方向拉伸而成，沿此方向 Bi^{3+} 相對於 Fe-O 八面體產生位移，使晶體結構不均勻，自旋沿著 (110) 面排列成螺旋結構，如圖 1-3-5。螺旋周期約為 62 nm，如圖 1-3-6 所示 [13-14]。近期研究指出，其結構次晶隔間有一 D-M(Dzyaloshinskii-Moryia Interaction)交互作用，即鄰近磁矩非完美

180 度排列，會有一個微小角度偏移，使淨磁矩不為零，故整體呈現弱磁性，如圖 1-3-7 所示。

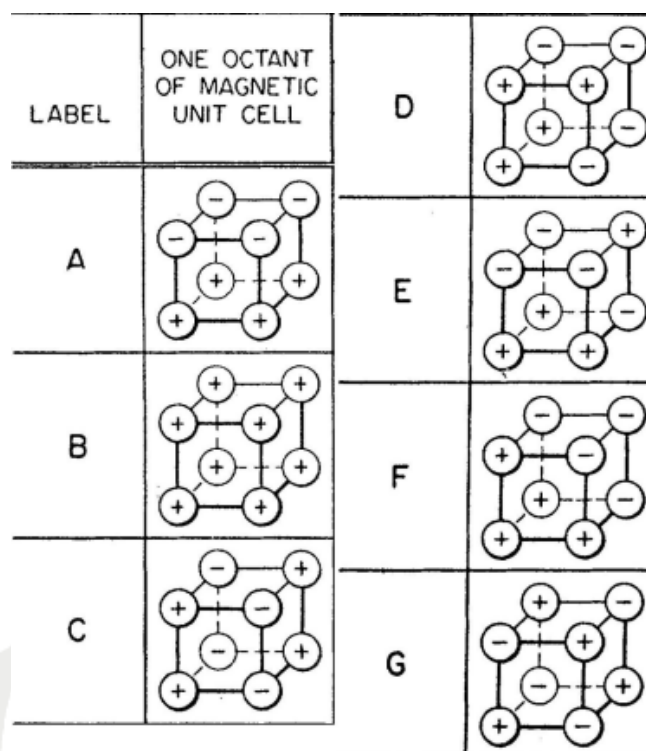


圖 1-3-4 不同型態之反鐵磁示意圖[15]。

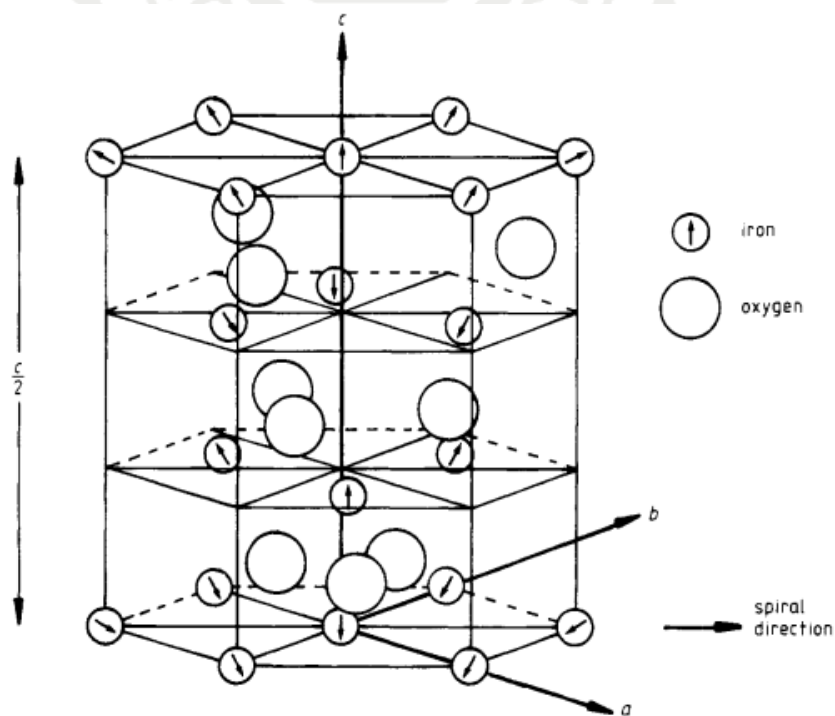


圖 1-3-5 BiFeO_3 中的 Fe^{3+} 自旋方向示意圖[16]。

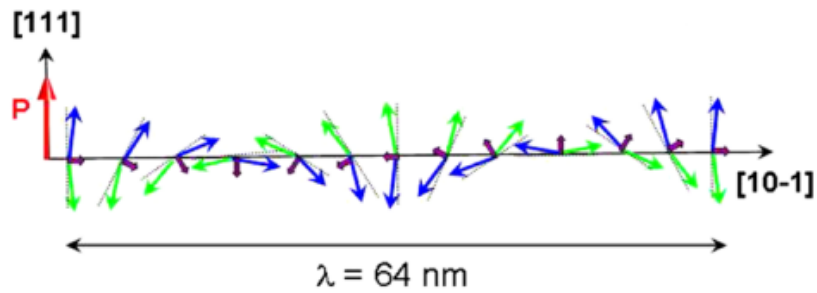


圖 1-3-6 磁矩與極化相互垂直前進示意圖；紅色箭頭為極化向量、藍綠色箭頭為反鐵磁自旋向量與紫色箭頭為淨磁矩向量[14]。

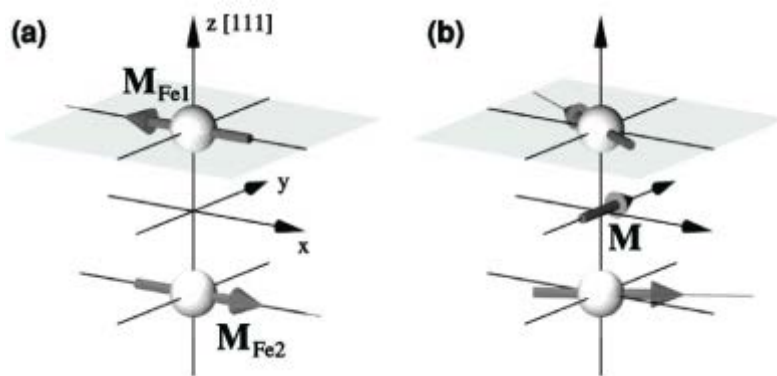


圖 1-3-7 G-Type 反鐵磁(a)磁矩分量呈完美 180 度，淨磁矩為零(b)磁矩分量間存在一夾角，淨磁矩不為零[17]。

(3) 光伏特性：

2009 年，Chio 等人發現 BiFeO_3 因其具有較窄的直接能隙，約為 2.2~2.8 eV[18]，故當特定波段的光入射至鐵電層，電子會受激發而由價電帶(Valance Band)躍遷至導電帶(Conduction)，並在特定方向產生光電流，如圖 1-3-8 所示[19]。隨後，塊材與薄膜光伏特性也不斷被研究，例如不同電極種類、不同 BiFeO_3 極化方向或氧空缺導致漏電流等的影響也持續被討論，如圖 1-3-9 所示[20]。

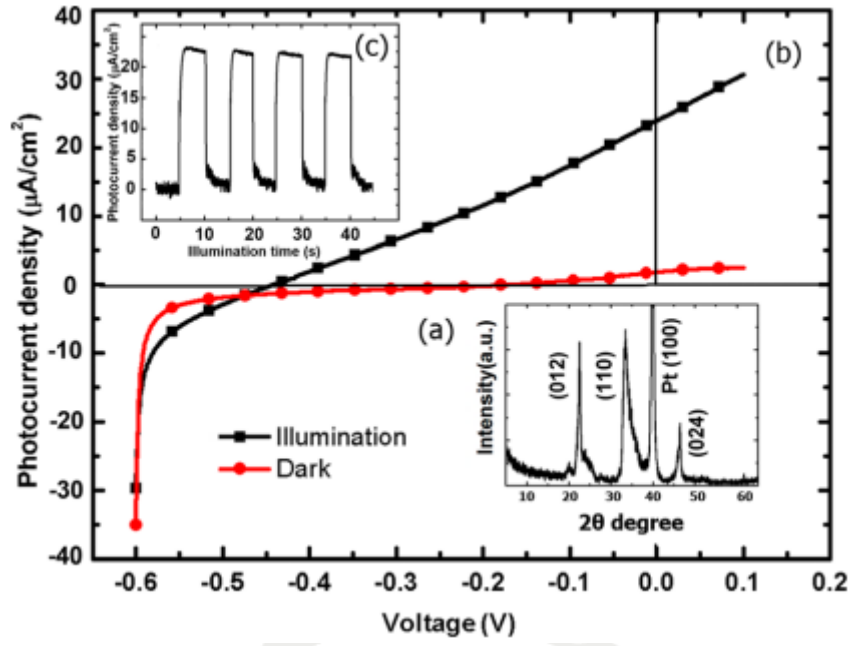


圖 1-3-8 BiFeO₃ 薄膜之光伏效應特性圖(a)BiFeO₃ 薄膜 X 光繞射圖，(b)照光/無照光之 I-V 圖(c) 照明時間與光電流之關係圖[19]。

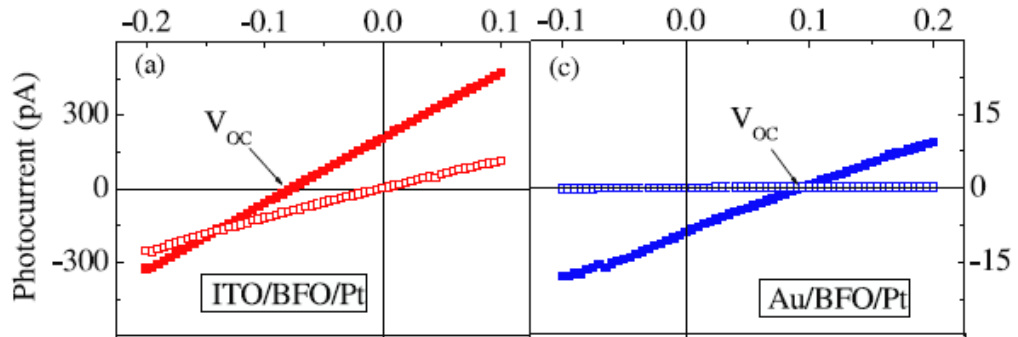


圖 1-3-9 不同透明導電層所產生之光電流[20]。

1-4 BiFeO₃ 相關文獻回顧

近期多鐵材料的研究主要集中在 BiFeO₃、BiMnO₃ 以及 TbMnO₃ 等鈣鈦礦氧化物[21]，其中因 BiFeO₃ 的鐵電居禮溫度(T_C)約為 1103K，反鐵磁涅耳溫度(T_N)約為 643K[22-23]，皆遠高於室溫。因此在一些記憶元件或是微機電裝置上有更高的發展潛力，故以 BiFeO₃ 最受矚目。

1957 年，K. Swars 與 P. Royen 成功製備 BiFeO₃ 塊材[24]，其可展現出磁電效應，也因為此發現使得 BiFeO₃ 備受關注，許多研究團隊亦投入其中。然而在製備 BiFeO₃ 塊材時，氧空缺與鐵離子不同的價數，導致此 BiFeO₃ 塊材具有高電阻率[25]，且燒結的過程，由於溫度提升而生成中間產物，在製備過程中產生的相變化已由 Palai 團隊研究得出[26]，如圖 1-4-1 所示。隨著溫度提高，常伴隨著 Bi₂O₃ 和 Bi₂Fe₄O₉ 的生成，影響材料是否能維持單相塊材。晶體結構亦隨著溫度升高，由低對稱性的 Rhombohedral 轉為 Orthorombic，最後形成高度對稱性的 Cubic。

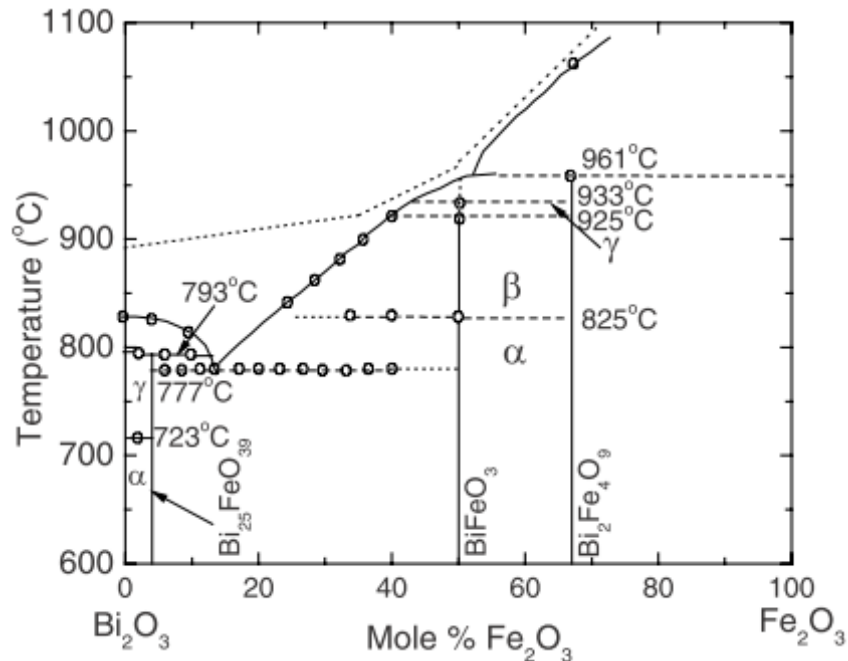


圖 1-4-1 BiFeO₃ 相圖 (α 為 rhombohedral phase、 β 為 orthorhombic phase， γ 為 cubic phase)[26]。

1970 年 Teague 等人製備單晶 BiFeO₃ 塊材並其鐵電性進行量測 [28]，發現由於 BiFeO₃ 塊材的高導電性使得量測受阻。此塊材在液態氮環境下，沿著 $\langle 100 \rangle$ 方向進行鐵電性量測，自發性電極化量為 $3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，如圖 1-4-2 所示；而沿著 $\langle 111 \rangle$ 方向進行量測，因 $\langle 111 \rangle$ 方向與其結構之扭曲方向相同，故得到較大的電極化量約為 $6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。但就應用而言，還有待改善。



圖 1-4-2 單晶 BiFeO₃ 塊材沿 $\langle 100 \rangle$ 方向的之介電滯留曲線 [27]。

近年來由於薄膜製程技術的進步，Palkar 等人於 2002 年以脈衝雷射沉積法(PLD) 製備成多晶 BiFeO₃ 薄膜於以 Pt 為緩衝層的 Si 基板上，並藉由調控 O₂ 的化學計量，獲得一單相且具高電阻率(約 10⁹ Ω) 的 BiFeO₃ 薄膜，但其電極化量仍僅有 2.2 μC/cm²，如圖 1-4-3 所示 [28]。

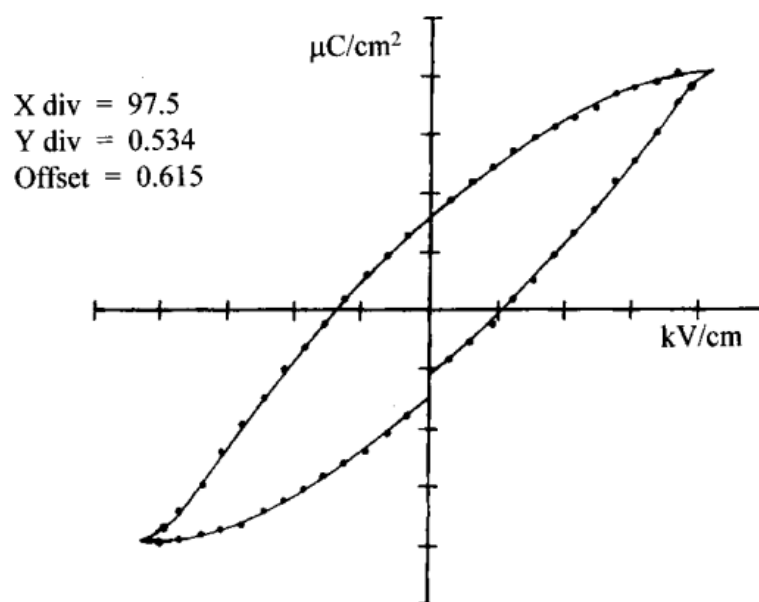


圖 1-4-3 多晶 BiFeO₃ 薄膜之電滯曲線[28]。

雖然由於技術的演進，已可製備出具高電阻的 BiFeO₃ 薄膜，但由於其自發電極化量卻無顯著改善，導致無法應用。直到 2003 年，John Wang 等人利用理論預測 BiFeO₃ 在製備成薄膜時，基板應力導致結構產生變化，如圖 1-4-4 所示，使電極化量有顯著提升。該團隊亦以脈衝雷射法製備 BiFeO₃ 薄膜於 SrTiO₃(100)單晶基板上[29]，結果發現其電極化量比塊材高一個數量級，如圖 1-4-5 及 1-4-6 所示。由於此發現，開啟近十年來 BiFeO₃ 研究熱潮，其相關研究如雨後春筍般被報導出。如不同的 BiFeO₃ 膜之晶面電區壁亦隨翻轉，有 71°、109° 與 180° 等三種不同角度，如圖 1-4-7 所示[30]。給一脈衝電壓探討其

電區與時間之關係[31-32]，如圖 1-4-8 所示。利用非完美切割(Mis-cut)小角度的 SrTiO₃ 單晶基板控制 BiFeO₃ 電區結構，進而影響其極化翻轉行為[33-34]，如圖 1-4-9 所示。

許多關於 BiFeO₃ 鐵電特性的研究仍不斷的進行中，且已被運用在商業上之鐵電記憶體元件[35]。

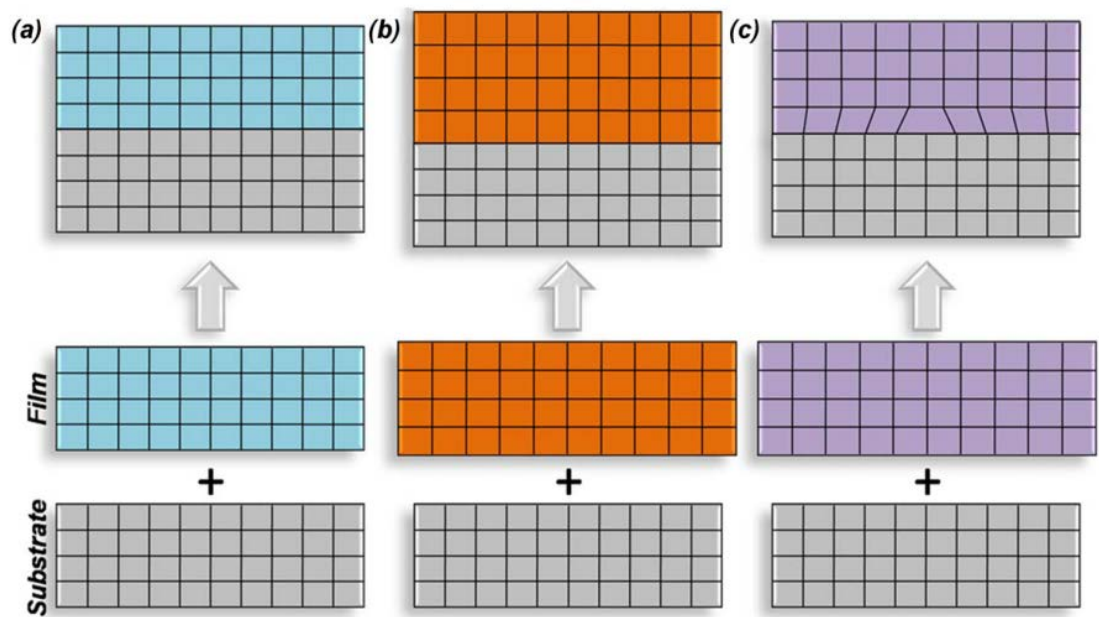


圖 1-4-4 (a)基板與薄膜晶格常數相互匹配(b)基板與薄膜間存在應力態(c)異質磊晶之應力釋放[29]。

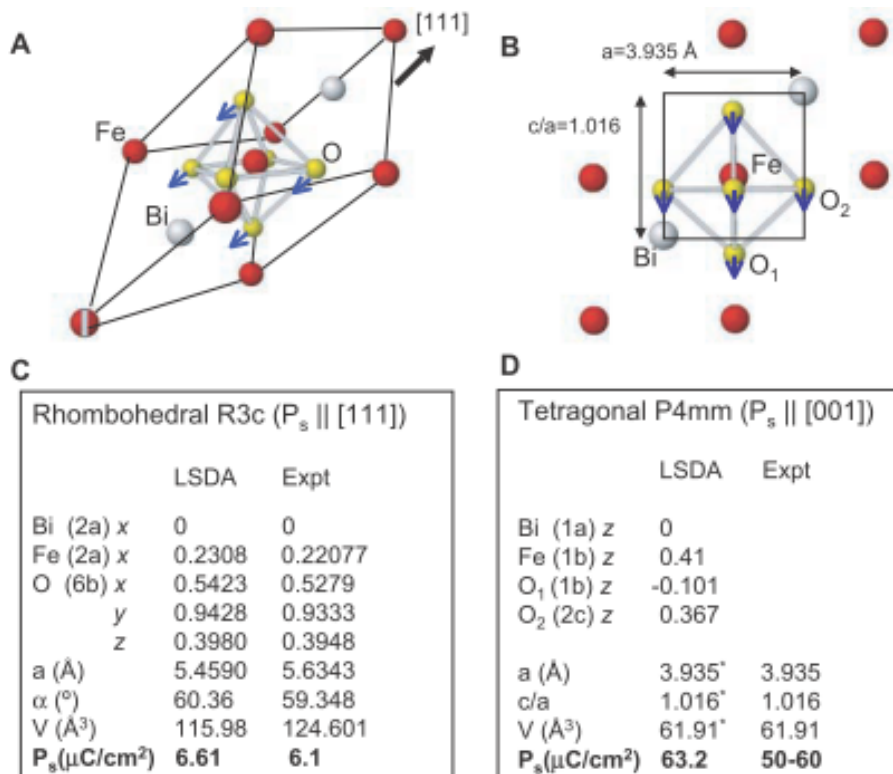


圖 1-4-5 BFO 塊材與薄膜結構之比較[29]。

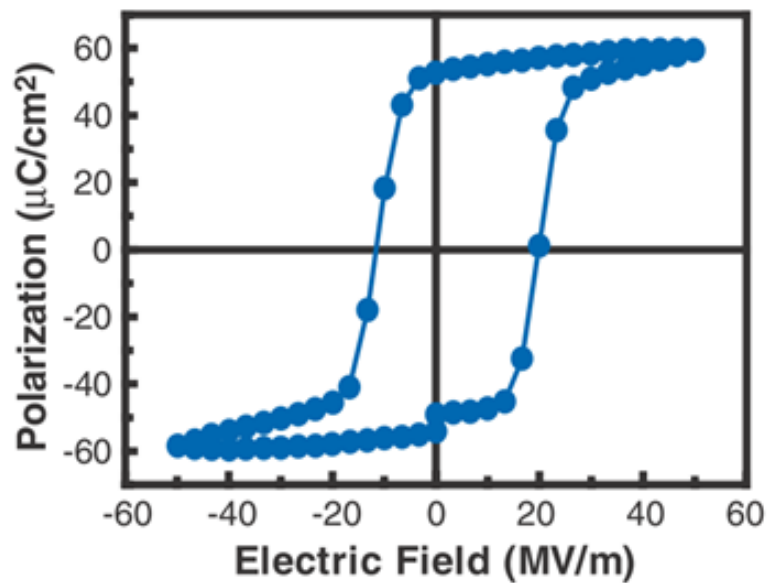


圖 1-4-6 單晶 BFO(001)薄膜之電滯曲線[29]。

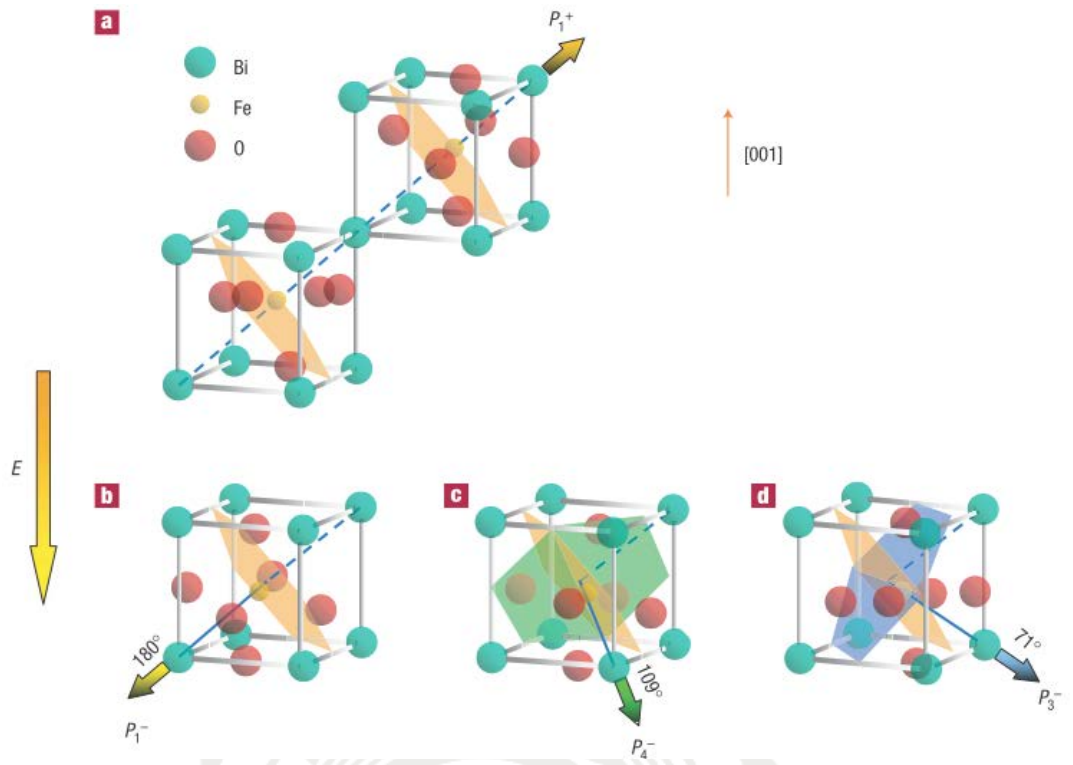


圖 1-4-7 BiFeO₃(111)外加場下電區壁翻轉示意圖[30]。

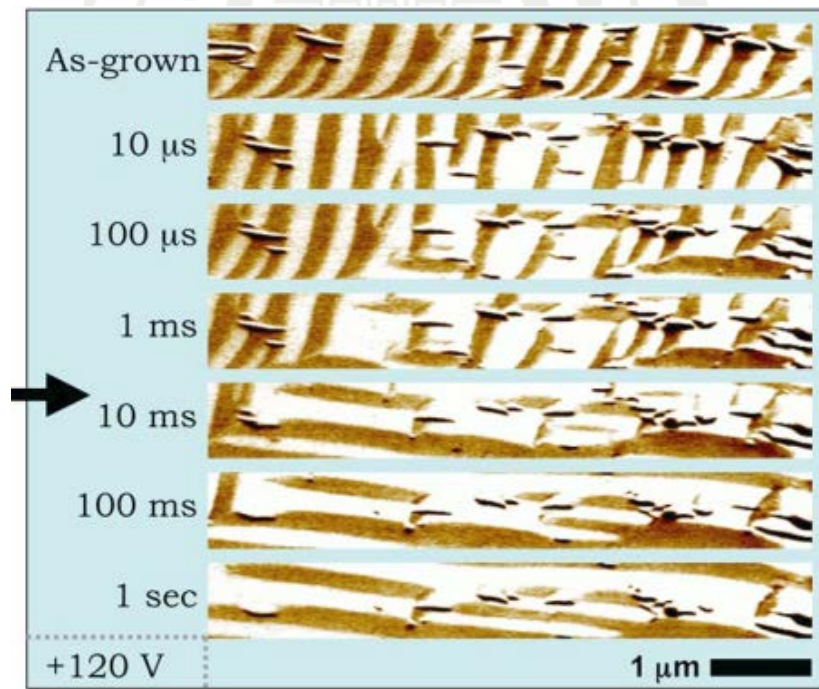


圖 1-4-8 BiFeO₃電區壁在外加場下隨時間反轉示意圖[31]。

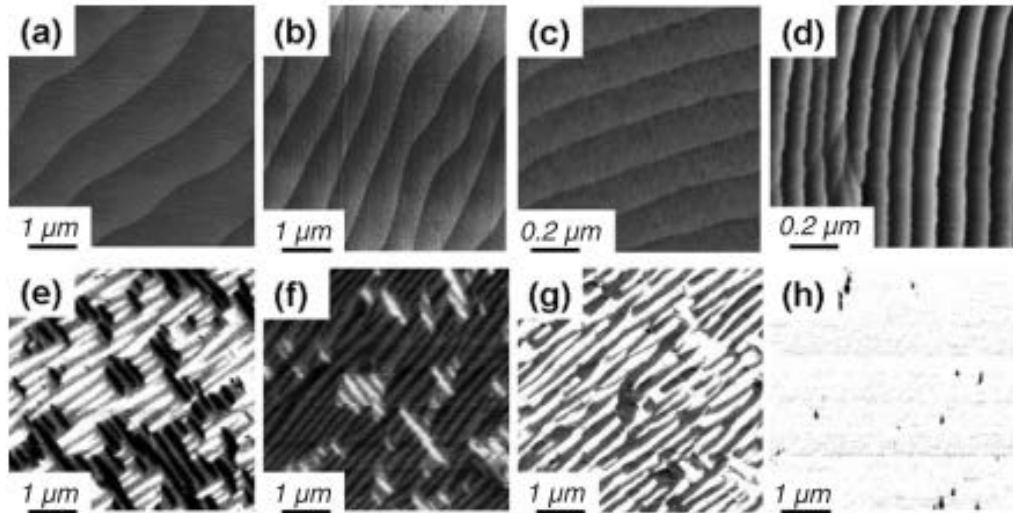


圖 1-4-9 不同切割角度 SrTiO₃ 基板之 AFM 圖形。(a) $a=\beta=0^\circ$
 (b) $a=0.5^\circ, \beta=0^\circ$ (c) $a=1^\circ, \beta=0^\circ$ (d) $a=3^\circ, \beta=45^\circ$ 與其對應之 In-Plane PFM
 圖[34]。

在製備薄膜前，所選用的基板亦會對薄膜有所影響，鈣鈦礦結構薄膜與常見氧化物單晶基板之晶格常數如圖 1-4-10[38]。若選用單晶基板，薄膜受到磊晶影響，大多成長成單晶薄膜，特性上則較多晶薄膜佳。而以不同緩衝底層磊晶成長之 BiFeO₃ 膜，可能導致不同磊晶取向成長，鐵電性以及疲勞行為上的表現亦有所不同，如圖 1-4-11、1-4-12 與 1-4-13 所示[37-39]。

本實驗室於玻璃基板上鍍製三種厚度為 20nm 的不同底層，分別為 Pt (111)、L1₀ FePt (001)與 CoPt (111)，其結構、鐵電性與漏電流分析如圖 1-4-14、1-4-15 與 1-4-16 [40]。在成長溫度為 450°C 時，Pt、FePt 呈現(001)織構，CoPt 則呈現(110)織構，而不同底層誘導不同織構，也影響樣品鐵電性與漏電流密度。另外，在 CoPt/BFO 系統中，存在交換偏向效應，造成磁滯曲線的偏移，H_{eb} 可達 155 Oe，如圖 1-4-17。

BiFeO₃ 薄膜除了在鐵電特性上被廣泛研究之外，磁電偶和機制也引起不少學者的興趣。其可利用外加電場控制電極化方向，間接控制反鐵磁，進而影響磁區變化[43]；或在 BiFeO₃ 薄膜上鍍製一鐵磁薄膜，如 CoFe、CoFeB 等，透過鐵磁與反鐵磁間交換偏向作用(exchange bias effect)，間接影響電極化翻轉行為，如圖 1-4-16 所示[44]。

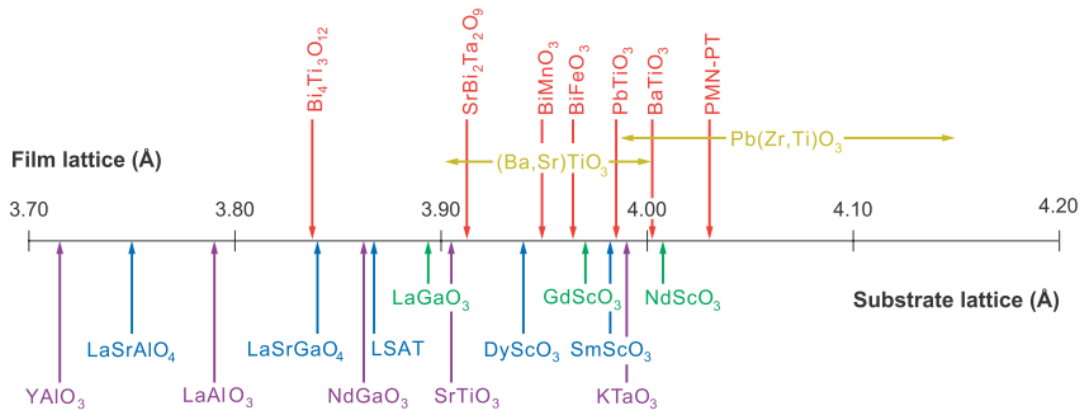


圖 1-4-10 鐵電鈣鈦礦材料常用之基板與 a 軸晶格常數[38]。

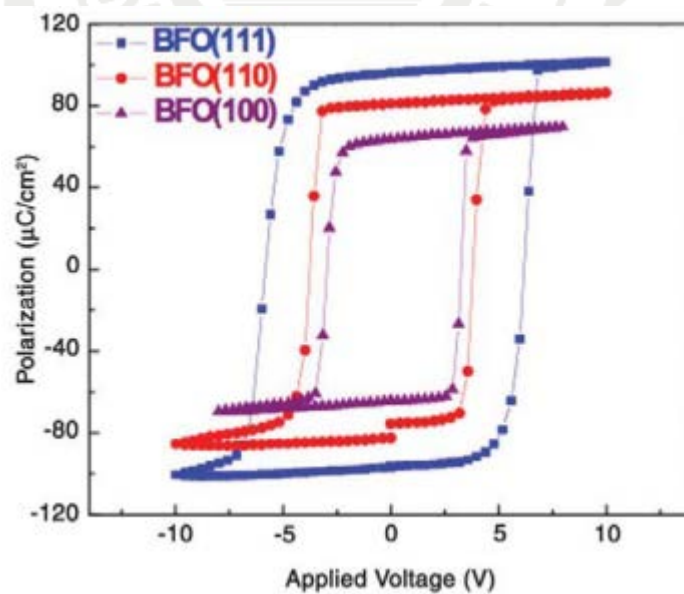


圖 1-4-11 BiFeO₃ 薄膜不同磊晶方位之電滯曲線圖[39]。

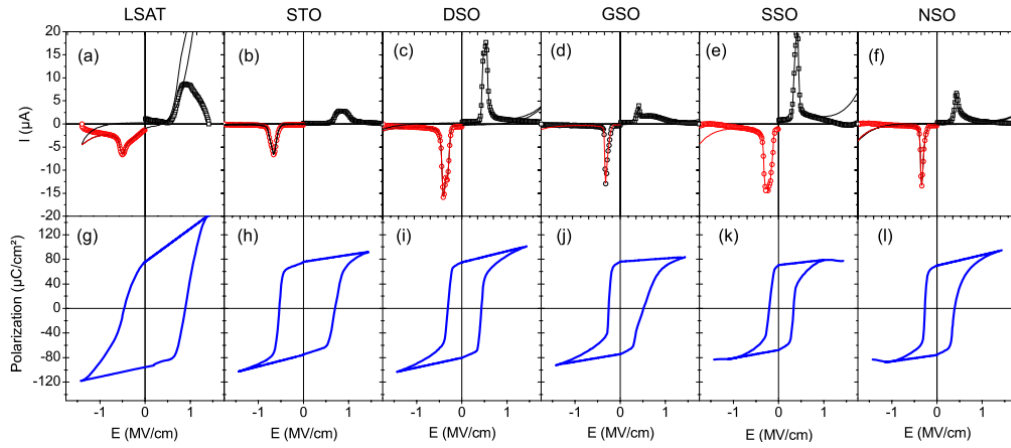


圖 1-4-12 BiFeO₃ 薄膜成長於各單晶基板之(a-f)I-V 曲線與(g-l)電滯曲線 [40]。

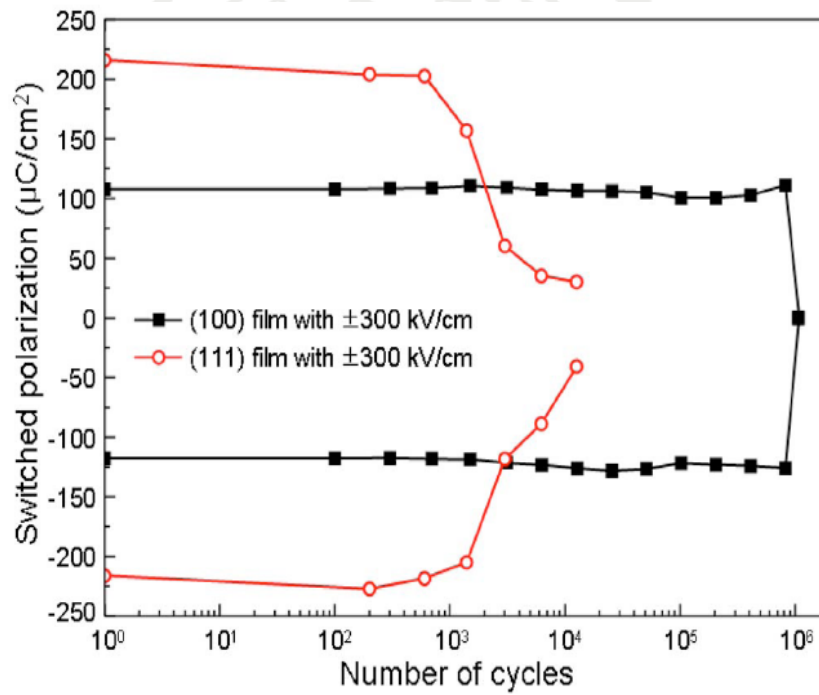


圖 1-4-13 BiFeO₃ 薄膜不同磊晶方位之疲勞行為[39]。

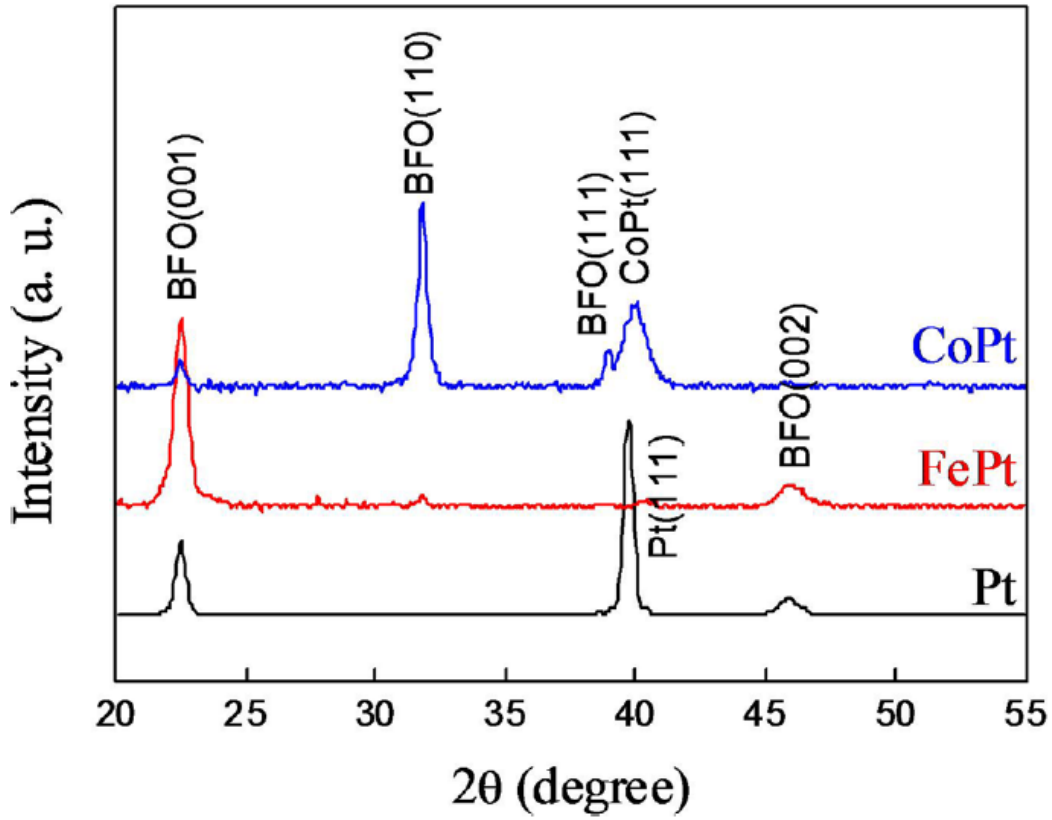


圖 1-4-14 不同底層成長 BiFeO₃ 薄膜之 XRD 圖[42]。

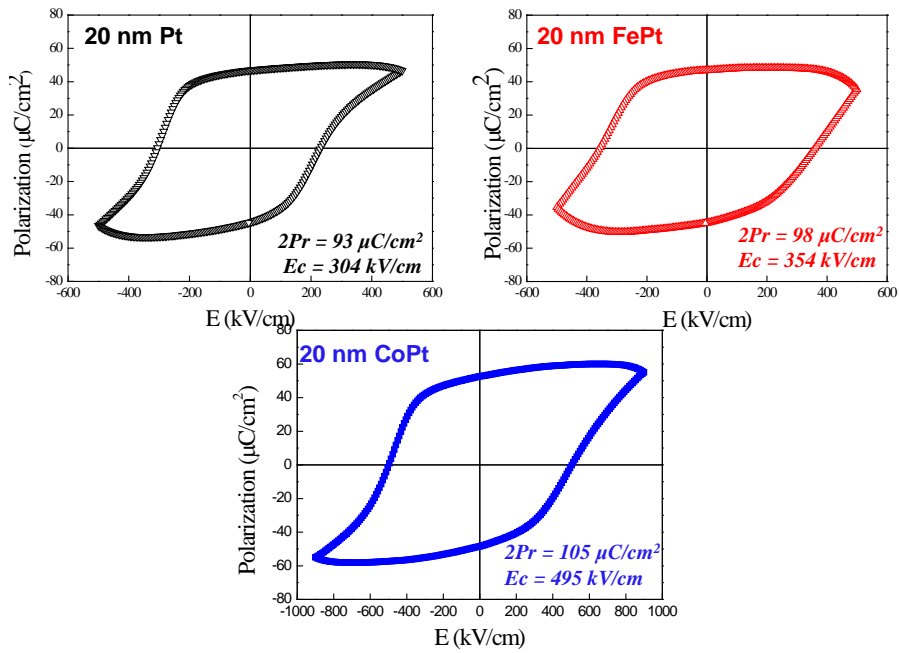


圖 1-4-15 不同底層成長 BiFeO₃ 薄膜之鐵電特性[42]。

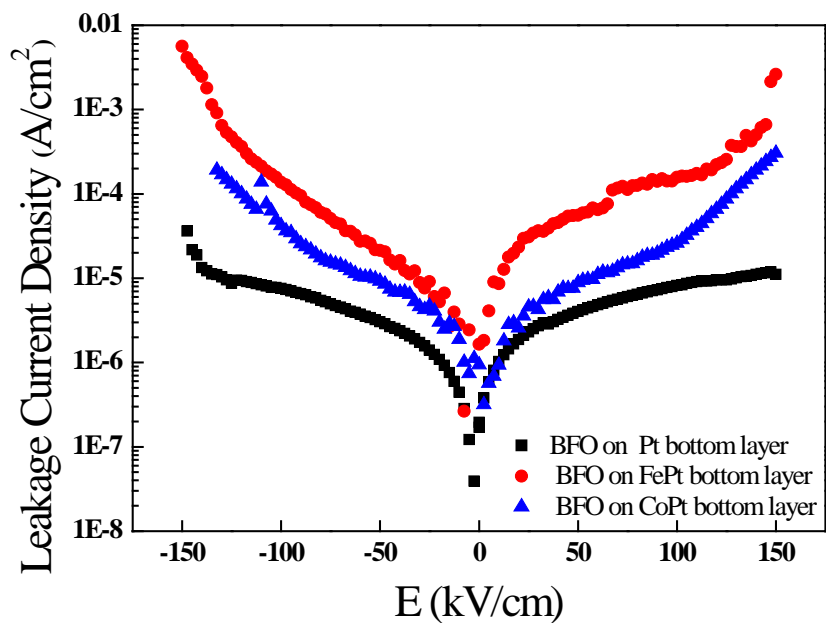


圖 1-4-16 不同底層成長 BiFeO₃ 薄膜之漏電流密度[42]。

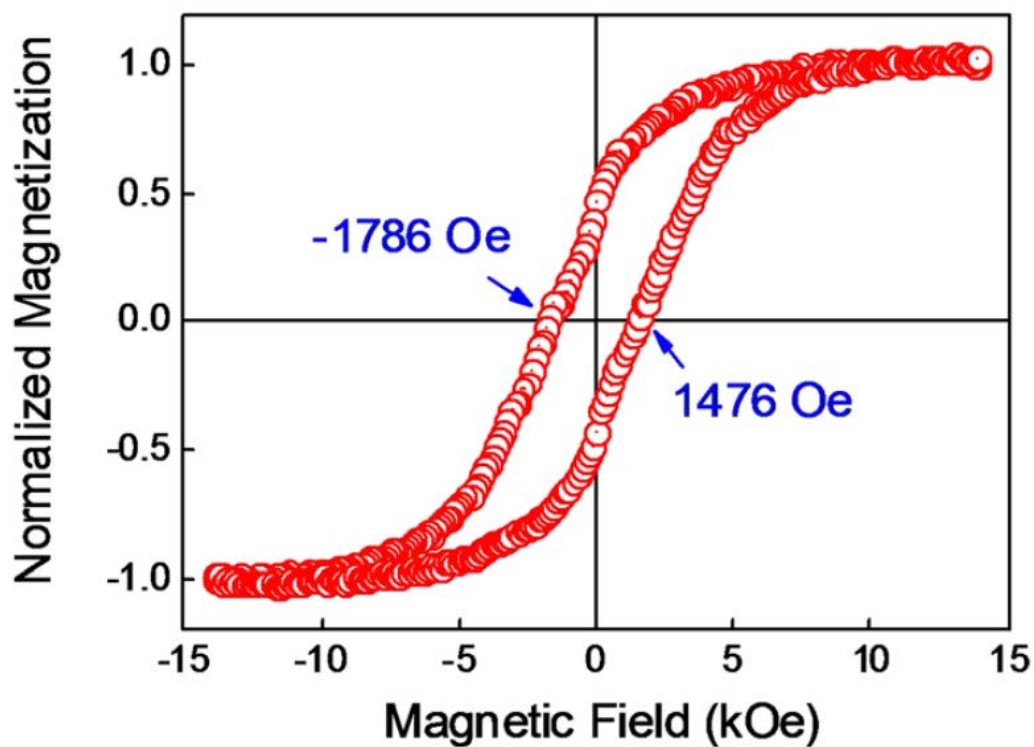


圖 1-4-17 CoPt 底層成長 BiFeO₃ 薄膜之磁滯曲線 [43]。

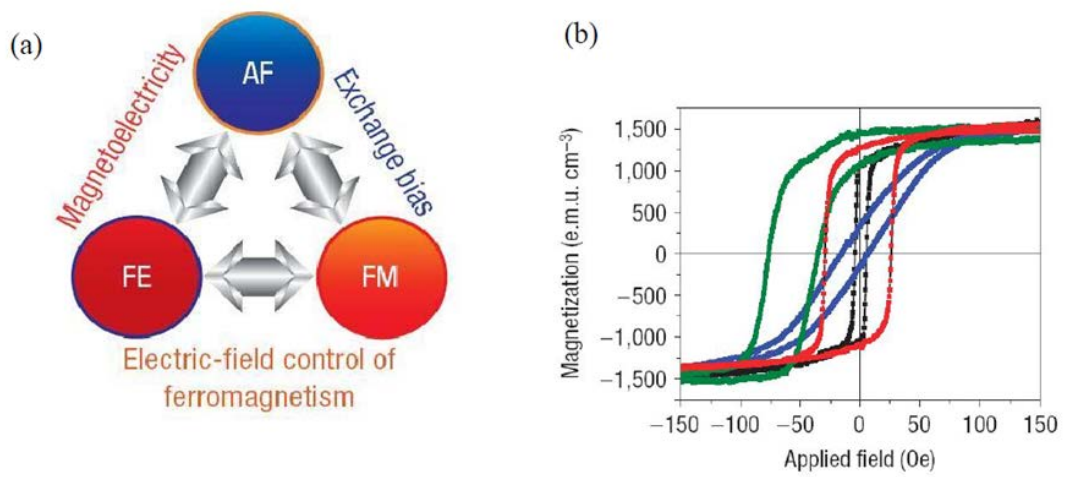


圖 1-4-18 (a)鐵磁、鐵電與反鐵磁間耦合示意圖(b)綠線為
CoFe/BiFeO₃ 異質結構之交換耦合效應[44]。

1-5 實驗動機與目的

多鐵材料因其在元件設計上有高的自由度所以備受關注，而在眾多的多鐵材料中，又以 BiFeO_3 最受矚目。因其電與磁之相變溫度皆高於室溫，不僅使運用範圍更加寬廣，且具可媲美含鉛之壓電材料之鐵電性，因此在耗能與環保上有利於應用。除了目前已商業化之鐵電記憶體(FeRAM)外，新型的鐵電記憶體(MERAM)也被認為可望成為新一代的記憶元件，前景備受看好，如圖 1-5-1 所示[45]。

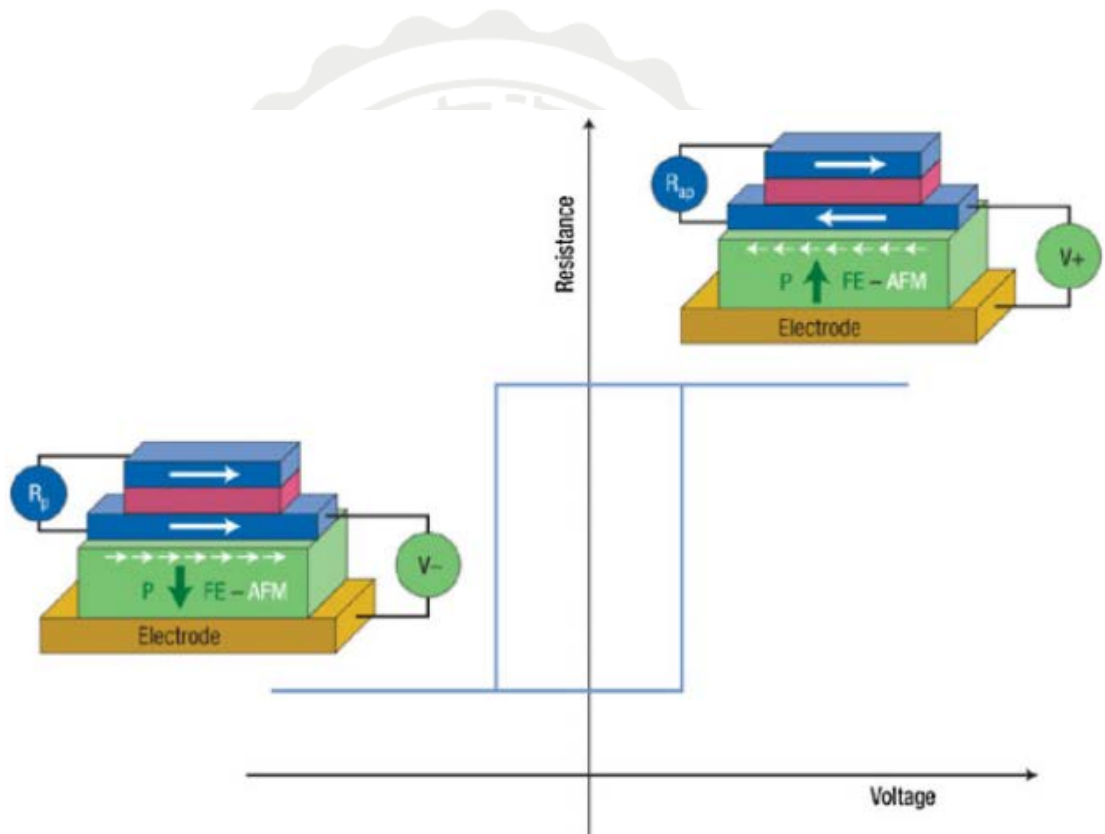


圖 1-5-1 鐵電記憶體示意圖[45]。

藉由基板以及底層的不同，可獲得不同磊晶方位之 BiFeO_3 膜，且在鐵電性、漏電流密度以及疲勞行為的展現亦有所不同[39-42]。目前大多研究所使用的基板以單晶氧化物基板為主，如不同方位之 SrTiO_3 、 $\text{MgO}(100)$ 、 $\text{TbScO}_3(110)$ 、 $\text{DyScO}_3(110)$ 等[40]。不過其造價甚高，應用上因此受限。若使用非單晶系列的材料為基底層，如商用複合機板 $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ ，其 BiFeO_3 薄膜會受到底層影響，而為多晶態的薄膜，且其表面形貌不佳，導致鐵電特性較差。

現今研究當中，製備 BiFeO_3 膜較為常見方式為脈衝雷射沉積法 (PLD) [29,46-53]，此方法可製備高品質磊晶薄膜，並能有效維持薄膜成分以及透過實驗參數亦能控制表面平坦度，但因產量過低，整體效益不高，而商業上應用亦受到限制。

然而目前採用業界泛用之射頻磁控濺鍍法研製多晶 BiFeO_3 膜的團隊較少，其主要研究的團隊僅有 Wang[54-58]、Lee[59-60]及本實驗室 [40,43,61-64]。因此使用此方法製備且同時具有優異之特性仍有很大的發展空間。

如上所述， BiFeO_3 膜在基板選擇上，大多選用單晶基板與商用複合基板。根據上節文獻指出 BiFeO_3 薄膜成長於單晶 STO 基板上可展現出良好的鐵電性[29]，但單晶基板成本過高，不符合商業效益。而近年來 John Wang 團隊於 $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ 基板上投入大量的研究，其鐵電性可比的上成長於單晶基板上之 BiFeO_3 薄膜 [65-69]。

此外，John Wang 團隊於 2010 年使用玻璃基板沉積 BiFeO_3 膜，發現無取向性的基板要成長出良好的結晶性薄膜非常困難，且無法控制其結晶方向。另一方面，Ryu 等人於 2009 年發現以金屬做為底層可大幅降低製程溫度[70]。

根據本實驗室先前研究，以玻璃基板、金屬 $\text{Pt}(111)$ 、 $\text{L}_{10}\text{FePt}(001)$

與 CoPt (111)作為底層，於 400 °C 至 600 °C 時 BiFeO₃ 膜分別展現出 (001)與(110)織構，且具良好鐵電特性。其中玻璃基板與上述之單晶基板在價格上較便宜、較符合商業效益。鐵磁性金屬底層除了能作為底電極外，並能與鐵電 BiFeO₃ 膜產生耦合，可作為電子自旋元件之應用[71-72]。

由以上可知，底層材料與結晶狀態對 BiFeO₃ 膜之成長相當重要。此外，本實驗室李柏毅學長之論文研究中[90]，以 SiO₂/Si(100)為基板，Ta、Pt 雙底層上鍍製 CoPt 薄膜，此多層結構之薄膜在室溫下即展現出良好的垂直磁異相性。故此實驗將選用鐵磁 CoPt 薄膜成長於以玻璃以及 SiO₂/Si(100)基板之 Pt 以及 Ta 雙底層，希望藉由底層之控制，製備高品質之 BiFeO₃ 薄膜。

本研究採用射頻磁控濺鍍法製備 BiFeO₃ 膜，選擇非晶態的玻璃以及 SiO₂/Si(100)作為基板，並且以 CoPt、CoPt/Ta 和 CoPt/Pt/Ta 作為底層與底電極。實驗起初先以 CoPt 為底層，確認 BiFeO₃ 結構，接著改變成長溫度，研究成長溫度對其結構與鐵電特性之影響。再來加入 Ta 和 Pt/Ta 底層，研究 BiFeO₃ 在此底層的織構，接著探討不同織構 BiFeO₃ 對於鐵電特性之影響。

第二章 基礎理論

2-1 鐵電特性

鐵電特性來自於材料本身自發極化，而受到外加場作用使內部電偶極矩朝外加場方向排列，有一飽和電極化量(P_s)，且如鐵磁材料磁滯的表現。當移除外加電場時，材料仍然保有一殘餘極化量(P_r)，有此現象的材料稱之為鐵電材料。鐵電材料與鐵磁材料特性相似，皆可應用於新一代的記憶元件上。

DRAM 和 FeRAM 在結構上大同小異，而兩者主要差異在記錄儲存電荷的膜層不同，而 FeRAM 還有讀寫電壓低、讀取速度快和讀寫次數較高等優勢。不過由於漏電流與疲勞行為等問題有待改善，欲克服這類問題還需進一步研究。此外，鐵電材料也具有壓電性與焦電性，其關係圖如圖 2-1-1 所示[73]。

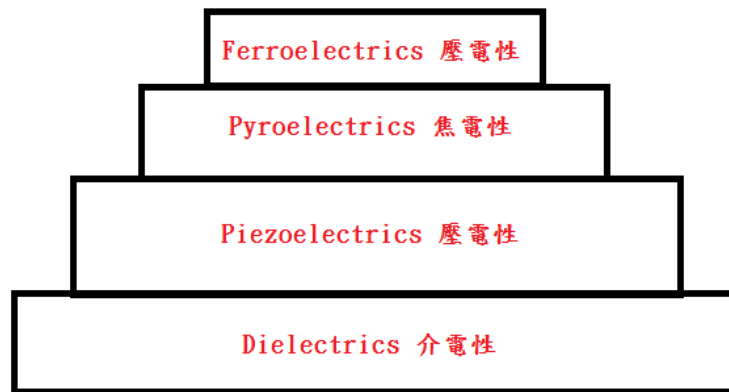


圖 2-1-1 電子陶瓷屬性關係圖[73]。

2-2 電性[74-76]

2-2-1 介電性質

介電材料(Dielectric Material)在理想狀態下為絕緣體，在未施以外加電場下，電子被束縛而呈電中性；如施壓一外加電場，束縛電子會產生一小段位移，而此電子位移現象則稱為極化(Polarization)，位移電子與原子核產生一電偶極矩(Electric Dipole Moment)。介電材料也因上述特性，可用於電荷儲存的原件上。如平行版電容器：

$$C = \epsilon_0 \epsilon' \frac{A}{d}$$

其中 C 為幾何電容， ϵ_0 為真空介電常數(8.85×10^{-12} F/m)， ϵ' 為介電材料之介電係數，A 為平行板面積，d 為平行版之間距離。

由上公式，如要提高電容器之儲存電荷，可找介電係數大的材料或是縮短平行板之間距離，不過因減少尺寸有一定的限度下，尋找介電係數大之材料勢在必行。

2-2-2 介電係數

當介電材料施以外加電場，則會產生電極化。

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

其中 \vec{P} 為電極化量， χ 為電極化率， \vec{E} 為巨觀下材料內部所量測之電場值。

電位移(Displacement) \vec{D} 與 \vec{P} 及 \vec{E} 之間關係為：

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon \vec{E}$$

ϵ 為介電常數(dielectric constant)。此常數常被用以認定一材料是否容易極化的指標，一般而言， ϵ 越大代表材料越容易被極化。

2-2-3 介電強度

介電強度為材料在外加電場作用下能達到最大極化量所能承受臨界電場之程度。而超過臨界電場可能發生崩潰情形，可分為以下四種：

- (1)本質崩潰 (Intrinsic Breakdown)：材料施以外加電場，電子受到外加電場作用後加速碰撞，激發出更多電子而導致崩潰。
- (2)熱崩潰 (Thermal Breakdown)：材料因漏電流而產生熱能，因此熱能過多甚至大於散熱速率時導致崩潰。
- (3)放電崩潰 (Discharge Breakdown)：材料施以外加電場，因內部的孔洞受電場作用而被增強，導致此處氣體離子化放電直至崩潰。
- (4)電化學崩潰 (Electrochemical Breakdown)：此種現象常見於導電率高的材料，例如材料中缺陷處若具有 Na^+ , H_2O 此類離子與化合物會被電場引發反應。

2-2-4 極化機制

當施加一外加電場於介電材料時，內部會產生電偶極矩，而依據

其內部不同的電荷排列型式，一般可分為原子極化、離子極化、電偶極極化與空間電荷極化，如圖 2-2-1，簡單介紹如下：

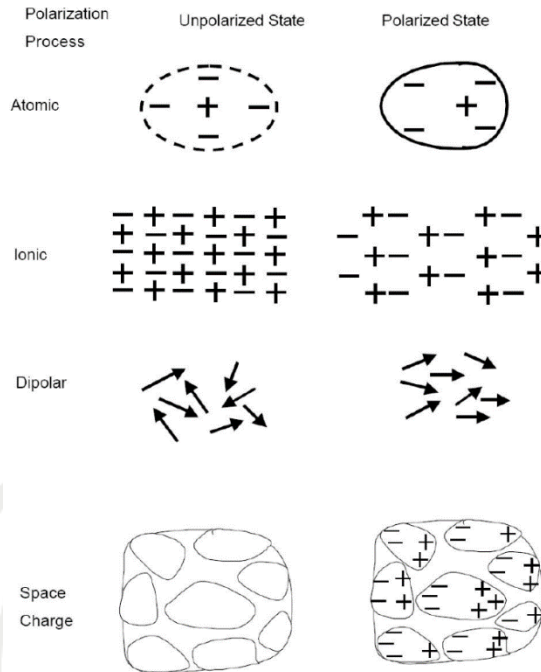


圖 2-2-1 四種極化機制示意圖[74]。

I. 原子極化(Atomic Polarization)

原子極化又稱為電子極化，物質由原子所構成，而每個原子皆由帶正電之原子核和帶負電的電子所組成。在外加電場作用下，材料內部原子核與離子產生位移，此正負電荷相對位移會形成電偶極矩，此現象即為電子極化。而外加電場與產生之電偶極矩關係如下：

$$P_e = \alpha_e \vec{E} \quad (2.1)$$

其中 P_e 為電偶極矩， α_e 為電子位移極化率， E 為外加電場。

若以氫原子來估算電子極化率的大小，假設氫原子軌道平面與外加電場方向垂直，電子運行軌道半徑為 a ，電子軌道平面偏離原子核距離為 χ ，其感應電偶極矩為：

$$P_e = ex \quad (2.2)$$

將上式代入(2.1)式可得

$$\alpha_e = \frac{ex}{E} \quad (2.3)$$

上式中電荷量 e 與外加電場 E 為已知之數值，如得 χ 之值，便可算出電子位移極化率 α_e 。

在系統中電子受到外加電場之作用力 $f_1 = -eE$ 與原子核的吸引力 $f_2 = -e^2/(a^2 + \chi^2)$ ，而達到一平衡狀態。其中 f_2 在 f_1 方向上之分量為

$$f_2 \sin \theta = \frac{-e^2}{a^2 + \chi^2} \sin \theta = \frac{-e^2}{a^2 + \chi^2} \frac{\chi}{\sqrt{a^2 + \chi^2}} \frac{-e^2 \chi}{\sqrt{a^2 + \chi^2}} \quad (2.4)$$

若外加電場很小，正負電荷的偏移量 χ 也很小，即 $\chi \ll a$ ，可把上式可簡化為

$$f_2 \sin \theta = \frac{-e^2 \chi}{a^3} \quad (2.5)$$

根據力學平衡條件，考慮 f_1 與 $f_2 \sin \theta$ 方向相反，故

$$f_1 - f_2 \sin \theta = 0 \quad (2.6)$$

即

$$-eE + \frac{e^2 \chi}{a^3} = 0 \quad (2.7)$$

因此可得正負電荷偏移量 χ 為

$$\chi = \frac{a^3 E}{e} \quad (2.8)$$

以上論述以古典力學概念簡略的推導，若以量子力學計算，則可得

$$\alpha_e = \frac{9a^3}{2} \quad (2.9)$$

氫原子電子位移極化率 α_e 與其軌道半徑立方成正比，已知氫原子的軌道半徑為 0.5×10^{-8} cm，帶回上式，即可得氫原子電子位移極化率為 $\alpha_e = 0.56 \times 10^{-24}$ cm³。

II. 離子極化(Ionic Polarization)

在離子晶體中，其內部陰陽離子之帶電量相等，兩者規律的交替排列，使晶體形成有規則的幾何形狀。若以氯化鈉(NaCl)為例，在其離子晶體中，每個氯離子前後左右上下皆有六個等距的鈉離子，反之鈉離子前後左右上下亦是如此。

若將材料置於無外加電場下，巨觀角度下材料電偶極矩為零。不過假如將材料置於一外加電場下，正離子會往外加電場方向位移，反之負離子則往與電外加電場方向相反位移，正種正負離子相對位移即為離子極化。而此極化關係式為：

$$P_i = \alpha_i E \quad (2.10)$$

其中， P_i 為電偶極矩， α_i 為離子位移極化率， E 為外加電場。

接著分別討論外加電場 $E = 0$ 時與 $E \neq 0$ 時。當 $E = 0$ 時，任意兩離子間距離定義為 a ，而 $E \neq 0$ 時，兩離子間之距離為 $r = a + \Delta r$ ， Δr 為正負離子受外加電場作用下之相對位移量，因此產生之電偶極矩如下式：

$$P_i = e\Delta r \quad (2.11)$$

將(2.9)式代入(2.10)式可得

$$\alpha_i = e\Delta r/E \quad (2.12)$$

如同電子極化，已知外加電場 E 與電子電荷量 e ，故只需求出正負離子之相對位移 Δr ，即可得離子位移極化率 α_i 。

而外加電場對正負離子作用之力為

$$f_1 = eE \quad (2.13)$$

在正負離子對之間具有兩種作用力，一種為離子間之吸引力：

$$f_2 = -\frac{e^2}{r^2} = -\frac{e^2}{(a+\Delta r)^2} \quad (2.14)$$

另一種則為離子殼層電子之斥力：

$$f_3 = \frac{a^{n-1}}{r^{n+1}} e^2 = \frac{a^{n-1} e^2}{(a+\Delta r)^{n+1}} \quad (2.15)$$

其中， n 會隨離子電子數量增加而增大，一般介於 6~11，而根據淨力平衡

$$f_1 + f_2 + f_3 = 0 \quad (2.16)$$

即

$$eE - \frac{e^2}{(a+\Delta r)^2} + \frac{a^{n-1}e^2}{(a+\Delta r)^{n+1}} = 0 \quad (2.17)$$

若施以一小電場時，正負離子間的相對位移量 Δr 非常小，即 $\Delta r \ll a$ 。

此時對(2.17)式進行級數展開

$$\frac{1}{(a+\Delta r)^2} = \frac{1}{a^2(1+\frac{\Delta r}{a})^2} \approx \frac{1}{a^2} \left(1 + \frac{\Delta r}{a}\right)^{-2} \approx \frac{1}{a^2} \left(1 - \frac{2\Delta r}{a} + \dots\right) \quad (2.18)$$

$$\approx \frac{1}{a^2} \left(1 - \frac{2\Delta r}{a}\right) \frac{1}{(a+\Delta r)^{n+1}} = \frac{1}{a^{n+1}} \left(1 + \frac{\Delta r}{a}\right)^{-(n+1)} \quad (2.19)$$

將級數展開之結果代回(2.17)式可得

$$eE - e^2(n+1) \frac{\Delta r}{a^3} = 0 \quad (2.20)$$

故

$$\Delta r = \frac{a^3 E}{e(n-1)} \quad (2.21)$$

將(2.20)式代回(2.12)可得

$$\alpha_i = \frac{a^3}{n-1} \quad (2.22)$$

故離子位移極化率 α_i 與正負離子距離之立方成正比，若將離子間的距離視為離子半徑之和，且以 r_+ 、 r_- 代表正負離子半徑，則(2.22)式可改寫成

$$\alpha_i = \frac{(r_+ + r_-)^3}{n-1} \quad (2.23)$$

而因離子半徑之尺度約為 10^8 cm， n 的數量級介於 6~11，故離子位移極化率 α_i 與電子位移極化率 α_e 屬於同一尺度，也就是說，離子極化的貢獻與電子極化的貢獻度相近。

III. 電偶極極化(Dipole Polarization)

電偶極極化又稱為取向極化，此極化行為只會出現在極性分子中，由於永久電偶極子的取向發生改變而產生電偶極極化。以水分子為例，其氧原子與氫原子是各佔據三角形的三個頂點，因此其正負電荷中心並不重合，故存在電偶極矩。當在無外加電場下，由於熱擾動之影響，分子內部之電偶極矩排列凌亂，總向量合為零，巨觀角度下此分子並無極性。若施以一外加電場，電偶極矩在外加電場作用下而排列，而展現出極性。一般而言將此類策性分為以下三類：

- i. 外加電場為零，熱擾動不為零：介質中各分子電偶極矩完全無序排列。
- ii. 熱擾動為零，外加電場不為零：介質中各分子電偶極矩完全有序排列。
- iii. 外加電場與熱擾動皆不為零：介質中各分子電偶極矩排列介於有序與無序之間。

只要不再絕對溫度下，介質之熱擾動亦不為零，故在外加電場作用下，介質中分子偶極矩僅在電場分量方向上排列，並非完全有序地朝同一方向排列，取向極化率可表示為

$$\alpha_{orien} = \frac{P_0^2}{3k_B T} \quad (2.24)$$

P_0 為分子電偶極矩， k_B 為 Boltzman 常數， T 為絕對溫度。

電偶極矩在外加電場上之分量如圖 2-2-2 所示，並且可表示為

$$P_{\parallel} = P_0 \cos \theta \quad (2.25)$$

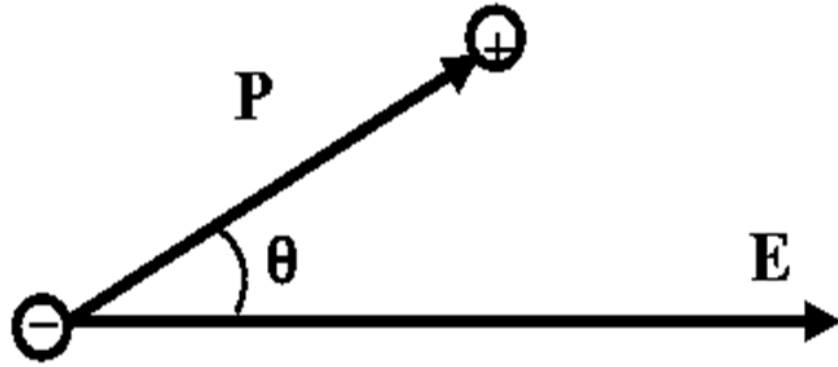


圖 2-2-2 電偶極矩與電場方向示意圖[74]。

其所對應之位能為

$$U = -P_0 E \cos \theta \quad (2.26)$$

以 dN 代表電偶極矩與電場之夾角 $\theta \rightarrow \theta + d\theta$ 間的分子數，由統計物理可表示為

$$dN = A e^{\frac{P_0 E \cos \theta}{k_B T}} 2\pi \sin \theta d\theta \quad (2.27)$$

A 為比例常數， k_B Boltzman 常數

若以 dN 個電偶極矩在電場方向之分量為

$$P_0 \cos \theta dN = 2\pi A P_0 \cos \theta \sin \theta e^{\frac{P_0 E \cos \theta}{k_B T}} d\theta \quad (2.28)$$

固電偶極矩在電場方向上的平均分量為

$$\bar{P} = \sum P_{\parallel} N \quad (2.29)$$

即

$$\bar{P} = \frac{\int P_0 \cos \theta dN}{\int dN} = \frac{\int_0^{\pi} 2\pi A P_0 \cos \theta \sin \theta e^{\frac{P_0 E \cos \theta}{k_B T}} d\theta}{\int_0^{\pi} 2\pi A \sin \theta e^{\frac{P_0 E \cos \theta}{k_B T}} d\theta} \quad (2.30)$$

令

$$\frac{EP_0 \cos \theta}{k_B T} = \chi \quad (2.31)$$

$$\frac{EP_0}{k_B T} = \beta \quad (2.32)$$

代入(2.30)式可得

$$\overline{P}_{\parallel} = \frac{P_0 \int_{-\beta}^{\beta} \chi e^{\chi} d\chi}{\beta \int_{-\beta}^{\beta} e^{\chi} d\chi} = P_0 \left[\frac{e^{\beta} + e^{-\beta}}{e^{\beta} - e^{-\beta}} - \frac{1}{\beta} \right] = P_0 L(\beta) \quad (2.33)$$

其中

$$L(\beta) = \left[\frac{e^{\beta} + e^{-\beta}}{e^{\beta} - e^{-\beta}} - \frac{1}{\beta} \right] \quad (2.34)$$

以上所推導之 Langevin 函數， $L(\beta)$ 與 β 之關係如圖 2-2-4，此處討論兩種特殊情況：

(1) 當 $\beta \gg 1$ 時，高電場，低溫。利用

$$\left[\frac{e^{\beta} + e^{-\beta}}{e^{\beta} - e^{-\beta}} \right]_{\beta \gg 1} \approx 1 \quad (2.35)$$

代入(2.33)式可得

$$\overline{P}_{\parallel} \approx P_0 \left[1 - \frac{1}{\beta} \right] \approx P_0 \quad (2.36)$$

此說明當高電場、低溫度時，單位體積內所有電偶極矩皆受外加電場的誘導而朝其方向排列，使電極化達到飽和。

(2) 當 $\beta \ll 1$ 時，即 $P_0 E \ll k_B T$ 時，由

$$\left[\frac{e^{\beta} + e^{-\beta}}{e^{\beta} - e^{-\beta}} \right]_{\beta \ll 1} \approx \frac{1}{\beta} + \frac{\beta}{3} \quad (2.37)$$

代入(2.33)式

$$\overline{P}_{\parallel} \approx \frac{1}{3} \beta P_0 = \frac{P_0^2}{3k_B T} E \quad (2.38)$$

(2.38)式即為鐵電材料之 Curie 定律，表示鐵電材料之極化率 χ 與材料所處之溫度成反比，即環境溫度越高，材料越難被外加電場極化。

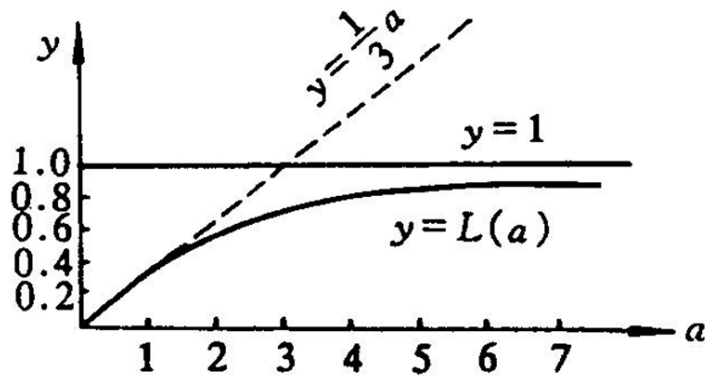


圖 2-2-3 Langevin 函數 $L(\beta)$ 與 β 之關係圖[74]。

IV. 空間電荷極化(Space charge Polarization)

上述三種極化接束縛電子導致，但材料施以一外加電場，材料缺陷與晶介中的自由電子分別往外加電場正、負極移動，產生電偶極矩，此種極化方式即為空間電荷極化。

因介電材料內部極化方式有所不同，故材料在不同頻率下之極化大小亦因不同極化方式而有所不同，也就是在操作頻率過高時，有些極化方式無法跟上而導致介電常數變小的情況。如圖 2-2-4 所示，在操作頻率為 10^6 時，空間電荷之極化方式則跟不上操作頻率。

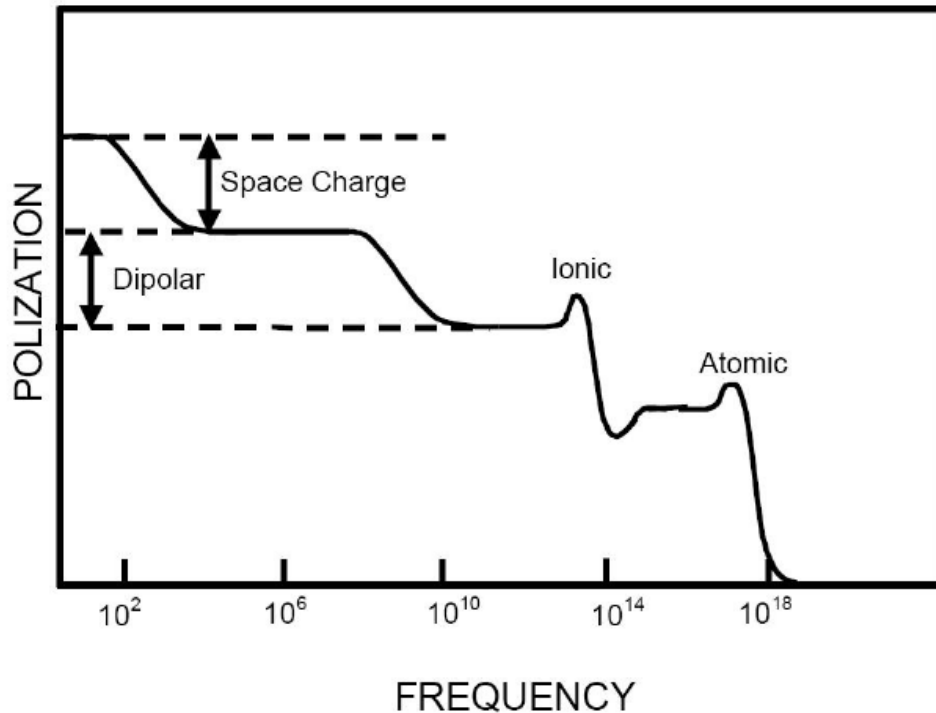


圖 2-2-4 各種極化機制之響應頻率[74]。

2-2-5 電滯曲線[77-78]

鐵磁材料因本身具自發性磁化(Spontaneous Magnetization)，故施以一外加磁場時，內部磁矩會進行排列，外加磁場強度與磁化量間之關係會產生一滯留曲線，稱為磁滯曲線。而鐵電材料亦是如此，材料因本身具有自發性電極化(Spontaneous Magnetization)，在一外加電場作用下，內部電偶極矩進行排列，外加電場與極化量之關係亦會呈一滯留曲線，稱為電滯曲線。如圖 2-2-4 所示。

如圖 2-2-4，X 軸為外加電場，Y 軸為極化強度。當施以一外加電場時，材料電偶極矩排列而產生極化量，初始加電場因電場相對較弱，極化量與外加電場呈類似線性關係，如圖 OA 段。隨著外加電場增大，極化量也隨之提升，而如圖 BC 段，最終達到飽和，在 Y 軸上所得截距 P_s ，稱為飽和極化量(Saturation Polarization)。外加電場在達到圖 B 點後開始減弱，極化強度也隨之降低，而當外加電場為零時，

受鄰近電域影響，極化強度並不會也跟著歸零，而在 Y 軸上之截距 P_r ，稱為殘餘極化量(Remanent Polarization)。

若施以一反向之外加電場，極化量沿曲線 DE 方向慢慢減少，而當外加電場為零時，在 X 軸截距 E_c ，稱為矯頑電場(Coercive Field)，矯頑電場常被用以表示一鐵電材料極化翻轉之難易程度。最終外加電場在正負飽和電極化量間循環一周，即可得一滯留曲線。由於鐵電材料擁有明顯之滯留曲線之現象，故電滯曲線常被用以辨別材料是否具有鐵電性。鐵電材料因具有此滯留曲線，在外加電場為零時仍有殘留電極化量(P_r)，此為鐵電材料常被用以作為非揮發性記憶元件之原因。

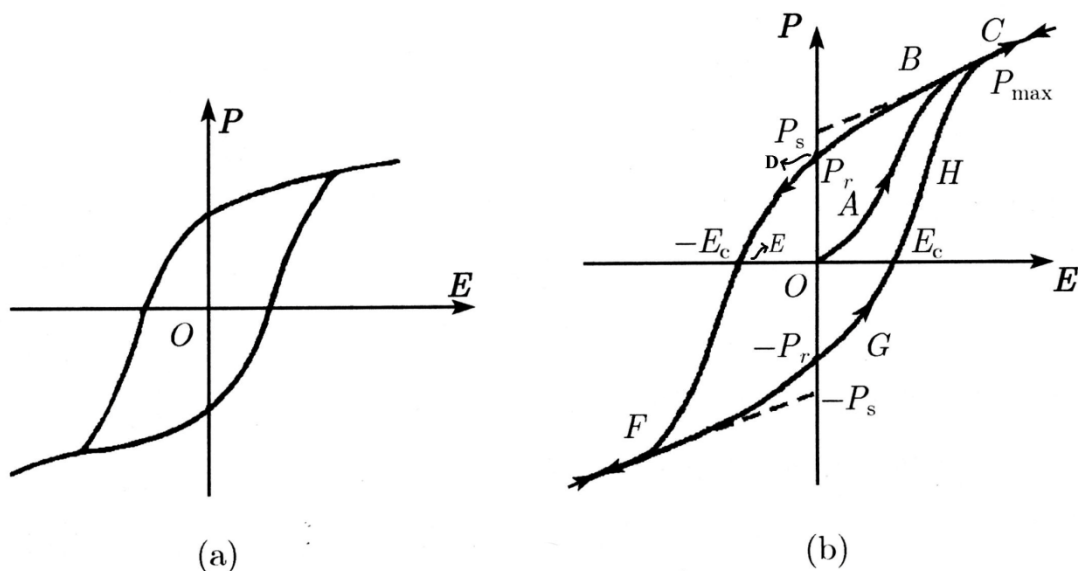


圖 2-2-5 電滯曲線示意圖[74]。

2-2-6 漏電流機制[77-78]

漏電流的產生導致電荷流失，導致無法長時間儲存資料，甚至造

成熱崩潰，故在處記憶元件上，是一個極需正視之議題。常見漏電流機制可分為下列幾種，如表 2-1

表 2-1 漏電流機制之電流與電壓關係列表。

Mechanism	Current-voltage	Temperture variation
Schottky emission of electrons	$\log I \propto V^{\frac{1}{2}}$	Large, positive
Poole-Frenkel emission by electrons	$\log I \propto V^{\frac{1}{2}}$	Large, positive
Space charge limited conduction by electrons	$I \propto V^n (1 \leq n \leq 5)$	Large, positive
Tunnelling bu electrons	$I = \text{constant}$	Very small
Ionic, field assisted	$\log I \propto V$	Large, positive

而漏電流機制大可分為本體限制與能障限制兩大類:

I. 本體限制(Bulk Limited)

因材料本身具有足夠的導電載子可由導帶進入絕緣帶,不過因自身的傳導限制,使傳導上受到限制。屬於此類型的傳輸機制有:

(1)空間電荷限制傳導(Space Charge Limited Conduction): 從電極處注入導電載子時,其注入速率大於導電載子在絕緣帶之傳導速率,此時將會形成一空間電荷,阻止其它電荷注入,形成一非線性的傳導機制。其可以下式表達:

$$J_{SCLC} = \frac{9\mu\epsilon_r\epsilon_0 E^2}{8d}$$

其中,J為電流密度、 μ 為載子遷移率、 ϵ_r 為相對介電常數、 ϵ_0 為真空介電常數、E為外加電場、d為薄膜厚度。

(2)離子傳導(Ionic Conduction): 結構中帶正電的氧空缺之高遷移率(Mobility),此傳導之主要來源為鈣鈦礦結構。

(3)本質傳導(Intrinsic Conduction): 電子從價帶躍遷至導帶。

(4)卜爾-法蘭克發射(Pool-Frankel Emission): 傳導機制是藉由施以一外加電場,將材料中被因雜質而被限制住之電子激發,躍升至導電帶,而產生電流:

$$J_{PF} = BEe \frac{\sqrt{-E_I - \frac{q^3 E}{\pi \epsilon_0 K}}}{K_B T}$$

其中,J為電流密度、B為一常數、E為外加電場、 E_I 為游離能、q為電荷量、 ϵ_0 為真空介電常數、K為介電常數、 K_B 為 Boltzmann 常數、T為絕對溫度。

II. 能障限制(Barrier Limited)

能障限制傳導途徑為導體與絕緣體之介面。傳導受限在此介面上,一但電荷進入絕緣體後,極容易穿越而到達另一端的電極。而屬此類

型之傳導機制有：

(1) 穿隧效應(Tunneling Effect)：就量子物理的觀點，當一具有一定能量之電子遇到一足夠薄的絕緣層，即使無法完全傳導，但仍有一定機率可跨過此能障。

(2) 蕭特基能障(Schottky Emission)：由於各材料電子傳導能量的不同，因兩材料介面處導帶有所差異而產生電子傳輸的阻礙，故當電子的能量足以越過此能障時才能造成電流。

$$J_S = AT^2 e^{-\frac{\phi - \sqrt{q^3 E / 4\pi\epsilon_0 K}}{K_B T}}$$

其中，A 為 Richardson 常數、T 為絕對溫度、 ϕ 為能障高度、q 為電荷電量、E 為金屬與非金屬介面之電場、 ϵ_0 為真空介電常數、K 為介電常數、 K_B 為 Boltzmann 常數。

2-3 薄膜沉積原理

如要得一品質良好的薄膜，就得先了解薄膜沉積原理，而薄膜生長的過程也會直接影響薄膜的結構與特性。薄膜的生長是由濺鍍時所轟擊出的氣體分子、原子甚至是離子沉積於基板表面，產生吸附(Absorption)、擴散(Diffusion)、成核(Nucleation)、脫附(Desorption)及成長團聚等過程，如圖 2-3-1、2-3-2。上所述之薄膜生長過程伴不斷重複，吸收與釋放熱能直至熱力學平衡，而形成薄膜。

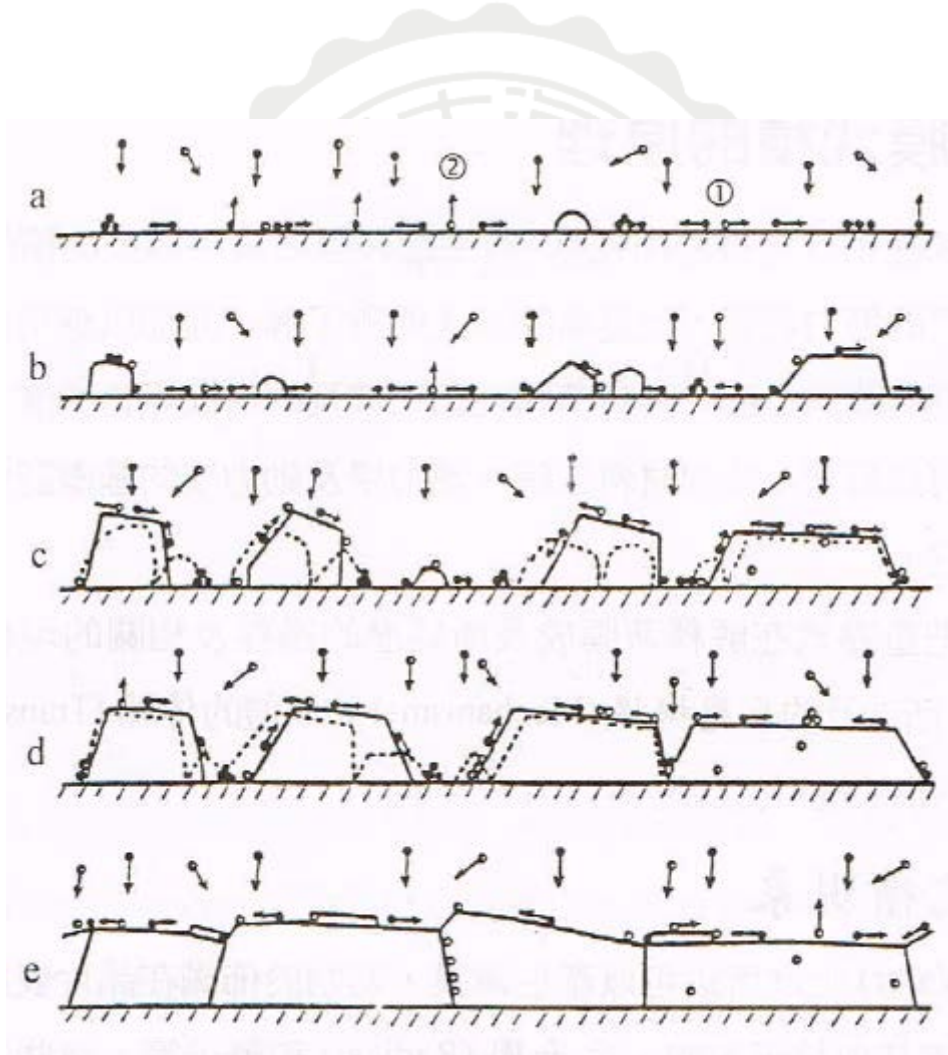


圖 2-3-1 薄膜沉積過程 (a)吸附與擴散成核(b)晶粒成長(c)晶粒聚集(d)縫道填補(e)薄膜成長[79]。

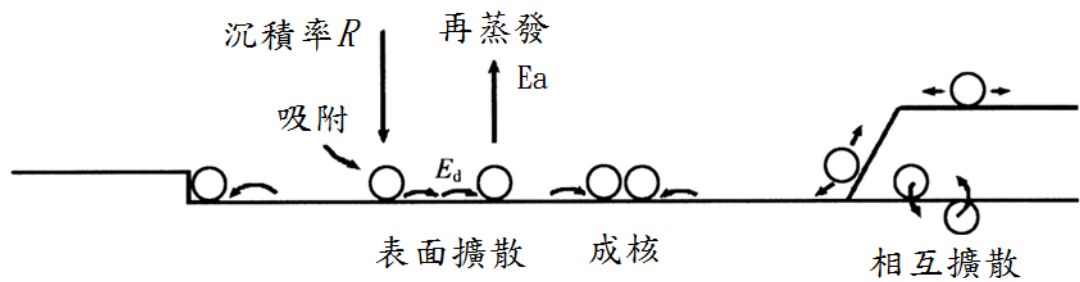


圖 2-3-2 原子沉積時初始狀態[80]。

而薄膜生長大可分為三種方式，如圖 2-3-3。

I. 島狀生長模式:

當薄膜與基板具有足夠沉積溫度時，所沉積之原子即具有足夠動能而向外擴張，其生長模式如圖 a。若底層與沉積物間的交互作用較差，沉積物傾向與自身原子相互反應、鍵結，形成三維結構，故此生長模式為三維生長模式。雖然在此生長模式下不存在任何對成核作用有利的位置，不過隨著沉積原子一直增加，還是能在基板上形成島狀核心。大多數的金屬材料沉積於非金屬基板皆屬於此種成長模式。

II. 層狀生長模式:

相較於島狀生長模式，若底層與沉積物間交互作用較好，沉積原子則傾向與底層原子互相反應而鍵結，其生長模式如圖 b。此生長模式為層層堆疊的生長模式，故為二維生長模式。此生長模式無特別的成核作用產生，每層原子皆平鋪的生長於底層上，來降低整體成長能量。

III. 層狀-島狀生長模式:

此生長模式如圖 c，由上述兩種模式綜合而成的，初始為層狀生長模式，首先於基板底層成長一、兩層原子，接著再轉由島狀生長模式。此模式因結合了兩種生長模式，故其物理機制相當複雜，可能由應力以及表面能等因素影響。

i. 應力因素

隨著沉積原子增加，由於薄膜與基板或底層間晶格常數不比匹配，導致因應力造成應變之能量逐漸增加，導致薄膜成長至一定厚度時，為了釋放能量而轉為島狀生長模式。

ii. 表面能因素

為了降低薄膜表面能，當薄膜成長至一定厚度後，會傾向往表面能較低的晶面生長，而轉成島狀生長。

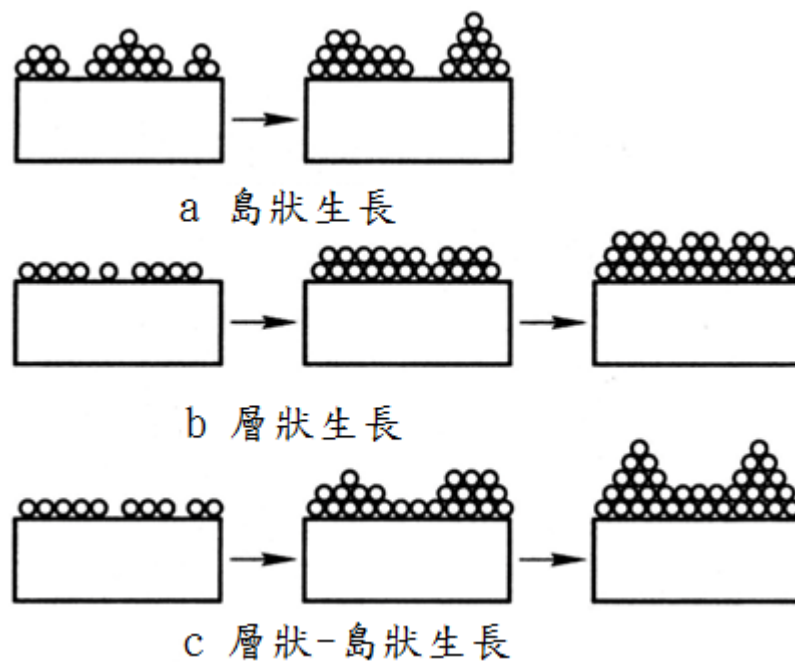


圖 2-3-3 各種薄膜生長模式[81]。

2-4 物理氣象沉積法[81-83]

物理氣象沉積法即為利用離子撞擊物質表面而引起濺射現象(濺鍍)或是利用熱蒸發現象(蒸鍍)。而上述兩種皆為物質經由原子轉換成薄膜之過程。本實驗採取濺鍍的方式，故以下常見的濺鍍方法做介紹。

2-4-1 直流濺鍍法

將待鍍物至於陰極，基板置於陽極，待系統氣氛於高真空時候，通入惰性氣體(氬)以藉此放電，此時兩電極間施加一高電壓，氣體分子瞬間被解離，產生輝光放電並形成電漿，如圖 2-4-1。電離過程化學式如下：

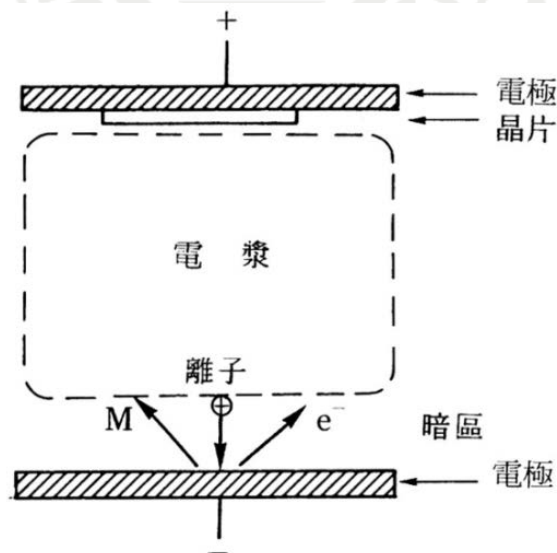
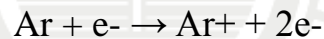


圖 2-4-1 濺鍍系統示意圖[83]。

在高壓電場的加速下，氬離子高速撞向陰極之靶材，其與靶材表

面原子能量交換，使待鍍物之原子或的足夠能量射向基板。碰撞過程中，除了產生靶材原子及氫離子外，亦伴隨著其他粒子產生，如二次電子、離子、光子等，如圖 2-4-2 所示。

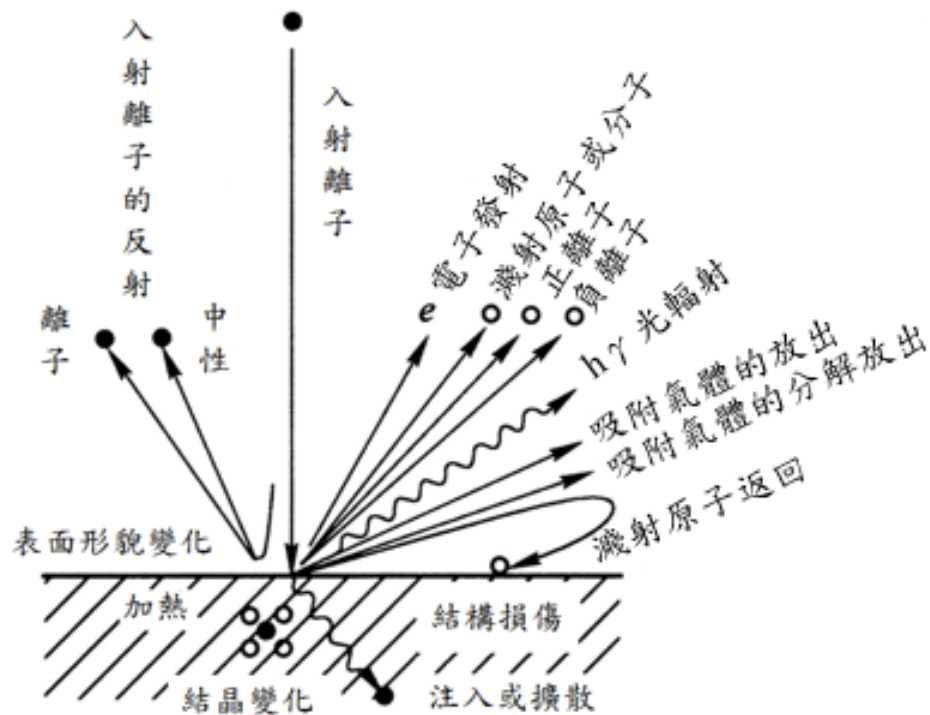


圖 2-4-2 離子轟擊靶材時可能產生之粒子示意圖[80]。

先將腔體內氫氣壓力控制在 1 Pa 左右，接著慢慢增加兩電極間之電位差。初始時，因此時氣體大多仍維持電中性，故兩電極間尚無電流流過，僅有少數原子受到激發而產生電游離，並沿著電場方向運行，巨觀下表現出一非常微弱的電流，如圖 2-4-3 中曲線初始階段。

然而隨著電壓提高，被電離之氣體原子變多，速率也隨之變快，此時放電電流隨著電壓增加而增加。當電離粒子的速度達到飽和時，此時電流將不再隨電壓升高而增加。

當電壓持續提升，電子持續碰撞導致氣體電離，而離子對陰極碰撞而導致二次電子發射，以上現象均會使新的離子和電子產生導致放

電電流的迅速增加，但電壓變化的振幅並不大。此過程稱為湯森放電 (Townson Discharge)。

湯森放電後期，於電場較高的電極尖端處會出現一些跳躍的電暈光斑，此階段稱為電暈放電 (Corona Discharge)。

於湯森放電之後，氣體內阻隨著電離度提高而明顯下降，導致電流大幅度增加，同時放電電壓亦明顯下降，稱為電擊穿現象 (Breakdown)。於此階段，帶電粒子數量大幅增加，碰撞所需之能量足以產生明顯的輝光。

電流持續的增加，使輝範圍擴展到整個真空系統中，此時電漿將達到一穩定的正常放電 (Normal Discharge) 狀態，此階段下之氣體粒子中，電子數量足以產生足夠的離子數，離子又再產生相當的電子以維持平衡，稱為自我維持平衡 (Self-Sustained)。若持續提高電漿供電電力，使整個電極的板面都處於離子轟擊下，此時 I-V 曲線呈現線性正比關係，此時則處於異常輝光放電區域 (Abnormal Discharge)。

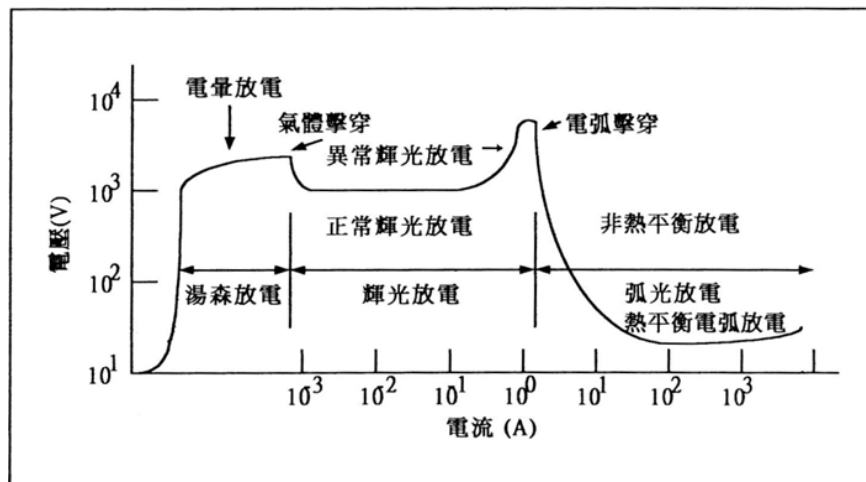


圖 2-4-3 氣體放電之 I-V 曲線圖[84]。

2-4-2 射頻濺鍍法

若待鍍物為絕緣體，將離子撞擊靶材表面時，因無法順利導出而無法產生電漿，有鑑於此，發展出射頻濺鍍法。

射頻濺鍍法(Radio Frequency Sputtering)是於兩電極間接上次頻電源，在交換電場下使電極附近之電子產生震盪，這些加速電子會與腔體內之惰性氣體碰撞，使其帶正電，這些帶正電的粒子會受陰極吸引而撞擊陰極，入射離子受到電場作用獲得動量，撞擊靶材表面的原子，這些原子受到正電離子的碰撞得到入射離子的動量轉移，被撞擊的靶材表面原子因接受入射離子的動量，對靶材表面下原子造成壓擠使其發生移位，此靶材表面下多層原子的擠壓，會產生垂直靶材表面的作用力而把表面原子碰撞出去，這些被碰撞出去原子，最後終於沉積在基板上形成薄膜。典型射頻濺鍍系統如圖 2-4-4。

射頻磁控濺鍍最大之優點為不論靶材為導體還是絕緣體皆能使用。且在陰極靶材上裝一環狀磁場，增加電子與氣體分子之碰撞，提高氣體解離之機率，進而提高電漿密度，因此目前廣泛的被運用在薄膜的製程中。

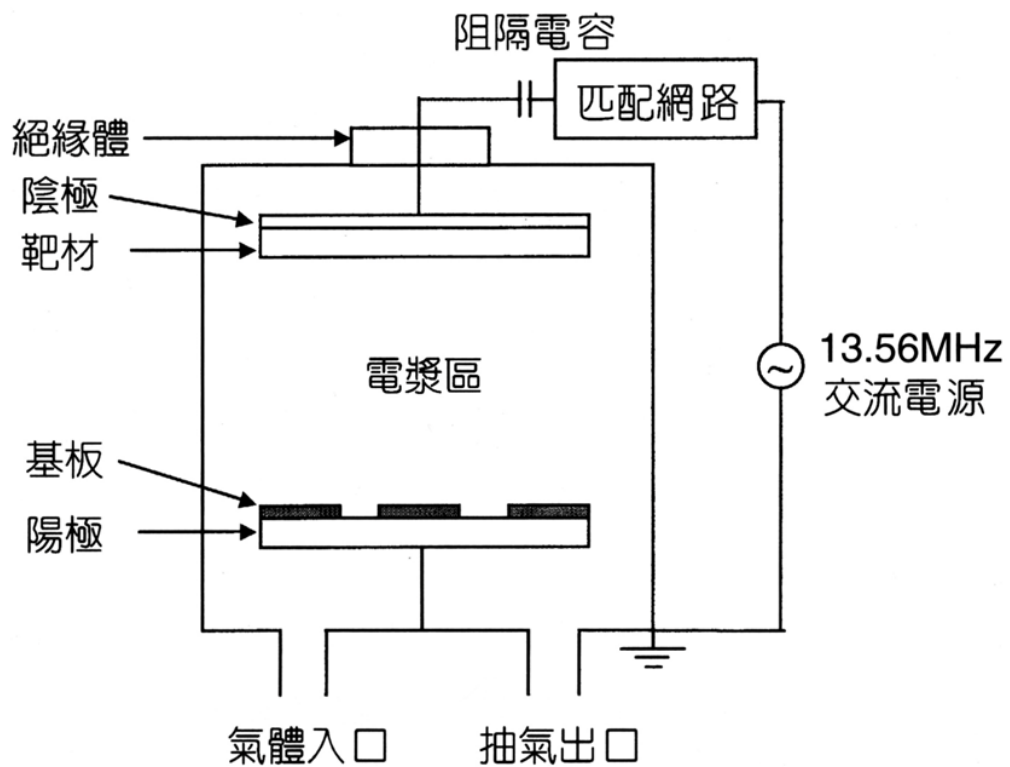


圖 2-4-4 射頻濺鍍系統示意圖[83]。

2-4-3 磁控濺鍍法

上述二極濺鍍法因沉積時基板溫度過高或是濺鍍時氣氛過低可能導致沉積速率過慢等問題，有鑑於此而發產出磁控濺鍍的濺鍍法。磁控濺鍍是在陰極處靶材外圍加一封閉磁場，磁力線由靶心向外穿出，如圖 2-4-5。

而二次電子受到電場於磁場作用下，運動軌道呈螺旋狀，如圖 2-4-6，此運動方式會增加電子在空間中的移動距離，進而增加電子與氣體分子之碰撞機率而提升沉積速率。

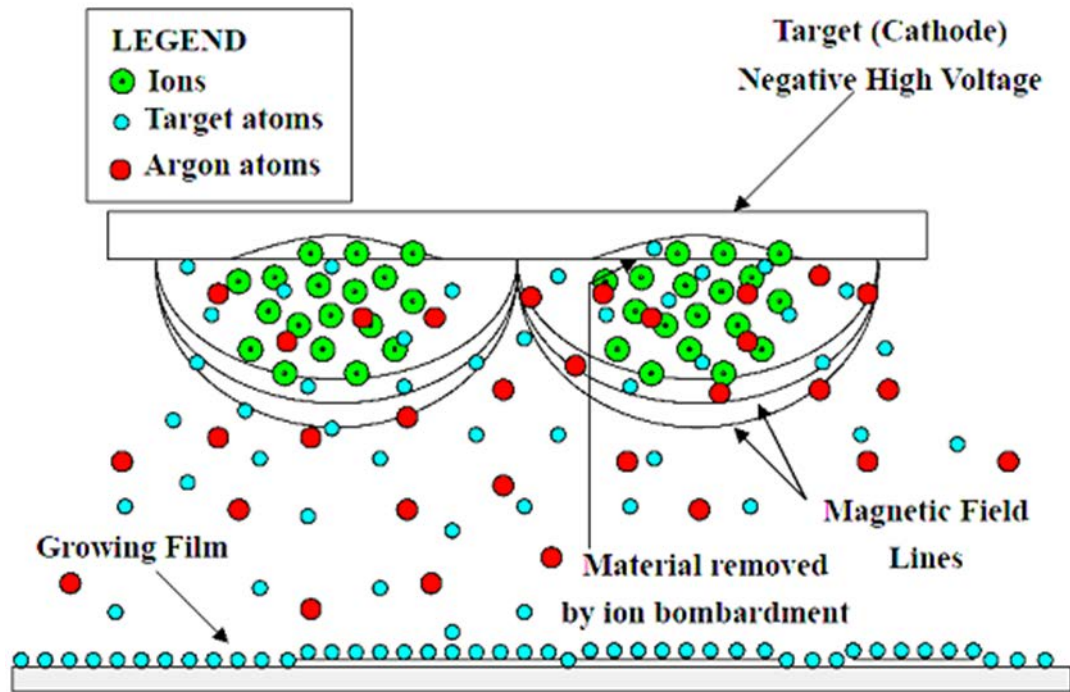


圖 2-4-5 磁控濺鍍示意圖[83]。

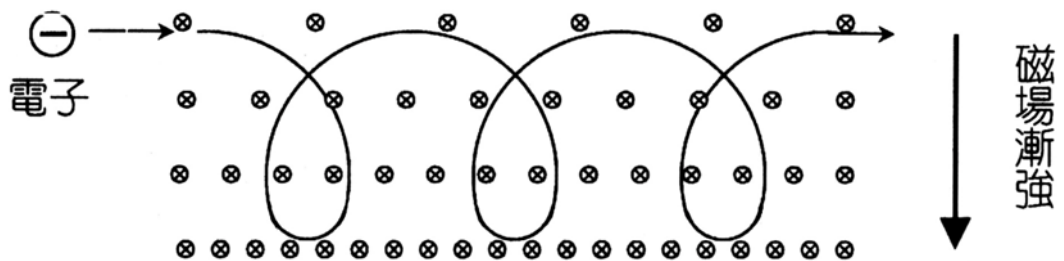


圖 2-1-6 電子受磁場作用下之運動軌跡圖[85]。

第三章 實驗方法

3-1 實驗材料

1. 靶材：

- I. BiFeO₃ 靶材：偉斯企業股份公司，直徑 2 吋，厚度 3 公厘。
- II. Co 靶材：偉斯企業股份公司，直徑 2 吋，厚度 3 公厘。
- III. Pt 靶材：偉斯企業股份公司，直徑 2 吋，厚度 3 公厘。
- IV. Ta 靶材：偉斯企業股份公司，直徑 2 吋，厚度 3 公厘。
- V. Pt 薄片：直徑 5 公厘，厚度 0.5 公厘。

2. 基板：

- I. 康寧玻璃(型號 1737)

基板購入後，由本實驗是自行濺鍍三種底層，分別為 20nm CoPt 底層、15nm CoPt/5nm Ta 底層以及 5nm CoPt/10nm Pt /5nm Ta 底層。

- II. SiO₂/Si 基板

如同上述，購入基板後自行濺鍍三種底層。

3. 氣體：

- I. 超高純度氧氣(O₂)：99.9995 %
- II. 超高純度氧氣(O₂)：99.9995 %

3-2 實驗流程

3-2-1 清洗基板流程

由於本實驗薄膜為奈米尺度，基板表面的清潔程度會直接影響薄膜品質，間接影響薄膜特性，尤其在多層膜系統中，每一個膜層介面處是整個多層薄膜之關鍵，故基板的清潔為首要步驟。

此清潔步驟主要是為了將基板切割、研磨、拋光時所殘留的油漬、蠟或有機物等雜質清除，使獲得較乾淨且無雜質的基板表面，以增加薄膜的平整度與附著性。步驟如下：

1. 將兩種基板置於丙酮有機溶劑中，再以超音波震洗機震洗 20 分鐘。
2. 置於甲醇有機溶劑，再以超音波震洗機震洗 20 分鐘。
3. 置於異丙醇有機溶劑，再以超音波震洗機震洗 20 分鐘。
4. 置於無水乙醇(99.5%)有機溶劑，再以超音波震洗機震洗 20 分鐘。
5. 置於無水乙醇(99.5%)有機溶劑，再以超音波震洗機震洗 10 分鐘兩次。
6. 置於無水乙醇(99.5%)有機溶劑並保存。
7. 基板使用前，以高純度氮氣(99.97%)吹乾，再置入於腔體。

3-2-2 濺鍍系統

因本實驗材料 BiFeO_3 屬於絕緣體，所以本實驗採用射頻濺鍍法 (RF-Sputtering) 製備 BiFeO_3 薄膜。

在真空腔體中底部有一固定基座，基座內部為一石英加熱燈泡，提供薄膜成長所需之熱能。真空系統部份是採用旋式幫浦 (Rotary Pump) 搭配渦輪分子幫浦 (Turbo Molecular Pump)，以真空計量測背景及工作壓力，實驗使用氣體流量控制器 (Mass Flow Controller) 控制通入的氬氣與氧氣。如圖 3-2-1 所示。

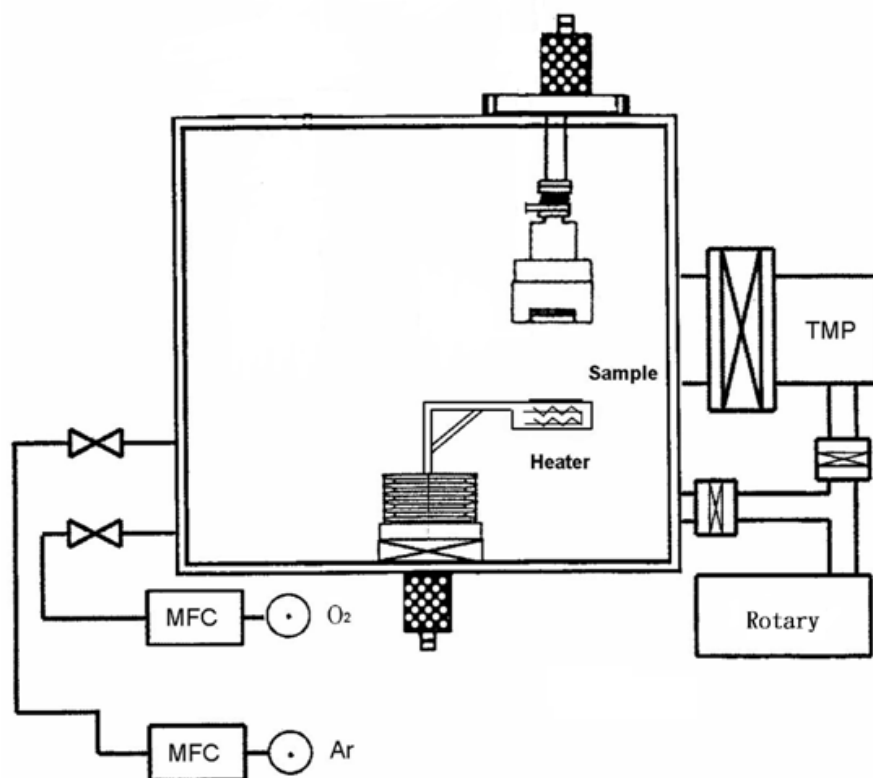


圖 3-2-1 濺鍍系統示意圖[86]。

3-2-3 實驗流程與參數

將清洗後的機板以氬氣吹乾後，放置於腔體內。先以旋式幫浦使

真空度於 10 mTorr 以下，接著使用渦輪分子幫浦繼續抽氣至 5 μ Torr 以下。達到真空條件後，開啟石英加熱器使系統達到所需工作溫度，接著使用氣體流量控制器通入一定比例的氬氣與氧氣，當系統達到所需之工作壓力後，開啟射頻電源供應器和自動電容匹配箱，一切實驗參數及條件皆達到後，接著開始濺鍍薄膜所需時間。

詳細之製程參數如下表 3-2-1~表 3-2-4 及圖 3-2-2 流程圖所示。

表 3-2-1 CoPt 薄膜沉積參數。

基板	Pt/Ta/glass & Si/SiO ₂
背景壓力	5.0×10 ⁻⁷ Torr
工作距離	5 cm
工作壓力	3.0×10 ⁻² Torr
濺鍍功率	100 W
沉積溫度	RT
CoPt 薄膜厚度	5,15,20 nm

表 3-2-2 Pt 薄膜沉積參數。

基板	Ta/glass & Si/SiO ₂
----	--------------------------------

背景壓力	5.0×10^{-7} Torr
工作距離	5 cm
工作壓力	1.0×10^{-2} Torr
濺鍍功率	100 W
沉積溫度	RT
Pt 薄膜厚度	10 nm

表 3-2-3 Ta 薄膜沉積參數。

基板	Glass & SiO ₂ /Si
背景壓力	5.0×10^{-6} Torr
工作距離	5 cm
工作壓力	1.0×10^{-2} Torr
濺鍍功率	100 W
沉積溫度	RT
Ta 薄膜厚度	5 nm

表 3-2-4 BiFeO₃ 薄膜沉積參數。

基板	Glass & SiO ₂ /Si
----	------------------------------

背景壓力	5.0×10^{-6} Torr
工作距離	4 cm
工作壓力	3.0×10^{-3} Torr
濺鍍功率	100 W
Ar : O ₂	4 : 1
沉積溫度	300~600 °C
BiFeO ₃ 薄膜厚度	200 nm

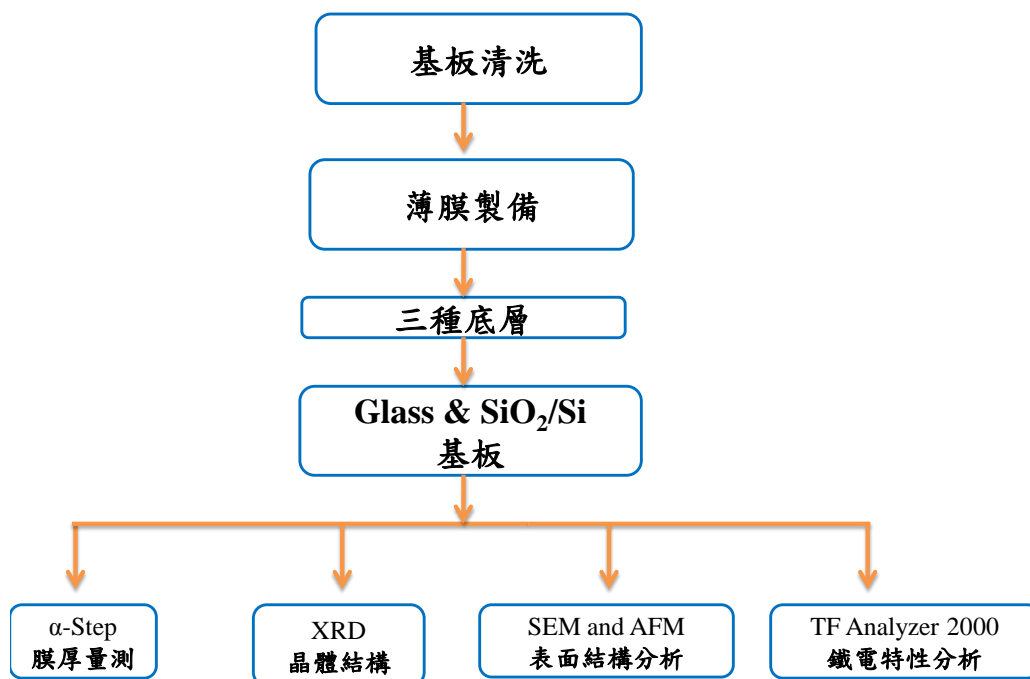


圖 3-2-2 實驗流程圖。

3-3 結構與特性分析儀器

3-3-1 薄膜厚度分析(α -Step) [64]

製備薄膜前，首要任務即為確認樣品的厚度。本實驗確認樣品厚度的儀器為掃描探針(α -step)，其型號為 EZ-step。在沉積樣品前，先於清洗過的機板上畫一條簽字筆，帶薄膜沉積於基板上，此時將基板置於丙酮溶液中，並以超聲波震洗機將簽字筆痕跡洗去，此時在之前畫線處會形成基板與薄膜厚度的落差，再以掃描探針量測此厚度即為薄膜厚度，進而得到薄膜之沉積速率。其示意圖如下：

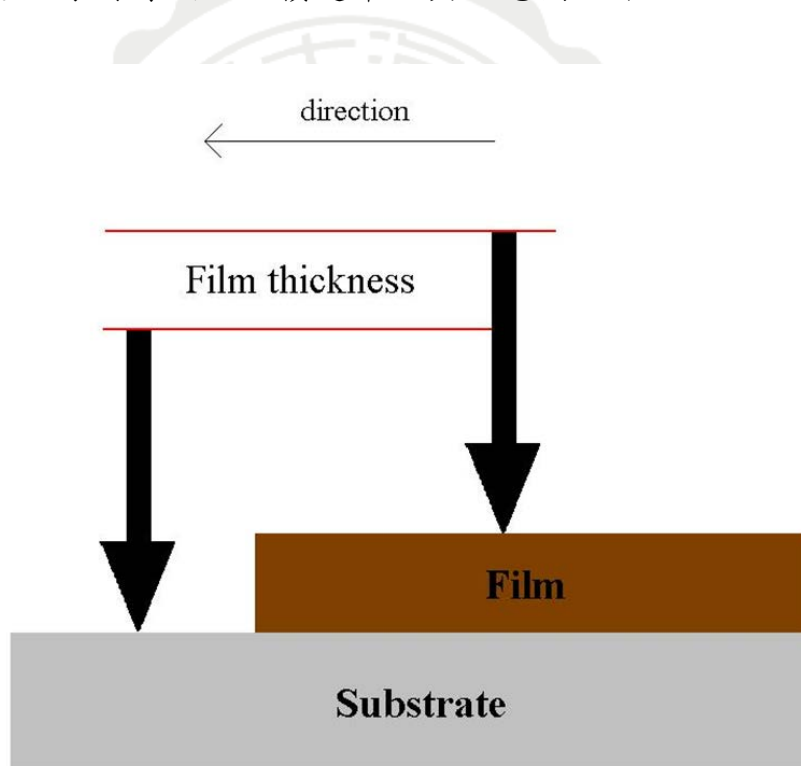


圖 3-3-1 薄膜厚度量測示意圖[64]。

3-3-2 晶體結構分析[87]

本實驗晶體結構是以 X 光繞射(X-ray diffraction)分析儀做分析，型號為 PHILIPS X'Pert Pro MPD，輸出電壓 45KV，輸出電流 40mA，光源為 CuK_α 射線，其中此 X 光射線為短波長電磁波，波長大約為 1.5418 \AA 左右，穿透力強，空間解析度高。由於此波長之電磁波是無法以透鏡聚焦，僅用來分析較大區域，提供非破壞性的晶體結構分析。

利用 X 光射線可做許多的分析，大至人體各部位的透視，可用於醫學檢測上，小至分子中原子的距離、鍵結型態、材料晶體結構鑑定。由於在材料晶體結構中，各結晶面間的距離與 X 光波長的數量級相當，當 X 光入射在一組平行結晶面($h k l$)上時，若兩鄰近平行晶面在入射光及繞射光的光程差為波長的整數倍，則產生建設性干涉，此現象符合布拉格公式(Bragg's law)的關係，如下(3.3.1 式)：

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.3.1 \text{ 式})$$

其中， d 為鄰近平行結晶面($h k l$)的距離， n 為繞射階次，為任意整數， λ 為 X 光波長， θ 為入射光與平面的夾角，如圖 3-3-2 所示。藉由 X-ray 繞射儀可得到不同晶體結晶面間距 d_{hkl} 會有所差異，因此會有不同之繞射角 $2\theta_{hkl}$ ，並可算出 d 與晶面($h k l$)之間的關係。

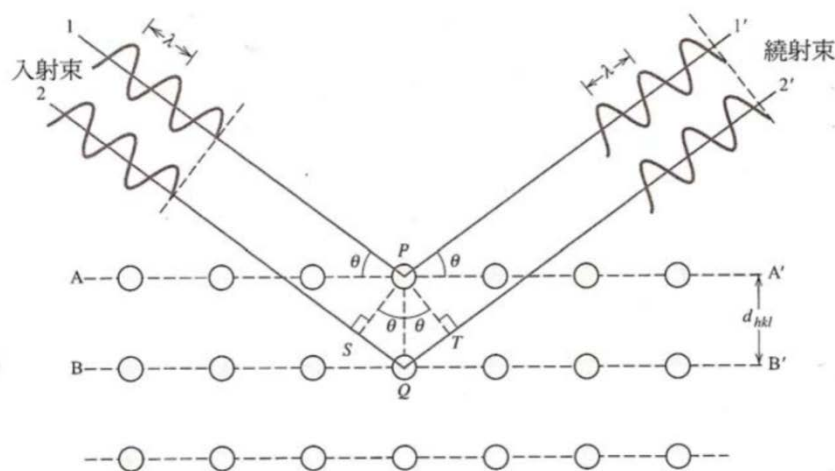


圖 3-3-2 布拉格繞射示意圖[87]。

3-3-3 表面形貌分析(AFM & SEM) [87]

1. 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)

原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy)，由於 SEM 侷限於試片的導電性質，使得應用範圍大大的減少，為了能有更廣泛的應用，因此發展出原子顯微鏡。1958 年，史丹佛大學的 Quate 與 IBM 公司的 Binnig 發明了原子力顯微鏡，其主要是利用原子之間的 Van Der Waals Force 的作用測量樣品的表面特性。假設兩個原子間，一個是在懸臂(cantilever)的探針尖端，另一個是在樣品的表面，兩者之間的作用力會隨距離的改變來變化，其作用力與距離的關係如圖 3-3-3 所示。當兩原子很接近時，彼此電子雲排斥力的作用會大於原子核與電子雲之間的吸引力作用，所以淨力表現為排斥力；反之兩原子分開一定距離時，其電子雲排斥力的作用小於兩原子核與電子雲之間的吸引力作用，故淨力為吸引力。所以在原子力顯微鏡中利用排斥力與吸引力的行為發展出兩種操作模式：

I. 非接觸式(Non-contact)：

透過偵測原子吸引力的變化，產生表面輪廓為非接觸式原子力顯微鏡，探針與樣品的距離約 10~1000 Å。

II. 接觸式(Contact)：

利用原子排斥力的變化而產生表面輪廓為接觸式原子力顯微鏡，樣品與探針的距離約數 Å。

在 AFM 系統中，是利用懸臂(cantilever)來感測原子與原子之間 Van Der Waals Force 之變化量。此作用力會使懸臂振盪，再以雷射光照射於懸臂的末端，當懸臂振盪時，使反射光造成偏移，此時光偵測器會記錄偏移量，同時把信號回饋給系統，最後經過系統的處理將樣品的表面特性以影像的方式顯現。

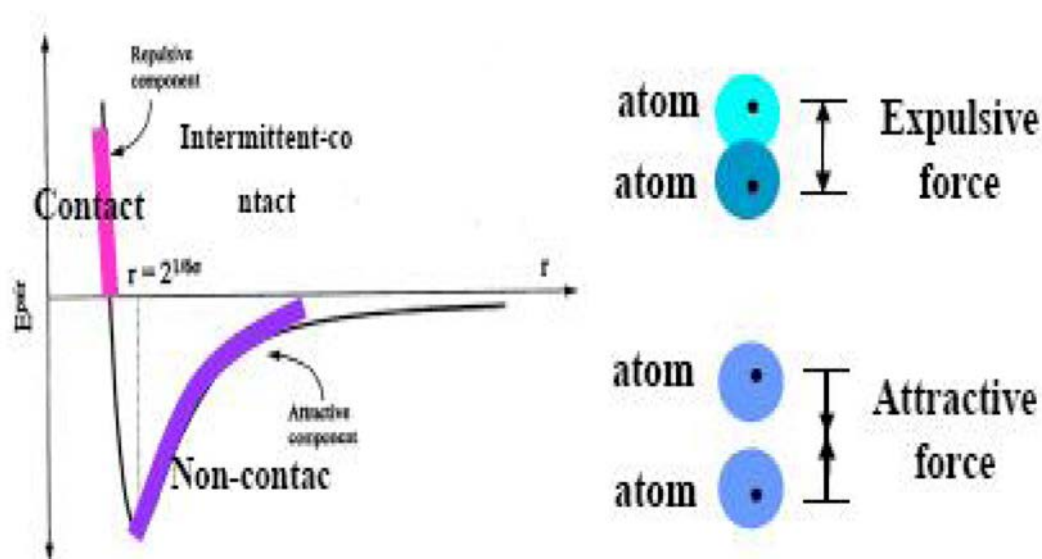


圖 3-3-3 原子與原子間交互作用力示意圖[87]。

2. 掃描式電子顯微鏡分析(Scanning Electron Microscopy, SEM)

本實驗所使用之掃描式電子顯微鏡型號為 JEOL JSM-6500F。

以下針對訊號種類與儀器構造兩部分進行討論

I. 訊號種類：

SEM 的主要工作原理為電子鎗透過熱游離或是場發射原理產生高能電子束，經過電磁透鏡組後，可以將電子束聚焦至試片上，利用掃描

線圈偏折電子束，在試片表面上做二度空間的掃瞄。當電子束與試片作用時，會產生各種不同的訊號。圖 3-3-4 為各種訊號示意圖，二次訊號為下列六種：

(a)入射電子：由電子槍經過高電壓所產生之電子，用來撞擊樣品的，又稱一次電子。

(b)二次電子：入射電子進入樣品表面深度約 5~50 nm 所激發出的電子。其能量約為 0~50 eV。二次電子所激發之能量會隨著入射電子的能量增加而增加，達到某定值後接著減弱，原因為隨入射電子能量增加，電子的穿透深度變深，而生成的二次電子至樣品表面的路徑變大，不易達到樣品表面，故其激發能量漸減。二次電子為低能量電子，所以對樣品的表面形貌非常敏感，因此藉由收集二次電子，能有效的觀察出樣品之表面形貌。

(c)背向散射電子：入射電子在試片內，受到核散射作用，形成大角度散射後，逸出表面的電子為背向散射電子。由於在散射的過程中並無太多能量散失，故其屬於高能量的電子。此類電子之強度隨著試片組成元素之原子序大小增加而增大，故常用以觀測不同元素之組成及元素分佈情形。此外背向散射電子影像對比效果良好，能充分反應出樣品表面高低落差。

(d)穿透電子：當樣品厚度較薄時，入射電子可穿透樣品，此電子稱為穿透電子。為穿透式電子顯微鏡(TEM)使用。

(e)X 光與 Auger 電子：當原子的內層電子受到外來能量的激發而脫離原子時，外層電子躍遷到內層電子的空位並釋出能量。被釋放的能量可能以 X 光的形式釋出，或者轉而激發另一外層電子使其脫離原子。前者為元素的特徵 X 光射線，常見的波長散佈分析儀(WDS)、能量散佈分析儀(EDS)就是分析此 X 光射線以測定樣品成份；被激發而脫離

原子束縛的電子再次撞擊鄰近電子，而被撞擊離開樣品表面的電子為 Auger 電子，Auger 電子同樣具有代表原子特性的能量，因此分析 Auger 電子也可獲得材料成份資訊。

(f)陰極螢光:入射電子打擊樣品，在樣品表面發生能量變化而放出波，稱為陰極螢光，其波長介於紅外光與可見光之間。

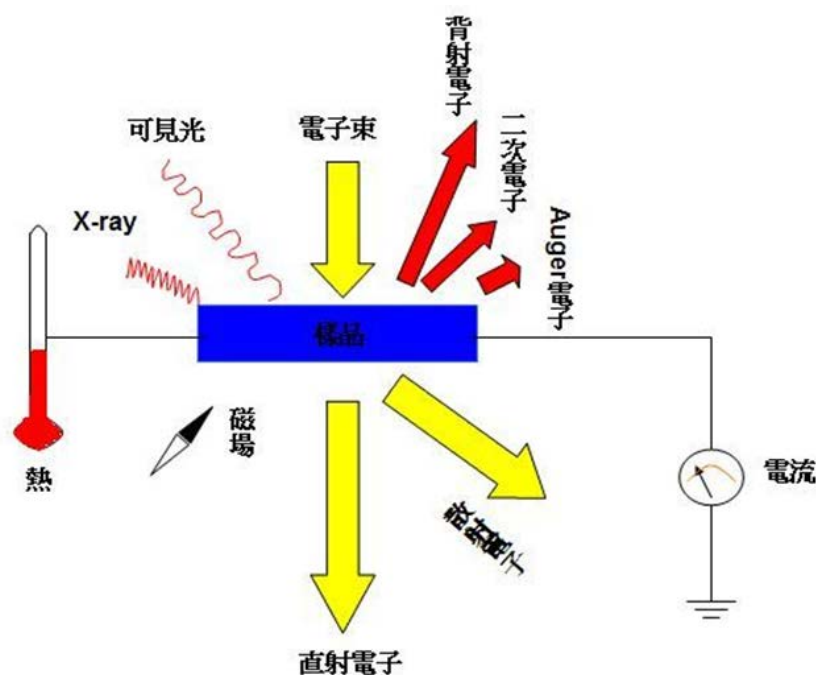


圖 3-3-4 各種二次電子訊號示意圖[87]。

II. SEM 結構：

SEM 主要結構如下且如圖 3-3-5 所示：

- (a)電子槍：利用高電壓在陰極產生加速電子。
- (b)電子腔體：加速電子經過電子腔體內的電磁透鏡聚焦後，用遮蔽孔徑選擇電子束的尺寸後，再經過控制電子束的掃描線圈及透過物鏡聚焦，最後轟擊在樣品上。
- (c)真空系統：將腔體維持超高真空，避免加速電子遭受到氣體分子的

散射。

(d)樣品室：放置樣品處，一般裝置二次電子偵測器、背向電子偵測器等...

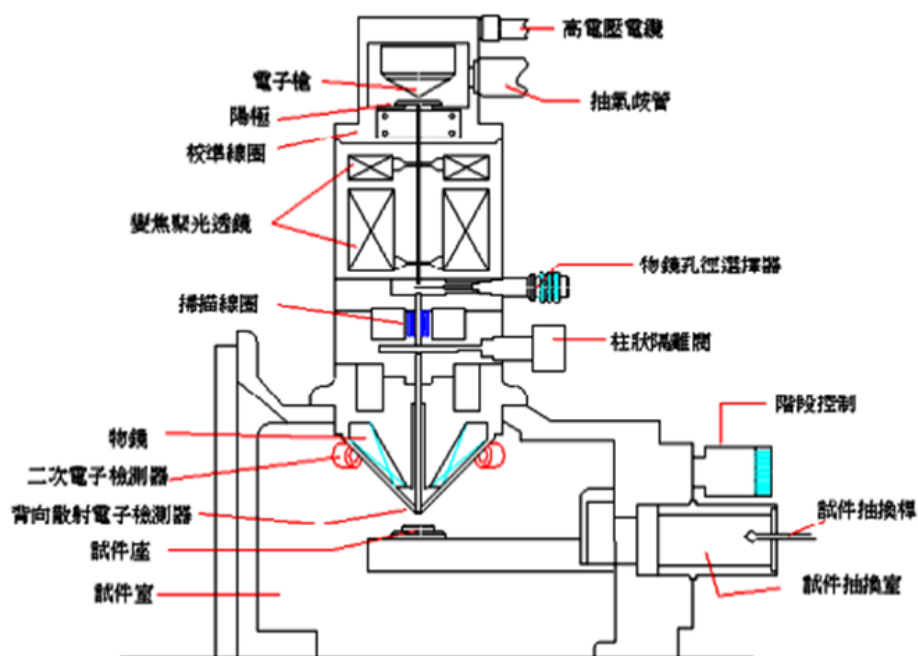


圖 3-3-5 SEM 構造示意圖[87]。

3-3-4 鐵電分析儀(TF analyzer 2000) [88-89]

來自德國 aixACCT 公司鐵電壓電分析儀，可用於各種鐵電、壓電、熱釋電薄膜、厚膜、電子陶瓷等研究。

鐵電滯留曲線量測的方式是利用 Sawyer-Tower 電路，其原理為儲存點(Storage Node)的電荷守恆(Charge Conservation)，即串聯的電容儲存相同大小的電荷量。如圖 3-3-6 所示， C_x 為待測樣品、 C_r 為串聯已知電容值的線性電容、 R_1 固定電阻、 R_2 及 R_3 為可變電阻。

由克西荷夫定律(Kirchhoff's rules)知道，通過線性電容 C_r 的電壓與待測樣品電容 C_x 的極化量成某特定比例，接著利用 DAQ Card 讀取 Sawyer 電路上的類比電壓 V_x 、 V_y 轉換成類比訊號輸入電腦中，經由運算後得到鐵電材料的電極化量。其運算式如下：

$$Q \approx P \cdot A \rightarrow I = \frac{dQ}{dt} = A \cdot \frac{dP}{dV} \cdot \frac{dV}{dt}$$

Q 為電荷量、 P 為極化量、 A 為上電極面積。

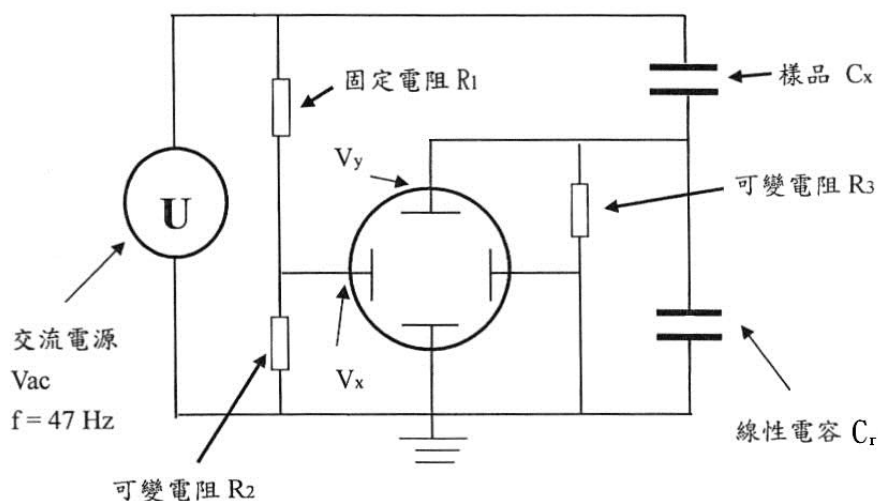


圖 3-3-6 Sawyer-Tower 電路示意圖[88]。

漏電流密度的量測則是測量樣品 I vs. V 關係。若樣品有高的漏電流密度，在高電壓和低頻率量測時，會影響電滯曲線的形狀。鐵電電容器被視為一個並聯電容器、RC-時間常數和電壓相關的電阻器，其由所述的接地放大器的電流響應進行量測，得一個階梯狀波形如圖 3-3-7 所示，電壓隨著單位時間呈階梯狀代表著不同的漏電流大小，此階梯波形的電流響應因樣品電壓與電阻間的關係，被分析提取漏電流信息。

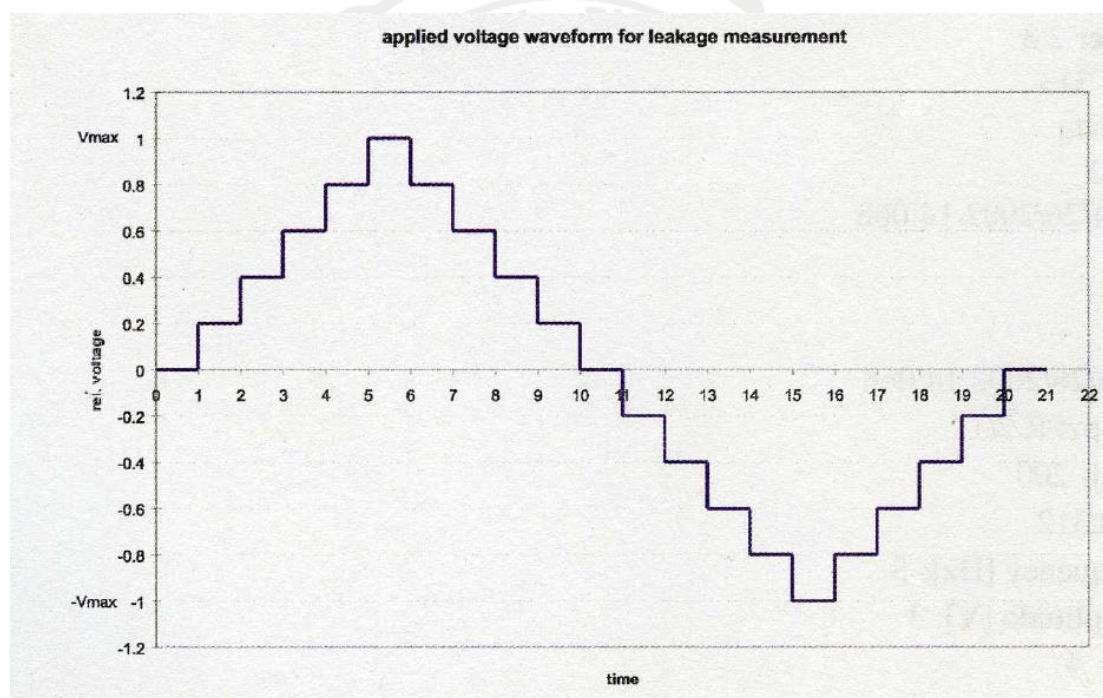


圖 3-3-7 漏電流測量波形[88]。

第四章 結果與討論

底層材料與結晶狀態對 BiFeO_3 膜之成長相當重要。根據本實驗室先前研究，以玻璃為基板、並以金屬 Pt (111)、 $L1_0$ FePt (001)與 CoPt (111)作為底電極層， BiFeO_3 膜分別展現出(001)與(110)織構，且具良好鐵電特性。其中玻璃與 $\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ 基板在價格上較便宜，適合應用。鐵磁性金屬底層除了能作為底電極外，若能與鐵電 BiFeO_3 膜產生磁電耦合，則有作為前沿電子自旋元件應用之可能性。故本實驗選用 CoPt 底層。

本研究以射頻磁控濺鍍法於玻璃以及 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上鍍製 200 nm 之 BiFeO_3 膜。為了進一步探討不同 CoPt 底層狀態對 BFO 膜結構以及物理特性之影響，選用 CoPt、CoPt/Ta 與 CoPt/Pt/Ta 三種不同底層，進行一系列分析。

本研究實驗結果分為以下三個部分：

1. 沉積 BiFeO_3 薄膜於 CoPt 底層上，研究不同沉積溫度對其結構以及鐵電特性之影響。
2. 沉積 BiFeO_3 薄膜於 CoPt/Ta 底層上，研究不同沉積溫度對其結構以及鐵電特性之影響。
3. 沉積 BiFeO_3 薄膜於 CoPt/Pt/Ta 底層上，研究不同沉積溫度對其結構以及鐵電特性之影響。
4. 比較不同底層對 BiFeO_3 薄膜之影響。

4-1 CoPt 底層效應對 BiFeO₃ 薄膜之影響

在先前本實驗室余宥峻學長研究中[89]，已於玻璃基板、CoPt 為底層上鍍製厚度為 200 nm 之 BiFeO₃ 薄膜，且呈(110)織構。本節參照過去實驗之經驗並將 BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt 底層之玻璃以及 SiO₂/Si(100)上，並探討於不同成長溫度，對其結構及鐵電性之影響。



4-1-1 不同成長溫度之 BiFeO₃ 薄膜於 CoPt 底層之 XRD 分析

圖 4-1-1 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/glass 基板上之 XRD 圖。底層 CoPt 部分，由圖可知，成長溫度為 400 °C、450 °C 時，並沒有觀察到 CoPt (111) 繞射峰，隨著成長溫度達到 475 °C 時，可得 CoPt(111) 結構，且繞射峰強度隨成長溫度提升也隨之變強。BFO 部分，由圖可知，成長溫度為 400 °C 時，BFO 薄膜鈣鈦礦結構並不明顯，可能為相對低溫時，原子獲得動能不足以達到適當擴散，而形成鈣鈦礦結構。隨著成長溫度提高至 450 °C 時，可獲得單相且為(110)優選方位之 BFO 薄膜；隨著成長溫度增加至 550 °C，(110) 織構也隨之提升，且半高寬亦隨之變窄，表示晶粒大小隨之增大。

為進一步了解薄膜(110)方位之取向程度，可藉由 LOF(110) 參數描述。LOF(110) 之定義如 4.1.1 式所示

$$\text{LOF}(110) = (p - p_0)/(1 - p_0) \quad (4.1.1 \text{ 式})$$

其中 $p_0 = \Sigma(110)_{\text{powder}}/\Sigma(hkl)_{\text{powder}}$ 及 $p = \Sigma(110)_{\text{film}}/\Sigma(hkl)_{\text{film}}$ 。LOF(110) 為 0 代表其為等方性；其為 1 則為完全(110)取向。

參照 4.1.1 式可得各成長溫度(110)方位之 LOF。隨著成長溫度提升，LOF(110) 也從 400 °C 的 0.12 上升至 550 °C 的 0.71，代表(110) 方位取向程度隨著成長溫度的提升而變強。

圖 4-1-2 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/SiO₂/Si(100) 基板上之 XRD 圖，其結果與成長於玻璃基板上大致相同。由圖可知，底層 CoPt 部分，隨著成長溫度的提高，CoPt(111) 結晶性也隨之變強。BFO 部分，成長溫度為 400 °C 時，薄膜沒有鈣鈦礦結構的生成，原因為原子獲得動能不足以達到適當擴散，而形成鈣鈦礦結構，與以玻璃為基板時相同，隨著成長溫度提高至 450 °C

時，獲得單相且為(110)優選方位之 BFO 薄膜；隨著成長溫度提升，結晶性也隨之提升，LOF(110)也從 450 °C 的 0.45 上升至 550 °C 的 0.76，代表(110)方位取向程度隨著成長溫度的提升而變強，且(110)繞射峰半高寬亦隨成長溫度提升而變窄，表示晶粒大小隨之增大。

綜觀上所述，不論使用玻璃還是 SiO₂/Si(100)基板，成長溫度達到 450 °C 後，皆可獲得(110)優選方位之 BFO 薄膜。成長溫度為 400 °C 時，可在玻璃基板發現 BFO(110)方位，其 LOF(110)為 0.12；不過為 SiO₂/Si(100)基板時，並無任何 BFO 鈣鈦礦結構，LOF(110)為 0。



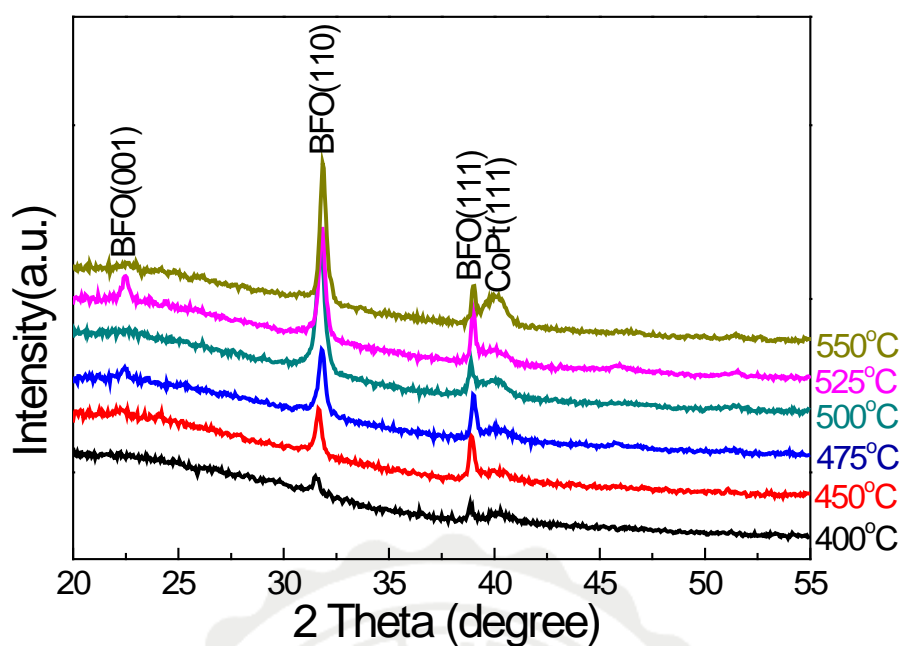


圖 4-1-1 不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/glass 基板上之 XRD 圖。

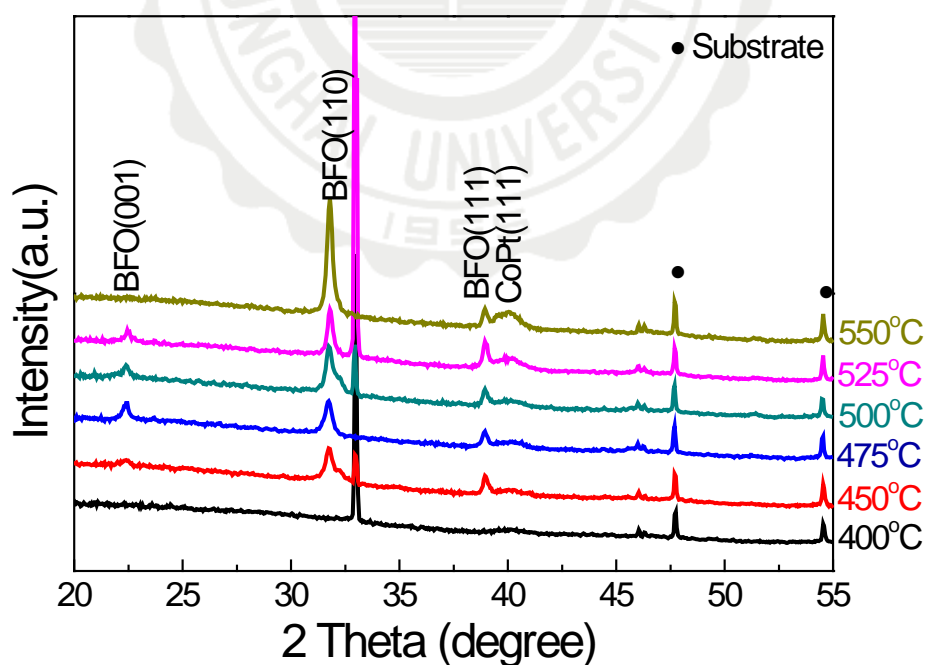


圖 4-1-2 不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/SiO₂/Si(100) 基板上之 XRD 圖。

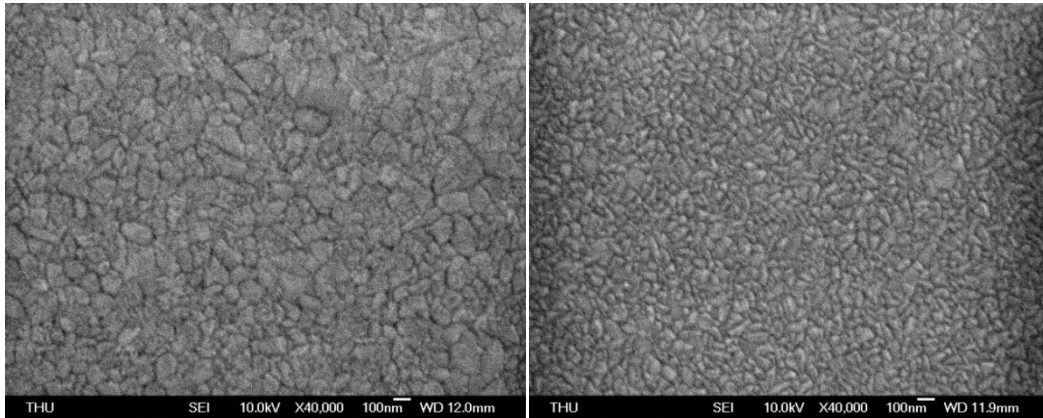
4-1-2 不同成長溫度之 BiFeO₃ 薄膜於 CoPt 底層之 SEM 表面形貌分析

圖 4-1-3 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/glass 基板上之 SEM 表面形貌圖。由圖可知，所有 BFO 表面形貌皆呈現顆粒狀晶粒且緻密堆疊而成。成長溫度為 400 °C 時，從 XRD 分析中發現並鈣鈦礦結構並不明顯，晶粒大小不同，平均晶粒尺寸為 123 nm；隨後晶粒尺寸隨著成長溫度提高而變大，晶粒尺寸從成長溫度為 450 °C 時的 51 nm 增加至成長溫度為 525 °C 時的 99 nm；當成長溫度為 550 °C 時，晶粒明顯成長，較大的晶粒尺寸造成薄膜堆疊不夠緻密，出現些許孔隙，平均晶粒尺寸約為 119 nm。

圖 4-1-4 在玻璃基板於不同成長溫度下 CoPt 底層之 SEM 表面形貌圖。由圖可知，底層之表面形貌平坦，當成長溫度為 475°C 後，出現多孔洞之表面形貌。

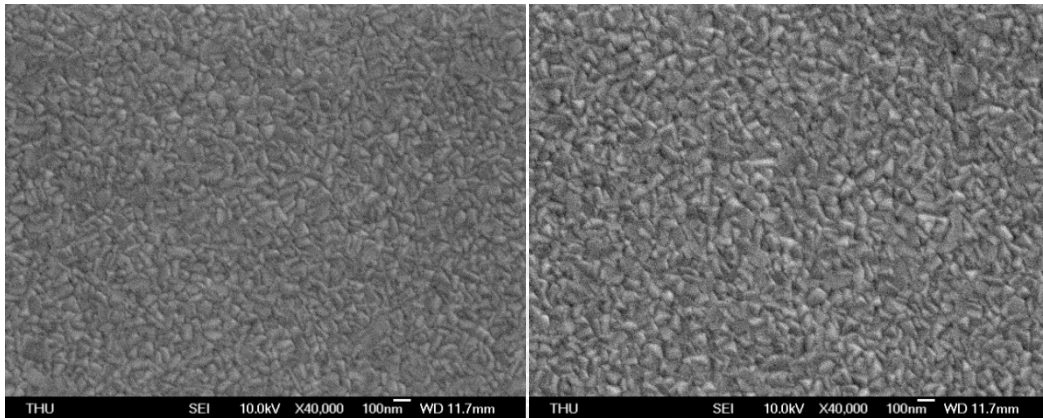
圖 4-1-5 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/SiO₂/Si(100)基板上之 SEM 表面形貌圖。如同沉積於玻璃基板，BFO 薄膜皆呈現顆粒狀且緻密堆疊。晶粒尺寸也隨著成長溫度提高而變大，晶粒尺寸從成長溫度為 450 °C 時的 55 nm 增加至成長溫度為 550 °C 時的 260 nm

圖 4-1-6 為 SiO₂/Si(100)基板於不同成長溫度下 CoPt 底層之 SEM 表面形貌圖。由圖可知，底層之表面形貌平坦，當成長溫度為 450 °C 後，表面出現些微孔洞；隨成長溫度提高，孔洞有增加的現象。



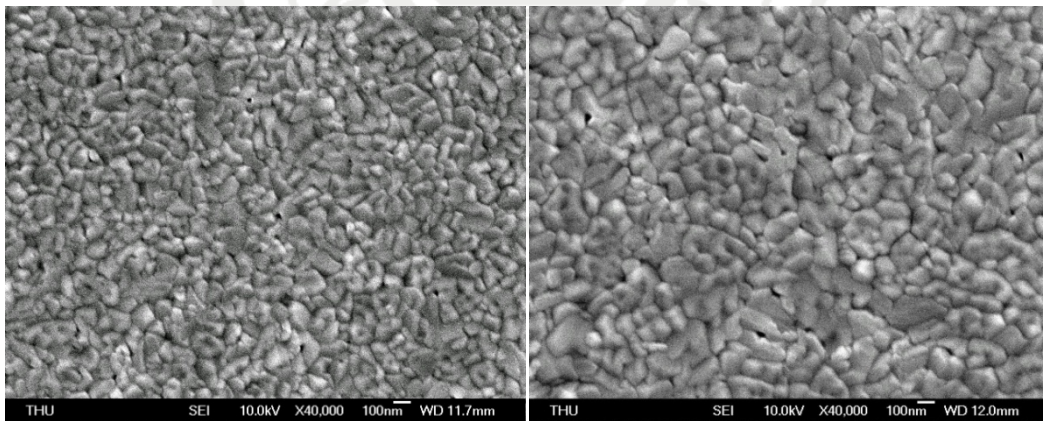
(a) 成長溫度 400 °C

(b) 成長溫度 450 °C



(c) 成長溫度 475 °C

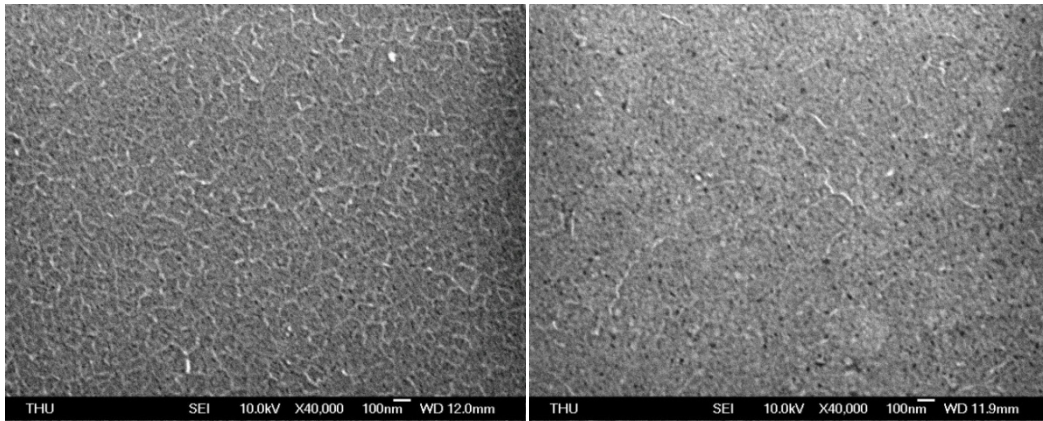
(d) 成長溫度 500 °C



(e) 成長溫度 525 °C

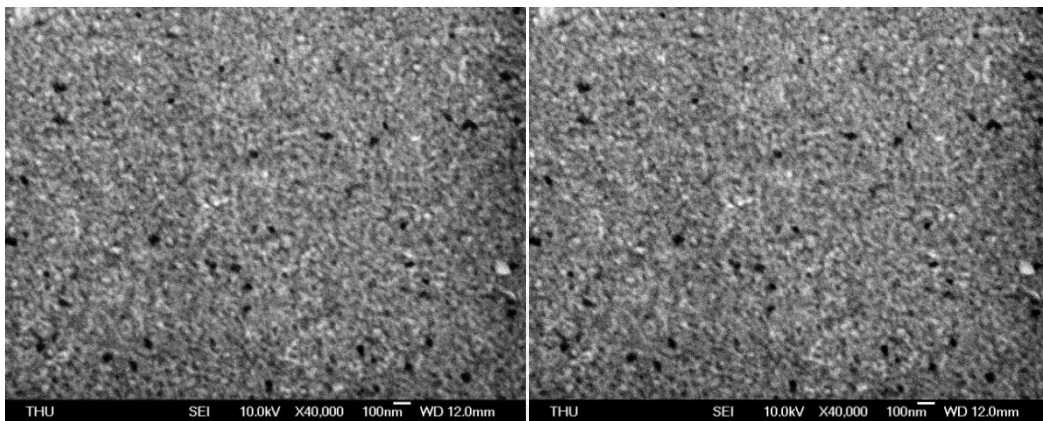
(f) 成長溫度 550 °C

圖 4-1-3 不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/glass 基板上之 SEM 表面形貌圖。



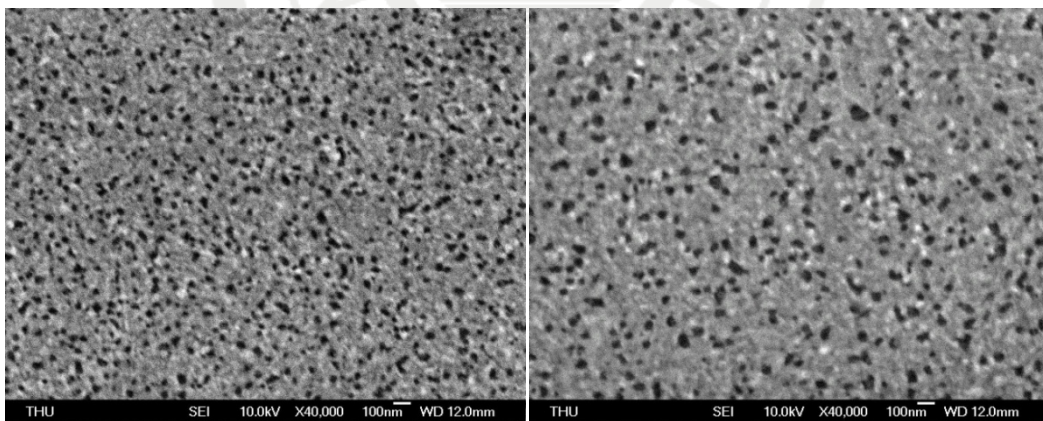
(a) 成長溫度 400 °C

(b) 成長溫度 450 °C



(c) 成長溫度 475 °C

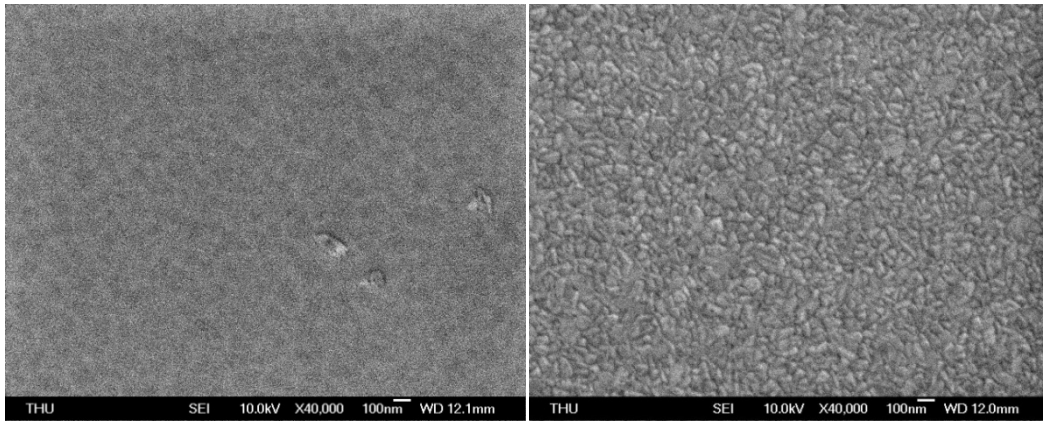
(d) 成長溫度 500 °C



(e) 成長溫度 525 °C

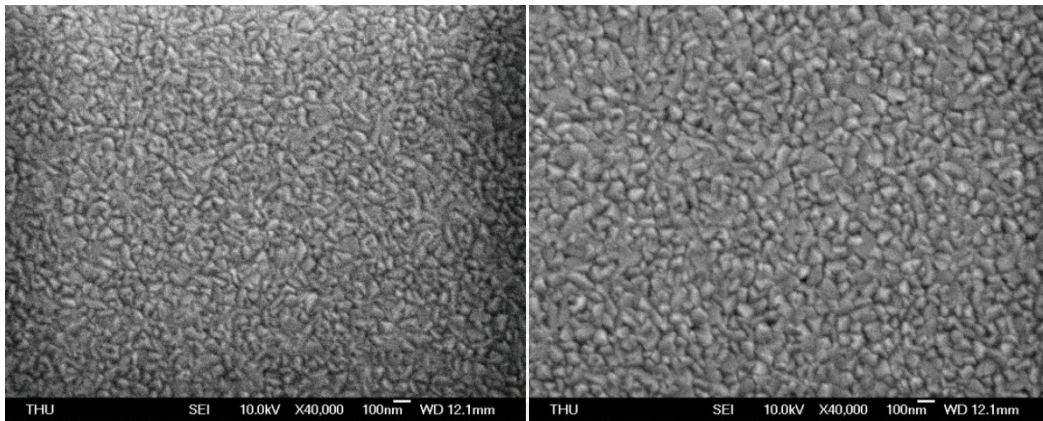
(f) 成長溫度 550 °C

圖 4-1-4 不同成長溫度下 CoPt 底層沉積於玻璃基板上之 SEM 表面形貌圖。



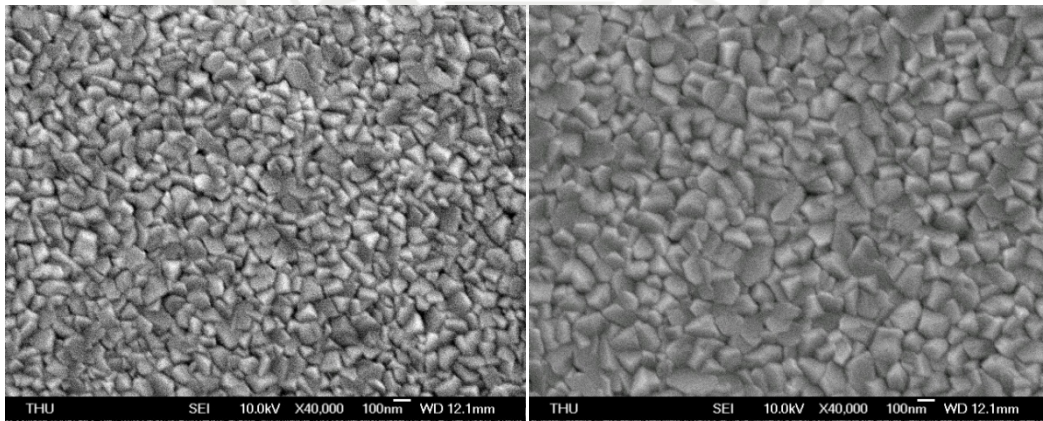
(a) 成長溫度 400 °C

(b) 成長溫度 450 °C



(c) 成長溫度 475 °C

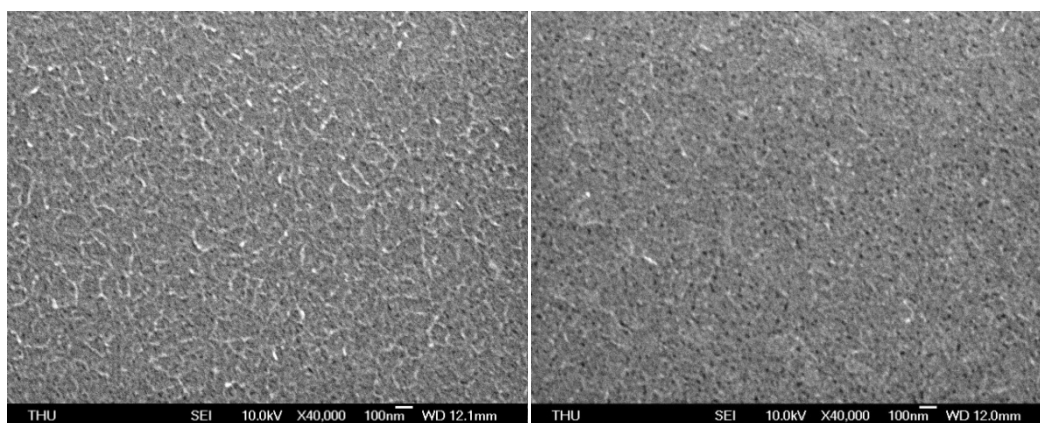
(d) 成長溫度 500 °C



(e) 成長溫度 525 °C

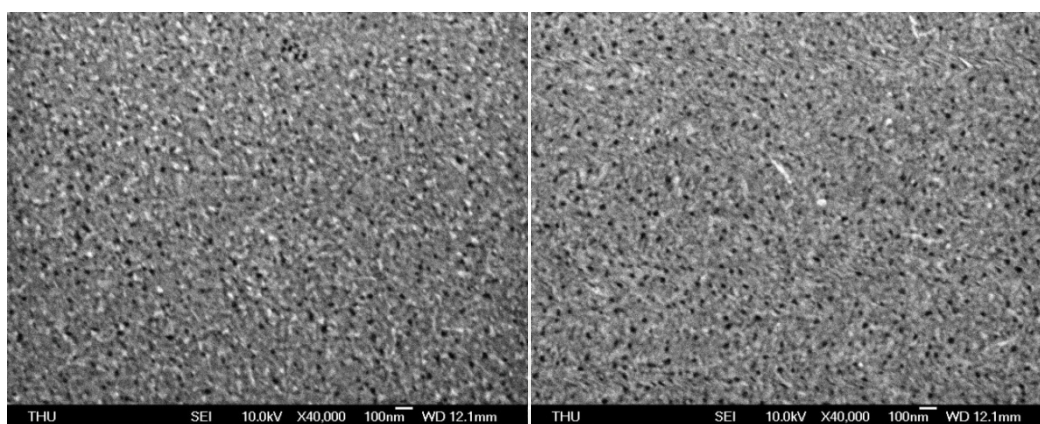
(f) 成長溫度 550 °C

圖 4-1-5 不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt /SiO₂/Si(100) 基板上之 SEM 表面形貌圖。



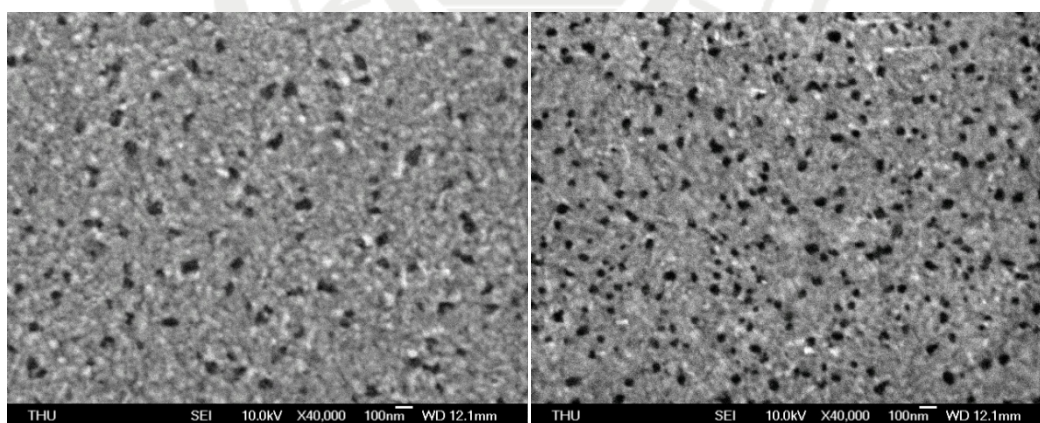
(a) 成長溫度 400 °C

(b) 成長溫度 450 °C



(c) 成長溫度 475 °C

(d) 成長溫度 500 °C



(e) 成長溫度 525 °C

(f) 成長溫度 550 °C

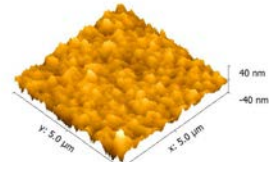
圖 4-1-6 不同成長溫度下 CoPt 底層沉積於 SiO₂/Si(100)基板上之 SEM 表面形貌圖。

4-1-3 不同成長溫度之 BiFeO₃ 薄膜於 CoPt 底層之 AFM 表面粗糙度分析

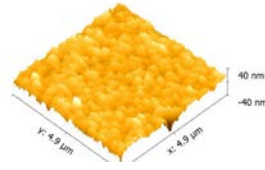
圖 4-1-7 與圖 4-1-8 在玻璃基板上沉積不同成長溫度之 BFO 與 CoPt 底層之 AFM 圖，並藉由 AFM 對其方均根粗糙度(Root Mean Square) 做分析，如圖 4-1-11。CoPt 底層的部分，由圖 4-1-8 與 4-1-11 可知，膜面大致平坦， R_{rms} 約為 0.9-2.0 nm。BFO 部分，由圖 4-1-7 與 4-1-11 發現，膜面相當平坦， R_{rms} 大致隨著成長溫度的上升而從 400 °C 的 0.6 nm 提高至 550 °C 的 2.8 nm。

圖 4-1-9 與圖 4-1-10 為在 SiO₂/Si(100)基板上沉積不同成長溫度之 BFO 與 CoPt 底層之 AFM 圖，並藉由 AFM 對其方均根粗糙度(Root Mean Square) 做分析，如圖 4-1-12。CoPt 底層的部分如圖 4-1-10 與 4-1-11，由圖可知，膜面大致平坦， R_{rms} 約為 1.1-1.7 nm。BFO 部分，由圖 4-1-9 與 4-3-12 發現，隨著成長溫度的提升， R_{rms} 也隨之提升，約從成長溫度為 400 °C 時的為 0.5 增加至成長溫度為 550 °C 時的 2.5 nm。

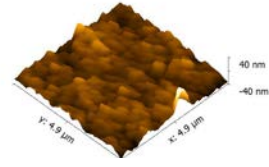
綜觀上面所述，不論是以玻璃或是 SiO₂/Si(100)為基板，粗糙度並無太大差異。其粗糙度皆隨著成長溫度的提升而變大，CoPt 底層 R_{rms} 約在 0.9-2 nm 之間；至於 BFO 部分， R_{rms} 約在 0.5-2.8 nm 之間。



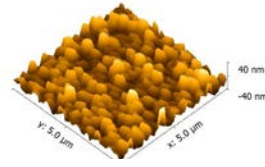
(a) 成長溫度 $T_g = 400\text{ }^\circ\text{C}$



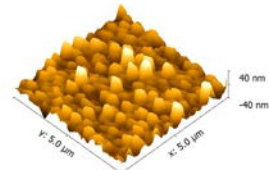
(b) 成長溫度 $T_g = 450\text{ }^\circ\text{C}$



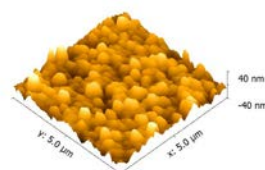
(c) 成長溫度 $T_g = 475\text{ }^\circ\text{C}$



(d) 成長溫度 $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$

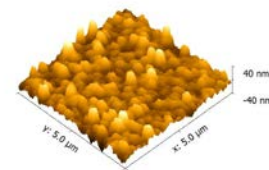


(e) 成長溫度 $T_g = 525\text{ }^\circ\text{C}$

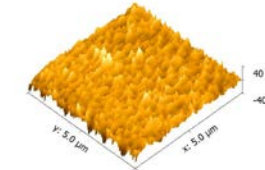


(f) 成長溫度 $T_g = 550\text{ }^\circ\text{C}$

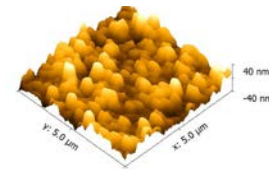
圖 4-1-7 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 CoPt/glass 基板上之 AFM 圖。



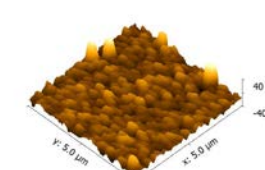
(a) 成長溫度 $T_g = 400\text{ }^\circ\text{C}$



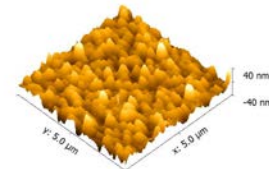
(b) 成長溫度 $T_g = 450\text{ }^\circ\text{C}$



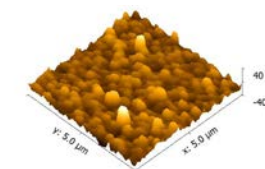
(c) 成長溫度 $T_g = 475\text{ }^\circ\text{C}$



(d) 成長溫度 $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$

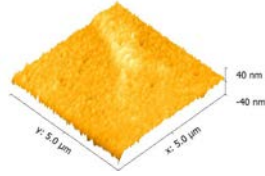


(e) 成長溫度 $T_g = 525\text{ }^\circ\text{C}$

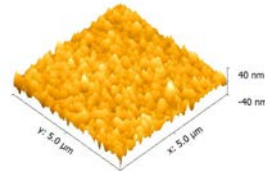


(f) 成長溫度 $T_g = 550\text{ }^\circ\text{C}$

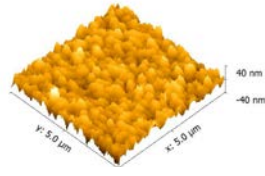
圖 4-1-8 不同成長溫度下 CoPt 底層沉積於玻璃基板上之 AFM 表面形貌圖。



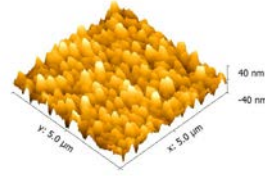
(a) 成長溫度 $T_g=400^\circ\text{C}$



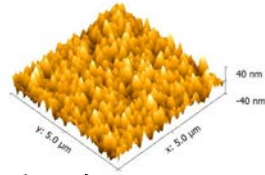
(b) 成長溫度 $T_g=450^\circ\text{C}$



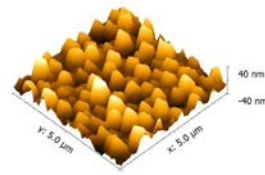
(c) 成長溫度 $T_g=475^\circ\text{C}$



(d) 成長溫度 $T_g=500^\circ\text{C}$

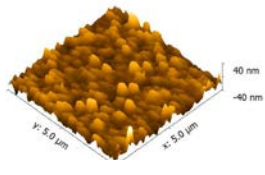


(e) 成長溫度 $T_g=525^\circ\text{C}$

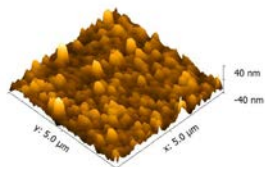


(f) 成長溫度 $T_g=550^\circ\text{C}$

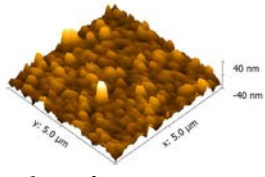
圖 4-1-9 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 $\text{CoPt}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上之 AFM 圖。



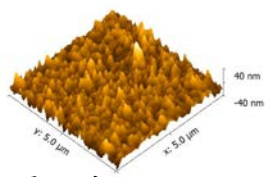
(a) 成長溫度 $T_g=400^\circ\text{C}$



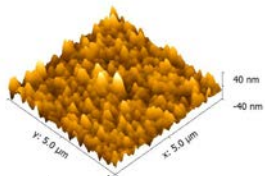
(b) 成長溫度 $T_g=450^\circ\text{C}$



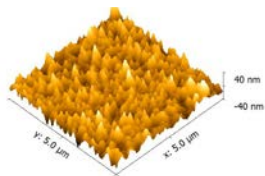
(c) 成長溫度 $T_g=475^\circ\text{C}$



(d) 成長溫度 $T_g=500^\circ\text{C}$



(e) 成長溫度 $T_g=525^\circ\text{C}$



(f) 成長溫度 $T_g=550^\circ\text{C}$

圖 4-1-10 不同成長溫度下 CoPt 底層沉積於 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上之 AFM 表面形貌圖。

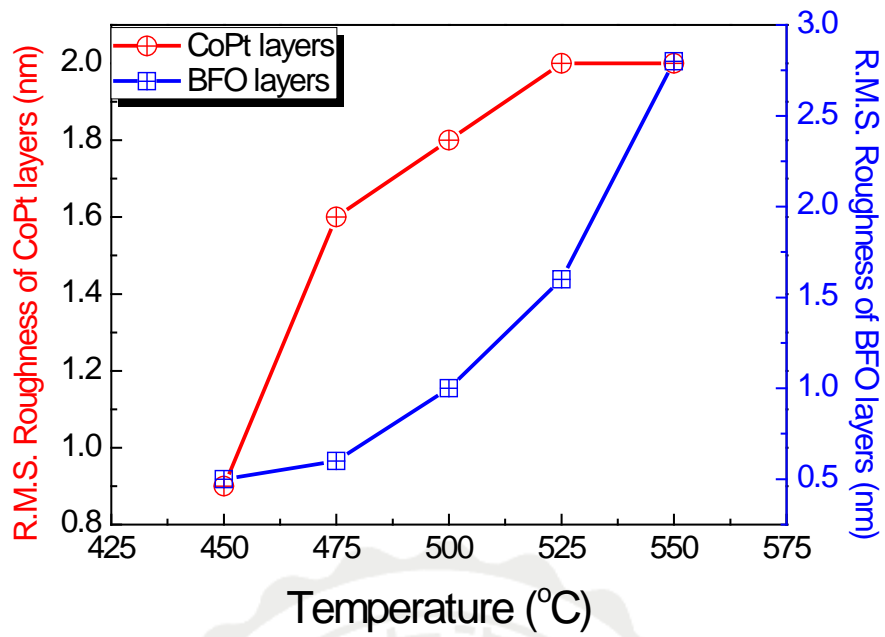


圖 4-1-11 不同成長溫度下玻璃基板上之 CoPt 底層與 BFO 膜表面粗糙度關係圖。

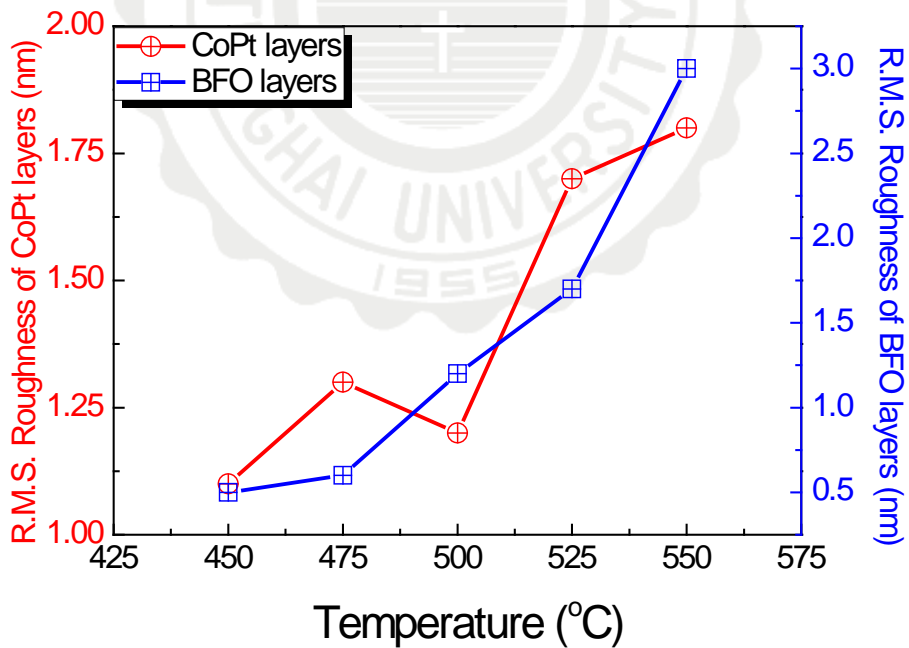


圖 4-1-12 不同成長溫度下 SiO₂/Si(100)基板上之 CoPt 底層與 BFO 膜表面粗糙度關係圖。

4-1-4 不同成長溫度之 BiFeO₃ 薄膜於 CoPt 底層之鐵電性與漏電流分析

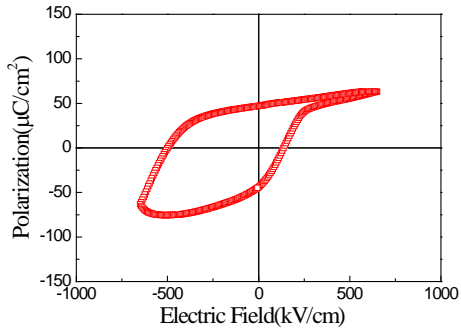
圖 4-1-13 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/glass 基板上之 P-E 曲線圖。由圖可知，當成長溫度為 400 °C 時，因並無明顯的鈣鈦礦結構，薄膜並無量測到鐵電特性。當成長溫度達到 450 °C 以上，薄膜皆呈現典型的鐵電行為。當成長溫度為 450 °C 薄膜之 $2P_r = 91 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 363 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 475 °C 時， $2P_r = 130 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 393 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 500 °C 時， $2P_r = 140 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 395 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 525 °C 時，電滯曲線較為方正，鐵電特性佳，其 $2P_r = 155 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 362 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 550 °C 時， $2P_r = 195 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 485 \text{ kV}/\text{cm}$ ，不過在高電場下時電極化量有下降的現象，此可能為漏電流貢獻。

圖 4-1-14 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/glass 基板上之 J-E 曲線圖。在電場為 130 kV/cm 下測得其漏電流密度，成長溫度為 400 °C 時，其 J-E 曲線無法被測量出，可能原因為結晶性差所導致。當成長溫度為 450 °C 薄膜之漏電流密度 J 約為 $1 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ ；成長溫度為 475 °C 薄膜之漏電流密度 J 提升至 $6 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ ；成長溫度為 500 °C 薄膜之漏電流密度 J 約為 $3 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ ；成長溫度為 525 °C 薄膜之漏電流密度 J 約為 $5 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ ；成長溫度為 550 °C 時，由於較大的晶粒堆疊而成的膜面導致孔隙產生，漏電流密度 J 上升至 $7 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ 。

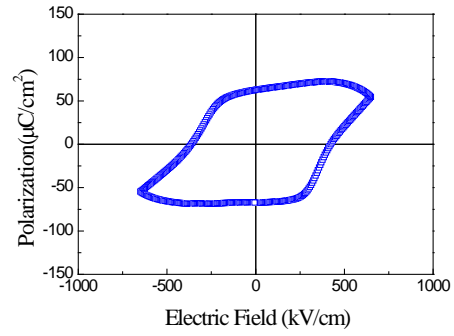
圖 4-1-15 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/SiO₂/Si(100) 基板上之 P-E 曲線圖。成長溫度為 400 °C 時，無鈣鈦礦結構，薄膜並無量測到鐵電特性。當成長溫度達到 450 °C 以

上，薄膜呈現典型的鐵電行為。成長溫度為 450 °C 薄膜之 $2P_r = 76 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 338 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 475 °C 時， $2P_r = 108 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 350 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 500 °C 時，電滯曲線較為方正， $2P_r = 150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 332 \text{ kV}/\text{cm}$ ，成長溫度為 525 °C 時， $2P_r = 158 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 465 \text{ kV}/\text{cm}$ 。

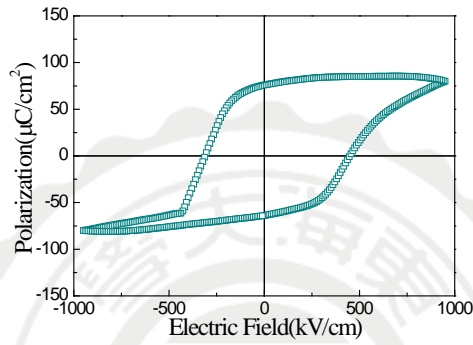
圖 4-1-16 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/SiO₂/Si(100) 基板上之 J-E 曲線圖。在電場為 100 kV/cm 下測得其漏電流密度，成長溫度為 400 °C 時，其 J-E 曲線無法被測量出，可能原因為結晶性差所導致。其後隨著成長溫度提升，漏電流密度 J 從成長溫度為 450 °C 時的 $2 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ 下降至成長溫度為 525 °C 時的 $4 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ ；當成長溫度為 550 °C 時，由於較大的晶粒堆疊而成的膜面導致孔隙產生，漏電流密度 J 上升至 $5 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ 。



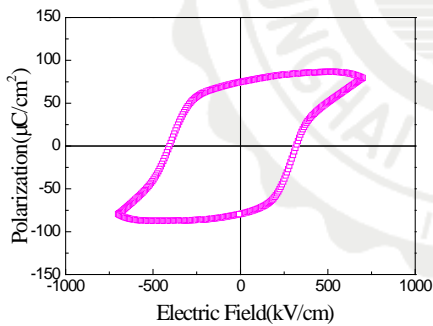
(a) 成長溫度 450 °C



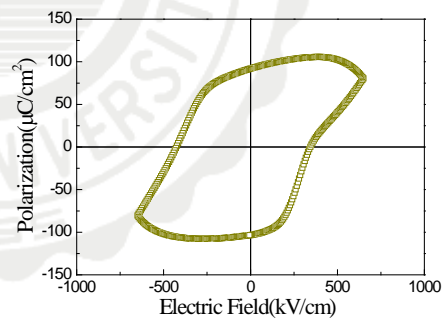
(b) 成長溫度 475 °C



(c) 成長溫度 500 °C



(d) 成長溫度 525 °C



(e) 成長溫度 550 °C

圖 4-1-13 不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 20 nm CoPt/glass 基板上之 P-E 曲線圖。

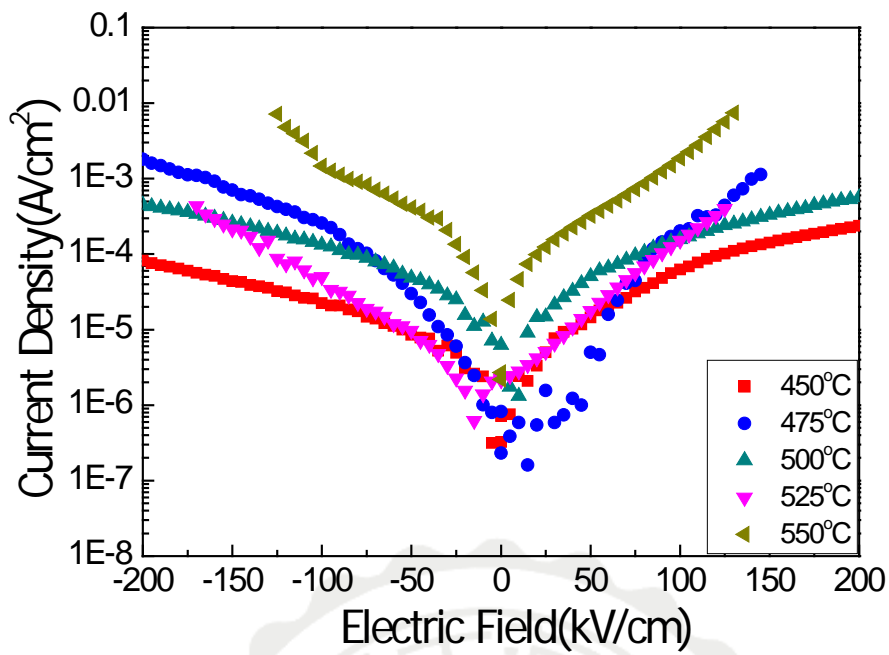
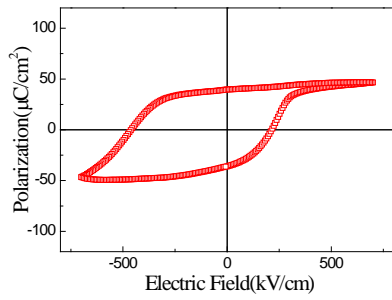
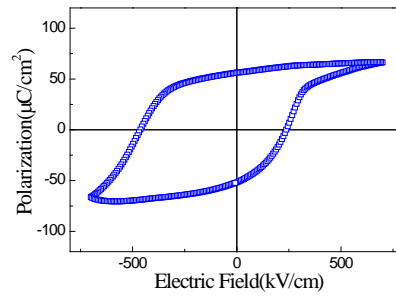


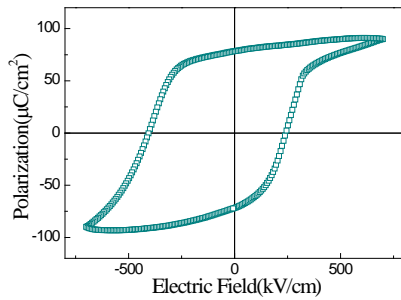
圖 4-1-14 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 20 nm CoPt/glass 基板上電流密度與外加電場關係圖。



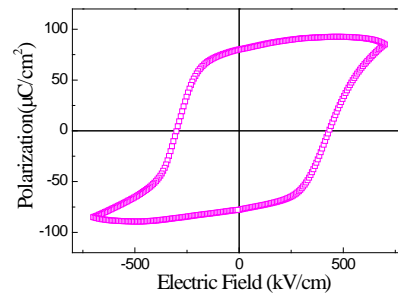
(a) 成長溫度 $T_g=450^\circ\text{C}$



(b) 成長溫度 $T_g=475^\circ\text{C}$



(c) 成長溫度 $T_g=500^\circ\text{C}$



(d) 成長溫度 $T_g=525^\circ\text{C}$

圖 4-1-15 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 20 nm $\text{CoPt/SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上之 P-E 曲線圖。

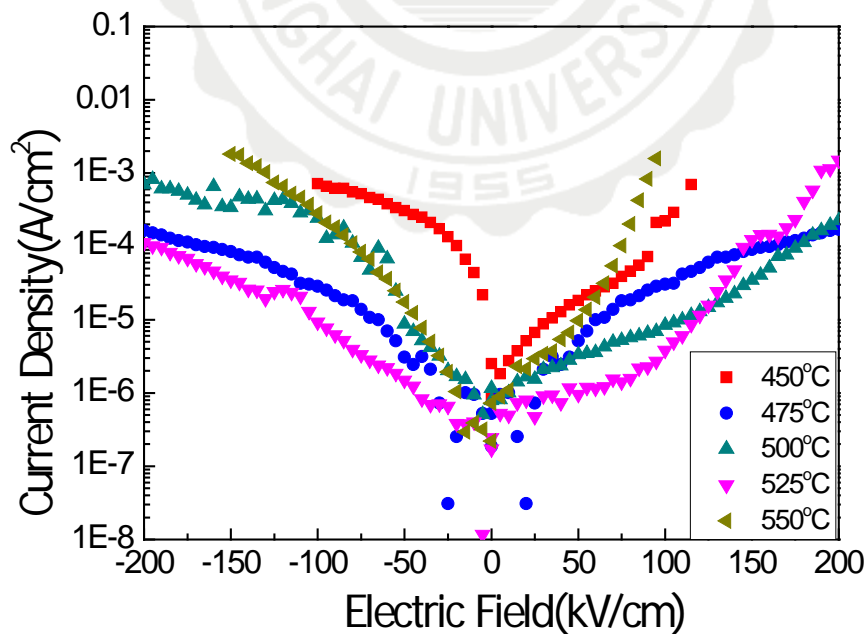


圖 4-1-16 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 20 nm $\text{CoPt/SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上電流密度與外加電場關係圖。

4-1-5 小結

本節分別於玻璃以及 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上，以射頻磁控濺鍍法製備 200 nm 之 BFO 膜於 20 nm CoPt 底層上，研究 BFO 膜在不同成長溫度下之結構、表面形貌、表面粗糙度、鐵電性與漏電流密度，並比較兩基板之差異。

由 XRD 結果顯示，不論是選用玻璃或是 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 為基板，在特定成長溫度下，BFO 皆呈現(110)優選方位，且隨著成長溫度提升，LOF(110)也從成長溫度為 450 °C 時的 0.45 提升至成長溫度為 550 °C 時的 0.76。選用玻璃基板，成長溫度為 450 °C 至 550 °C 皆呈現鐵電性， $2P_r$ 從 450 °C 時的 91 上升至 550 °C 的 $195 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 363\text{-}485 \text{ kV}/\text{cm}$ ，不過當成長溫度為 550 °C 時，表面晶粒尺寸明顯較大導致無法緻密堆疊而產生孔隙，因而漏電流提高，在高電場時有下降的現象；使用 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 為基板，在成長溫度為 450 °C 至 525 °C 時呈現鐵電性， $2P_r$ 從 450 °C 時的 76 上升至 525 °C 的 $158 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ， E_c 約為 332-465 kV/cm。本節所獲 BFO 膜之鐵電性可與以 LaNiO_3 為底層、Pt/Ti/ $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上之 BFO 膜相比[67]。

本實驗結果揭示出，當以 CoPt 為底層時，不論是以玻璃或是 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 為基板，BFO 皆能展現出高(110)優選方位的薄膜。鐵電特性方面則與 BFO 表面晶粒尺寸大小影響堆疊緻密與否以及漏電流有很大的相關性。

4-2 CoPt/Ta 底層效應對 BiFeO₃ 薄膜之影響

上節結果及本實驗室余宥峻學長研究中[89]，顯示於玻璃及 SiO₂/Si(100)基板上，以 CoPt 為底層，鍍製 200 nm 厚之 BiFeO₃ 薄膜，可獲(110)織構。而在許多研究中，藉由引入 Ta 種子層，可誘導出上層薄膜 FCC 相，故本節在玻璃以及 SiO₂/Si(100)基板和 CoPt 底層中插入 Ta 層，CoPt 與 Ta 膜厚分別為 15 nm、5 nm，嘗試藉由此 CoPt/Ta 底層控制 BFO 結構，使之為(111)優選方位，並探討於不同成長溫度下，結構以及鐵電性之影響。



4-2-1 不同成長溫度 BiFeO₃ 薄膜於 CoPt/Ta 底層之 XRD 分析

圖 4-2-1 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/glass 基板上之 XRD 圖。底層 CoPt/Ta 部分，由圖可知，成長溫度為 400 °C 時，並沒有觀察到 CoPt 繞射峰；當成長溫度為 450 °C、500 °C 時，出現 CoPt(111)結構，且繞射峰強度隨著成長溫度提升而變強；當成長溫度為 550 °C 時，CoPt 繞射峰強度減弱。BFO 部分，由圖可知，當成長溫度為 400 °C 時，薄膜並無鈣鈦礦結構產生，可能為相對低溫時，原子獲得動能不足以達到適當擴散，而形成鈣鈦礦結構。隨著成長溫度提高至 450 °C 時，可獲得(111)優選方位之 BFO 薄膜。

為進一步了解薄膜(111)方位之取向程度，可藉由 LOF(111)參數描述。LOF(111)之定義如 4.2.1 式所示

$$\text{LOF}(111) = (p - p_0)/(1 - p_0) \quad (4.2.1 \text{ 式})$$

其中 $p_0 = \Sigma(111)_{\text{powder}}/\Sigma(hkl)_{\text{powder}}$ 及 $p = \Sigma(111)_{\text{film}}/\Sigma(hkl)_{\text{film}}$ 。LOF(111) 為 0 代表其為等方性；其為 1 則為完全(111)取向。

參照 4.2.1 式可得各成長溫度(111)方位之 LOF。成長溫度為 450 °C 時 LOF(111)為 0.61，隨著成長溫度增加至 500 °C，(111)織構也隨之提升，不過除了(111)織構外，薄膜亦出現(001)與(110)方位，LOF(111)因此下降為 0.55；當成長溫度為 550 °C，(111)織構變弱，薄膜轉為等方性成長，LOF(111)為 0.01。

圖 4-2-1 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/SiO₂/Si(100) 基板上之 XRD 圖。由圖可知，成長溫度為 400 °C 時，並沒有觀察到 CoPt 繞射峰；當成長溫度為 450 °C、500 °C 時，出現 CoPt(111)結構，且繞射峰強度隨著成長溫度提升而變強；當成

長溫度為 550 °C 時，CoPt 繞射峰強度減弱，與使用玻璃基板結果相同。BFO 部分，成長溫度為 400 °C 時，薄膜並無鈣鈦礦結構產生。隨著成長溫度提高至 450 °C 時，可獲得(111)優選方位之 BFO 薄膜，LOF(111)為 0.83，隨著成長溫度增加至 500 °C，(111)織構也隨之提升，不過除了(111)織構，(110)方位也被發現，與沉積於玻璃基板結果相同，LOF(111)為 0.60；當成長溫度為 550 °C 時，LOF(111)為 0.62。

綜觀上所述，不論以玻璃或是 SiO₂/Si(100)為基板，使用 CoPt/Ta 底層，成長溫度為 450 °C 時皆可得到(111)優選方位之 BFO 薄膜。隨著成長溫度提升至 500 °C，(111)織構也隨之提升，不過由於(001)以及(110)方位的出現，LOF(111)變小；當成長溫度 550 °C 時，使用玻璃基板薄膜朝等方性成長，LOF(111)為 0.01；而使用 SiO₂/Si(100)為基板，成長溫度 550 °C 時，LOF(111)為 0.62，代表使用 SiO₂/Si(100)為基板時，成長溫度在 450 °C 至 550 °C 時，薄膜皆為(111)優選方位。

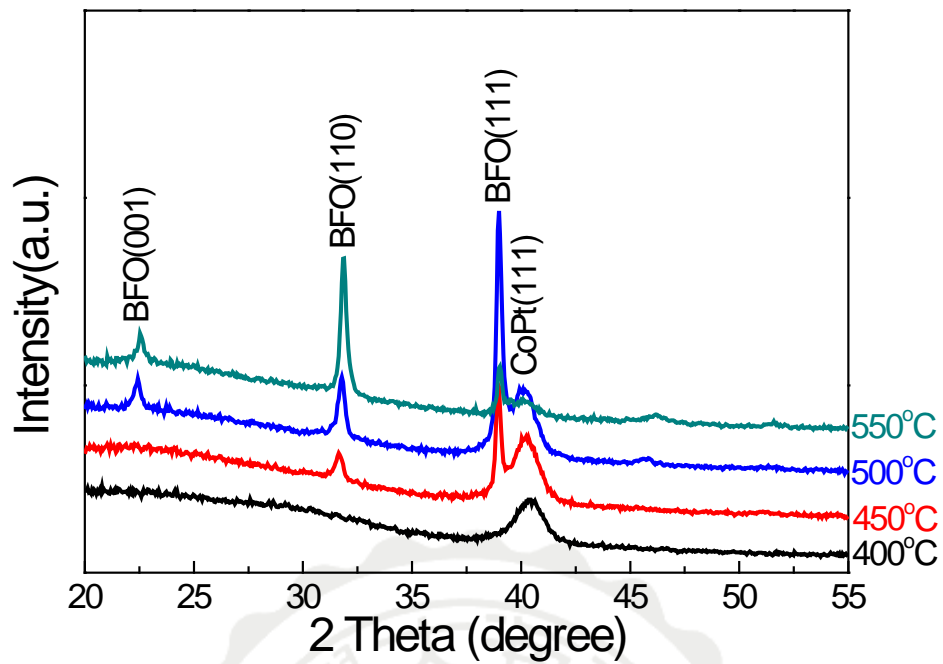


圖 4-2-1 不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/glass 基板上之 XRD 圖。

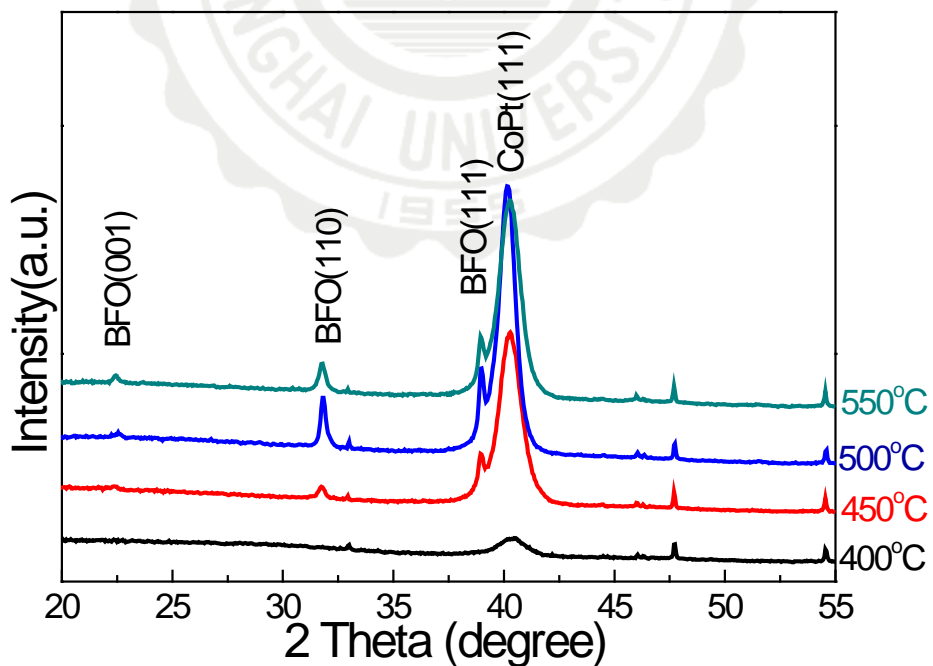


圖 4-2-2 不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/SiO₂/Si(100) 基板上之 XRD 圖。

4-2-2 不同成長溫度 BiFeO₃ 薄膜於 CoPt/Ta 底層之 SEM 表面形貌分析

圖 4-2-3 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/glass 基板上之 SEM 表面形貌圖。由圖可知，當成長溫度為 400 °C 時，由 XRD 分析並無 BFO 相形成，表面形貌極為平坦且無法觀察到任何晶粒；當成長溫度為 450 °C 至 550 °C 時，表面形貌皆呈現顆粒狀晶粒且緻密堆疊而成。成長溫度為 450 °C 時，混雜著不同大小之晶粒，平均晶粒尺寸約為 109 nm。而晶粒大小也隨著成長溫度的提升從成長溫度為 500 °C 時的 70 nm 提升至成長溫度為 550 °C 時的 92 nm。

圖 4-2-4 為玻璃基板不同成長溫度下 CoPt/Ta 底層之 SEM 表面形貌圖。由圖可知，當成長溫度為 400 °C、450 °C 時，底層表面呈網狀，當成長溫度為 500 °C、550 °C 時，薄膜表面十分平坦，成長溫度為 550 °C 時，薄膜晶粒尺寸相較於成長溫度為 500 °C 時要來的大。

圖 4-2-5 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/SiO₂/Si(100) 基板上之 SEM 表面形貌圖。由圖可知，除了成長溫度為 400 °C 之 BFO 薄膜外，表面形貌皆呈現顆粒狀晶粒且緻密堆疊而成。由 XRD 分析，成長溫度為 400 °C 時，無鈣鈦礦結構，表面平整，顆粒較不明顯。當成長溫度為 450 °C 時，混雜著不同大小之晶粒，平均晶粒尺寸約為 77 nm；隨著成長溫度提高，平均晶粒尺寸也從成長溫度為 500 °C 時，平均晶粒尺寸約為 67 nm；成長溫度為 550 °C 時，平均晶粒尺寸約為 125 nm。

圖 4-2-6 為 SiO₂/Si(100) 基板不同成長溫度下 CoPt/Ta 底層之 SEM 表面形貌圖。結果大致與以玻璃基板相同。由圖可知，當成長溫度為

400 °C、450 °C 時，底層表面呈網狀。當成長溫度為 500 °C、550 °C 時，薄膜表面十分平坦，成長溫度為 550 °C 時，薄膜晶粒尺寸相較於成長溫度為 500 °C 時大。

綜觀上所述，除了成長溫度為 400 °C 外，不論以玻璃或是 SiO₂/Si(100)為基板，其表面形貌皆呈現顆粒狀晶粒且緻密堆疊而成之膜面。而成長溫度為 400 °C、450 °C 時，CoPt/Ta 底層表面形貌呈網狀。成長溫度為 500 °C、550 °C 時，CoPt/Ta 底層晶粒尺寸均隨溫度提高而些變微大。

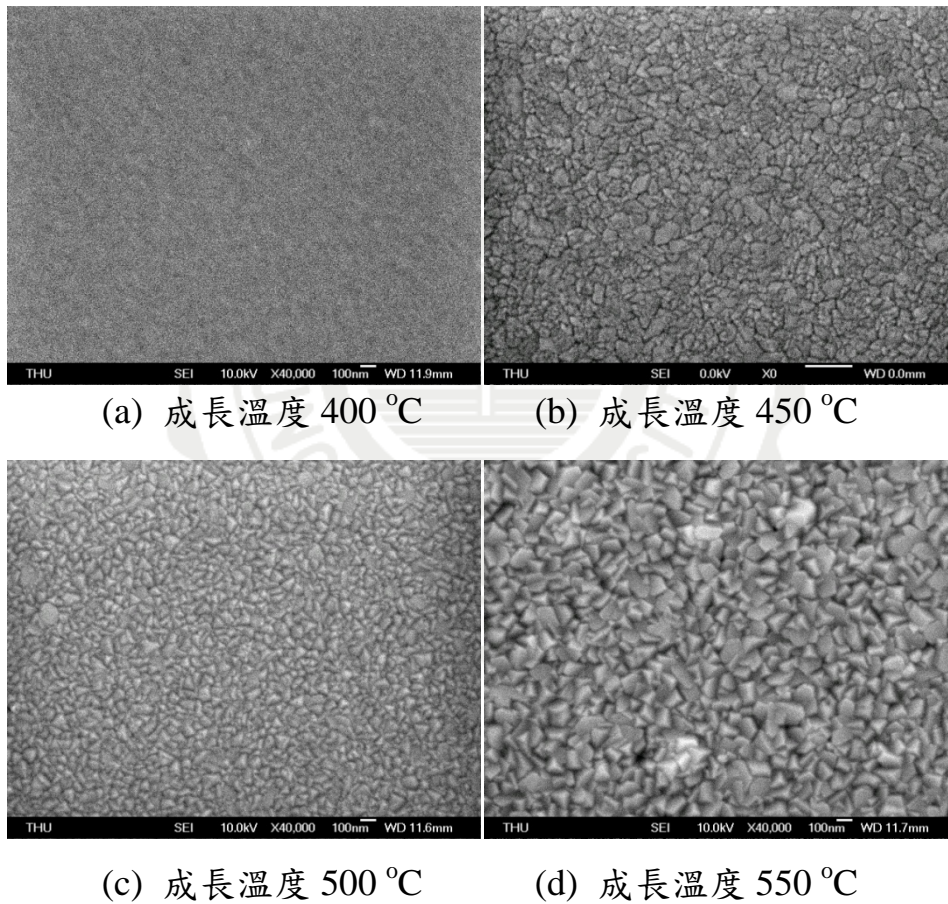
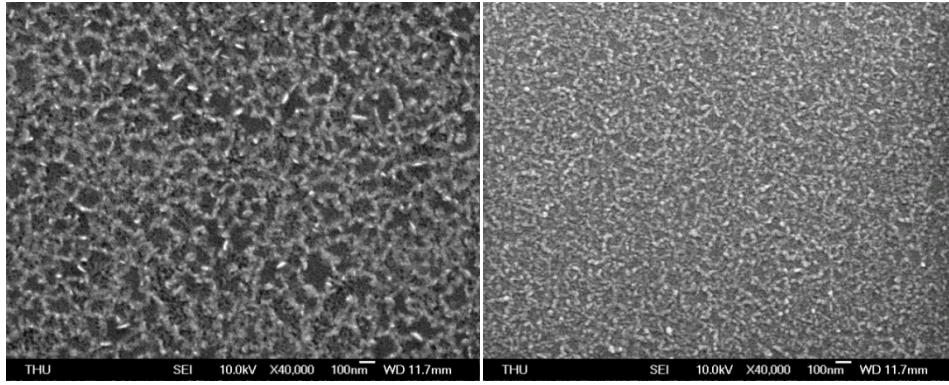
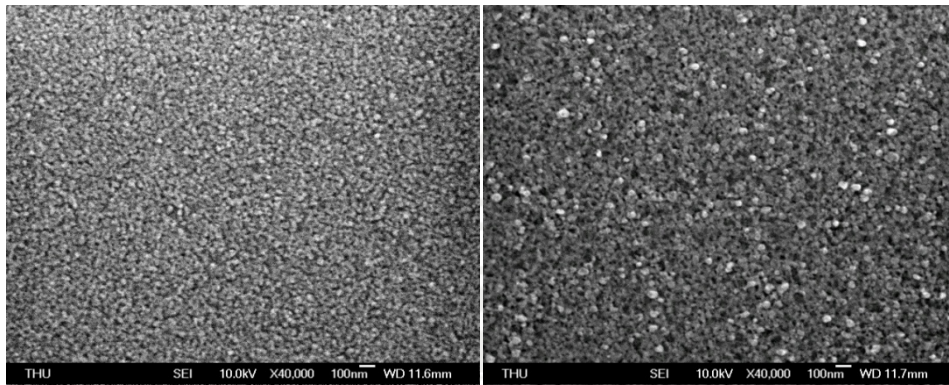


圖 4-2-3 不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/glass 基板上之 SEM 表面形貌圖。



(a) 成長溫度 400 °C

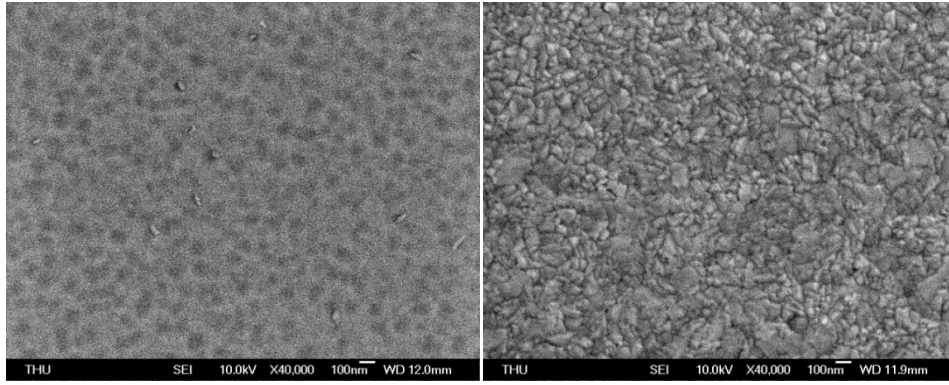
(b) 成長溫度 450 °C



(c) 成長溫度 500 °C

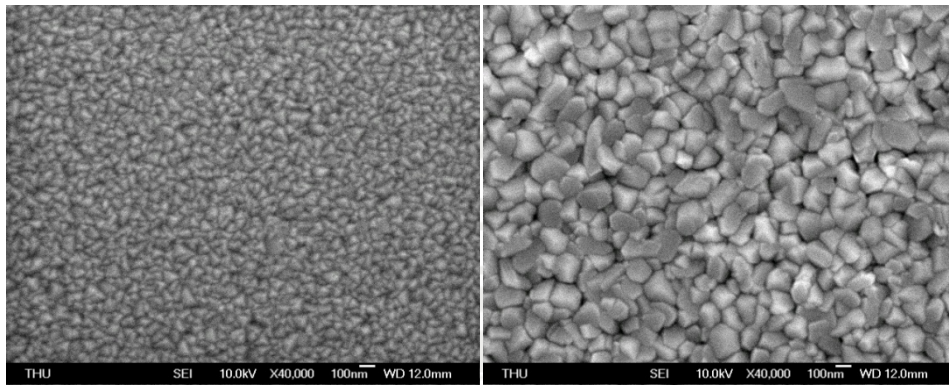
(d) 成長溫度 550 °C

圖 4-2-4 不同成長溫度下 CoPt/Ta 底層沉積於玻璃基板上之 SEM 表面形貌圖。



(a) 成長溫度 400 °C

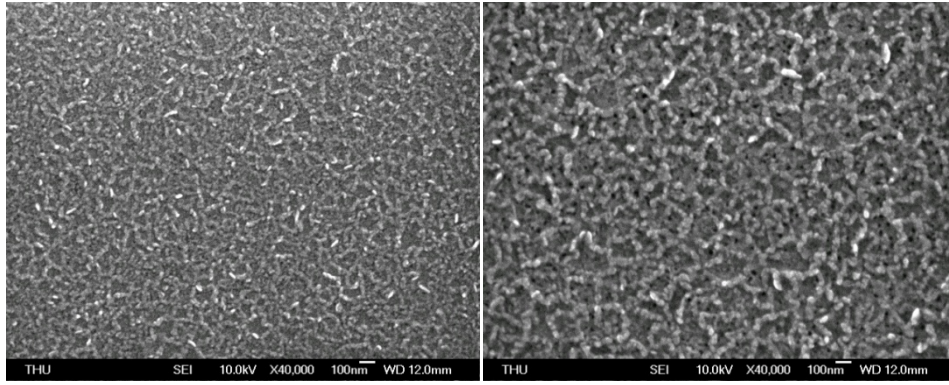
(b) 成長溫度 450 °C



(c) 成長溫度 500 °C

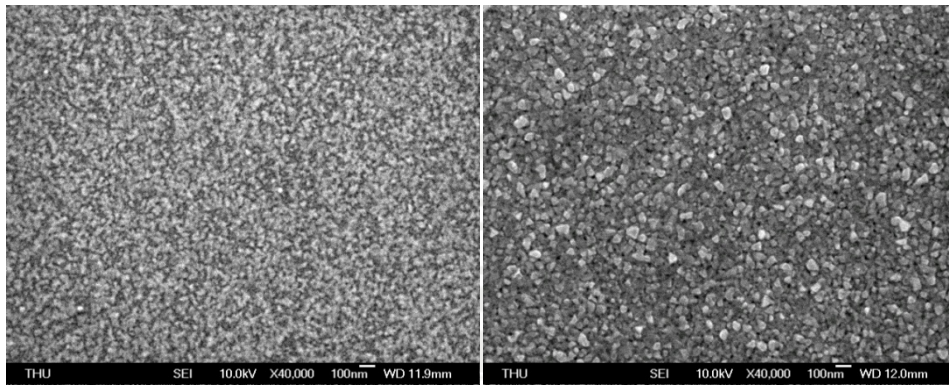
(d) 成長溫度 550 °C

圖 4-2-5 不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/SiO₂/Si(110) 基板上之 SEM 表面形貌圖。



(a) 成長溫度 400 °C

(b) 成長溫度 450 °C



(c) 成長溫度 500 °C

(d) 成長溫度 550 °C

圖 4-2-6 不同成長溫度下 CoPt/Ta 底層沉積於 SiO₂/Si(100) 基板上之 SEM 表面形貌圖。

4-2-3 不同成長溫度之 BiFeO₃ 薄膜於 CoPt/Ta 底層之 AFM 表面粗糙度分析

圖 4-2-7 與圖 4-2-8 為不同成長溫度在玻璃基板上沉積 BFO 與 CoPt/Ta 底層之 AFM 圖，並藉由 AFM 對其方均根粗糙度(Root Mean Square) 做分析，如圖 4-2-11。CoPt/Ta 底層的部分，由圖 4-2-8 與 4-2-11 可知，薄膜十分平坦， R_{rms} 約為 0.8 nm 至 2.8 nm 之間。BFO 部分，由圖 4-2-7 與 4-2-11 發現，當成長溫度為 400-500 °C 時，膜薄表面平坦， R_{rms} 約為 0.5 nm 至 0.8 nm 之間；當成長溫度為 550 °C 時，其 R_{rms} 為 2.3 nm，由 SEM 與 AFM 分析得到較大的晶粒尺寸與底層粗糙度，故在成長溫度為較高溫的 550 °C 時，BFO 膜粗糙度相對較大。

圖 4-3-9 與圖 4-3-10 為不同成長溫度在 SiO₂/Si(100)基板上沉積 BFO 與 CoPt/Ta 底層之 AFM 圖，並藉由 AFM 對其方均根粗糙度(Root Mean Square) 做分析，如圖 4-2-12。CoPt/Ta 底層的部分，如圖 4-2-10 與 4-2-12，由圖可知，膜面十分平坦，其 R_{rms} 約為 0.7-2.8 nm。BFO 部分，由圖 4-2-9 與 4-2-12 發現，BFO 薄面十分平坦，隨著成長溫度提高，表面粗糙度也隨之增加的現象。當成長溫度為 400 °C 時，並無鈣鈦礦結構出現，由 SEM 表面形貌分析，呈現十分平坦且無顆粒狀的膜面，故其 R_{rms} 僅只有 0.4 nm；隨著成長溫度提升， R_{rms} 從 450 °C 的 0.5 nm 提高至 550 °C 的 2.5 nm。

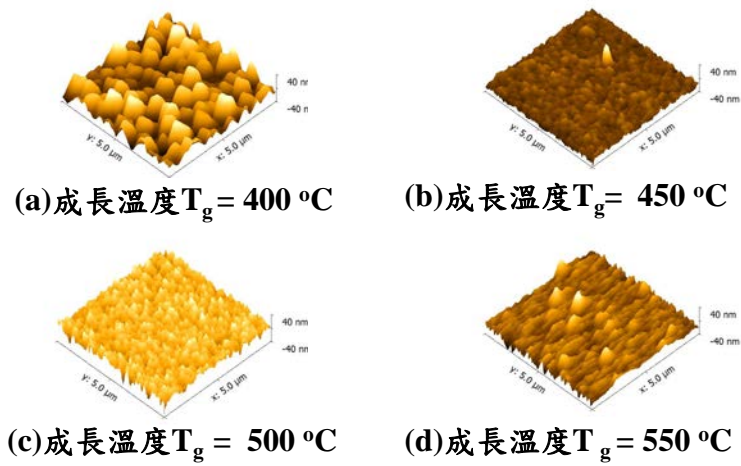


圖 4-2-7 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 CoPt/Ta/glass 基板上之 AFM 圖。

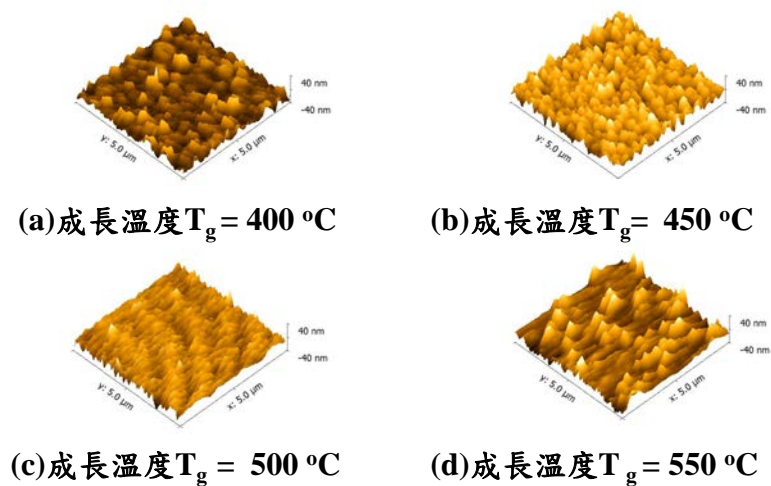


圖 4-2-8 不同成長溫度下 CoPt/Ta 底層沉積於玻璃基板上之 AFM 表面形貌圖。

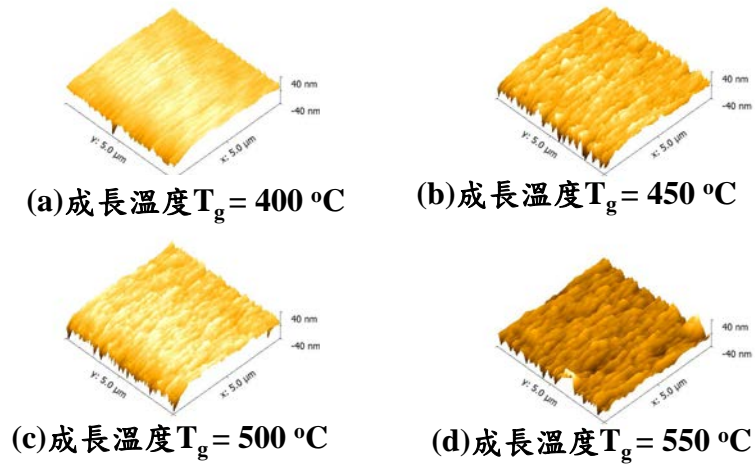


圖 4-2-9 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 $\text{CoPt/Ta/SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上之 AFM 圖。

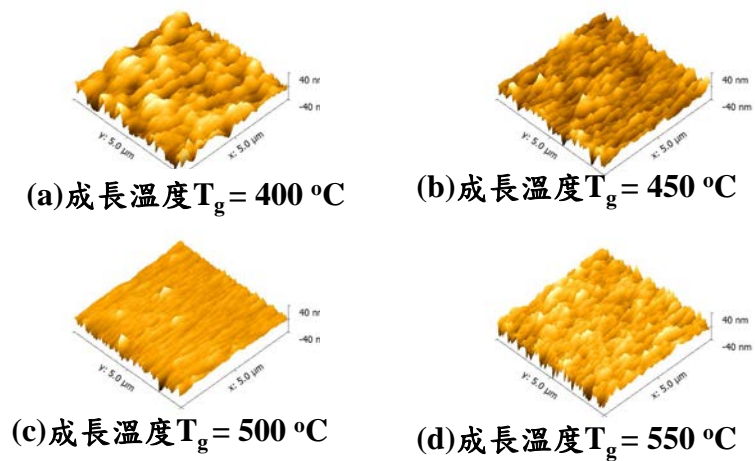


圖 4-2-10 不同成長溫度下 CoPt/Ta 底層沉積於 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上之 AFM 表面形貌圖。

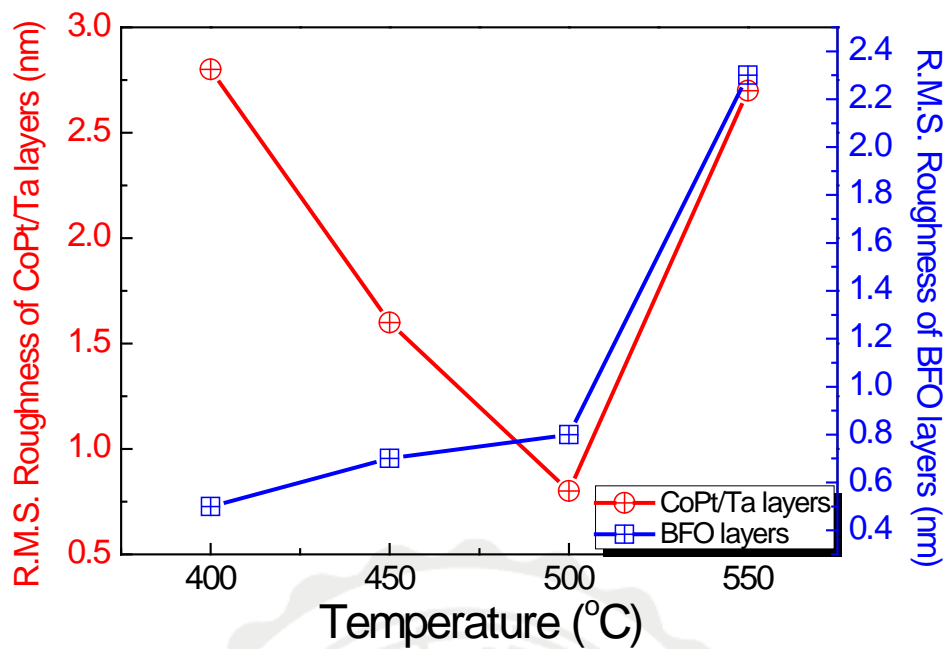


圖 4-2-11 不同成長溫度下玻璃基板上之 CoPt/Ta 底層與 BFO 膜表面粗糙度關係圖。

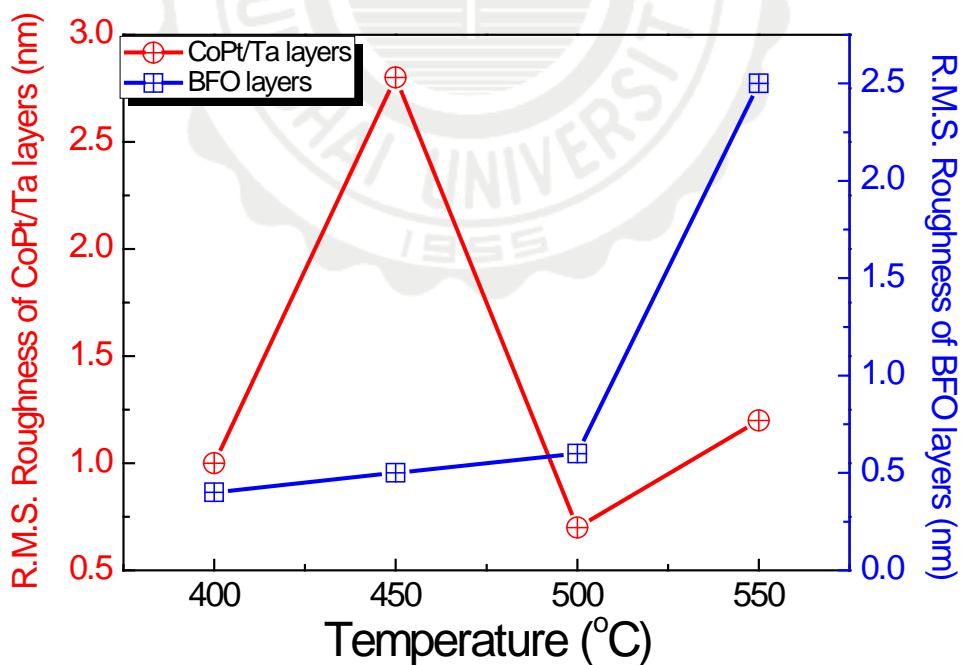


圖 4-2-12 不同成長溫度下 SiO₂/Si(100)基板上之 CoPt/Ta 底層與 BFO 膜表面粗糙度關係圖。

4-2-4 不同成長溫度之 BiFeO₃ 薄膜於 CoPt/Ta 底層之鐵電性與漏電流分析

圖 4-2-13 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/glass 基板上之 P-E 曲線圖。由圖可知，成長溫度為 400 °C 時，由 XRD 分析得並無觀察到鈣鈦礦結構，故並無量測到鐵電特性；當成長溫度 $T_g = 450-550$ °C 時，薄膜接呈典型的鐵滯曲線。成長溫度為 $T_g = 450$ °C 時， $2P_r = 31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 383 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 $T_g = 500$ °C 時， $2P_r = 180 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 343 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 $T_g = 550$ °C 時， $2P_r = 189 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 468 \text{ kV}/\text{cm}$ 。

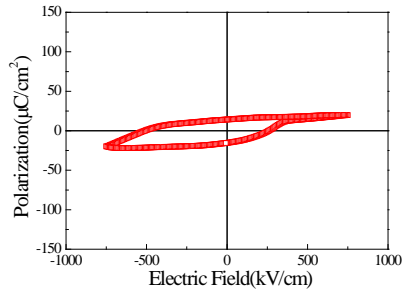
圖 4-3-14 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Ta/glass 基板上電流密度與外加電場關係圖。在電場為 120 kV/cm 下測得其漏電流密度，當成長溫度為 400 °C 時，因不具 BFO 鈣鈦礦結構，導致漏電流密度無法量測；當成長溫度為 450 °C 時，漏電流密度 J 約為 $1 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ ；當成長溫度為 500 °C 時，漏電流密度 J 約為 $5 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ ，而當成長溫度為 550 °C 時，漏電流密度 J 約為 $7 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ 。

圖 4-2-15 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/SiO₂/Si(100) 基板上之 P-E 曲線圖。由圖可知，成長溫度為 400 °C 時，由 XRD 分析得並無觀察到鈣鈦礦結構，故並無量測到鐵電特性；當成長溫度 $T_g = 450-550$ °C 時，薄膜接呈典型的鐵電滯留曲線。成長溫度為 $T_g = 450$ °C 時， $2P_r = 82 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 350 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 $T_g = 500$ °C 時， $2P_r = 154 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 341 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 $T_g = 550$ °C 時， $2P_r = 182 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 398 \text{ kV}/\text{cm}$ 。

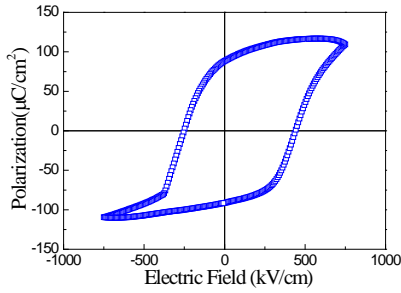
圖 4-3-16 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於

CoPt/Ta/SiO₂/Si(100) 基板上電流密度與外加電場關係圖。在電場為 75 kV/cm 下測得其漏電流密度，當成長溫度為 400 °C 時，漏電流密度 J 約為 2×10^{-4} A/cm²；當成長溫度為 450 °C 時，漏電流密度 J 約為 1×10^{-4} A/cm²；當成長溫度為 500 °C 時，因粗糙度較小與緻密的表面，漏電流密度 J 較小，約為 8×10^{-6} A/cm²，而當成長溫度為 550 °C 時，晶粒尺寸較大導致堆疊不夠緻密而有空隙地產生，漏電流密度 J 上升至 2×10^{-3} A/cm²。

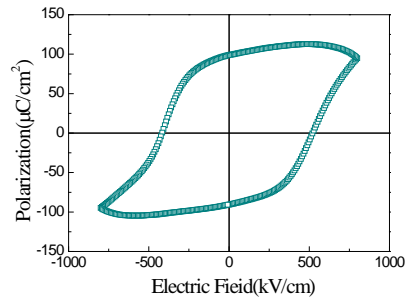




(a) 成長溫度 $T_g = 450\text{ }^\circ\text{C}$



(b) 成長溫度 $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$



(c) 成長溫度 $T_g = 550\text{ }^\circ\text{C}$

圖 4-2-13 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 $\text{CoPt}/\text{Ta}/\text{glass}$ 基板上之 P-E 曲線圖。

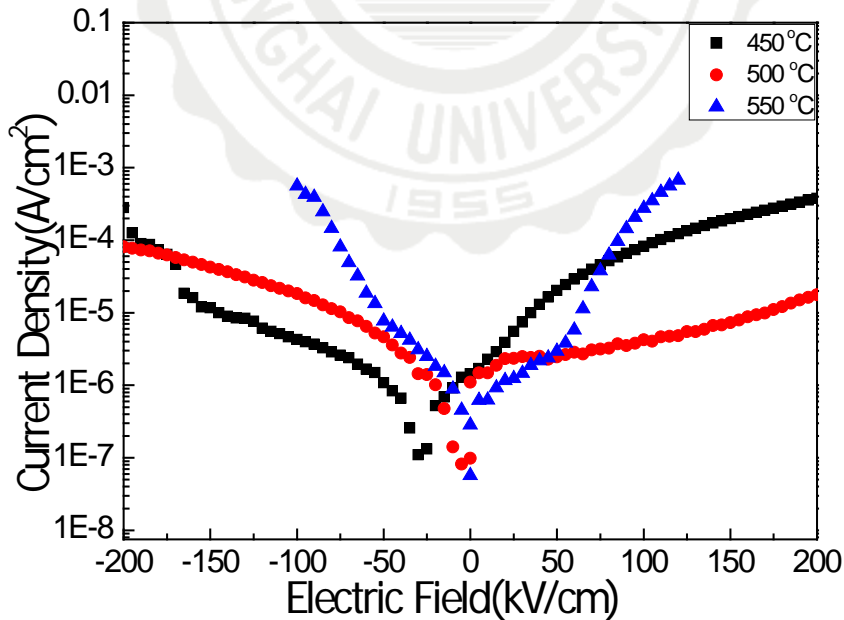
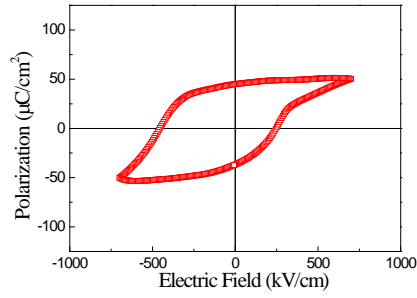
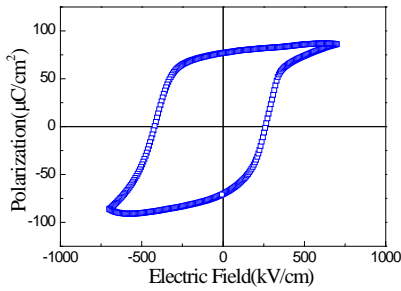


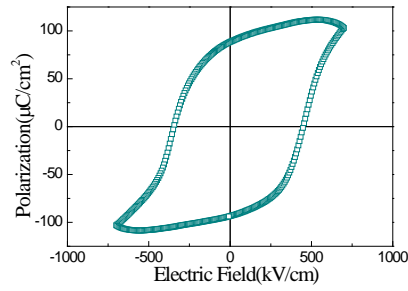
圖 4-2-14 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 $\text{CoPt}/\text{Ta}/\text{glass}$ 基板上電流密度與外加電場關係圖。



(a) 成長溫度 $T_g = 450\text{ }^\circ\text{C}$



(b) 成長溫度 $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$



(c) 成長溫度 $T_g = 550\text{ }^\circ\text{C}$

圖 4-2-15 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 $\text{CoPt}/\text{Ta}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上之 P-E 曲線圖。

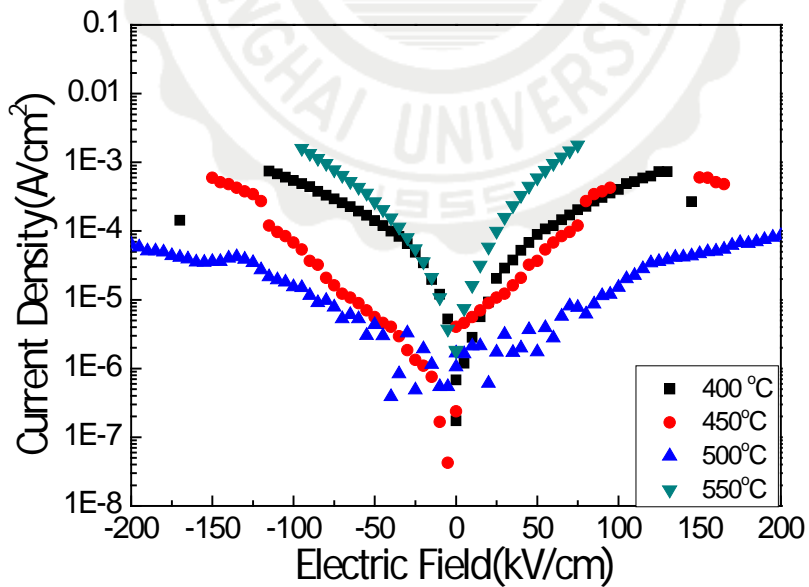


圖 4-2-16 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 $\text{CoPt}/\text{Ta}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上電流密度與外加電場關係圖。

4-2-5 小結

本節分別於玻璃以及 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上，以射頻磁控濺鍍法製備 200 nm 之 BFO 膜於 CoPt/Ta 底層上，CoPt 與 Ta 厚度分別為 15 nm 與 5 nm，研究加入 Ta 底層，BFO 膜在不同成長溫度下對其結構、表面形貌、表面粗糙度、鐵電性與漏電流密度的影響，並比較兩基板之差異。

由 XRD 結果顯示，不論是選用玻璃或是 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 為基板，在成長溫度下為 450 °C 時，BFO 皆呈現(111)優選方位，不過隨著成長溫度提升，LOF(111)下降，代表 BFO 膜朝等方性成長。選用玻璃基板，成長溫度為 450 °C 至 550 °C 皆呈現鐵電性。成長溫度為 450 °C 時 $2P_r$ 為 31 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ；成長溫度為 500 °C 時 $2P_r$ 為 180 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ；成長溫度為 550 °C 時 $2P_r$ 為 189 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ， $E_c = 346\text{-}468$ kV/cm。使用 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 為基板，在成長溫度為 450 °C 至 550 °C 時呈現鐵電性， $2P_r$ 從 450 °C 時的 82 上升至 550 °C 的 182 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ， E_c 約為 341-398 kV/cm。

與 4-1 節不同的是，本實驗以在玻璃以及 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板間加入 Ta 層，在成長溫度為 450-500 °C 時，BFO 膜皆呈現(111)優選方位，使用玻璃基板 LOF(111)為 0.61-0.55，使用 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板 LOF 為 0.83-0.6，此代表著以 Ta 調整 CoPt 膜之微結構得以影響 BFO 膜之結構。

4-3 CoPt/Pt/Ta 底層效應對 BiFeO₃ 薄膜之影響

4-2 的結論，在玻璃以及 SiO₂/Si(100)基板與 CoPt 底層間插入 Ta 層，在成長溫度為 450-500 °C 時，BFO 皆呈現(111)優選方位。此外，在先前本實驗室李柏毅學長研究中[90]，以 SiO₂/Si(100)為基板，Ta、Pt 雙底層上鍍製 CoPt 薄膜，在室溫下即可得良好垂直磁異向性之六方晶 CoPt 膜。有鑑於此，本節嘗試藉由此 CoPt/Pt/Ta 三層底層，探討於不同成長溫度下對 BFO 膜結構以及物理特性之影響。



4-3-1 不同成長溫度之 BiFeO₃ 薄膜於 CoPt/Pt/Ta 底層之 XRD 分析

圖 4-3-1 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/Glass 基板上之 XRD 圖。底層 CoPt/Pt/Ta 部分，由圖可知，成長溫度為 375 °C 至 600 °C 時，皆能發現 CoPt(111)結構，隨著成長溫度提升，繞射峰強度也隨之變強。BFO 部分，由圖可知，成長溫度為 375 °C 時，薄膜並無鈣鈦礦結構出現，可能為相對低溫時，原子獲得動能不足以達到適當擴散，導致無法形成鈣鈦礦結構。隨著成長溫度達到 400 °C 時，可獲得單相且為高(111)優選方位之 BFO 薄膜，且隨著成長溫度提升至 525 °C，BFO(111)繞射峰強度也隨之變強；當成長溫度為 550 °C、600 °C 時，BFO(111)繞射峰強度減弱，並出現了些許的(001)方位，LOF(111)從 450 °C 時的 1 下降至 600 °C 的 0.95。

圖 4-3-2 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/SiO₂/Si(100)基板上之 XRD 圖。底層 CoPt/Pt/Ta 部分，由圖可知，成長溫度為 375 °C 至 600 °C 時，皆能發現 CoPt(111)結構。BFO 部分，由圖可知，當成長溫度為 375 °C 時，薄膜並無鈣鈦礦結構出現，可能原因與沉積於玻璃基板相同。隨著成長溫度達到 400 °C 時，可獲得單相且為高(111)優選方位之 BFO 薄膜，LOF 為 1；隨著成長溫度提升，半高寬亦隨之變窄且於 600 °C 時出現些許(001)方位。成長溫度為 600 °C 時，且由於 CoPt(111)繞射峰強度減弱，BFO 結晶性也降低，LOF(111)為 0.94。

綜觀以上 XRD 分析，以玻璃以及 SiO₂/Si(100)為基板，沉積 200 nm BiFeO₃ 薄膜於 CoPt/Pt/Ta 底層，在適當的成長溫度下皆能呈現單相鈣鈦礦結構，且為高(111)優選方位之 BFO 薄膜，使用玻璃為基板時，

在成長溫度為 550°C 、 600°C 時出現了些許的(001)方位；使用 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 為基板時，則是在成長溫度相對較高時出現了(001)方位，不過成長溫度在 400°C 至 600°C 之間，整體還是呈(111)優選方位之 BFO 薄膜。



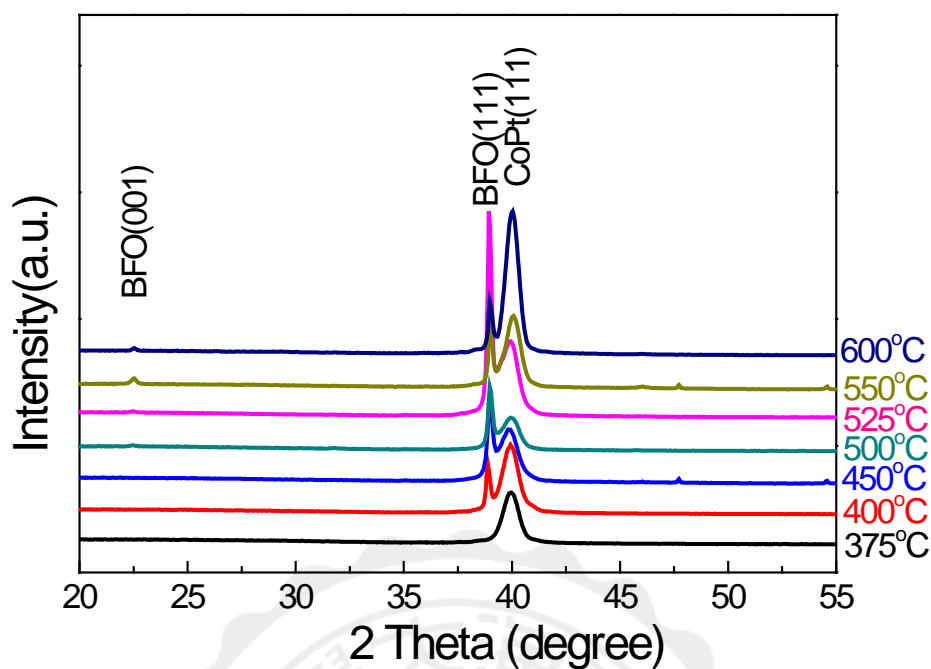


圖 4-3-1 不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/glass 基板上之 XRD 圖。

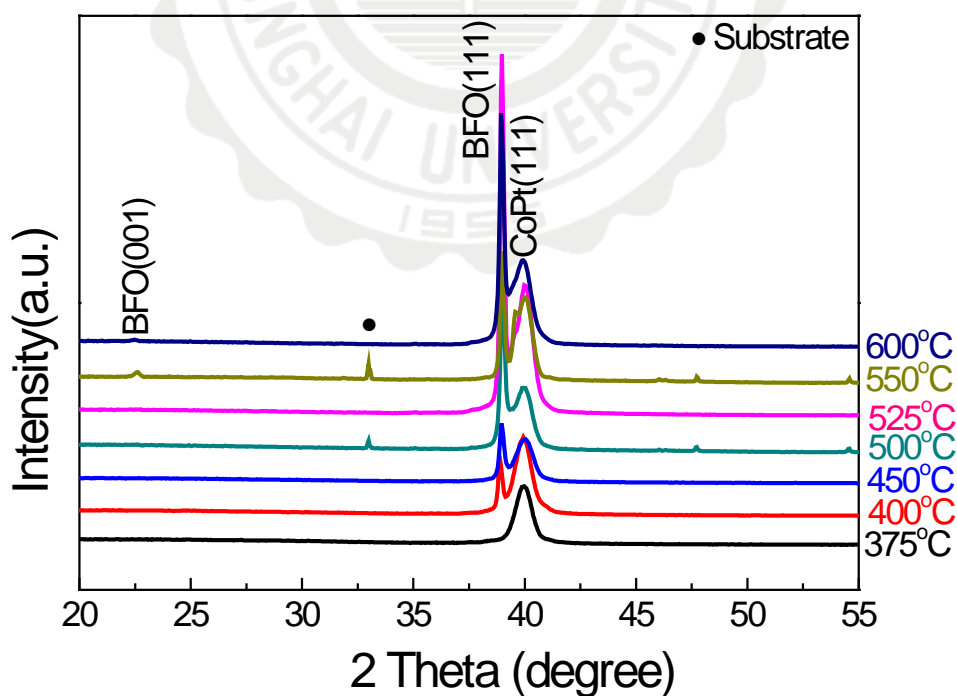


圖 4-3-2 不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/SiO₂/Si(100) 基板上之 XRD 圖。

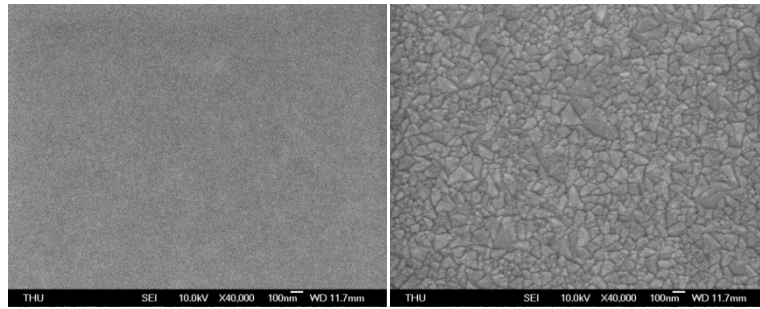
4-3-2 不同成長溫度之 BiFeO₃ 薄膜於 CoPt/Pt/Ta 底層之 SEM 表面形貌分析

圖 4-3-3 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/glass 基板上之 SEM 表面形貌圖。由圖可知，除了成長溫度為 375 °C 之 BFO 薄膜外，表面形貌皆呈現顆粒狀晶粒且緻密堆疊。由 XRD 分析，成長溫度為 375 °C 時，無觀察到鈣鈦礦結構，表面平整，顆粒較不明顯；當成長溫度為 400 °C 時，薄膜在初始長晶階段，混雜了不同大小的晶粒，平均晶粒尺寸約 128 nm；隨後晶粒尺寸隨著成長溫度的提升從 450 °C 時的 53 nm 提高至 600 °C 時的 143 nm。

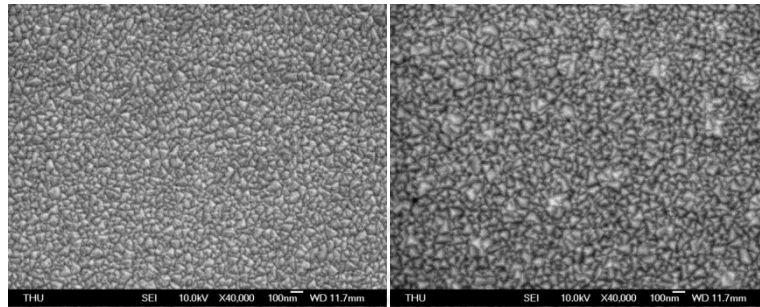
圖 4-3-4 為玻璃基板不同成長溫度下 CoPt/Pt/Ta 底層之 SEM 表面形貌圖。由圖可知，底層之表面形貌平坦，當成長溫度為 550 °C 與 600 °C 時有些微顆粒產生。

圖 4-3-5 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/SiO₂/Si(100) 基板上之 SEM 表面形貌圖。如同沉積於玻璃基板之結果，除了成長溫度為 375 °C 之 BFO 薄膜外，表面形貌皆呈現顆粒狀晶粒且緻密堆疊而成。隨著成長溫度提升，晶粒大小也隨之變大，其晶粒尺寸由成長溫度為 400 °C 時的 42 nm 增加至成長溫度為 600 °C 時的 147 nm。當成長溫度為 525 °C 時，薄膜表現出現裂痕，成長溫度為 550 °C 時，由 XRD 結果顯示，(001) 方位的出現，有不同的晶粒產生。

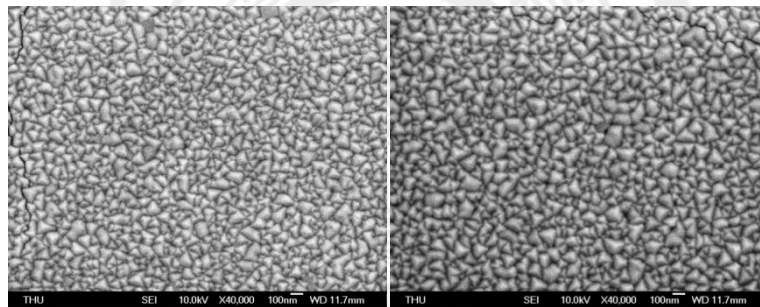
圖 4-3-6 為 SiO₂/Si(100) 基板不同成長溫度下 CoPt/Pt/Ta 底層之 SEM 表面形貌圖。由圖可知，底層之表面形貌平坦，當成長溫度為 550 °C 時，有些微顆粒產生；成長溫度為 600 °C 時，薄膜出現空洞。



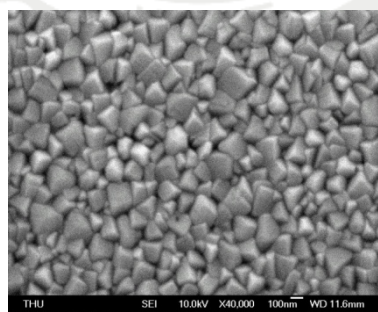
(a) 成長溫度 375 °C (b) 成長溫度 400 °C



(c) 成長溫度 450 °C (d) 成長溫度 500 °C

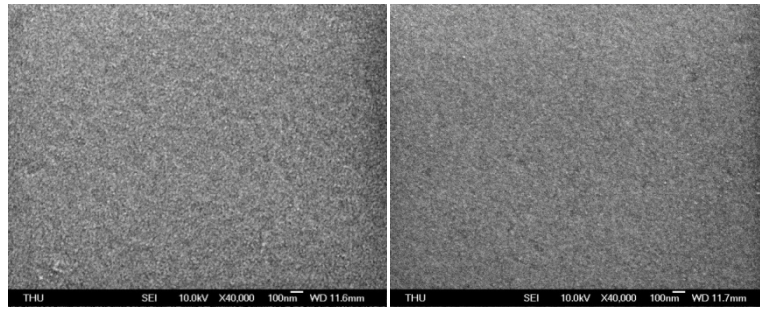


(e) 成長溫度 525 °C (f) 成長溫度 550 °C

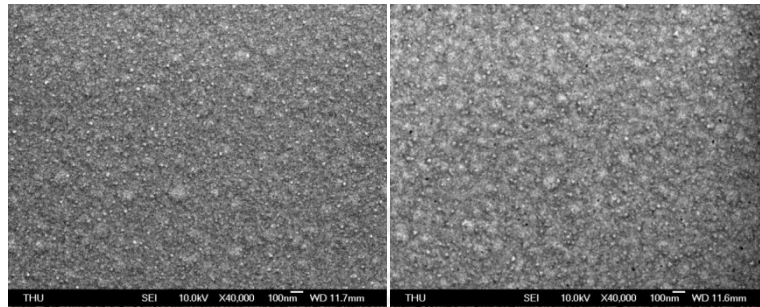


(g) 成長溫度 600 °C

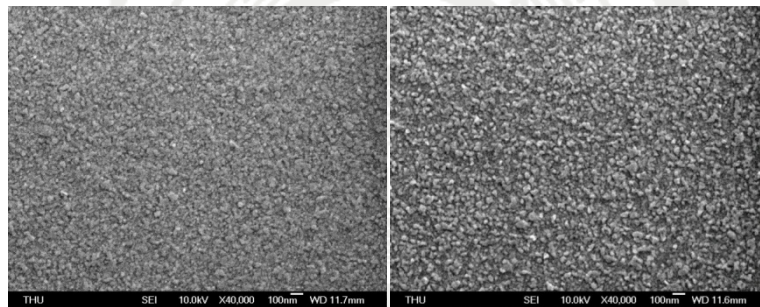
圖 4-3-3 不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/glass 基板上之 SEM 表面形貌圖。



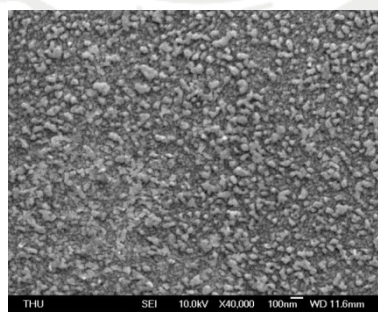
(a) 成長溫度 375 °C (b) 成長溫度 400 °C



(c) 成長溫度 450°C (d) 成長溫度 500°C

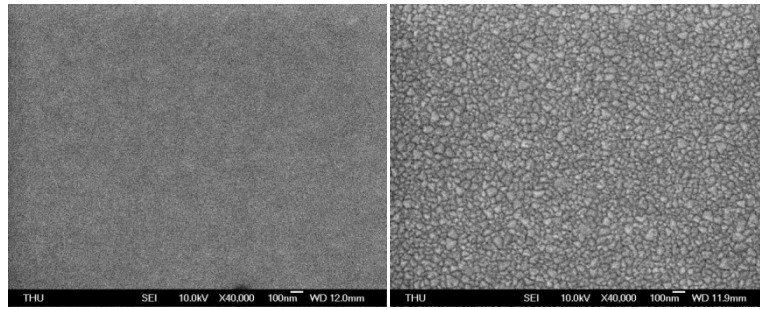


(e) 成長溫度 525 °C (f) 成長溫度 550 °C

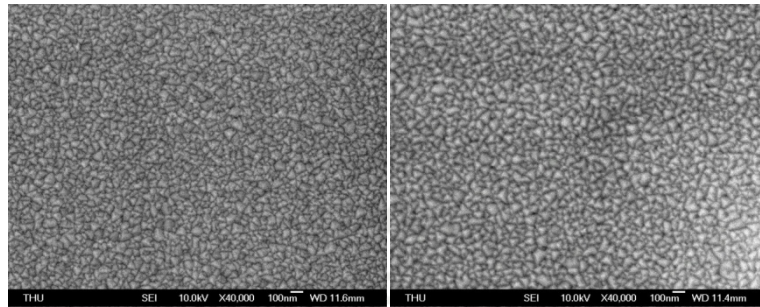


(g) 成長溫度 600 °C

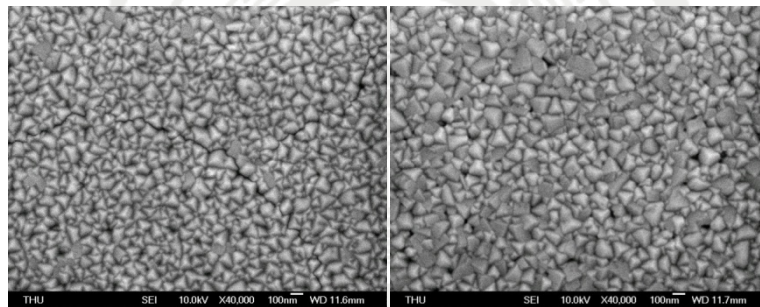
圖 4-3-4 不同成長溫度下 CoPt/Pt/Ta 底層沉積於玻璃基板上之 SEM 表面形貌圖。



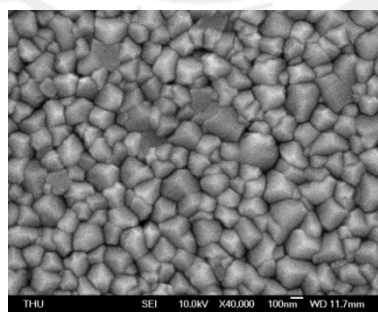
(a) 成長溫度 375 °C (b) 成長溫度 400 °C



(c) 成長溫度 450°C (d) 成長溫度 500°C

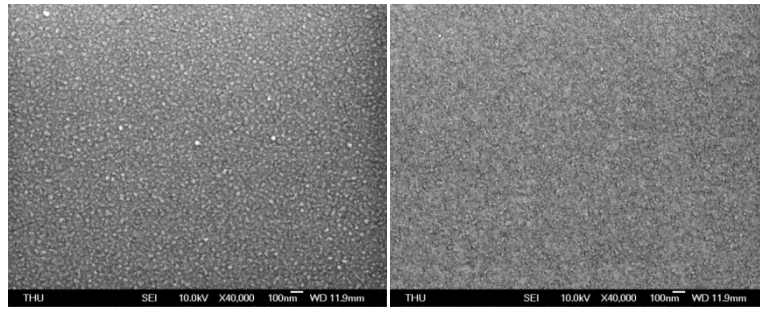


(e) 成長溫度 525 °C (f) 成長溫度 550 °C

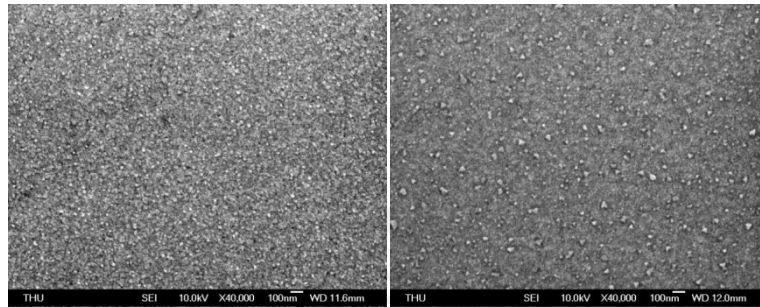


(g) 成長溫度 600 °C

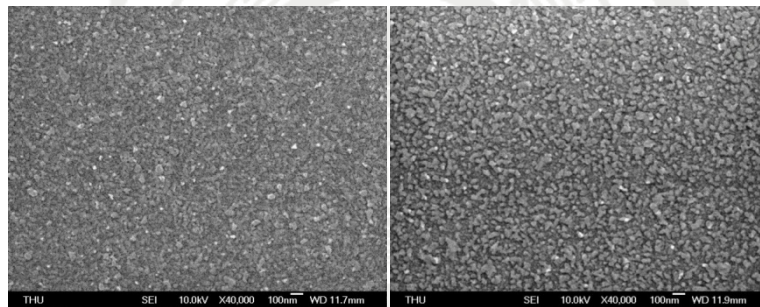
圖 4-3-5 不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/SiO₂(100) 基板上之 SEM 表面形貌圖。



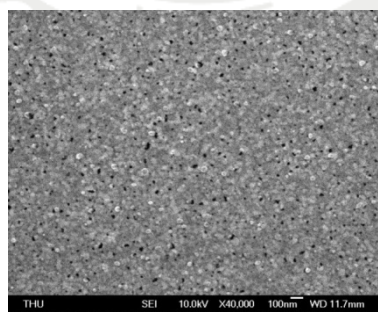
(a) 成長溫度 375 °C (b) 成長溫度 400 °C



(c) 成長溫度 450 °C (d) 成長溫度 500 °C



(e) 成長溫度 525 °C (f) 成長溫度 550 °C



(g) 成長溫度 600 °C

圖 4-3-6 不同成長溫度下 CoPt/Pt/Ta 底層沉積於 SiO₂/Si(100)基板上之 SEM 表面形貌圖。

4-3-3 不同成長溫度之 BiFeO₃ 薄膜於 CoPt/Pt/Ta 底層之 AFM 表面粗糙度分析

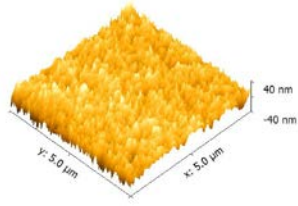
圖 4-3-7 與圖 4-3-8 為不同成長溫度在玻璃基板上沉積 BFO 與 CoPt/Pt/Ta 底層之 AFM 圖，並藉由 AFM 對其方均根粗糙度(Root Mean Square) 做分析，如圖 4-3-11。CoPt/Pt/Ta 底層的部分，由圖 4-3-8 與 4-3-11 可知，隨著成長溫度提高， R_{rms} 也隨之提高，從 375 °C 的 0.6 nm 提高至 600 °C 的 2.3 nm。BFO 部分，由圖 4-3-7 與 4-3-11 發現，BFO 薄面十分平坦，隨著成長溫度提高，表面粗糙度也隨之增加的現象，結果與底層相同。當成長溫度為 375 °C 時，由 XRD 分析，並無觀察到鈣鈦礦結構，表面形貌呈現十分平坦且無顆粒狀的膜面，故其 R_{rms} 僅只有 0.4 nm；隨著成長溫度的提升， R_{rms} 從 400 °C 的 1.3 nm 提高至 600 °C 時的 3.9 nm。

圖 4-3-9 與圖 4-3-10 為不同成長溫度在 SiO₂/Si(100)基板上沉積 BFO 與 CoPt/Pt/Ta 底層之 AFM 圖，並藉由 AFM 對其方均根粗糙度(Root Mean Square) 做分析，如圖 4-3-12。CoPt/Pt/Ta 底層的部分，如圖 4-3-10 與 4-3-12，由圖可知，成長溫度為 375 °C 至 550 °C 區間，膜面十分平坦，其 R_{rms} 約為 0.7-1.8 nm 之間，不過成長溫度為 600 °C 時，粗糙度提升至 2.6 nm，由圖 4-3-4 SEM 表面形貌分析看出底層薄膜出現破洞，以至於粗糙度較大的原因。BFO 部分，由圖 4-3-9 與 4-3-12 發現，BFO 薄面十分平坦，隨著成長溫度提高，表面粗糙度也隨之增加的現象，與底層以及使玻璃基板結果相同。當成長溫度為 375 °C 時，並無鈣鈦礦結構出現，由 SEM 表面形貌分析，呈現十分平坦且無顆粒狀的膜面，故其 R_{rms} 僅只有 0.3 nm；隨著成長溫度提升， R_{rms} 從 400 °C 的 0.5 nm 提高至 600 °C 的 4.2 nm；當沉積溫度為

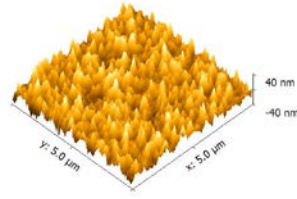
600 °C 時，因底層出現破洞、粗糙度提升，導致薄膜粗糙度大幅提升至 4.2 nm。

綜觀上述之結果，不論是在玻璃或是 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 為基板，以 CoPt/Pt/Ta 為底層，底層與 BFO 膜面皆非常平坦，且 BFO 膜之粗糙度與 CoPt/Pt/Ta 底層粗糙度有很大的相關。以 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 為基板時，在成長溫度為 600 °C 時，由 SEM 表面形貌分析結果，因底層出現孔洞，導致 BFO 粗糙度大幅上升。

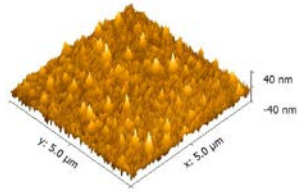




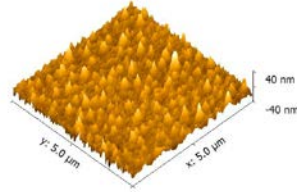
(a) 成長溫度 $T_g = 375\text{ }^\circ\text{C}$



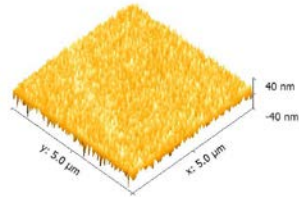
(b) 成長溫度 $T_g = 400\text{ }^\circ\text{C}$



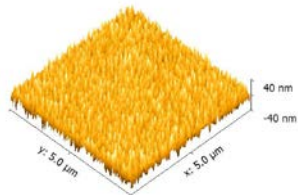
(c) 成長溫度 $T_g = 450\text{ }^\circ\text{C}$



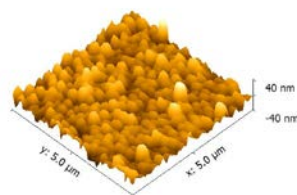
(d) 成長溫度 $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$



(e) 成長溫度 $T_g = 525\text{ }^\circ\text{C}$

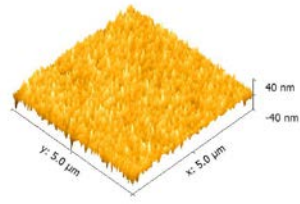


(f) 成長溫度 $T_g = 550\text{ }^\circ\text{C}$

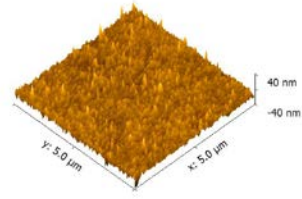


(g) 成長溫度 $T_g = 600\text{ }^\circ\text{C}$

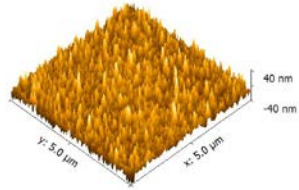
圖 4-3-7 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/glass 基板上之 AFM 圖。



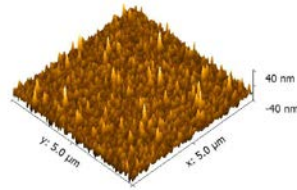
(a) 成長溫度 $T_g = 375\text{ }^\circ\text{C}$



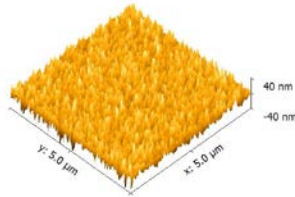
(b) 成長溫度 $T_g = 400\text{ }^\circ\text{C}$



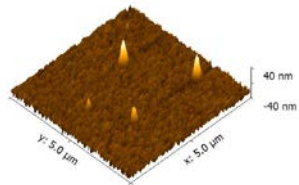
(c) 成長溫度 $T_g = 450\text{ }^\circ\text{C}$



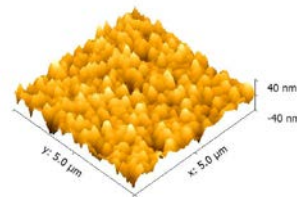
(d) 成長溫度 $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$



(e) 成長溫度 $T_g = 525\text{ }^\circ\text{C}$

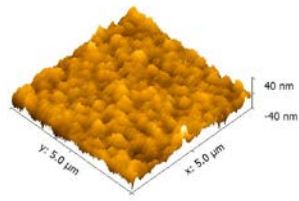


(f) 成長溫度 $T_g = 550\text{ }^\circ\text{C}$

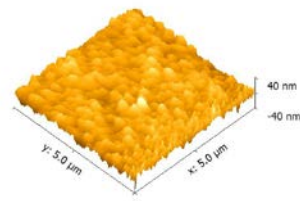


(g) 成長溫度 $T_g = 600\text{ }^\circ\text{C}$

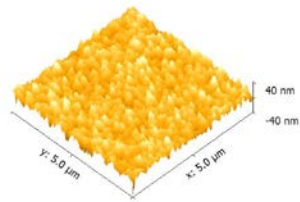
圖 4-3-8 不同成長溫度下 CoPt/Pt/Ta 底層沉積於玻璃基板上之 AFM 表面形貌圖。



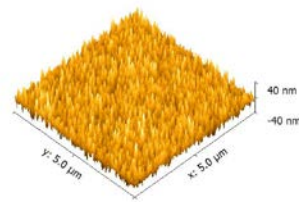
(a) 成長溫度 $T_g = 375\text{ }^\circ\text{C}$



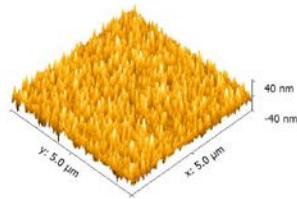
(b) 成長溫度 $T_g = 400\text{ }^\circ\text{C}$



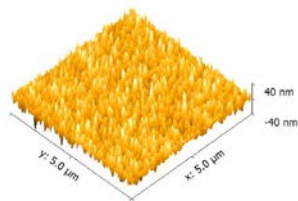
(c) 成長溫度 $T_g = 450\text{ }^\circ\text{C}$



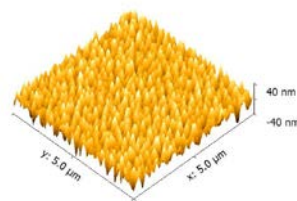
(d) 成長溫度 $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$



(e) 成長溫度 $T_g = 525\text{ }^\circ\text{C}$

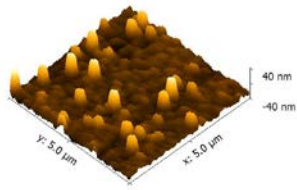


(f) 成長溫度 $T_g = 550\text{ }^\circ\text{C}$

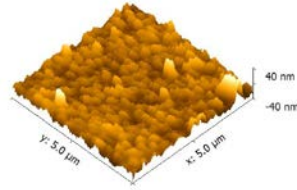


(g) 成長溫度 $T_g = 600\text{ }^\circ\text{C}$

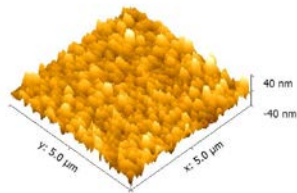
圖 4-3-9 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 $\text{CoPt/Pt/Ta/SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上之 AFM 圖。



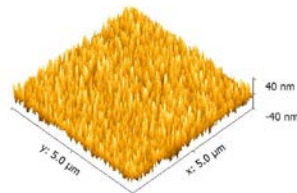
(a) 成長溫度 $T_g = 375\text{ °C}$



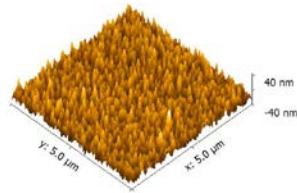
(b) 成長溫度 $T_g = 400\text{ °C}$



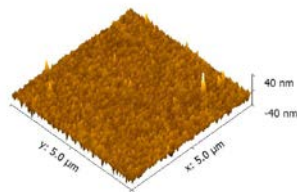
(c) 成長溫度 $T_g = 450\text{ °C}$



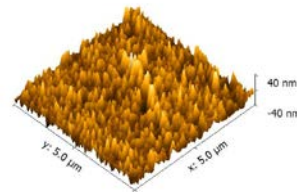
(d) 成長溫度 $T_g = 500\text{ °C}$



(e) 成長溫度 $T_g = 525\text{ °C}$



(f) 成長溫度 $T_g = 550\text{ °C}$



(g) 成長溫度 $T_g = 600\text{ °C}$

圖 4-3-10 不同成長溫度下 CoPt/Pt/Ta 底層沉積於 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上之 AFM 表面形貌圖。

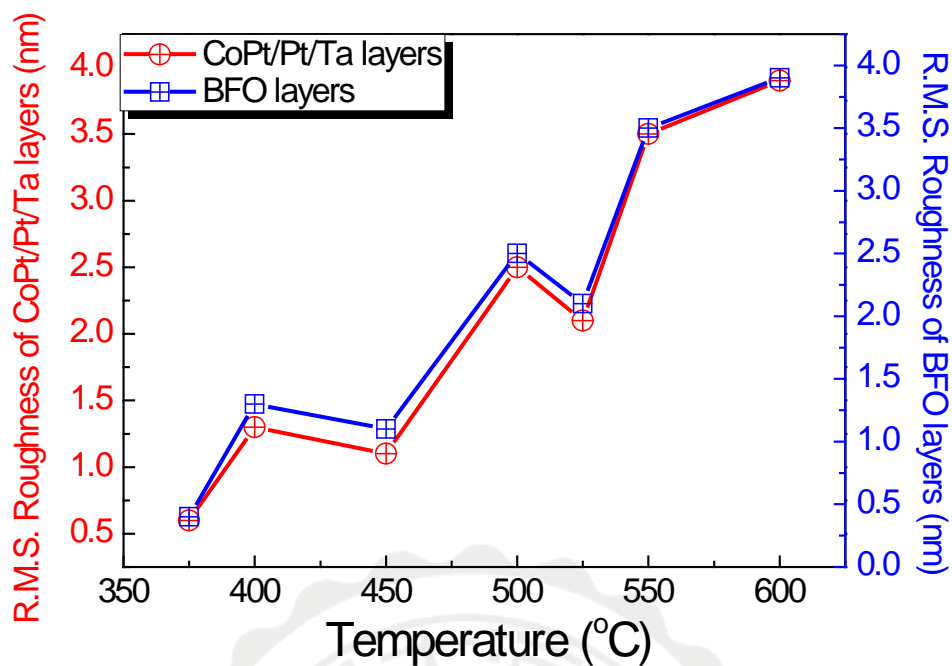


圖 4-3-11 不同成長溫度下玻璃基板上之 CoPt/Pt/Ta 底層與 BFO 膜表面粗糙度關係圖。

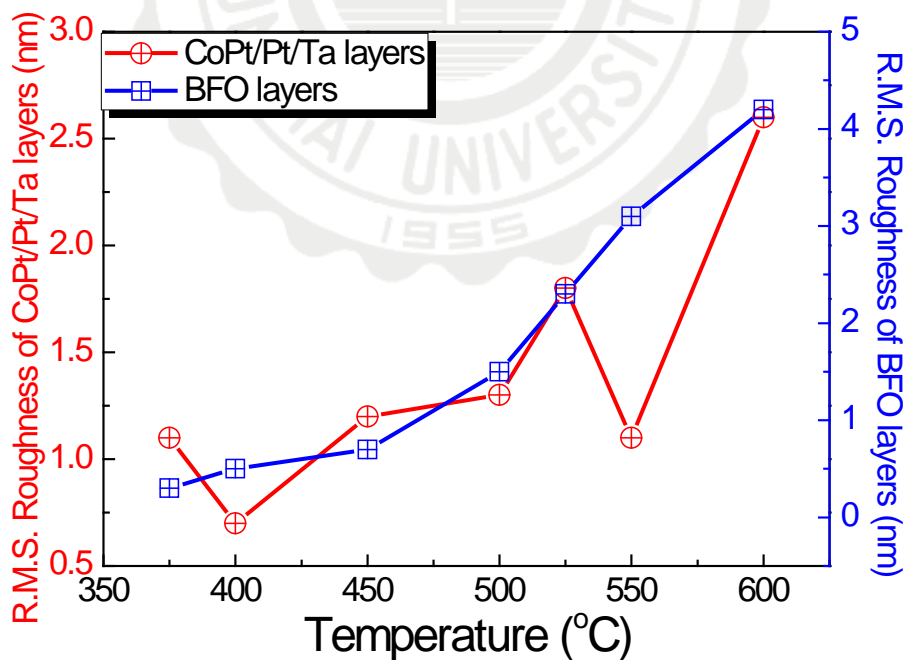


圖 4-3-12 不同成長溫度下 SiO₂/Si(100)基板上之 CoPt/Pt/Ta 底層與 BFO 膜表面粗糙度關係圖。

4-3-4 不同成長溫度之 BiFeO₃ 薄膜於 CoPt/Pt/Ta 底層之鐵電性與漏電流分析

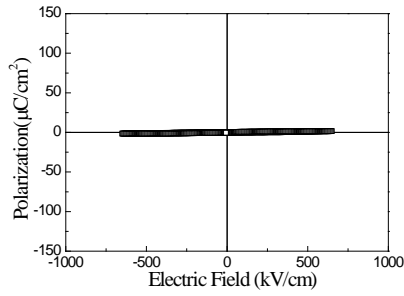
圖 4-3-13 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/glass 基板上之 P-E 曲線圖。由圖可知，成長溫度為 375 °C 時，由 XRD 分析得沒有觀察到鈣鈦礦結構繞射峰，導致其 $2P_r$ 僅只有 $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 192 \text{ kV}/\text{cm}$ ；當成長溫度 $T_g = 400\text{-}550 \text{ }^\circ\text{C}$ 時，薄膜接呈典型的鐵電滯留曲線。成長溫度為 $T_g = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 時， $2P_r = 27 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 367 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 $T_g = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ 時， $2P_r = 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 374 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 $T_g = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 時， $2P_r = 170 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 372 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 $T_g = 525 \text{ }^\circ\text{C}$ 時， $2P_r = 147 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 374 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 $T_g = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 時， $2P_r = 221 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 392 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 $T_g = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 時，由 SEM 表面形貌分析，晶粒尺寸過大而堆積不夠緻密，推測過大的漏電流，故鐵電性無法量測。

圖 4-3-14 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/glass 基板上電流密度與外加電場關係圖。在電場為 130 kV/cm 下測得其漏電流密度，當成長溫度為 375 °C 時，由 XRD 分析沒有觀察到鈣鈦礦結構，導致漏電流密度較大，約為 $8 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ ；而後隨著成長溫度的提升，漏電流密度 J 從成長溫度為 400 °C 時 $7 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ 下降至當成長溫度為 500 °C 時的 $1 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ ；而當成長溫度為 550 °C 時，因其成長溫度相對度較高，晶粒較大，漏電流密度 J 上升至 $3 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ ；當成長溫度為 600 °C 時，晶粒尺寸過大導致堆疊不夠緻密，推估漏電流過大以致於無法量測。

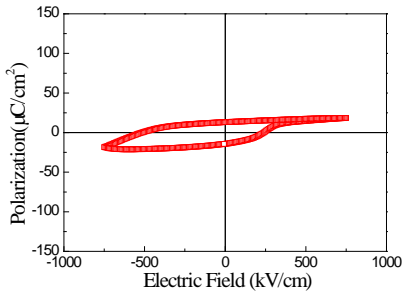
圖 4-3-15 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/SiO₂/Si(100) 基板上之 P-E 曲線圖。由圖可知，成長溫度

為 375 °C 時，由 XRD 分析得並沒有觀察到鈣鈦礦結構，導致其 $2P_r$ 僅只有 $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 199 \text{ kV}/\text{cm}$ ；當成長溫度 $T_g = 400\text{-}550 \text{ }^\circ\text{C}$ 時，薄膜接呈典型的鐵電滯留曲線。成長溫度為 $T_g = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 時， $2P_r = 65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 346 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 $T_g = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ 時， $2P_r = 94 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 350 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 $T_g = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 時， $2P_r = 130 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 365 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 $T_g = 525 \text{ }^\circ\text{C}$ 時， $2P_r = 167 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 459 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 $T_g = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 時， $2P_r = 204 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 392 \text{ kV}/\text{cm}$ ；成長溫度為 $T_g = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 時，由 SEM 表面形貌分析，晶粒尺寸過大而堆積不夠緻密，推測過大的漏電流，故鐵電性無法量測

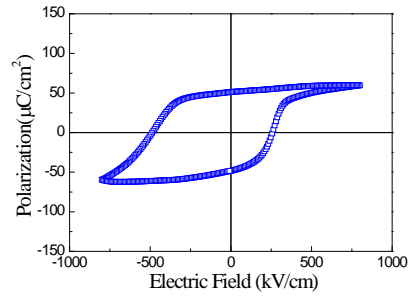
圖 4-3-16 為不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 $\text{CoPt}/\text{Pt}/\text{Ta}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上電流密度與外加電場關係圖。在電場為 $125 \text{ kV}/\text{cm}$ 下測得其漏電流密度，由圖可知，當成長溫度為 $375 \text{ }^\circ\text{C}$ 時，因無 BFO 鈣鈦礦結構，導致漏電流密度 J 較大，約為 $8 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ ；隨後漏電流密度 J 下降至成長溫度為 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 時的 $4 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ ；接著隨著成長溫度提升，漏電流密度 J 上升至 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 時的 $6 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ 。



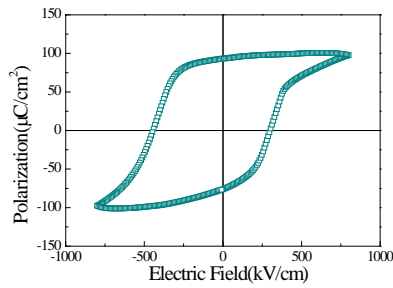
(a) 成長溫度 $T_g = 375\text{ }^\circ\text{C}$



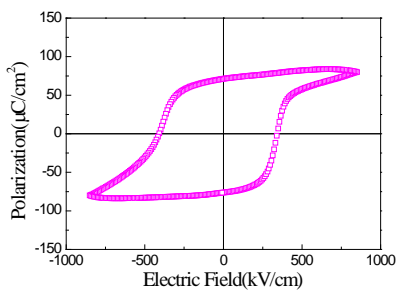
(b) 成長溫度 $T_g = 400\text{ }^\circ\text{C}$



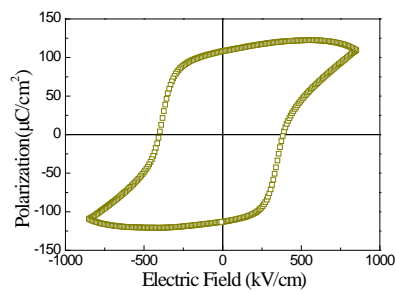
(c) 成長溫度 $T_g = 450\text{ }^\circ\text{C}$



(d) 成長溫度 $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$



(e) 成長溫度 $T_g = 525\text{ }^\circ\text{C}$



(f) 成長溫度 $T_g = 550\text{ }^\circ\text{C}$

圖 4-3-13 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/glass 基板上之 P-E 曲線圖。

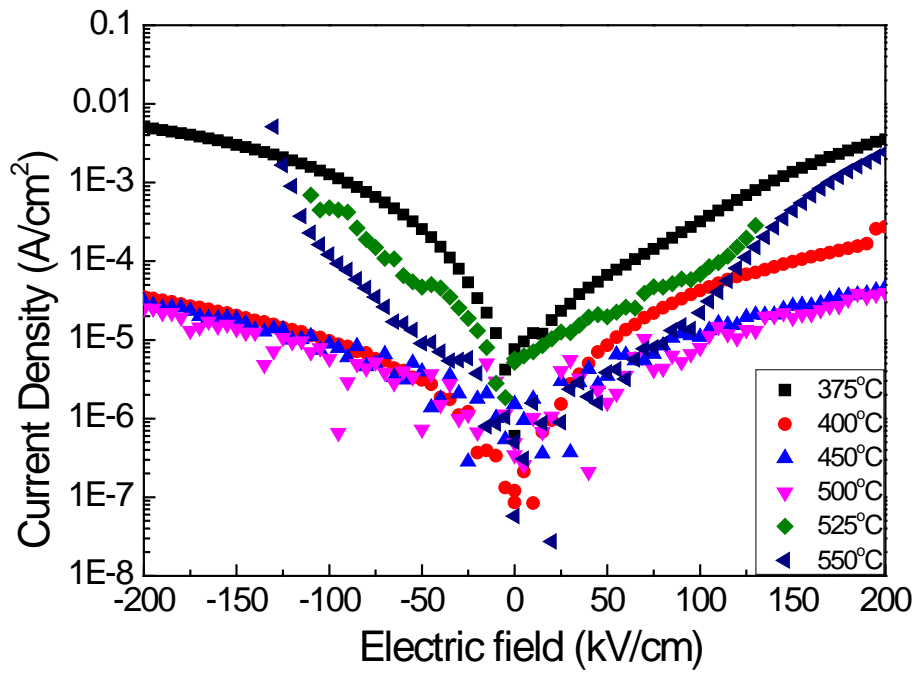
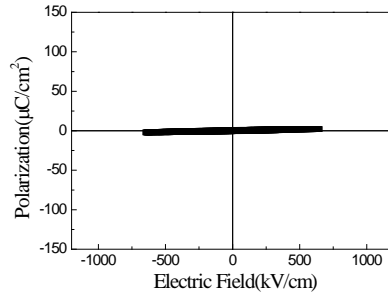
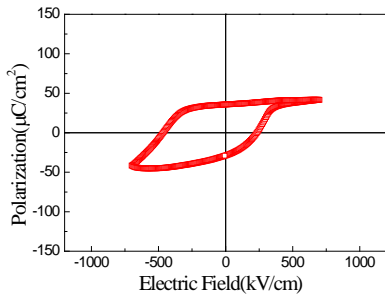


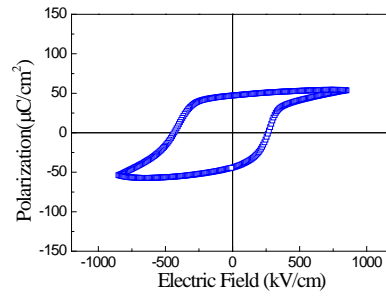
圖 4-3-14 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/glass 基板上之之電流密度與外加電場關係圖。



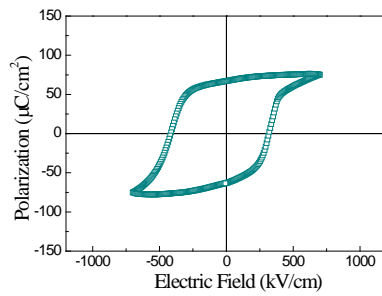
(a) 成長溫度 $T_g = 375\text{ }^\circ\text{C}$



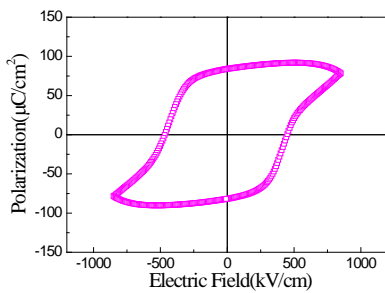
(b) 成長溫度 $T_g = 400\text{ }^\circ\text{C}$



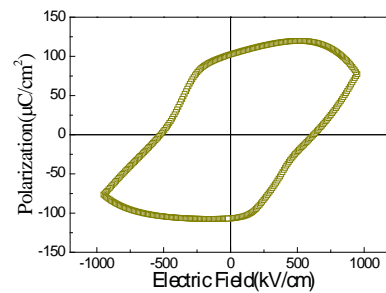
(c) 成長溫度 $T_g = 450\text{ }^\circ\text{C}$



(d) 成長溫度 $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$



(e) 成長溫度 $T_g = 525\text{ }^\circ\text{C}$



(f) 成長溫度 $T_g = 550\text{ }^\circ\text{C}$

圖 4-3-15 不同成長溫度下 200 nm BiFeO_3 薄膜沉積於 $\text{CoPt/Pt/Ta/SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上之 P-E 曲線圖。

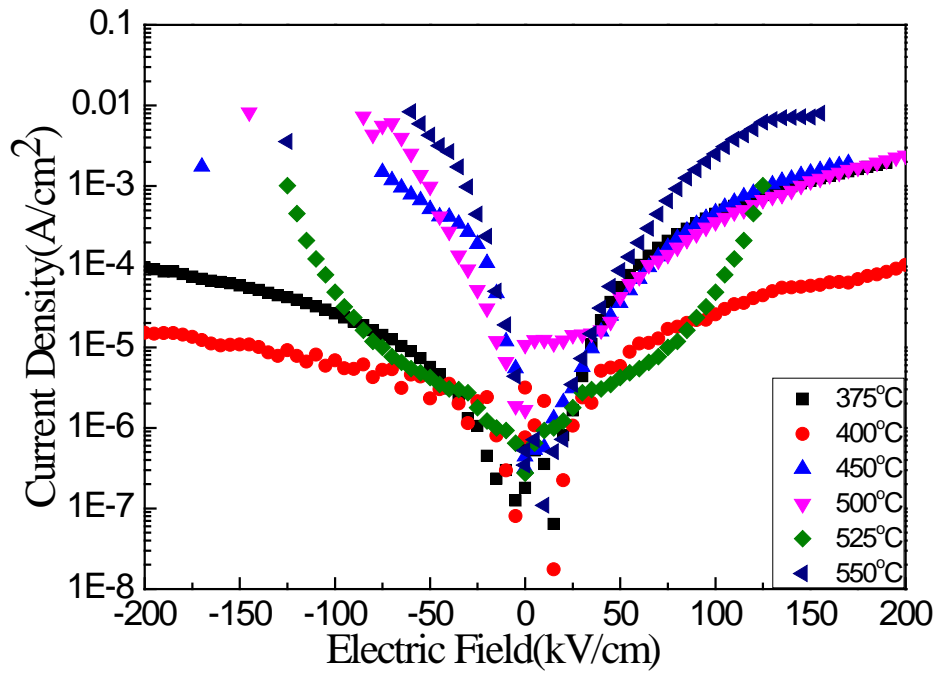


圖 4-3-16 不同成長溫度下 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於 CoPt/Pt/Ta/SiO₂/Si(100) 基板上之電流密度與外加電場關係圖。

4-3-5 小結

本節分別於玻璃以及 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上，以射頻磁控濺鍍法製備 200 nm 之 BFO 膜於 CoPt/Pt/Ta 底層上，CoPt、Pt、Ta 厚度分別為 5 nm、10 nm、5 nm，研究 BFO 膜在不同成長溫度下對其結構、表面形貌、表面粗糙度、鐵電性與漏電流密度的影響，並比較兩基板之差異。

由 XRD 結果顯示，不論是選用玻璃或是 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 為基板，在特定成長溫度下，呈高(111)優選方位之 BFO 薄膜，僅只在成長溫度較高的 550 °C、600 °C 時，有些許的(001)方位產生。選用玻璃為基板，成長溫度為 400 °C 至 550 °C 皆呈良好鐵電性， $2P_r$ 從 400 °C 時的 27 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 上升至 550 °C 的 221 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 367\text{-}392$ kV/cm，當成長溫度為 600 °C 時，晶粒尺寸過大而堆積不夠緻密，故鐵電性無法量測。使用 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 為基板，在成長溫度為 400 °C 至 550 °C 時亦呈良好的鐵電性，與玻璃基板相同，其 $2P_r$ 從 400 °C 時的 65 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 上升至 550 °C 的 204 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ， E_c 約為 346-459 kV/cm。當成長溫度為 600 °C 時，晶粒尺寸過大而堆積不夠緻密，故鐵電性無法量測。

本實驗結果揭示出，當以 CoPt/Pt/Ta 為底層時，不論是以玻璃或是 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 為基板，可得到高(111)優選方位之 BFO 薄膜，且僅只在成長溫度較高的 550 °C、600 °C 時，有些許的(001)方位產生。

4-4 比較不同底層對 BiFeO₃ 膜之影響

圖 4-4-1 為 200 nm BiFeO₃ 薄膜於成長溫度為 500°C 時沉積在不同底層 SiO₂/Si(100) 基板上之 XRD 圖。由圖可知，BFO 膜於不同底層上所展現出的結構也有所不同。當以 CoPt 為底層時，BFO 呈(110)方位取向；以 CoPt/Ta 為底層時，BFO 呈(111)再加上些微的(110)方位取向、若是以 CoPt/Pt/Ta 為底層，BFO 則呈現高(111)優選方位取向。此結果表示藉由底層的調控對上層 BFO 膜結構的影響。

圖 4-4-2 為 200 nm BiFeO₃ 薄膜於成長溫度為 500°C 時沉積在不同底層 SiO₂/Si(100) 基板上之 SEM 表面形貌圖。由圖可知，分別以 CoPt、CoPt/Ta 以及 CoPt/Pt/Ta 為底層時，BFO 膜皆呈現顆粒狀且緻密堆疊的表面形貌，平均晶粒尺寸分別為 78 nm、67 nm 以及 63 nm，皆為細小的晶粒，其 BFO 膜皆展現出良好的鐵電性， $2P_r$ 分別為 150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、154 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、130 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。在本系統中，細小的晶粒尺寸與緻密堆疊的表面形貌貢獻 BFO 膜良好的鐵電特性。

圖 4-4-3 為 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於最佳成長溫度下不同底層 SiO₂/Si(100) 基板上之 P-E 曲線圖。由圖 4-4-1 可知不同底層造成上層 BFO 結構的不同，以 CoPt 為底層時，BFO 為(110)方位取向，其 $2P_r = 155 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 362 \text{ kV}/\text{cm}$ ；以 CoPt/Ta 為底層時，BFO 為(111)再加上些微的(110)方位取向，其 $2P_r = 189 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 368 \text{ kV}/\text{cm}$ ；以 CoPt 為底層時，BFO 為(111)方位取向，其 $2P_r = 221 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 392 \text{ kV}/\text{cm}$ 。

圖 4-4-4、4-4-5 為 BiFeO₃ 薄膜沉積於最佳成長溫度下不同底層玻璃以及 SiO₂/Si(100) 基板上之疲勞行為。由圖可知，兩基板的結果大致相同，翻轉週期皆可達 10^8 以上。以 CoPt/Pt/Ta 底層時之 BFO(111)

膜在兩種基板上皆較快達到翻轉限度而疲乏，此結果也與其他研究團隊相符[39]。

表 4-4-1 至表 4-4-6 為各底電極層對 BiFeO₃ 膜結構以及鐵電性之影響。表 4-4-1、4-4-2 所示，以 CoPt 為底電極層，使用玻璃與 SiO₂/Si(110)基板，成長溫度為 450 °C 至 550 °C 時，得到(110)優選方位之 BFO 薄膜，平均晶粒尺寸隨著成長溫度提升而增加，約為 55-391 nm 之間，2P_r 約在 76-158 μC/cm² 之間。表 4-4-3、4-4-4 所示，以 CoPt/Ta 為底電極層，使用玻璃基板時，在成長溫度為 450 °C、500 °C 時，得到(111)優選方位之 BFO 薄膜。用 SiO₂/Si(100)為基板時，在成長溫度為 450-550 °C 時，皆為(111)優選方位之 BFO 薄膜平均晶粒尺寸隨著成長溫度提升而增加，約為 53-169 nm 之間，2P_r 約在 82-189 μC/cm²。表 4-4-5、4-4-6 所示，以 CoPt/Pt/Ta 為底電極層，使用玻璃與 SiO₂/Si(110)基板，成長溫度為 400 °C 至 525 °C 時，可得單相且為高(111)優選方位之 BFO 薄膜，平均晶粒尺寸約為 63-200 nm，2P_r 約在 94-221 μC/cm² 之間。

綜觀上述列表，CoPt 底層微結構之調節確實影響 BFO 膜之織構，進而影響其物理性質，若以 CoPt 為底電極層，BFO 膜為(110)織構；若以 CoPt/Ta 為底電極層，BFO 膜為(111)織構，成長溫度為 450-500 °C 時，LOF(111)為 0.55-0.83；若以 CoPt/Pt/Ta 為底電極層，則可得高度優選(111)方位之 BFO 膜，其 LOF(111)接近 1。晶粒尺寸方面則有細化的現象。鐵電性方面，2P_r 由以 CoPt 為底電極層時的 76-158 μC/cm² 上升至以 CoPt/Pt/Ta 為底電極層的 94-221 μC/cm²。

本實驗以業界常用之濺鍍法，於玻璃以及 SiO₂/Si(100)基板上，研製膜厚僅 20 nm 的金屬底層之 BFO 膜，獲得 BFO 膜結構以及鐵電性與其他研究團隊比較如表 4-4-7。由表可知，先前其他團隊研究需藉

由成本較高的單晶基板、厚度較厚氧化物底層或是商用複合基板，而得(001)或是(110)取向之 BFO 膜，且成長溫度較高，不利應用，其 $2P_r$ 在 $48-120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 間；本研究藉由 CoPt 金屬底層，以成本較低的玻璃與 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 為基板，在低成長溫度下，即可得(110)取向之 BFO 膜，其 $2P_r$ 分別為 $155 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $158 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ；以 CoPt/Ta 為底層，在低成長溫度下，可得(111)取向之 BFO 膜，其 $2P_r$ 分別為 $189 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $182 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ；以 CoPt/Pt/Ta 為底層，同樣在低成長溫度下，可得單相且為(111)取向之 BFO 膜，其 $2P_r$ 分別為 $221 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，在鐵電性的展現上皆可與其他團隊相比。此外，鐵磁性金屬能作為底電極層，若能與鐵電 BiFeO_3 膜產生耦合，則有作為電子自旋元件應用之可能性，且底層膜厚僅 20 nm，在成本考量上非常符合經濟效益，而 BFO 膜與磁性底層之耦合則需進一步研究。

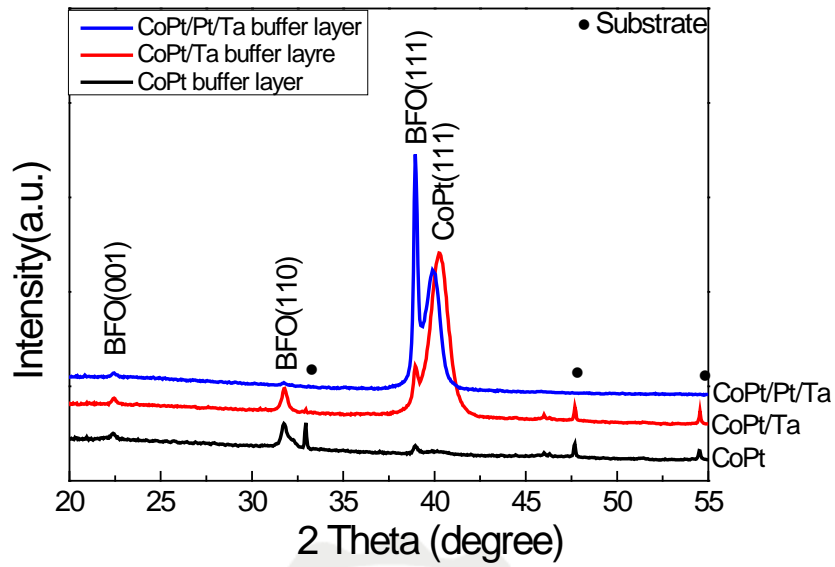
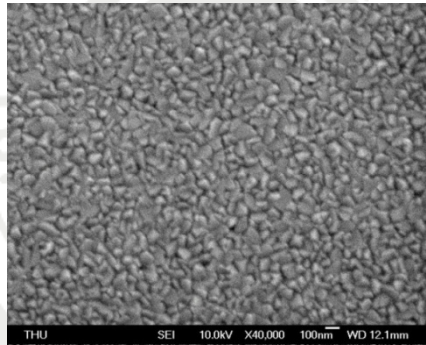
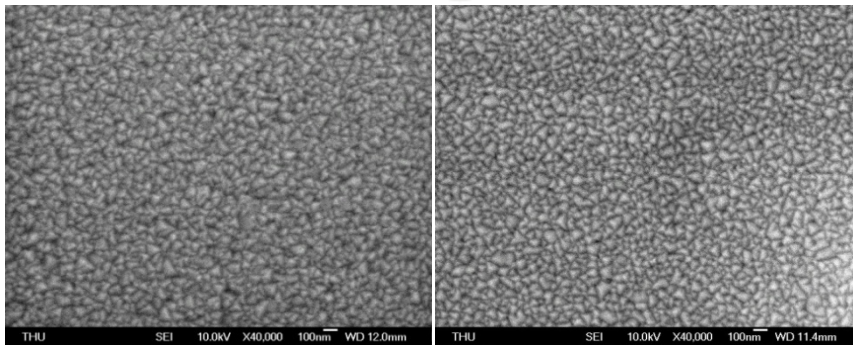


圖 4-4-1 200 nm BiFeO₃ 薄膜於成長溫度為 500°C 沉積於不同底層 SiO₂/Si(100) 基板上之 XRD 圖。



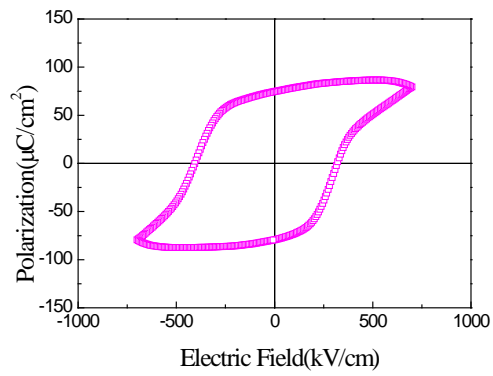
(a) CoPt 底層



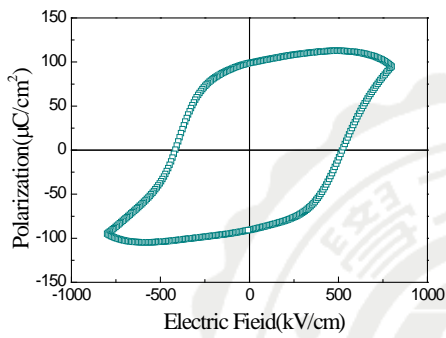
(b) CoPt/Ta 底層

(c) CoPt/Pt/Ta 底層

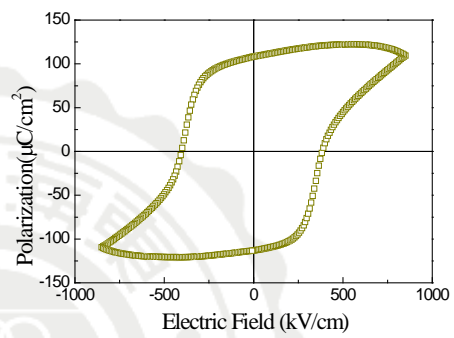
圖 4-4-2 200 nm BiFeO₃ 薄膜於成長溫度為 500°C 沉積於不同底層 SiO₂/Si(100) 基板上之 SEM 表面形貌圖。



(a) CoPt 底層



(b) CoPt/Ta 底層



(c) CoPt/Pt/Ta 底層

圖 4-4-3 200 nm BiFeO₃ 薄膜沉積於最佳成長溫度下不同底層 SiO₂/Si(100) 基板上之 P-E 曲線圖。

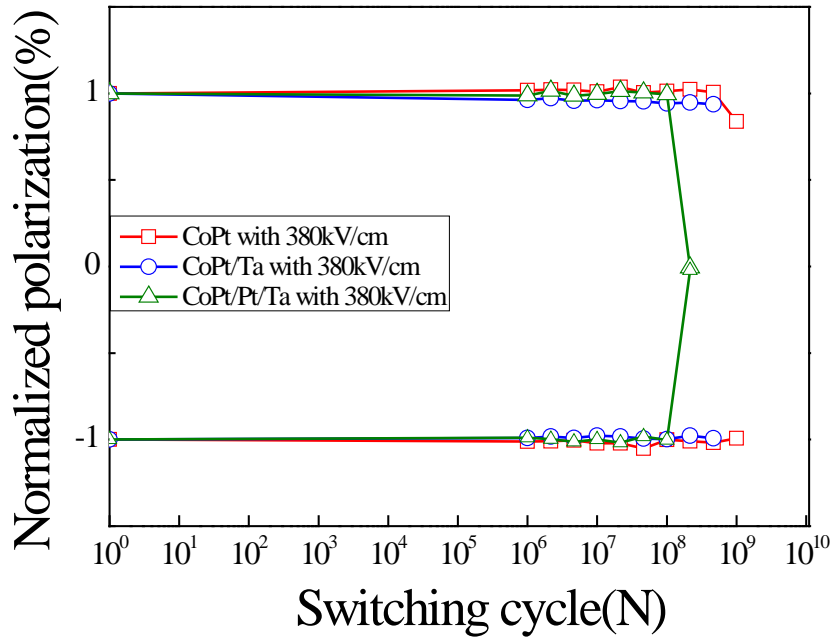


圖 4-4-4 BiFeO₃ 薄膜沉積於最佳成長溫度下不同底層玻璃基板上之疲勞行為。

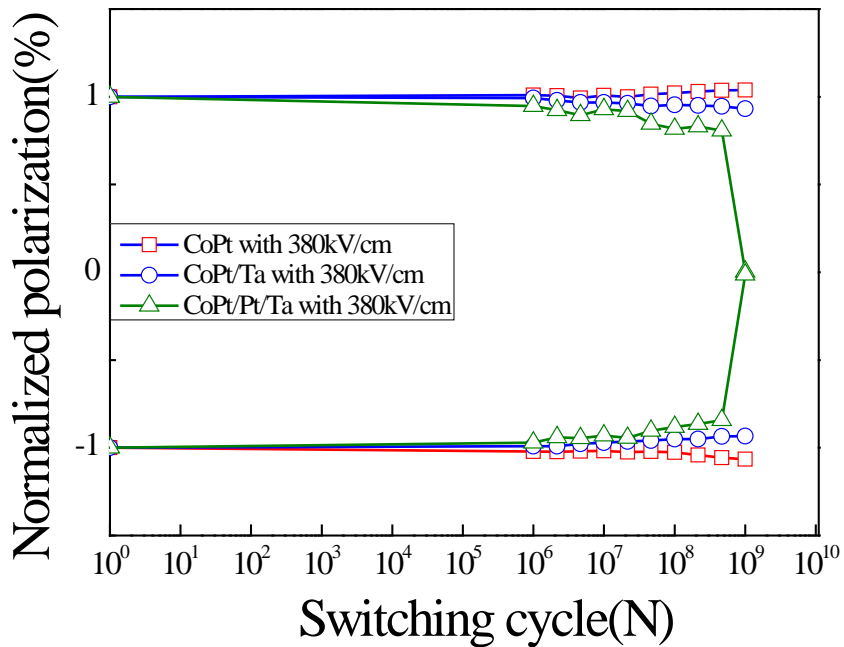


圖 4-4-5 BiFeO₃ 薄膜沉積於最佳成長溫度下不同底層 SiO₂/Si(100) 基板上之疲勞行為。

表 4-4-1 BFO 膜於 CoPt/glass 上之各項結構參數與鐵電性質一覽表。

成長溫度 (°C)	LOF(110)	Grain Size (nm)	CoPt R_{rms} (nm)	BFO R_{ms} (nm)	$2P_r$ ($\mu C/cm^2$)	E_c (kV/cm)	Leakage Current Density at 130 kV/cm (A/cm^2)
400	0.12	123	1.5	0.6	—	—	—
450	0.02	51	0.9	0.5	91	363	1×10^{-4}
475	0.19	58	1.6	0.6	130	393	6×10^{-4}
500	0.71	77	1.8	1.0	140	395	3×10^{-4}
525	0.25	99	2.0	1.6	155	362	5×10^{-5}
550	0.71	119	2.0	2.8	195	485	7×10^{-3}

表 4-4-2 BFO 膜於 CoPt/SiO₂/Si(100)上之各項結構參數與鐵電性質一覽表。

成長溫度 (°C)	LOF(110)	Grain Size (nm)	CoPt R_{rms} (nm)	BFO R_{ms} (nm)	$2P_r$ ($\mu C/cm^2$)	E_c (kV/cm)	Leakage Current Density at 130 kV/cm (A/cm^2)
400	—	—	1.5	0.5	—	—	—
450	0.45	51	1.1	0.5	76	338	2×10^{-4}
475	0.15	58	1.3	0.6	108	350	3×10^{-5}
500	0.42	78	1.2	1.2	150	332	8×10^{-6}
525	0.13	87	1.7	1.7	158	465	4×10^{-6}
550	0.76	123	1.4	2.5	—	—	5×10^{-3}

表 4-4-3 BFO 膜於 CoPt/Ta/glass 上之各項結構參數與鐵電性質一覽表。

成長溫度 (°C)	LOF(111)	Grain Size (nm)	CoPt/Ta R_{rms} (nm)	BFO R_{rms} (nm)	$2P_r$ ($\mu C/cm^2$)	E_c (kV/cm)	Leakage Current Density at 120 kV/cm (A/cm^2)
400	—	—	2.8	0.5	—	—	—
450	0.61	109	1.6	0.7	31	383	1×10^{-4}
500	0.55	70	0.8	0.8	180	343	5×10^{-6}
550	0.01	92	2.7	2.33	189	468	7×10^{-4}

表 4-4-4 BFO 膜於 CoPt/Ta/SiO₂/Si(100) 上之各項結構參數與鐵電性質一覽表。

成長溫度 (°C)	LOF(111)	Grain Size (nm)	CoPt/Ta R_{rms} (nm)	BFO R_{rms} (nm)	$2P_r$ ($\mu C/cm^2$)	E_c (kV/cm)	Leakage Current Density at 120 kV/cm (A/cm^2)
400	—	—	1.0	0.4	—	—	2×10^{-4}
450	0.83	77	2.8	0.5	82	350	1×10^{-4}
500	0.6	67	0.7	0.6	154	341	8×10^{-6}
550	0.62	125	1.2	2.5	182	398	2×10^{-3}

表 4-4-5 BFO 膜於 CoPt/Pt/Ta/glass 上之各項結構參數與鐵電性質一覽表。

成長溫度 (°C)	LOF(111)	Grain Size (nm)	CoPt/Pt/Ta R_{rms} (nm)	BFO R_{ms} (nm)	$2P_r$ ($\mu C/cm^2$)	E_c (kV/cm)	Leakage Current Density at 125 kV/cm (A/cm^2)
375	—	—	0.6	0.4	1	192	8×10^{-4}
400	1	128	0.4	1.3	27	367	7×10^{-5}
450	1	53	1.0	1.1	100	374	2×10^{-5}
500	1	64	1.5	2.5	170	372	1×10^{-5}
525	1	83	1.3	2.1	147	374	3×10^{-4}
550	0.90	99	2.3	3.5	221	392	2×10^{-4}
600	0.95	143	2.3	3.9	—	—	—

表 4-4-6 BFO 膜於 CoPt/Ta/SiO₂/Si(100) 上之各項結構參數與鐵電性質一覽表。

成長溫度 (°C)	LOF(111)	Grain Size (nm)	CoPt/Pt/Ta R_{rms} (nm)	BFO R_{ms} (nm)	$2P_r$ ($\mu C/cm^2$)	E_c (kV/cm)	Leakage Current Density at 125 kV/cm (A/cm^2)
375	—	—	1.1	0.3	2	199	8×10^{-4}
400	1	42	0.7	0.5	65	346	4×10^{-5}
450	1	51	1.2	0.7	94	350	9×10^{-4}
500	1	63	1.3	1.5	130	365	9×10^{-4}
525	1	99	1.8	2.3	167	459	1×10^{-4}
550	0.94	103	1.1	3.1	204	392	6×10^{-3}
600	0.95	147	2.6	4.2	—	—	—

表 4-4-7 其他團隊研究結果與本研究結果比較表。

Substrate	Method	Bottom Layer	Orientation	$2P_r$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	Reference
SrTiO ₃ (110)	Sputter	SrRuO ₃	(110)	160	500	Chu, et al. 2007, Materils, today
Pt/Ti/SiO ₂ /Si	Sputter	LaNiO ₃	(110)	146	714	J. Wu et al. 2010, JAP
SrTiO ₃ (111)	Sputter	SrRuO ₃	(111)	180	—	Chu, et al. 2007, Materils, today
Pt/Ti/SiO ₂ /Si	Sputter	SrRuO ₃	(111)	197	—	J. Wu et al. 2010, Acta Materialia
Glass	PLD	Pt/Ta	(111)	56	110	Maeng et al. 2013, JCG
Glass	Sputter	CoPt	(110)	155	362	this study
SiO ₂ /Si(100)	Sputter	CoPt	(110)	158	465	this study
Glass	Sputter	CoPt/Ta	(111)	189	468	this study
SiO ₂ /Si(100)	Sputter	CoPt/Ta	(111)	182	398	this study
Glass	Sputter	CoPt/Pt/Ta	(111)	221	392	this study
SiO ₂ /Si(100)	Sputter	CoPt/Pt/Ta	(111)	204	392	this study



第五章 結論

1. CoPt 底層效應對 BiFeO₃ 薄膜之影響

本節先以射頻磁控濺鍍法製備 BiFeO₃ 薄膜於 20 nm CoPt 為底電極層的玻璃與 SiO₂/Si(100)基板上，兩種基板在成長溫度為 450 °C 至 550 °C 皆呈現(110)優選方位，BiFeO₃ 薄膜表現呈現顆粒狀且緻密堆疊之形貌，且其與底電極層 CoPt 粗糙度大致平坦， R_{rms} 約為 0.5-2 nm 之間。成長溫度為 525 °C 時，薄膜展現良好的鐵電特性，其 $2P_r = 154 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 362 \text{ kV}/\text{cm}$ 。當成長溫度為 550 °C 時，由 SEM 分析得薄膜有較大的顆粒堆疊之表面形貌，進而導致有較大的漏電流密度，故緻密的表面形貌對薄膜漏電流密度有很大的相關。

2. CoPt/Ta 底層效應對 BiFeO₃ 薄膜之影響

為研究不同底層對 BiFeO₃ 薄膜之影響，本節在厚度為 15 nm CoPt 底電極層與基板中間加入一層厚度為 5 nm Ta 層，發現以 CoPt/Ta 為底電極層之 BiFeO₃ 薄膜，成長溫度為 450 °C 至 500 °C 時，展現出與以 CoPt 為底層不同的(111)優選方位，不過隨著成長溫度提升至 550 °C，出現(110)甚至是(001)方位，LOF(111)也隨之下降，代表薄膜朝等方性成長。當成長溫度為 500 °C 時，薄膜展現良好鐵電特性，其 $2P_r = 180 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 343 \text{ kV}/\text{cm}$ 。

3. CoPt/Pt/Ta 底層效應對 BiFeO₃ 薄膜之影響

先前本實驗室李柏毅學長以 SiO₂/Si(100)為基板，鍍製 CoPt/Pt/Ta 三層薄膜，在室溫即展現良好的垂直磁異向性。有鑑於此，本節以此膜層結構作為底電極層，其厚度分別為 CoPt 為 5 nm、Pt 10 nm、Ta 5 nm。結果發現成長溫度為 400 °C 至 525 °C 時，展現單相且為高(111)方位之 BiFeO₃ 薄膜，當成長溫度為 550 °C 以及 600 °C 時，出現些許(001)方位，LOF(111)也從 400 °C 時的 1 些微下降至 600 °C 時的 0.95，不過整體還是(111)優選方位之 BiFeO₃ 薄膜。在成長溫度為 550 °C 時，其 $2P_r = 221 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 392 \text{ kV}/\text{cm}$ 。

4. 比較不同底層對 BiFeO₃ 膜之影響

綜觀上述結果，CoPt 底層微結構之調節確實影響 BFO 膜之結構，進而影響其物理性質。以 CoPt 為底電極層，BFO 膜為(110)方位；以 CoPt/Ta 為底電極層，BFO 膜為(111)方位，若以 CoPt/Pt/Ta 為底電極層，則可得單相且為高(111)方位之 BFO 膜。鐵電性方面，最佳化之 $2P_r$ 由以 CoPt 為底電極層時的 $154 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 上升至以 CoPt/Pt/Ta 為底電極層的 $221 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，結果也與其他團隊研究不同取向之 BiFeO₃ 薄膜的結果相符[39]，鐵電特性可與其他研究團隊相比。疲勞行為的量測上，BFO 膜翻轉週期皆可達 10^8 ，表示本系統下之 BFO 膜具有良好的抗疲勞行為。此外，本實驗所用之玻璃與 SiO₂/Si(100)基板價格上相較於其他研究團隊之單晶基板便宜，且成長溫度相對低，較適合應用。鐵磁性金屬能作為底電極層，若能與鐵電 BiFeO₃ 膜產生耦合，則有作為電子自旋元件應用之可能性。

參考文獻

1. 科普知識 鐵酸鈹-半導體元件的明日之星, (2012)。
<http://web1.nsc.gov.tw/ct.aspx?xItem=14482&ctNode=439&mp=1>
2. H. Schmid, “Multiferroic magnetoelectrics”, *Ferroelectrics* 162, 317 (1994).
3. W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials” *Nature* 442, 759-765 (2006).
4. Manfred Fiebig, “Revival of the magnetoelectric effect” *Journal of Physics D: Applied Physics* 38, R123-R152 (2005).
5. L. W. Martin, S. P. Crane, Y-H Chu, M. B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C-H Yang, N. Balke, and R. Ramesh, “Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures” *Journal of Physics: Condensed Matter* 20, 434220 (2008).
6. J. F. Scott et al., “Multiferroic and magnetoelectric materials” *Nature* 442, 759 (2006)
7. W. Prellier, M. P. Singh, and P. Murugavel, “The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film” *Journal of Physics: Condensed Matter* 17, R803-R832 (2005).
8. N. Izyumskaya, Ya. Alivov, and H. Morkoc, “Oxides, Oxides, And More Oxides: High- κ Oxides, Ferroelectrics, Ferromagnetics, And Multiferroics” *Critical Reviews in Solid State and Materials Science*, 34, 89-179 (2009).
9. Nicola A. Hill, “Why Are There so Few Magnetic Ferroelectric?” *J. Phys. Chem. B*, 104, 6694-6709 (2000).
10. Axel Lubk, S. Gemming, and N. A. Spaldin, “First-principle study of ferroelectric domain walls in multiferroic bismuth ferrite” *Physical Review B*, 80, 104110 (2009).
11. R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson,

- S. A. T. Redfern, G. Catalan, and J. F. Scott, “ β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO_3 ” *Physics Review B*, 77, 014110 (2008).
12. Ying-Hao Chu, Lane W. Martin, Mikel B. Holcomb, and Ramamoorthy Ramesh, “Controlling magnetism with multiferroics” *Materials Today*, 10, 16-23 (2007).
 13. P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, and M. Szymanski, “Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO_3 ” *J. Phys. C: Solid State Physics*, 13, 1931-1940 (1980).
 14. D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A. M. Bataille, and A. Gukasov, “Electric-Field-Induced Spin Flop in BiFeO_3 Single Crystals at Room Temperature” *Physical Review Letters*, 100, 227602 (2008).
 15. E. O. Wollan, and W. C. Koehler, “Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compound $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$ ” *Physical Review*, 100, 545-563 (1955).
 16. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, “Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite” *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15, 4835-4846 (1982).
 17. Claude Ederer, and Nicola A. Spaldin, “Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite” *Physical Review B*, 71, 060401 (2005).
 18. T. Choi, S. Lee, Y. J. Choi, V. Kiryukhin, S. W. Cheong, “Switchable ferroelectric dipole and photovoltaic effect in BiFeO_3 ” *Science*, 324, 63-66 (2009).
 19. Yongyuan Zang, Dan Xie, Xiao Wu, Yu Chen, Yuxuan Lin, Mohan Li, He Tian, Xiao Li, Zhen Li, Hongwei Zhu, Tianling Ren, and David Plant, “Enhanced photovoltaic properties in graphene/polycrystalline BiFeO_3/Pt heterjunction structure” *Applied Physics Letters*, 99,

- 132904 (2011).
20. Bin Chen, Mi Li, Yiwei Liu, Zhenghu Zuo, Fei Zhung, Qing-Feng Zhan, and Run-Wei Li, "Effect of top electrodes on photovoltaic properties of polycrystalline BiFeO₃ based thin film capacitors" *Nanotechnology*, 22, 195201, (2011).
 21. X, Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, J. L. MacManus-Driscoll, "Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃", *Applied Physics Letters*, 86, 062903 (2005).
 22. M. I. Morozov, N. A. Lomanova, and V. V. Gusarov, "Specific features of BiFeO₃ formation in a mixture of bismuth(III) and iron(III) oxides", *Russian Journal of General Chemistry*, 73, 1676-1680 (2003).
 23. M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Frohlich, A. V. Goltsev, and R. V. Pisarev, "Observation of coupled magnetic and electric domains", *Nature* 419, 818-820 (2002).
 24. P. Royen, and K. Swars, " " *Angewandte Chemie*, 24, 779 (1957).
 25. G. A. Smolenskii, and I. E. Chupis, *Usp. Fiz. Nauk*, 137 (1982).
 26. R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan, and J. F. Scott, " β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃" *Physics Review B*, 77, 014110 (2008).
 27. James R. Teague, Robert Gerson, and W. J. James, "Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃" *Solid State Communication*, 8, 1073-1074 (1970).
 28. V. R. Palkar, J. John, and R. Pinto, "Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO₃ thin films" *Applied Physics Letters*, 80, 1628 (2002).

29. J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, "Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin films heterostructures" *Science*, 299, 1719 (2003).
30. T. Xiao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M. P. Cruz, Y. H. Chu, C. Ederer, N. A. Spaldin, R. R. Das, D. M. Kim, S. H. Baek, C. B. Eom, and R. Ramesh, "Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature" *Nature Materials*, 5, 823-829 (2006).
31. P. Shafer, F. Zavaliche, Y-H Chu, P-L Yang, M. P. Cruz, and R. Ramesh, "Planar electrode piezoelectric force microscopy to study electric polarization switching in BiFeO₃" *Applied Physics Letters*, 90, 202909 (2007).
32. Y. C. Chen, Q. R. Lin and Y. H. Chu, " Domain growth dynamics in single-domain like BiFeO₃ thin films" *Applied Physics Letters*, 90, 122908 (2009).
33. Y. B. Chen, M. B. Katz, X. Q. Pan, R. R. Das, D. M. Kim, S. H. Baek, and C. B. Eom, "Ferroelectric domain structure of epitaxial (001) BiFeO₃ thin films" *Applied Physics Letters*, 90, 072907 (2007).
34. Y-H Chu, M. P. Cruz, C-H Yang, L. W. Martin, P-L Yang, J-X Zhang, Kilho Lee, Pu Yu, L-Q Chen, and R. Ramesh, "Domain control in multiferroic BiFeO₃ through substrate vicinality" *Advanced Materials*, 19, 2662-2666 (2007).
35. Fujitsu Microelectronics America, Inc., Sunnyvale, CA, August 2, 2006(http://www.fujitsu.com/ca/en/news/pr/fma_20060802.html).
36. Darrell G. Schlom, Long-Qing Chen, Chang-Beom Eom, Karin M. Rabe, Stephen K. Streiffer, and Jean-Marc Triscone, "Strain Tuning of Ferroelectric Thin Films" *Annual Review of Materials Research*, 37, 589-626 (2007).

37. Ying-Hao Chu, Lane W. Martin, Mikel B. Holcomb, and Ramamoorthy Ramesh, “Controlling magnetism with multiferroics” *Materials Today*, 10, 16-23 (2007).
38. C. Daumont, W. Ren, I. C. Infante, S. Lisenkov, J. Allibe, C. Carretero, S. Fusil, E. Jacquet, T. Bouvet, F. Bouamrane, S. Prosandeev, G. Geneste, B. Dkhil, L. Bellaiche, A. Barthelemy, and M. Bibes, “Strain dependence of polarization and piezoelectric response in epitaxial BiFeO₃ thin films” *J. Phys.: Condens. Matter*, 24, 162202 (2012).
39. H. W. Jang, S. H. Baek, D. Ortiz, C. M. Folkman, C. B. Eom, “Epitaxial (001) BiFeO₃ membranes with substantially reduced fatigue and leakage” *Applied Physics Letters* 92, 062910 (2008)
40. 陳炳翰，東海大學碩士論文，(2014)。
41. G. Y. Xu, J. F. Li, D. Viehland, “Ground state monoclinic (Mb) phase in (110)c BiFeO₃ epitaxial thin films”, *Applied Physics Letters*, 89, 222901 (2006) .
42. Ying-Hao Chu, Lane W. Martin, Mikel B. Holcomb, “Controlling Magnetism With Multiferroics”, *Nature Materials*, 7, 478-482 (2008).
43. H. W. Chang, F. T. Yuan, Y. C. Yu, S. Y. Tu, P. C. Lin, C. R. Wang, A. B. Yang, C. S. Tu, and S. U. Jen, “Formation of BiFeO₃(110) films on ferromagnetic CoPt(111) electrode layer on glass substrates at reduced temperatures.” *Journal Of Applied Physics* 117, 17C721 (2015)
44. Ying-Hao Chu, Lane W. Martin, Mikel B. Holcomb, “Controlling Magnetism With Multiferroics”, *Nature Materials*, 7, 478-482 (2008).

45. Manuel Bibes and Agnès Barthélémy, “The room-temperature manipulation of magnetization by an electric field using the multiferroic BiFeO_3 represents an essential step towards the magnetoelectric control of spintronics devices”, *Nature Materials* 7, 425 - 426 (2008).
46. C. Daumont, W. Ren, I. C. Infante, S. Lisenkov, J. Allibe, C. Carretero, S. Fusil, E. Jacquet, T. Bouvet, F. Bouamrane, S. Prosandeev, G. Geneste, B. Dkhil, L. Bellaiche, A. Barthelemy, and M. Bibes, “Strain dependence of polarization and piezoelectric response in epitaxial BiFeO_3 thin films” *J. Phys.: Condens. Matter*, 24, 162202 (2012).
47. Sangwoo Ryu, Jong Yeog Son, Young Han Shin, Hyun M. Jang, and James F. Scott, “Polarization switching characteristics of BiFeO_3 thin films epitaxially grown on Pt/MgO at a low temperature” *Applied physics letters*, 95, 242902 (2009).
48. F. Yan, G. Z. Xing, M. Islam, S. Li, and L. Lu, “Orientation-dependence surface potential behavior in Nb-doped BiFeO_3 ” *Applied Physics Letters*, 100, 172901 (2012).
49. Ling Chen, Wei Ren, Zuo-Guang Ye, Aifen Tian, XiaoQing Wu, and Peng Shi, “Structure, dielectric, ferroelectric and piezoresponse force microscopy characterization of bilayered $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}/\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free multiferroic films” *Journal of Applied Physics*, 112, 052008 (2012).
50. Yao Shuai, Xin Ou, Chuangui Wu, Wanli Zhang, Shengqiang Zhou, Danilo Burger, Helfried Reuther, Stefan Slesazeck, Thomas Mikolajick, Manfred Helm, and Heidemarie Schmidt, “Substrate effect on the resistive switching in BiFeO_3 thin films” *Journal of Applied Physics*, 111, 07D906 (2012).
51. M. D. Biegalski, D. H. Kim, S. Choudhury, L. Q. Chen, H. M.

- Christen, and K. Dorr, “Strong strain dependence of ferroelectric coercivity in a BiFeO₃ film” *Applied Physics Letters*, 98, 142902 (2011).
52. K. Ujimoto, T. Yoshimura, A. Ashida and N. Fujimura, “Direct piezoelectric properties of (100) and (111) BiFeO₃ epitaxial thin films” *Applied Physics Letters*, 100, 102901 (2012).
53. Kwi Young Yun, Minoru Noda, Masanori Okuyama, Hiromasa Saeki, Hitoshi Tabata, and Keisuke Saito, “Structure and multiferroic properties of BiFeO₃ thin films at room temperature” *Journal of Applied Physics*, 96 (2004).
54. R. Y. Zheng, C. H. Sim, and J. Wang, “Effect of SRO Buffer layer on Multiferroic BiFeO₃ Thin Films” *Journal of the American Ceramic Society*, 91[10], 3240-3244 (2008).
55. Jiagang Wu, and John Wang, “Improve ferroelectric behavior in (110) oriented BiFeO₃ thin films” *Journal of Applied Physics*, 107, 034103 (2010).
56. Qingqing Ke, Wenlai Lu, Xuelian Huang, and John Wang, “Highly (111)-Orientated BiFeO₃ Thin Films Deposited on La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ Buffered Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) Substrate” *Journal of The Electrochemical Society*, 159(2), G11-G14 (2012).
57. Jiagang Wu, Sha Qiao, Chaohui Pu, Dingquan Xiao, John Wang, and Jianguo Zhu, “Effect of bilayer structure and a SrRuO₃ buffer layer on ferroelectric properties of BiFeO₃ thin films” *Applied Physics A*, 109, 57-61 (2012).
58. Jiagang Wu, John Wang, Dingquan Xiao, and Jianguo Zhu, “A Method to Improve Electric Properties of BiFeO₃ Thin Films” *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 1182-1185 (2012).
59. Yi-Hsien Lee, Jenn-Ming Wu, Yu-Lun Chueh, and Li-Jen Chou, “Low-temperature growth and interface characterization of BiFeO₃

- thin films with reduced leakage current” Applied Physics Letters, 87, 172901 (2005).
60. Chia-Ching Lee, Chen-Chan Wang, Shin-Wei Chen, Yi-Hsien Lee, Chun-Sheng Liang, Fang-Chen Chou, and Jenn-Ming Wu, “Enhanced Characterization of rf-Magnetron Sputtered BiFeO₃ Thin Films Using (Ba_{0.5}, Sr_{0.5})TiO₃ Buffered Layer” Journal of The Electrochemical Society, 158(11) G231-235 (2011).
 61. H. W. Chang, F. T. Yuan, C. W. Shih, W. L. Li, P. H. Chen, C. R. Wang, W. C. Chang, and S. U. Jen, “Exchange bias in sputtered FM/BiFeO₃ thin films (FM= Fe and Co)” Journal of Applied Physics, 111, 07B105 (2012).
 62. H. W. Chang, F. T. Yuan, Y. C. Yu, P. H. Chen, C. R. Wang, C. S. Tu, and S. U. Jen, “Photovoltaic property of sputtered BiFeO₃ thin films” Journal of Alloys and Compounds, 574, 402-406 (2013).
 63. 袁志瑋，東海大學專題論文(2011)。
 64. 石至為，國立中正大學碩士論文 (2011)。
 65. R. Y. Zheng, X. S. Gao, Z. H. Zhou, and J. Wang, “Multiferroic BiFeO₃ thin films deposited on SrRuO₃ buffer layer by rf sputtering” Journal of Applied Physics, 101, 054104 (2007).
 66. R. Y. Zheng, C. H. Sim, and J. Wang, “Effect of SRO Buffer layer on Multiferroic BiFeO₃ Thin Films” Journal of the American Ceramic Society, 91[10], 3240-3244 (2008).
 67. Jiagang Wu, and John Wang, “Improve ferroelectric behavior in (110) oriented BiFeO₃ thin films” Journal of Applied Physics, 107, 034103 (2010).
 68. Qingqing Ke, Wenlai Lu, Xuelian Huang, and John Wang, “Highly (111)-Orientated BiFeO₃ Thin Films Deposited on La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ Buffered Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) Substrate” Journal of The

- Electrochemical Society, 159(2), G11-G14 (2012).
69. Jiagang Wu, Sha Qiao, Chaohui Pu, Dingquan Xiao, John Wang, and Jianguo Zhu, “Effect of bilayer structure and a SrRuO₃ buffer layer on ferroelectric properties of BiFeO₃ thin films” *Applied Physics A*, 109, 57-61 (2012).
 70. Sangwoo Ryu, Jong Yeog Son, Young Han Shin, Hyun M. Jang, and James F. Scott, “Polarization switching characteristics of BiFeO₃ thin films epitaxially grown on Pt/MgO at a low temperature” *Applied physics letters*, 95, 242902 (2009).
 71. H. W. Chang, F. T. Yuan, P. H. Chen, Y. C. Yu, P. C. Lin, C. R. Wang, and S. U. Jen “Texture control of multiferroic BiFeO₃ polycrystalline films on glass substrates with various metal electrode underlayers” *J. Appl. Phys.* 117, 17C713 (2015).
 72. H. W. Chang, F.T. Yuan, Y.C. Yu, S.Y. Tu, P.C. Lin, C.R. Wang, A.B. Yang, C.S. Tu, and S.U. Jen, “Formation of BiFeO₃(110) films on ferromagnetic CoPt(111) electrode layer on glass substrates at reduced temperatures”, *J. Appl. Phys.* 117, 17C721 (2015). *Journal of Alloys and Compounds* 628 (2015) 263–266.
 73. 許小紅、武海順，壓電薄膜的製備、結構與應用，第一章 壓電材料與壓電學基礎，科學出版社(2002)。
 74. 王春雷、李吉超、趙明磊 編著，壓電鐵電物理，科學出版社 (2009)。
 75. 曲遠方 主編，功能陶瓷的物理特性，化學工業出版社 (2006)。
 76. 符春林 著，鐵電薄膜材料及其應用，科學出版社 (2009)。
 77. H. Yang, Y. Q. Wang, H. Wang, and Q. X. Jia, “Oxygen concentration and its effect on the leakage current in BiFeO₃ thin films” *Applied Physics Physics*, 96, 012909 (2010).
 78. Yao Shuai, Shenqiang Zhou, Stephan Streit, Helfried Reuther, Danilo

- Burger Stefan Slesazeck Thomas Mikolajick, Manfred Helm, and Heidemarie Schmidt, "Reduced leakage current in BiFeO₃ thin films with rectifying contacts" Applied Physics Letters, 98, 232901 (2011).
79. 莊達人 著，VLSI 製造技術，高立圖書股份有限公司，P146-160 (1995)。
 80. 黃筱琪，國立中正大學碩士論文，(2005)。
 81. 陳建人，真空技術與應用，國家實驗研究院儀器科技研究中心出版，(2008)。
 82. 吳自勤、王兵 著，薄膜生長，科學出版社，191-190、213-214 (2001).
 83. 原著 麻蒔立男、陳國榮 等人譯，薄膜製備技術基礎(原著第 4 版)，化學工業出版社(2009)。
 84. “真空濺鍍薄膜”，誠真有限公司。
 85. 郭晉昇，國立中正大學碩士論文，(2009)。
 86. 袁輔德，逢甲大學博士論文，(2005)。
 87. 李文慶，東海大學碩士論文，(2010)。
 88. 田士宏，東海大學碩士論文，(2013)。
 89. 余宥峻，東海大學碩士論文，(2014)。
 90. 李柏毅，東海大學碩士論文，(2014)。
- .

東海大學 應用物理學系 碩士論文

不同底層對 BiFeO_3 薄膜纖構以及物理特性之影響

杜尚祐 撰

西元二

五