

東海大學應用物理學系
碩士論文

指導教授：張晃暉 博士

$\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ 薄膜結構與鐵電性之研究
(A = Sm、La、Pr、Ho，x = 0.05-0.25)

Structural and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ thin films
(A = Sm、La、Pr、Ho，x = 0.05-0.25)

研究生：林庭楷

中華民國一〇六年七月

東海大學應用物理學系
碩士論文

論文題目

(中文) $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ 薄膜結構與鐵電性之研究
(A = Sm、La、Pr、Ho, x = 0.05-0.25)

(英文) Structural and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$
thin films
(A = Sm、La、Pr、Ho, x = 0.05-0.25)

指導教授：張晃暉 博士

研究生：林庭楷

中華民國一〇六年七月十九日

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 林庭楷 君所提之論文

論文題目：

(中文) $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ 薄膜結構與鐵電性之研究
(A = Sm, La, Pr, and Ho; $x = 0.05-0.25$)

(英文) Structural and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ thin films
(A = Sm, La, Pr, and Ho; $x = 0.05-0.25$)

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 張麗暉 (簽章)

106 年 7 月 19 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 林庭楷 君所提之論文

(中文) $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ 薄膜結構與鐵電性之研究
(A = Sm, La, Pr, and Ho; x = 0.05-0.25)

(英文) Structural and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ thin films
(A = Sm, La, Pr, and Ho; x = 0.05-0.25)

論文口試委員會 召集人 任盛原 (簽章)

委員 任盛原
王啟宏
申毅陽
張冠暘

中華民國 106 年 7 月 19 日

編號：

國家圖書館博碩士學位論文送存本【延後公開】申請書

申請日期：民國 106 年 8 月 14 日

申請人姓名	林庭楷	學位類別	<input checked="" type="checkbox"/> 碩士 <input type="checkbox"/> 博士	畢業年月	民國 106 年 7 月
學校名稱	東海大學	系所名稱	應用物理學系		
論文題目	Bi _{1-x} A _x FeO ₃ 薄膜結構與鐵電性之研究 (A=Sm, La, Pr, Ho, x=0.05-0)				
延後公開原因	<input type="checkbox"/> 已向經濟部智慧財產局申請專利，專利申請案號：_____ <input checked="" type="checkbox"/> 準備以上列論文申請專利 <input type="checkbox"/> 其他（請敘明原因）：				
博碩士論文知識加值系統處理方式	<input checked="" type="checkbox"/> 隱藏中、英文摘要 <input checked="" type="checkbox"/> 隱藏電子全文 <input type="checkbox"/> 其他：				
公開日期	民國 111 年 8 月 14 日 依教育部 100 年 7 月 1 日 臺高(二)字第 1000108377 號函文，若延後公開需訂定合理期限（不超過 5 年），凡未填具論文公開閱覽時間者，於申請日起 5 年後解除摘要隱藏並恢復論文上架，提供公開閱覽。				

申請人簽名：林庭楷

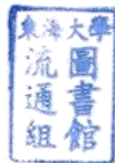
指導教授簽名：張見暘

研究所所長簽名：陳永忠

研究所章戳：



學校圖書館章戳：



【說明】

1. 論文未送達國家圖書館者，請於提送論文時，檢附申請書（裝訂於論文內頁）。
2. 論文已送達國家圖書館後，擬申請延後公開時，請填具申請書一式兩份掛號郵寄至國家圖書館館藏發展及書目管理組（請於信封備註論文延後公開申請書），以茲憑辦。

=====
承辦單位：

館藏發展及書目管理組：_____ 日期：_____ 處理狀況：

會辦單位：

(1) 知識服務組書庫：_____ 日期：_____ 處理狀況：

(2) 知識服務組論文系統：_____ 日期：_____ 處理狀況：

誌謝

首先，誠摯的感謝我的指導教授張晃暉老師，由於老師用心的指導，使我在短短的一年間，從一個對未來感到迷惘且困惑的窘境中，開始有了明確的目標以及克服困難的勇氣。在研究上與老師相處的時間僅短短的一年，但從老師的生活態度、教學品質乃至於對研究領域的專業上，都深刻感受到身為一名教師的責任與使命感，而這些都深深影響著我，引領我不斷的思考與精進，而這將是我最無價的收穫。同時，非常感謝共同實驗室的王昌仁老師，王老師對於我在實驗室會議上所報告的內容，都提供了非常精闢的見解與建議，而這些都指引著我在研究上獲得更精確的結果。最後特別感謝中研院的任盛源老師以及修平科大的申繼陽老師，對於我碩士班之研究的肯定以及建議。

在碩士班的研究中，實驗室的學長、同學以及學弟學妹都陪伴我渡過了許多實驗上的困難，其中，非常感謝家逢，是他指導我使用實驗相關的製程儀器以及量測設備，讓我在完全不具備任何基礎的前提下，學會從期刊中分析有用的資訊，而在我開始著手進行碩士班研究時，也從旁提供我最大力的支援；也要感謝士嘉、昱文及韋安，在我需要協助時，感謝他們經常停下手邊的工作，協助我解

決各項疑難雜症；感謝尹之、郁翔，在共同使用的儀器上，協助我排除運作上的問題；感謝峻銘、令丞、德翰、柏亨、朋祐、翊臻、育呈、明育、柔辰、佳蒨、品方、佳容、旻叡以及佑亘，柏亨、峻銘、旻叡總是在我需要時幫我製備 Pt 底層，品方、佑亘在我需要量測非常大量的 XRD 及 AFM 時協助我完成量測，朋祐協助我掃完所有樣本的 SEM 圖，德翰則是把儀器的使用時間轉讓給我先使用，謝謝大家在這段時間的相伴。

最後，我也要謝謝我的家人，雖然我由於實驗上的需要，經常無法回家，而缺席很多次跟親友的聚會，感謝家人對我的諒解與支持，有你們的支持，我才能有今天的成果以及如此豐富的生活，謝謝。

中文摘要

本實驗採用脈衝雷射沉積法(PLD)製備 $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ (BAFO)(A = Sm、La、Pr、Ho, $x = 0.05-0.25$)薄膜於 Pt(111)/Glass 基板上，研究不同底層厚度效應、不同參雜元素以及不同置換含量之效應，對 BAFO 薄膜之結構、微觀結構以及鐵電性之影響。實驗結果顯示，BAFO 薄膜之漏電流密度受 Pt(111)底層電極之表面粗糙度影響，而呈現不同的電滯曲線，並發現在 30 nm 厚 Pt(111)底層電極上所成長之 BAFO 薄膜呈現最低的漏電流密度 $J = 7.48 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ，因此以 30 nm 厚 Pt(111)底層電極進行後續的實驗。另外在 Sm、La、Pr 及 Ho 的置換含量之效應中，XRD 結果顯示，由於 BAFO(110)繞射峰往高角度偏移，代表晶格間距隨著置換含量提升皆呈現縮減的趨勢，證實 Sm、La、Pr 及 Ho 的參入皆有效置換 Bi 的含量；並發現在 Sm 的含量 $x = 0.12$ 時，BSFO 薄膜具有較高之殘餘極化量 $2P_r = 150 \mu\text{C/cm}^2$ ；在 La 的含量 $x = 0.05$ 時，BLFO 薄膜具有本系列中最高之殘餘極化量 $2P_r = 170 \mu\text{C/cm}^2$ ；在 Pr 的含量 $x = 0.10$ 時，BPFO 薄膜具有較高之殘餘極化量 $2P_r = 88 \mu\text{C/cm}^2$ ；最後在 Ho 的置換含量中發現，過小的離子半徑可能使得結構劇烈改變，而導致複雜的相組成。研究結果發現，在平坦的 Pt(111)底層電極上成長 BAFO 薄

膜，將可藉由改善薄膜與電極間的介面粗糙度來降低漏電流密度；而在 Sm、La、Pr 及 Ho 的置換含量上發現，在相同製程條件下成長的 BAFO 薄膜，可藉由其元素的離子半徑之不同，調節 BAFO 薄膜之結構、微結構以及鐵電特性，藉此提升其殘餘極化量。

關鍵字：BiFeO₃，鐵電性，稀土元素置換。



英文摘要

Abstract

In this present work, $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ (BAFO) ($\text{A} = \text{Sm}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Ho}$, $x = 0.05-0.25$) thin films were deposited on Pt(111)/Glass substrates by pulsed laser deposition (PLD). Effects of Pt thickness and different A ions doping on the structure and ferroelectric properties of BAFO films grown on Pt buffer layer were investigated. The experimental results show that lower leakage current density of $J = 7.48 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ were obtained on 30-nm-thickness of Pt bottom electrode, due to flatter and smoother surface stronger (111) texture than others. Accordingly, 30-nm-thickness Pt(111) was selected to be the buffer layer in the following work. Doping proper Sm, La, Pr and Ho content in BAFO films, may modify the phase constitution and thus improve the ferroelectrics properties. XRD peaks of BAFO are shifted to higher degree, related to the shorter ion radius of R. BSFO thin films shows a higher residual polarization $2P_r = 150 \mu\text{C/cm}^2$ at $x = 0.12$, BLFO thin films shows a highest residual polarization $2P_r = 170 \mu\text{C/cm}^2$ at $x = 0.05$ in this work, and BPFO thin films shows a higher residual polarization $2P_r = 88 \mu\text{C/cm}^2$ at $x = 0.10$. Because the Ho ion radius is too small, BHFO thin films shows a complicated phase

composition. The results of this study show that BAFO thin films on a flat Pt(111) bottom electrode can lead to a lower leakage current density, and therefore ferroelectric properties. Doping proper Sm, La, Pr and Ho content in BAFO films can modify the structure, microstructure to optimize the ferroelectric properties, with higher remanent polarization.

Keywords: BiFeO₃, Ferroelectric, Rare-earth element.



目錄

誌謝.....	i
中文摘要.....	iii
英文摘要.....	v
目錄.....	vii
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	3
1-3 BFO 之文獻回顧	10
1-3-1 磊晶 BFO 薄膜之文獻回顧	10
1-3-2 參雜 BFO 之文獻回顧	11
1-4 稀土元素之參雜	16
1-5 研究動機與目的	17
第二章 理論基礎	19
2-1 鐵電特性	19
2-1-1 介電性與極化	20

2-1-2	鐵電性滯迴曲線.....	22
2-2	薄膜沉積原理	24
2-3	脈衝雷射沉積機制	26
第三章	實驗方法	28
3-1	實驗材料	28
3-2	實驗設備	29
3-3	實驗流程	31
3-3-1	基板之清洗與步驟.....	31
3-3-2	薄膜製備參數與步驟.....	32
3-3-3	頂層電極製備參數與步驟.....	33
3-4	實驗量測	34
3-4-1	XRD 分析.....	34
3-4-2	原子力顯微鏡之表面形貌分析(AFM)	35
3-4-3	掃描式電子顯微鏡(SEM)薄膜微結構分析.....	36
3-4-4	電滯曲線與漏電流量測.....	37
第四章	結果與討論	39
4-1	Pt 底層厚度效應對(Bi _{0.88} Sm _{0.12})FeO ₃ 薄膜之結構、微觀結構及鐵電性之影響	40
4-1-1	(Bi _{0.88} Sm _{0.12})FeO ₃ 薄膜沉積於 10-40 nm 厚 Pt/Glass 基	

板上之 XRD 結構分析	41
4-1-2 (Bi _{0.88} Sm _{0.12})FeO ₃ 薄膜沉積於 10-40 nm 厚 Pt/Glass 基 板上之 AFM 表面形貌分析	43
4-1-3 (Bi _{0.88} Sm _{0.12})FeO ₃ 薄膜沉積於 10-40 nm 厚 Pt/Glass 基 板上之電滯曲線與漏電流之鐵電性分析	45
4-1-4 小結	47
4-2 (Bi _{1-x} Sm _x)FeO ₃ 薄膜之結構、微觀結構及鐵電性之研究....	48
4-2-1 (Bi _{1-x} Sm _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上 之 XRD 結構分析	49
4-2-2 (Bi _{1-x} Sm _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上 之 SEM 表面形貌分析	51
4-2-3 (Bi _{1-x} Sm _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上 之電滯曲線與漏電流之鐵電性分析	54
4-2-4 小結	58
4-3 (Bi _{1-x} La _x)FeO ₃ 薄膜之結構、微觀結構及鐵電性之研究.....	59
4-3-1 (Bi _{1-x} La _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上 之 XRD 結構分析	60
4-3-2 (Bi _{1-x} La _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上 之 SEM 表面形貌分析	62

4-3-3	(Bi _{1-x} La _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上 之電滯曲線與漏電流之鐵電性分析	64
4-3-4	小結	68
4-4	(Bi _{1-x} Pr _x)FeO ₃ 薄膜之結構、微觀結構及鐵電性之研究	69
4-4-1	(Bi _{1-x} Pr _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 XRD 結構分析	70
4-4-2	(Bi _{1-x} Pr _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 SEM 表面形貌分析	73
4-4-3	(Bi _{1-x} Pr _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 電滯曲線與漏電流之鐵電性分析	76
4-4-4	小結	80
4-5	(Bi _{1-x} Ho _x)FeO ₃ 薄膜之結構、微觀結構及鐵電性之研究	81
4-5-1	(Bi _{1-x} Ho _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上 之 XRD 結構分析	82
4-5-2	(Bi _{1-x} Ho _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上 之 SEM 表面形貌分析	84
4-5-3	(Bi _{1-x} Ho _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上 之電滯曲線與漏電流之鐵電性分析	87
4-5-4	小結	90

第五章 討論91

參考文獻.....93



表目錄

表 1-1-1 FRAM 和其它元件間規格差異的比較表	2
表 1-3-1 各項 BFO 研究之年表	14
表 3-2-1 不同雷射波長比較	29
表 3-3-1 薄膜製成參數	32
表 3-3-2 頂層電極製備參數	33
表 3-4-1 XRD 系統規格	35
表 4-1-1 製程參數	40
表 4-2-1 製程參數	48
表 4-3-1 製程參數	59
表 4-4-1 製程參數	69
表 4-5-1 製程參數	81

圖目錄

圖 1-2-1 多鐵材料的磁電關係圖.....	4
圖 1-2-2 磁電耦合機制的關係圖.....	4
圖 1-2-3 $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}$ 於 46°K 下，其外加磁場與磁致電壓之關係圖	6
圖 1-2-4 BFO 之相圖	8
圖 1-3-1 BSFO 之 MPB 相圖	12
圖 2-1-1 電子陶瓷屬性關係圖.....	19
圖 2-1-2 四種極化機制示意圖.....	21
圖 2-1-3 理想鐵電材料電滯曲線圖.....	23
圖 2-2-1 原子沉積時初始的運動狀態.....	24
圖 2-2-2 薄膜沉積步驟.....	25
圖 2-3-1 等離子與基板相互作用原理圖	27
圖 3-2-1 Nd-YAG 脈衝雷射電源供應器、雷射槍體與腔體內外部構	30
圖 3-2-2 BFO 薄膜膜層結構示意圖.....	30
圖 3-4-1 布拉格繞射之示意圖.....	34
圖 3-4-2 原子與原子間之交互作用力示意圖	36

圖 3-4-3 SEM 結構示意圖	37
圖 3-4-4 Sawyer-Tower 電路圖	38
圖 4-1-1($\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}$) FeO_3 薄膜沉積於 10-40 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 XRD 圖	42
圖 4-1-2 10-40 nm 厚 Pt 底層電極之 AFM 圖	43
圖 4-1-3($\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}$) FeO_3 薄膜沉積於 10-40 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 AFM 圖	44
圖 4-1-4($\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}$) FeO_3 薄膜於 10-40 nm 厚 Pt/Glass 基板 上之 P-E 曲線圖	45
圖 4-1-5($\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}$) FeO_3 薄膜沉積於 10-40 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 J-E 曲線圖	46
圖 4-2-1($\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x$) FeO_3 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板 上之 XRD 圖	50
圖 4-2-2 BSFO 薄膜之(110)繞射峰之 2θ 與 x 之關係圖	50
圖 4-2-3 沉積於 Pt 底層電極上之 200 nm 厚的 BSFO 薄膜 之 SEM 圖	52
圖 4-2-4 沉積於 Pt 底層電極上之 200 nm 厚的 BSFO 薄膜 之 AFM 圖	53
圖 4-2-5($\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x$) FeO_3 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板	

上之 P-E 曲線圖	55
圖 4-2-6(Bi _{1-x} Sm _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板 上之漏電流密度與外加電場關係圖	57
圖 4-3-1(Bi _{1-x} La _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上 之 XRD 圖	61
圖 4-3-2BLFO 薄膜之(110)繞射峰之 2θ 與 x 之關係圖	61
圖 4-3-3 沉積於 Pt 底層電極上之 200 nm 厚的 BLFO 薄膜 之 SEM 圖	62
圖 4-3-4 沉積於 Pt 底層電極上之 200 nm 厚的 BLFO 薄膜 之 AFM 圖	63
圖 4-3-5(Bi _{1-x} La _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上 之 P-E 曲線圖	65
圖 4-3-6(Bi _{1-x} La _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上 之漏電流密度與外加電場關係圖	67
圖 4-4-1(Bi _{1-x} Pr _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上 之 XRD 圖	71
圖 4-4-2BPFO 薄膜之(110)繞射峰之 2θ 與 x 之關係圖	72
圖 4-4-3 沉積於 Pt 底層電極上之 200 nm 厚的 BPFO 薄膜 之 SEM 圖	74

圖 4-4-4 沉積於 Pt 底層電極上之 200 nm 厚的 BPFO 薄膜 之 AFM 圖	75
圖 4-4-5(Bi _{1-x} Pr _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上 之 P-E 曲線圖	77
圖 4-4-6(Bi _{1-x} Pr _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上 之漏電流密度與外加電場關係圖	79
圖 4-5-1(Bi _{1-x} Ho _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板 上之 XRD 圖	83
圖 4-5-2 沉積於 Pt 底層電極上之 200 nm 厚的 BHFO 薄膜 之 SEM 圖	85
圖 4-5-3 沉積於 Pt 底層電極上之 200 nm 厚的 BHFO 薄膜 之 AFM 圖	86
圖 4-5-4(Bi _{1-x} Ho _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板 上之 P-E 曲線圖	88
圖 4-5-5(Bi _{1-x} Ho _x)FeO ₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板 上之漏電流密度與外加電場關係圖	89

第一章 緒論

1-1 前言

科技的日新月異，人們對於電子產品的需求日漸提升，然而，大量生產所形成的嚴重汙染，也使得環保意識逐漸獲得重視，因此，高汙染、高耗能的傳統材料已面臨不堪使用的困境，低汙染、低耗能且高續航力的材料，儼然成為科技發展的重要課題，尤其在記憶體材料方面的發展更為顯著。

從記憶體的演進開始，1956年，由IBM開始使用的硬碟(Hard disk drive, HDD)¹，擁有極大的容量，但讀寫速度較慢；1968年，同樣由IBM所開發出的動態隨機存取記憶體(Dynamic random-access memory, DRAM)²，則擁有極快的讀寫速度，但屬於揮發性記憶體³，則無法在無電源供應的狀態下保存資料；最後在1984年，由Fujitsu所開發出的快閃記憶體(Flash memory)⁴，便解決了上述兩者的缺點，具有非揮發性的記憶能力，又能快速地反覆讀寫，更兼具優於機械式硬碟的抗震性，在行動電子元件上的應用更為實用，例如：SD記憶卡、隨身碟及固態硬碟。但由於快閃記憶體的寫入機制，勢必對記憶單元的結構造成一定程度的耗損(Memory wear)⁵，因此此在讀寫次數上受限制，然而，鐵電記憶體將可克服此缺陷。因

此，開發具有非揮發性、快速讀寫及高續航力的鐵電記憶材料將備受矚目。

鐵電記憶體(FeRAM)⁶於 1999 年，由日商富士通(Fujitsu)微電子有限公司量產發售，此記憶體以鋇鈦酸鉛(PZT)⁷作為主要材料，儲存量遠高於同期的其他記憶體，並兼具低耗能及高傳輸速度的特性，可滿足各項行動電子產品的需求，在應用上具有非常大的優勢⁸，如下表 1-1-1 所示。但由於環保意識的提升，含鉛的材料被認為是一種污染物。然而，BiFeO₃(BFO)是一種不含鉛的鐵電材料，因此能取代含鉛的 PZT 作為鐵電隨機存取記憶體⁹。另外，BFO 存在獨特的多鐵特性，是目前唯一在室溫下同時具有鐵電性以及反鐵磁性的材料，甚至可應用在磁電耦合記憶體¹⁰元件上。

表 1-1-1 FRAM 和其它元件間規格差異的比較表¹¹

	FRAM	EEPROM	FLASH	SRAM
記憶體類別	非揮發性	非揮發性	非揮發性	揮發性
資料改寫方法	覆寫	擦除+覆寫	擦除+覆寫	改寫
寫入時間	150 ns	5 ms	10 μs	55 ns
續航力	10 兆次	100 萬次	10 萬次	無制限
加壓電路	不須	必須	必須	不須
維持資料的電源	不須	不須	不須	必須

1-2 多鐵材料

多鐵材料的定義為”同時具有兩種以上之有序性的材料”¹²，其中有序性分別為：鐵電性、反鐵電性、鐵磁性、反鐵磁性、鐵彈性及反鐵彈性。本研究中所使用的 BiFeO_3 (BFO)即為一種在室溫下同時具有鐵電性以及反鐵磁性之多鐵材料，而在多鐵材料中的電域及磁域是可以共存的¹³，如圖 1-2-1 所示，而在這種材料中的各種”域”之間存在耦合機制，可以相互進行控制以及觸發¹⁴，因此可藉由控制不同的外加場，改變材料內部的有序排列，例如藉由外加電場，來翻轉材料的磁極；亦可藉由外加磁場，來翻轉材料的電偶極。如圖 1-2-2 所示，有序性之間彼此受不同外加場影響，其中電性以及磁性間的耦合則稱為磁電耦合效應¹⁵。磁電耦合效應提供了元件更大的自由度以及應用上的可能性。且磁電多鐵材料能同時將磁極化量以及電極化量，同時儲存於同一個記憶單元，如此便能大幅提升資料的儲存量，因此磁電多鐵材料受到許多的關注。

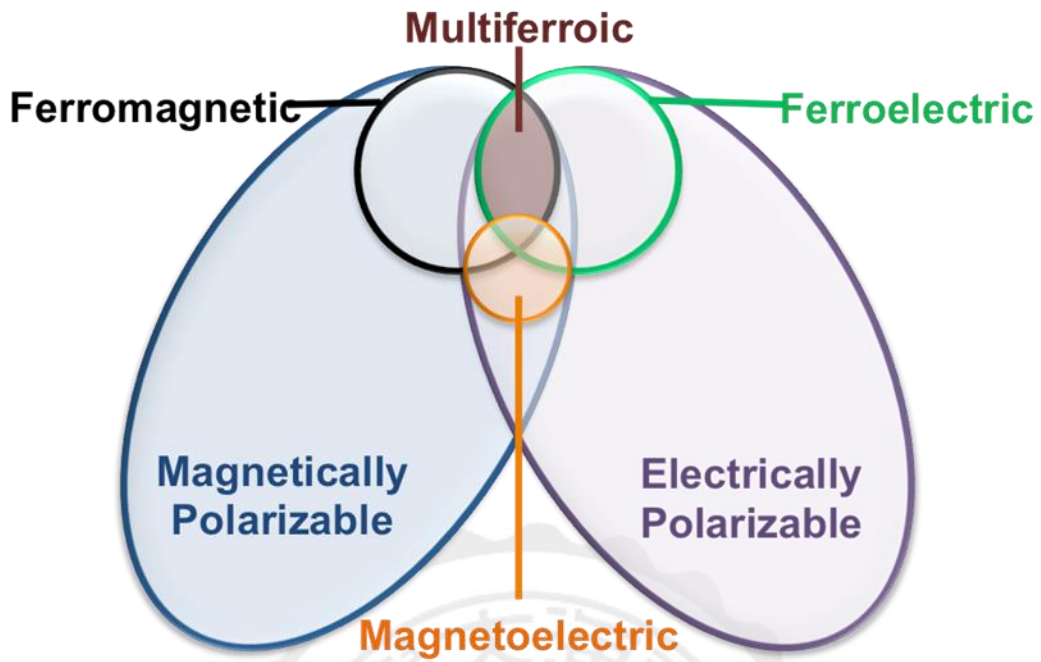


圖 1-2-1 多鐵材料的磁電關係圖¹⁶

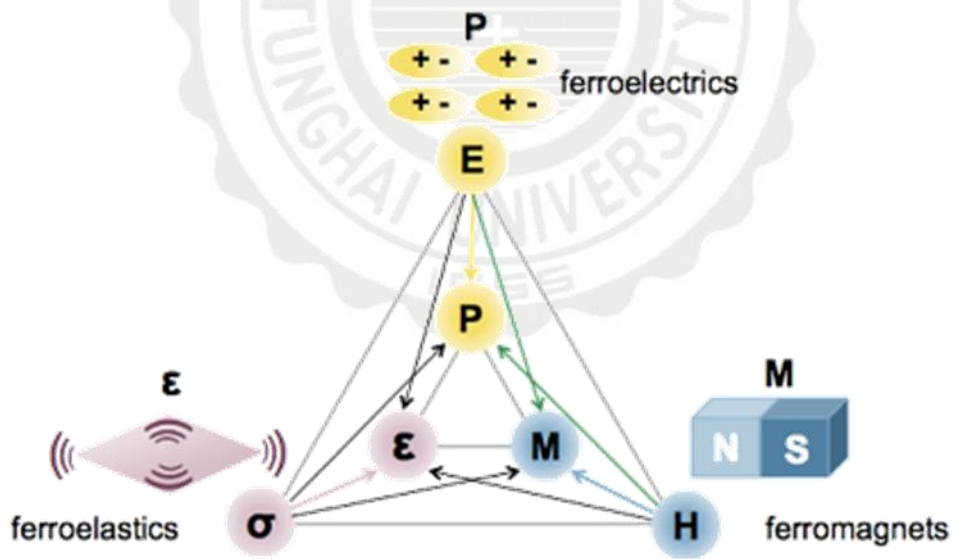


圖 1-2-2 磁電耦合機制的關係圖¹⁷

磁電效應的存在，在早期已被科學家預知，並在 1888 年，被 Wilhelm Röntgen 發現，當一介電材料通過電場時，其材料本身受到電場的影響而產生了磁極化¹⁸，然而，此一效應直到 60 年代才被明確地證實。50 年代末，一位俄國科學家指出，磁電效應理應存在於一個非時間對稱之物質中，而後一位俄國物理學家 Dzyaloshinskii 認為 Cr_2O_3 可滿足此一需求¹⁹。1966 年，E. Ascher 等人將 $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}$ 放置於 46°K 下，發現藉由外加磁場可翻轉電極化量之現象，驗證了磁電耦合效應之存在。如圖 1-2-3 所示，隨外加磁場增加， $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}$ 的磁致電壓也隨之增加，但當外加磁場提升至高於 6 kOe 時，材料的輸出電壓則會由正轉為負值，代表其電極化方向已被翻轉²⁰。

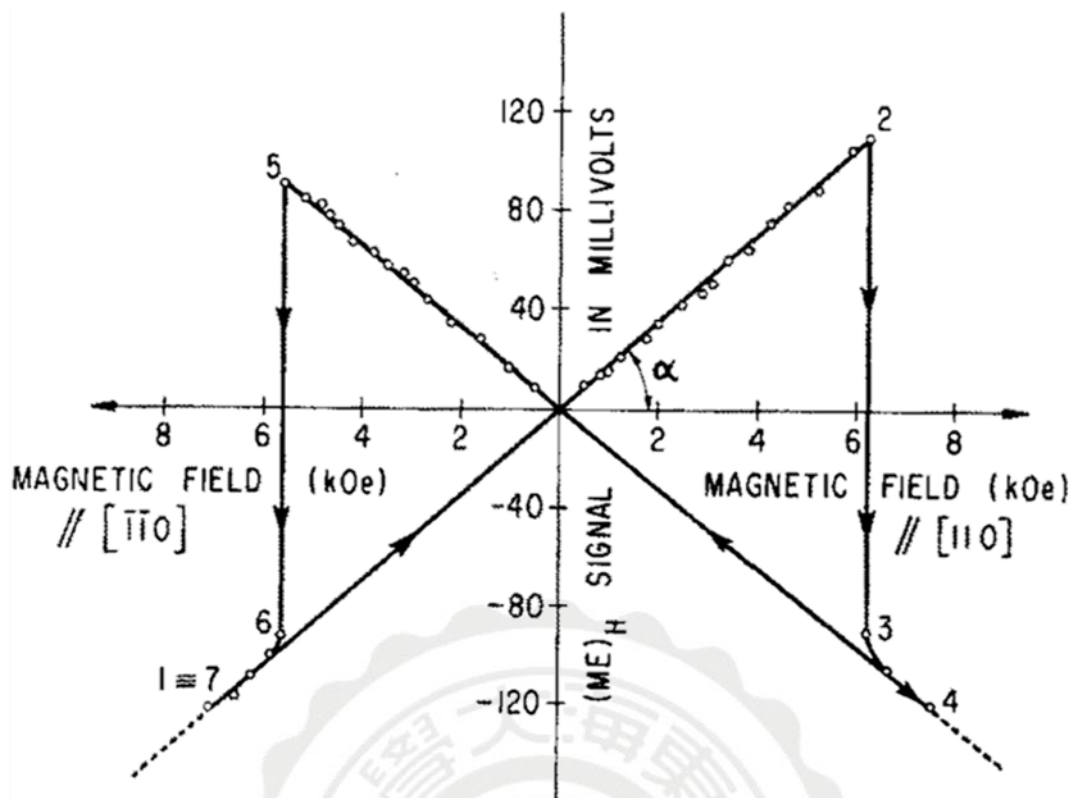


圖 1-2-3 $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}$ 於 46°K 下，其外加磁場與磁致電壓之關係圖²¹

然而，後續之研究卻因大多數的材料皆呈現較弱之磁電效應，而停滯相當長的時間，且由於單相的材料非常稀少，即便材料存在，在應用上仍有非常大的困難度。而在近年，由於理論技術發展的突破，得以預測多鐵材料的發展方向，也進而發展了更多具有強的磁電耦合效應之材料，磁電耦合效應又再度引發大量研究。另一方面，則由於磊晶技術的進步，使得在將材料製備成薄膜時，可藉由基板上的應力來控制薄膜晶體之結構，使得材料得以具有更強的磁電效應。

而 BFO 則是磁電效應中最受矚目的材料之一²²，由於 BFO 是目前唯一在室溫中同時具有鐵電性以及反鐵磁性之單相多鐵材料，具

有可以與半導體結合製成的條件，在實際應用上具有極大的發展潛力。且 BFO 在製作成薄膜後，將可展現出優於塊材 BFO 的鐵電性以及反鐵磁性。

BFO 屬於鈣鈦礦(ABO_3)化合物，其鐵電之居禮溫度為 $T_C = 1100$ °K²³，以及反鐵磁之涅爾溫度為 $T_N = 643$ °K²⁴，相較於其它的材料，BFO 具有較高的相轉變溫度，使其在研究及發展上舉有極大的優勢。

BFO 在製備上並不容易，因為 BFO 在製備過程中可能由於氧空缺的產生以及 Fe^{3+} 的出現²⁵，而導致具有較高的漏電流密度。BFO 之塊材製備通常是藉由 Bi_2O_3 與 Fe_2O_3 經由莫爾比例混合而成，但在不同溫度下會有不同的中間產物生成²⁶，尤其常伴隨著 Bi_2O_3 與 $Bi_2Fe_4O_9$ 的結構產生，而生成 $BiFeO_3$ 的結構則需要較高的製程溫度，而不同的溫度亦可導致不同的晶體結構，晶體結構會從較低溫開始的菱方相(rhombohedral phase)轉為正交相(orthorhombic phase)，最後再演變成為正交相(cubic phases)，如圖 1-2-4 所示。

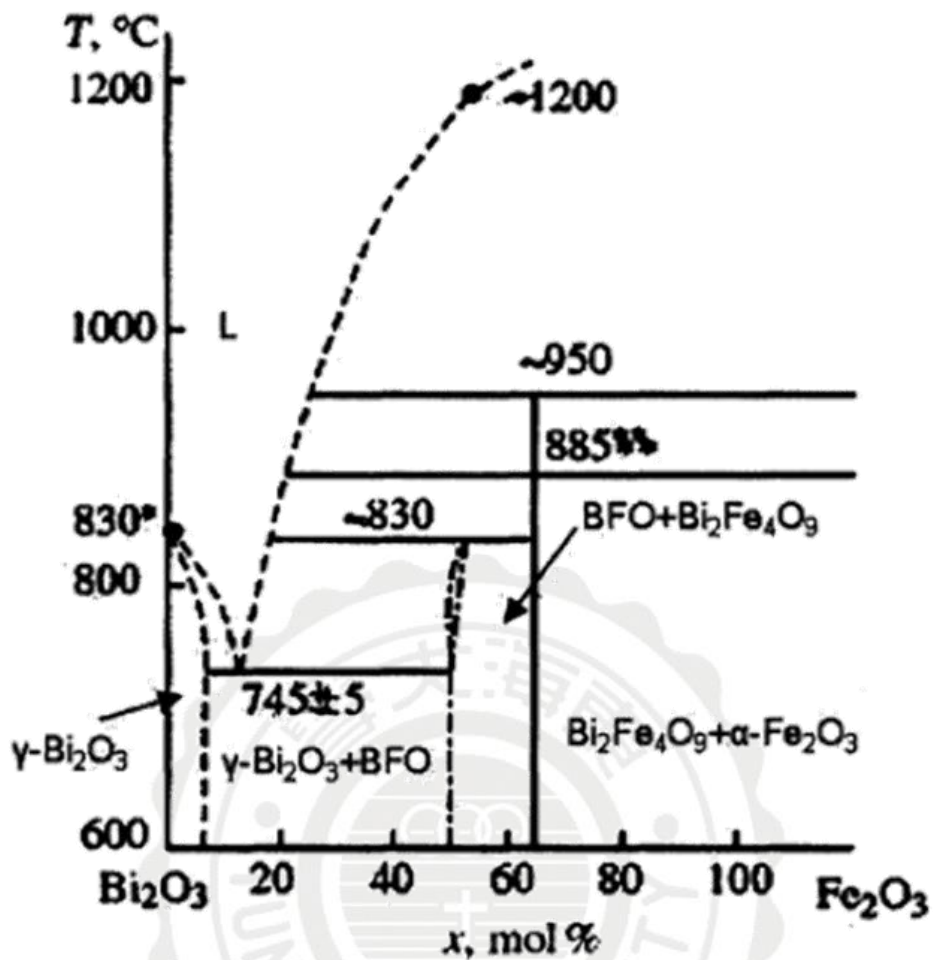


圖 1-2-4 BFO 之相圖²⁷

BFO 之單晶塊材的自發極化量非常低，當極化方向為 $\langle 111 \rangle$ 時，由於與自發極化量扭曲方向相同，其殘餘極化量 P_r 值約有 $1.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，相較其它極化方向來得高，但与其它材料相比仍相對較低，因此在運用上仍有待提升。

近年來，由於薄膜磊晶技術的進步，在實驗上也獲得更進一步的證實，當 BFO 製備成薄膜時，可使得電極化量大幅提升²⁸，且在不同方位取向之 BFO 薄膜也會展現不同的電極化量。

除了理論方面的研究不斷在進行外，許多研究單位也採用不同的製程條件來進行多鐵材料的研究，其中，較常使用的製程方式有脈衝雷射沉積法(PLD)²⁹、射頻磁控濺鍍法(RF magnetron Sputter)³⁰、³¹、金屬有機化學氣相沉積法(MOCVD)以及化學氣相沉積法(CVD)，其中又以脈衝雷射沉積法的研究最為廣泛。

在之前本實驗室的研究中發現，雖然 BFO 擁有多項優點，但由於氧空位以及結構上之缺陷的存在，導致 BFO 薄膜在較大的電場下，所量測到的電滯曲線結果，容易伴隨嚴重之漏電流密度所產生的誤差，而無法精準分析材料的電極化量。許多研究團隊為了改善 BFO 薄膜之漏電流密度過高的問題，除了在基板上對其底層效應的影響進行探討，近幾年也對 BFO 材料進行不同元素的置換，希望藉由不同元素置換 Bi 或 Fe，來減少氧空位甚至結構缺陷的產生，進而降低矯頑場以及漏電流的程度，以達到改善鐵電性抑或提升磁性。

1-3 BFO 之文獻回顧

1-3-1 磊晶 BFO 薄膜之文獻回顧

2002 年，V.R. Palker 等人³²，成功利用 PLD 製備 BFO 於複合基板上，並對鐵電性進行研究，也因此發現 BFO 有一個極大的漏電流存在。

2004 年，Jiefang Li 等人³³，討論在不同方位取向之 BFO 薄膜的鐵電性質，結果顯示，在 BFO(001)、BFO(101)以及 BFO(111)三種取向中，BFO(001)之電性矯頑場最小，BFO(111)電極化量最高。

2005 年，K-Young 等人³⁴，利用 PLD 將 BFO 薄膜蒸鍍於複合基板上，並觀察到高的電極化量 $2P_r = 140 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之鐵電特性，以及磁化量為 $2M_s = 7 \text{ emu}/\text{cm}^3$ 。

2006 年，Chia-Chang Lee 等人³⁵，成功以 RF 磁控濺鍍法將 BFO 薄膜成長於複合機板上，並改變不同薄膜厚度來討論厚度對鐵電性之影響，實驗結果發現在適當的膜厚下可獲得較佳的鐵電性與小的漏電流密度。

2009 年，Lu You 等人³⁶，成功以 PLD 將 BFO 薄膜成長於單晶基板上，並改變鍍製時的氧氣分壓，其結果顯示在適當的氧氣分壓下會有較低的漏電流以及良好的鐵電性。

2011 年，A.T. Raghavender 等人³⁷，利用 PLD 鍍製 BFO 薄膜，

並改變其薄膜厚度來討論厚度對磁特性之影響，實驗結果發現，膜厚的不同以及參雜元素的不同，對於磁特性皆會產生影響。

2013 年，本實驗室田士宏學長³⁸，成功以 PLD 製備 BFO 薄膜於不同厚度之 Pt(111)/Glass 基板上，並指出不同厚度之 Pt 底層電極，由於表面形貌不同，對 BFO 薄膜之鐵電性有所影響。

1-3-2 參雜 BFO 之文獻回顧

2006 年，Yi-Hsien Lee 等人³⁹，利用 RF 磁控濺鍍法將參雜 La 之 BFO 濺鍍於複合基板上，實驗結果發現，La 元素之參入能有效降低 BFO 薄膜之電矯頑場，且抗疲勞程度也有所提升。

2008 年，S. Fujino. 等人⁴⁰，首次利用 PLD 製備參雜 Sm 之 BFO 薄膜於單晶的 STO(100)基板，結果顯示 Sm 之參雜比例多寡會影響 BFO 薄膜之結構以及鐵電性，並在參入比例為 13%~15%之間時，結構呈現為異相界的區間，如圖 1-3-1 所示，且在異相界範圍中，材料會呈現較強的壓電特性。

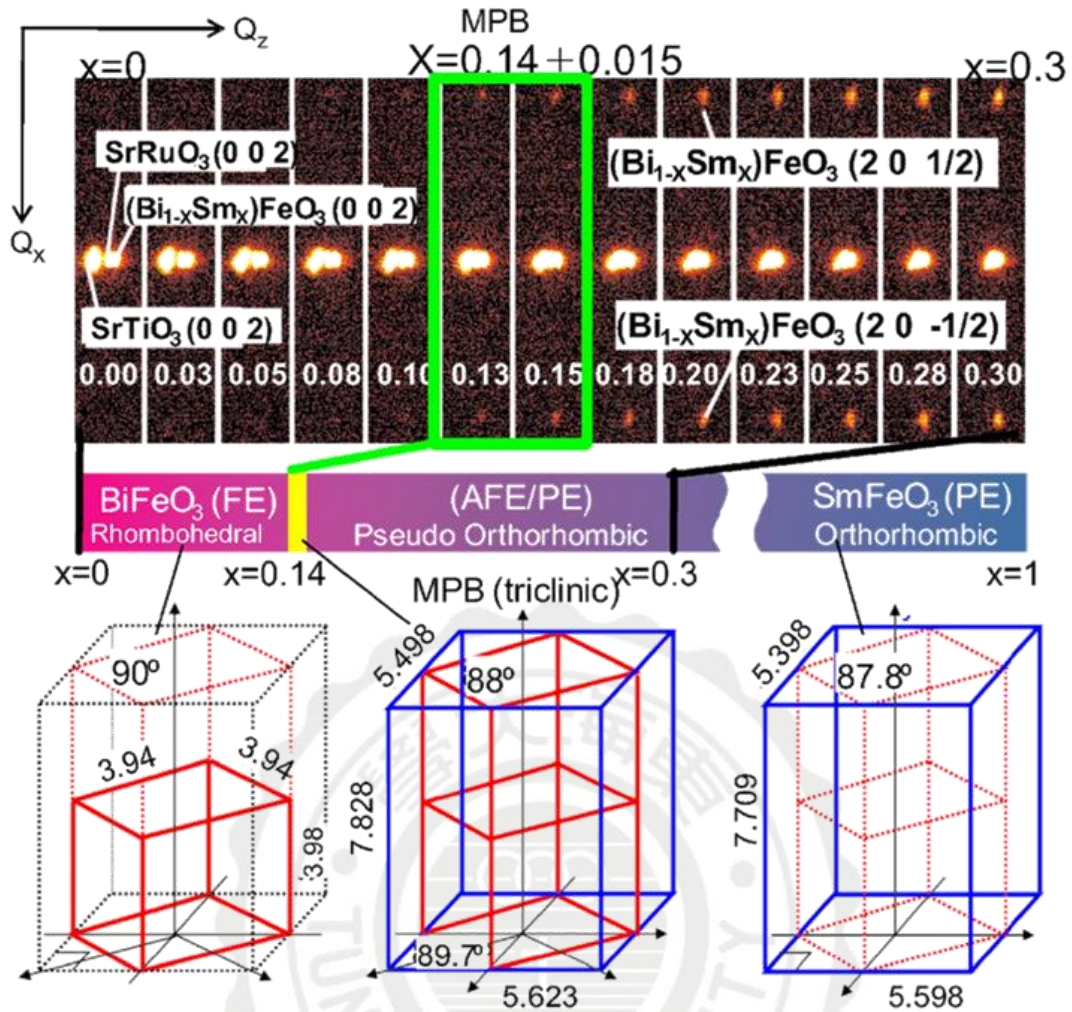


圖 1-3-1 BSFO 之 MPB 相圖⁴¹

2010 年，V. A. Khomchenko 等人⁴²，利用固相反應法製備出 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{FeO}_3$ ($x = 0.10, 0.15, 0.20$) 的塊材，實驗結果顯示，Sm 之參入比例 x 在高於 0.15 時，磁特性會有明顯的提升。

2010 年，F. Yan 等人⁴³，藉由 PLD 製備 $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ 在 Pt(111)/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上，並發現其鐵電性以及磁特性皆有所提升， $2P_r = 210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 且 $M_s = 15 \text{ emu}/\text{cm}^3$ 。

於 2011 年，Nari Jeon 等人⁴⁴，利用固相反應法， $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{FeO}_3$ 的塊材，並且改變 Ho 的含量，結果顯示，漏電流隨著 Ho 的摻入而

降低，鐵電的反轉特性也會增加，鐵磁特性也會隨之而變好。

於 2012 年，S.K. Singh 等團隊⁴⁵，利用 chemical solution deposition 製備 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{FeO}_3$ ($x = 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$)，實驗結果顯示在 Sm 含量 7.5% 時，結構同時具有菱方和正交結構並有良好的鐵電行為、磁特性與幾乎無疲勞， $2P_r$ 則有達到 $140 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

於同年，Cheng Meng 等團隊⁴⁶，用 sol-gel 法製備出不同含量 Nd 的 BFO 薄膜製備在 STO 單晶基板上，實驗結果顯示，隨著 Nd 含量增加，會使晶粒細化，且會使的鐵電特性變好且減少漏電流的存在。

於 2015 年，Wei Sun 等團隊⁴⁷，利用 sol-gel 法製備出 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{FeO}_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$) 在複合機板上 Pt(111)/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ，實驗結果顯示出隨著 Sm 的增加會有結構的轉變以及提升鐵電和壓電的特性，並提出在不同的基板會因熱膨脹係數，所導致異相界範圍會在不同 Sm 的含量下出現。

由以上的結果顯示，隨著不同的元素摻入，和改變摻入元素比例的改變，有將提升鐵電、壓電與磁特性的效果。各研究有使用各種不同的方法製備，基本也幾乎都為單晶或複合基板。故本研究使用脈衝雷射沉積法製備 BFO 膜，並使用價格低廉的玻璃基板，且改變不同的摻入元素 La 及 Sm 其不同比例，以及改變各沉積時的實驗

參數，並其使材料有最佳化的鐵電性。

表 1-3-1 各項 BFO 研究之年表

年分	作者	實驗結果	文獻
2002	V.R.Palker 等人	對 BFO 有初步的了解，發現 BFO 擁有極大漏電流的現象	21
2004	Jiefang Li 等人	對於 BFO 的序化取向做研究，結果不同取向的鐵電特性以及疲勞程度也有所不同，其中以 (001) 之電矯頑力最低，(111) 電極化量最高	22
2005	K-Young 等人	成功利用 PLD 製備 BFO 在複合基板上，其 $2P_r = 140 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $2M_s = 7 \text{ emu}/\text{cm}^3$	23
2006	Chia-Chang Lee 等人	對於不同 BFO 膜厚對電做討論，結果發現在適當的膜厚下會有較好的鐵電特性與較小的漏電流	24
2005	Lu You 等人	成功用 PLD 將 BFO 長於單晶基板上，並改變鍍製時的氧壓，其結果顯示在適當的氧壓下會有較小的漏電流及良好的鐵電性	25
2011	A.T.Raghavender 等人	對於不同 BFO 膜厚對磁做討論，結果顯示膜厚和參雜不同元素會影響磁特性	26
2013	H.W.Chang 等人	對於不同 Pt 厚度作探討，發現由於厚度的不同，其粗糙度的對鐵電性也有所變化，越平坦鐵電性越好	27
2006	Yi-Hsien Lee 等人	成功製備 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜，發現其有增加疲勞質之作用，與改善其鐵電特性	28
2008	S.Fujino 等人	首次成功製備出 $(\text{Bi}_{1-0.7}\text{Sm}_{0-0.3})\text{FeO}_3$ 薄膜，發現在異相界時會有較高的壓電以及可維持一定的電極化量	29
2010	V .A .Khomchenko 等人	成功製備出 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{FeO}_3$ ($x = 0.10, 0.15, 0.20$) 的塊材，並發現在高於 Sm15% 時，磁性會被提升	30
2010	F. Yan 等人	成功製備 $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ ，並於結果發現鐵電和鐵磁性質都有明顯提升	31
2011	Nari Jeon 等人	成功製備 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{FeO}_3$ 塊材，並顯示其擁有降低漏電流的特性	32
2012	S.K. Singh 等人	成功製備 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{FeO}_3$ ($x = 0.025, 0.050$,	33

		0.075, 0.100)，並在含量 7.5%時結構同時具有菱方和正交結構，並有良好的鐵電行為、磁特性且幾乎無疲勞	
2012	Cheng Meng 等團隊	用 sol-gel 法製備出不同含量 Nd 的 BFO 薄膜製備在 STO 單晶基板上，實驗結果顯示，隨著 Nd 含量增加，會使晶粒細化，且會使的鐵電特性變好且減少漏電流的存在。	34
2015	Wei Sun 等人	成功製備(Bi _{1-x} Sm _x)FeO ₃ (x = 0.05, 0.10, 0.15) 薄膜並發現在異相界中會提升壓電的特性，並提出在不同的基板會影響異相界出現範圍	35



1-4 稀土元素之參雜

稀土元素是由元素週期表第 III 族之元素釷、釷和鐳系元素共 17 種化學元素的合稱。本研究中所選用之元素 Sm、La、Pr 及 Ho 皆屬於鐳系之稀土元素，各別之離子半徑分別為 $\text{La}^{3+}(1.160 \text{ \AA}) > \text{Pr}^{3+}(1.126 \text{ \AA}) > \text{Sm}^{3+}(1.079 \text{ \AA}) > \text{Ho}^{3+}(1.041 \text{ \AA})$ ⁴⁸。而在參雜 BFO 的研究中⁴⁹，又以 Sm 及 La 的研究最為廣泛⁵⁰，主要是由於參入 Sm 之 BSFO，其結構之異相界所涵蓋的成分比例非常寬廣，在探討結構對電性、磁性甚至壓電性上，具有非常重要之研究價值⁵¹。La 則由於離子半徑 $\text{La}^{3+}(1.16 \text{ \AA})$ 與 $\text{Bi}^{3+}(1.17 \text{ \AA})$ 近乎相同，但參入 La 仍有助於改善漏電流並提升鐵電性，因此被廣泛討論⁵²。然而，Pr 及 Ho 之離子半徑則分別界在大、小於 Sm 之離子半徑，且鮮少人探討其以 PLD 製備下之多晶薄膜的鐵電性，因此選擇 Sm、La、Pr 及 Ho 作為參雜元素進行研究。

1-5 研究動機與目的

BFO 在室溫下同時具有鐵電性及反鐵磁性，且其含有高的居禮溫度約在 1100°K 以及高的涅爾溫度約在 640°K ，因此在自旋電子設備及非揮發性的記錄媒體上，都有很好的研究潛力，因此許多的團隊也對 BFO 展開了許多的研究。

雖然 BFO 擁有以上好的特點，但因為有氧空缺以及結構缺陷的存在，導致 BFO 薄膜漏電流會因為氧空缺或結構缺陷等的影響而過大，為了使的 BFO 能有更好的應用，因此有許多團隊對於基板效應以及改變各種參數來進行研究，也有許多團隊藉由在 BFO 裡摻入不同的元素，藉由替代 Bi 或者 Fe 來降低其電矯頑力以及漏電流的產生並提高鐵電和磁特性。但在文獻中，所使用的基板多為較昂貴的氧化物單晶基板。因此，本研究欲利用便宜的玻璃基板，並在其上濺鍍一層很薄的 Pt 底層，來降低其成相溫度與提升結構上的穩定性，在以往對於摻雜的研究中，La、Nd 以及 Sm 的研究最為大眾所研究，除了能改善鐵電特性外，因為其原子半徑較小的緣故，造成 spin 的傾斜，使其鐵磁特性也隨之改善。因此，本研究摻入擁有較相似的元素，分別為 Sm、La、Pr 以及 Ho 並改變其含量，將其沉積在玻璃基板上，並改變沉積參數，例如改變氧壓、溫度和雷射的沉積頻率等，對其鐵電及磁性做研究並探討之。希望能夠降低 BFO 的

漏電流，以及改善其鐵電與磁特性。由於我們使用的是玻璃基板，
如果可以以較低成本的方法就可以改善 BFO 的鐵電特性以及降低漏
電流的產生，對於在商業上的量產以及應用上將會有很大的幫助。



第二章 理論基礎

2-1 鐵電特性

鐵電特性的產生，是由於鐵電體本身具有自發極化，而藉由外加電場作用，可以控制內部電偶極矩朝向電場方向排列而產生電滯效應；而當除去外加電場作用後，材料仍保有殘餘極化量 P_r (remanent polarization)⁵³。鐵電材料本身具有高的介電值，可以儲存較多的電荷。FeRAM 和一般的 DRAM 的結構一樣，主要不同在於儲存電荷的薄膜的不同。且 FeRAM 還有低讀寫電壓、較快的讀寫速度及較高的讀寫次數等優點。但由於有漏電流、及抗疲勞等缺點，如何去解決這些缺點，在一些相關的製程上也需要改善。此外，鐵電材料也同時具有焦電性、壓電性⁵⁴。其關係如圖 2-1-1 所示。

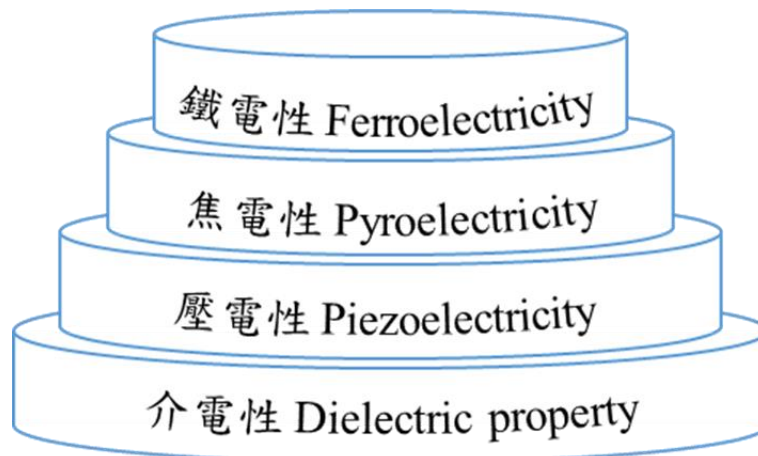


圖 2-1-1 電子陶瓷屬性關係圖⁵⁵

2-1-1 介電性與極化

1. 介電性與介電常數

理想介電質晶體中，通常為絕緣體材料，電子被原子核束縛，在未加電場前呈現電中性⁵⁶；在一般電場下，束縛電子只能做很小的位移，此現象即為極化(polarization)。主要由外加電場使絕緣體內部偶極矩排列所造成的，可用來儲存電荷。像是一些平行面板電容器：

$$C_0 = \frac{A\epsilon_0}{d}$$

C_0 ：幾何電容， A ：電極面積， ϵ_0 ：真空中的介電常數， d ：樣品厚度。

由此公式可知道在一些元件技術上的調整，可以用高介電常數的材料或是縮短面板間之距離來提升電荷儲存量。而電場、介質內部電場與真空時的電場比值，稱為介電常數，可表示成：

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0}$$

介電損耗與極化延遲及漏電流有關，在現實環境條件下，原子、分子及電子間的交互作用的摩擦行為，使介電質的極化延遲，而非立即產生，此現象導致損耗並且變成焦耳熱消耗掉。任何介電質都不可能完全絕緣，故薄膜內部結構愈緻密，就能降低漏電流。

2. 極化機制及頻率特性

發生極化的物理機制主要有四種^{57、58、59}，有電子極化(Electric polarization)、離子極化(Ionic polarization)、電偶極極化(Dipole polarization)及空間電荷極化(Space charge polarization)，如圖 2-1-2 所示。

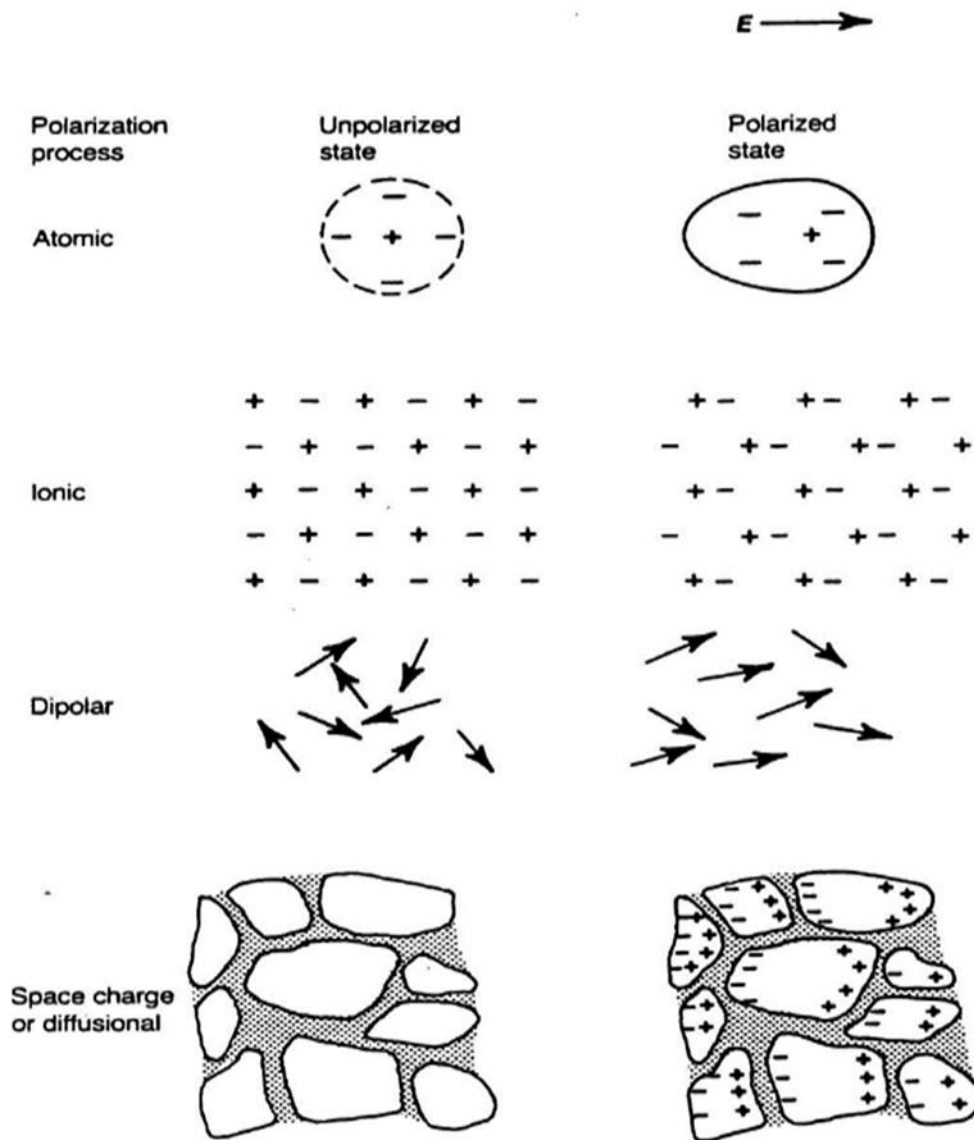


圖 2-1-2 四種極化機制示意圖⁶⁰

2-1-2 鐵電性滯迴曲線

因鐵電材料本身具有自發極化行為(Spontaneous polarization)，則電滯迴線(hysteresis loop)即是鐵電體的特徵曲線，即極化(Polarization)對電場(Electric field)的電性圖(P-E 關係圖)，若無自發極化的現象，如一般的介電材料，P-E 圖將為一斜線，可用鐵電測量儀器測量。如圖 2-1-3 中 x 座標為電場 E，y 座標為極化強度 P。當電場從 0 開始增加時，自發極化(spontaneous polarization)沿電場方向的晶域變大，而自發極化與電場相反方向的晶域變小，這樣極化強度隨著外電場的增加而增加⁶¹，如圖 2-1-3，OA 段曲線所示電場強度持續增大，極化強度達到飽和，極化強度隨外電場線性增加；如圖 BC 段曲線，在縱座標 P 上所得的截距 P_s ，被稱為飽和(saturation)極化強度，相當於每個單晶域原來已存在的自發極化強度；電場從圖中 C 處開始下降，極化強度也會隨之減小，當電場為零時，極化強度並不會消失，即極化量時會受到彼此鄰近晶域的影響，所以不會回到 O 點，而是有一般所謂的殘留極化率 P_r (remanent polarization)，將電場沿反方向增加，到達圖中 E_c 處時，陶瓷的極化強度為零。反向電場繼續增加時，極化強度反向，當反向極化強度達到飽和以後，再減少反向電場，則極化強度沿另一路線 FGC 變化。

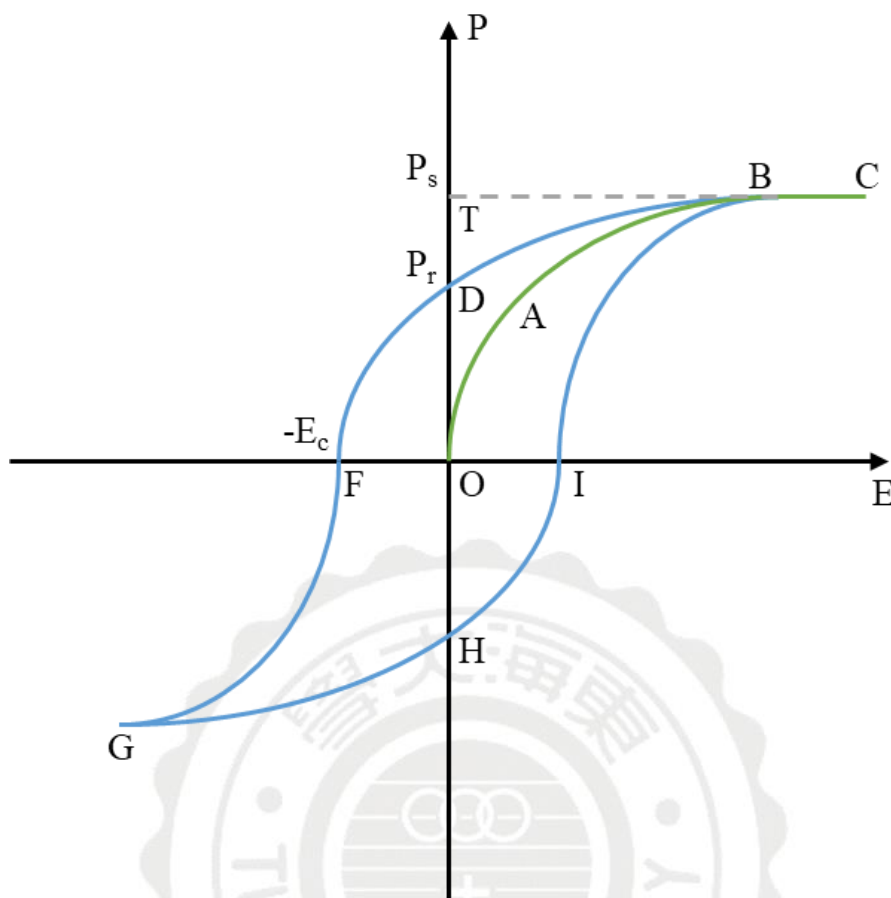


圖 2-1-3 理想鐵電材料電滯曲線圖⁶²

矯頑電場強度(coereive electric filed, E_c)，是對鐵電陶瓷施加反向電場，使原來陶瓷內部殘餘極化強度為零時的電場。不同的材料的矯頑場強度是不同的。

以上，鐵電材料因具有電場和極化相互間有遲滯的特性，當電場為零時仍保有殘留極化量，亦即是當所加電場或電壓消失後仍能保持記憶，這也就是為什麼鐵電材料可做為非揮發性記憶元件的原因⁶³。

2-2 薄膜沉積原理

薄膜的成長是由外來的原子到達基板表面並附著，外來的原子本身帶有一些能量，可藉由基板加熱、紫外光源照射、離子束撞擊等各種方式，亦可提供額外的能量給到達表面的原子，讓其有足夠的動能來進行表面擴散，在一連串的物理吸附(凡得瓦爾力)或化學吸附(鍵結形成)其過程及成長團聚等過程如圖 2-2-1 及 2-2-2，其中因能量的失得之間而變換位置，最後會有較大的機會得以佔入最低能量位置，如此可降低薄膜內結晶缺陷的數目。當然，如果到達表面的原子的數目太多，也會阻礙原子在表面的擴散而有反效果；表面擴散的不足，在極端的情況下甚至會使得薄膜形成非晶構造。另一方面，如果到達表面的原子不斷地獲得能量，那麼脫附(desorption)的現象會變顯著而使得薄膜厚度跟著變薄。這些過程不斷重複、吸收與釋放能量，最後達到熱力學與動力學穩定平衡，形成我們所想要的薄膜。

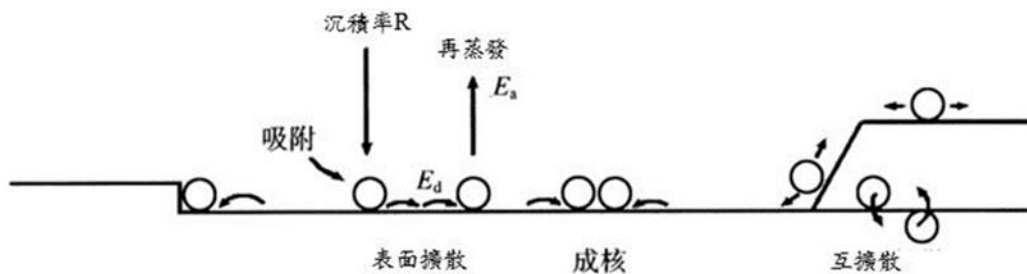
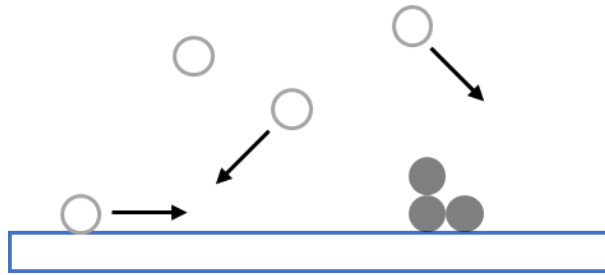
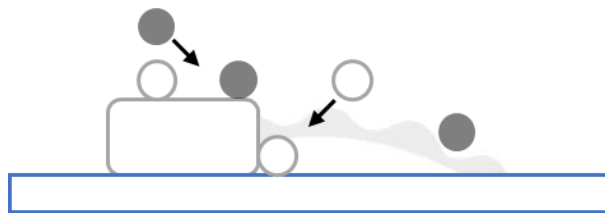


圖 2-2-1 原子沉積時初始的運動狀態⁶⁴

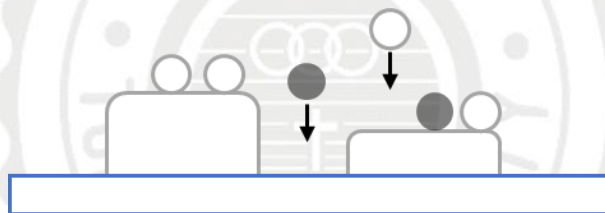
(a) 成核



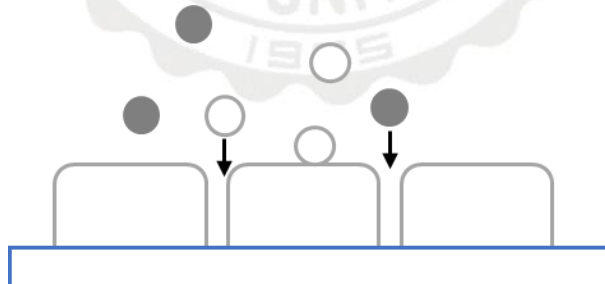
(b) 晶粒成長



(c) 晶粒聚結



(d) 縫道填滿



(e) 薄膜沉積

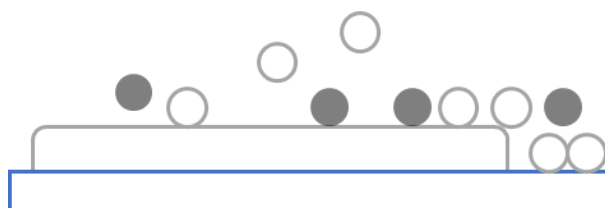


圖 2-2-2 薄膜沉積步驟⁶⁵

2-3 脈衝雷射沉積機制

PLD 的系統設備簡單，相反，它的原理卻是非常複雜的物理現象。它涉及高能量脈衝輻射衝擊固體靶時，雷射光與物質之間的所有物理相互作用，亦包括等離子羽狀物的形成，其後已熔化的物質通過等離子羽狀物到達已加熱的基片表面的轉移，及最後的膜生成過程。所以，PLD 一般可以分為以下四個階段：

1. 雷射光輻射與靶的相互作用
2. 熔化物質的動態
3. 熔化物質在基片的沉積
4. 薄膜在基板表面的成核 (nucleation) 與生成

在第一階段，雷射光束聚焦在靶的表面。達到足夠的高能量通量與短脈衝寬度 (short pulse duration) 時，靶表面的一切元素會快速受熱，到達蒸發溫度。物質會從靶中分離出來，而蒸發出來的物質的成分與靶的化學計量相同。物質的瞬時溶化率 (instantaneous ablation rate) 大大取決於雷射光照射到靶上的流量。熔化機制涉及許多複雜的物理現象，例如碰撞、熱，與電子的激發、層離，以及流體力學。

在第二階段，根據氣體動力學定律 (laws of gas-dynamic)，發

射出來的物質有移向基片的傾向，並出現向前散射峰化（forward peaking）現象。據 R. K. Singh 描述，空間厚度隨函數 $\cos^n\theta$ 而變化，而 $n \ll 1$ 。雷射光光斑的面積與等離子的溫度，對沉積膜是否均勻有重要的影響。靶與基板的距離是另一個因素，支配熔化物質的角度範圍。花房（Hanabusa）亦發現，將一塊障板放近基板會縮小角度範圍。

第三階段是決定薄膜質素的關鍵。放射出的高能核束碰擊基片表面，可能對基片造成各種破壞。如圖 2-3-1 表示相互作用的機制。高能核束濺射表面的部分原子，而在入射流（incident flow）與受濺射原子之間，建立了一個碰撞區。膜在這個熱能區（碰撞區）形成後立即生成，這個區域正好成為凝結粒子的最佳場所。只要凝結率比受濺射粒子的釋放率高，熱平衡狀況（thermal equilibrium condition）便能夠快速達到，由於熔化粒子流減弱，膜便能在基板表面生成。

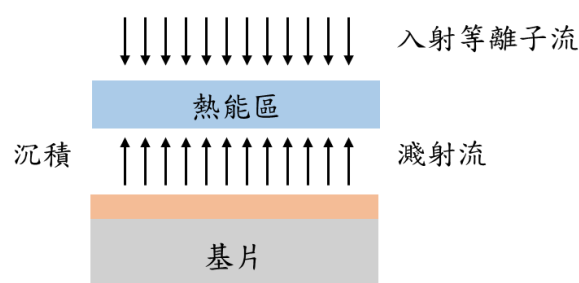


圖 2-3-1 等離子與基板相互作用原理圖⁶⁶

第三章 實驗方法

3-1 實驗材料

基板：

使用康寧玻璃 1737 作為玻璃基板。

底層電極：

使用磁控射頻濺鍍系統沉積 Pt 於玻璃基板上，沉積之 Pt 厚度分別為 10 nm、20 nm、30 nm。

$\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ 之靶材：

本實驗使用靶材皆由輔仁大學物理系杜繼舜老師所提供。靶材是由粉末以固態反應法並在高溫下合成。以下為靶材之成分：

- $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.05、0.10、0.12、0.14、0.16$)
- $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.05、0.10、0.15$)
- $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25$)
- $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25$)

製程氣體：

超高純度氧氣(O_2)：99.9995%

3-2 實驗設備

本實驗選用的雷射為 Nd-YAG 固態雷射，以 355nm 雷射波段，脈衝能量(Pulse energy)為 150 mJ 來進行薄膜沉積。表 3-2-1 為比較不同雷射波段之差異。

表 3-2-1 不同雷射波長比較

雷射波段(nm)	213	355 (本實驗使用)	1064
雷射能量	16 mJ	150 mJ	800 mJ
雷射源	雷射剝鍍	雷射剝鍍	雷射蒸鍍
濺鍍範圍	較窄	較窄	較廣

如圖 3-2-1 所示，脈衝雷射沉積法是用高功率脈衝雷射光束，經過透鏡聚焦後打入真空腔內之靶材，雷射光束照射靶材表面，靶材表面吸收高能量而瞬間氣化成一團具有高能量的電漿氣體，此蒸氣元素比例與靶材幾乎相同，因此較容易產生預期的相組成。然而，高能量電漿撞擊到基板之後，尚有動能進行擴散排列形成薄膜。

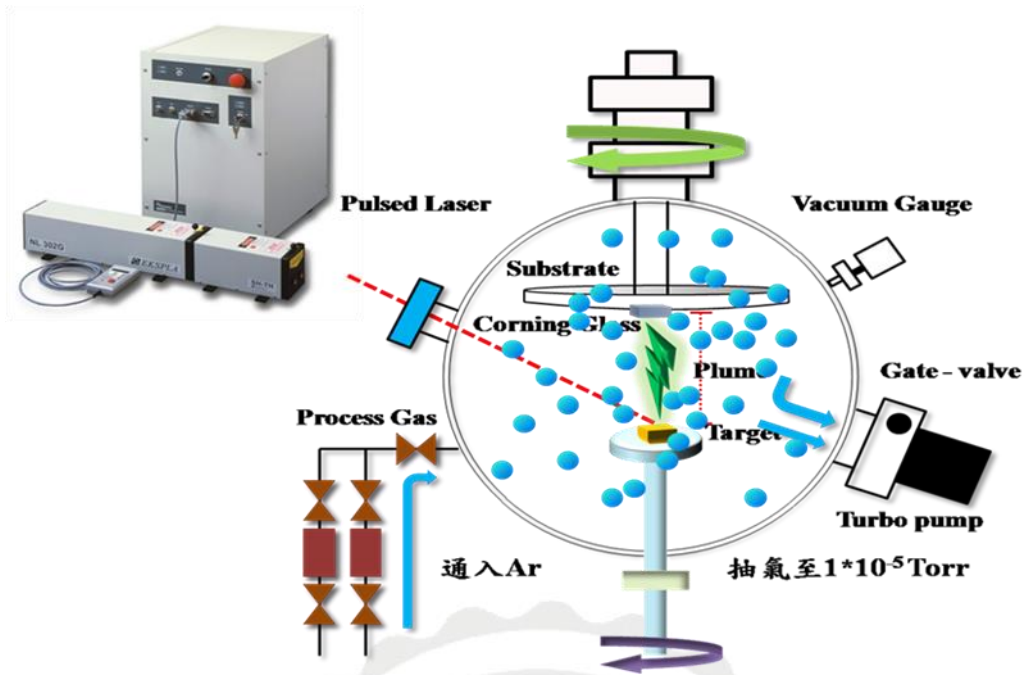


圖 3-2-1 Nd-YAG 脈衝雷射電源供應器、雷射槍體與腔體內外部構⁶⁷

腔體內部部分，使用乾式幫浦配合渦輪分子幫浦抽真空至 5×10^{-6} Torr 以下，腔內升至所需溫度，之後便可以開始進行雷射沉積 BFO 薄膜於 Pt 為緩衝層之玻璃基板上。其膜層結構示意圖如圖 3-2-2。

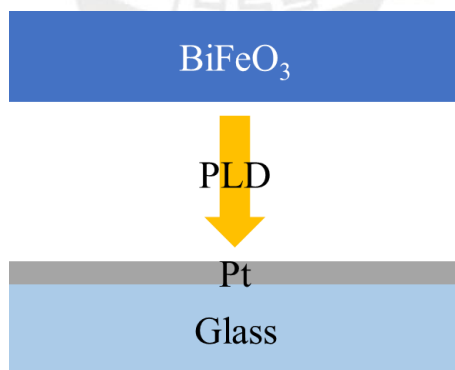


圖 3-2-2 BFO 薄膜膜層結構示意圖

3-3 實驗流程

3-3-1 基板之清洗與步驟

基板表面的乾淨程度，這會嚴重影響所製作出的材料與元件的特性，尤其在製備多層膜結構時，其每一層膜間介面的影響更是重要，所以實驗前的每一個清洗的步驟，將會關係到實驗之結果。

沉積薄膜前必須先將基板清洗乾淨，其目的是為了去除基板表面於切割、研磨及拋光時所附著之研磨材料、油脂、蠟等雜質或有機物質，以獲得無雜質的基板表面，增加濺鍍薄膜的附著力，避免因雜質附著而影響鍍膜的單一性。

步驟：

1. 置於丙酮有機溶劑中，以超音波震洗機震洗 20 分鐘。
2. 置於去離子水中，以超音波震洗機震洗 20 分鐘，去除有機溶劑。
3. 置於異丙醇有機溶劑中，以超音波震洗機震洗 20 分鐘。
4. 置於去離子水中，以超音波震洗機震洗 20 分鐘，去除有機溶劑。
5. 置於乙醇有機溶劑中，以超音波震洗機震洗 10 分鐘兩次。
6. 最後將清洗完之基板保存於無水酒精中。
7. 使用前以氮氣吹乾，放入載台並送入腔體。

3-3-2 薄膜製備參數與步驟

本實驗於康寧 1737 玻璃基板上，先以射頻濺鍍法鍍上不同厚度 Pt 作為底電極層，Pt 底層擁有(111)取向且膜面平整。並使用 PLD 製備 200 nm 厚之 BAFO 於玻璃基板，改變製程溫度與氧氣壓力使鐵電性最佳化，並觀察其結構及微觀結構與電性之相關性。先以前級幫浦抽氣至真空度至 5 mTorr 以下，接著啟動渦輪分子幫浦續抽至真空度低於 5×10^{-6} Torr。開啟加熱器加熱基板至所需溫度待一段時間後，通入該氧氣含量至腔體內部，達穩定後，接著開啟雷射調整波段及雷射能量。已進行 BAFO 薄膜沉積。實驗參數如表 3-3-1 所示。

表 3-3-1 薄膜製成參數

基板	Pt(111)/玻璃
背景壓力	3×10^{-6} Torr
工作距離	5 cm
雷射波段/雷射功率	355 nm/100 mJ
基板溫度	650 °C
工作壓力	30 mtorr
膜厚	200 nm

3-3-3 頂層電極製備參數與步驟

於沉積完 BAFO 後，待試片降溫至 80°C 左右時，破真空取出樣品，使用擁有直徑小於 0.5 mm 孔洞之遮罩後，將試片移至射頻濺鍍鍍上 Pt (50 nm)作為頂電極用以電性量測。製備 Pt 膜之參數如表 3-3-2 所示。

表 3-3-2 頂層電極製備參數

濺鍍功率	20 w
基板溫度	25°C
工作壓力	5 mTorr
氬氣流量	5.6 sccm
膜厚	50 nm

3-4 實驗量測

3-4-1 XRD 分析

θ - 2θ XRD⁶⁸採用的是對稱式布拉格繞射法(Symmetric Bragg Diffraction)，遵守 Bragg's Law ($2d\sin\theta = n\lambda$) 入射光與反射光相互對稱，亦即兩者與試片表面夾角相同，故可偵測與試片表面平行之結晶面，觀察材料織構(Texture)。由於 X 光對材料的穿透深度與 $\frac{\sin\varphi}{\mu}$ 成正比，其中 φ 為光源入射角， μ 為材料之線吸收係數。對大部份材料而言， $\frac{1}{\mu}$ 約為 10~100 mm，遠大於薄膜厚度，穿透深度大於 6 μm ，此時薄膜材料($< 1 \mu\text{m}$)的 X 光繞射訊號強度相形之下薄弱許多。故 θ - 2θ XRD 較不適合觀察薄膜材料之分析。本實驗所採用之 θ - 2θ X 光繞射儀其型號與其相關參數如表 3-4-1。

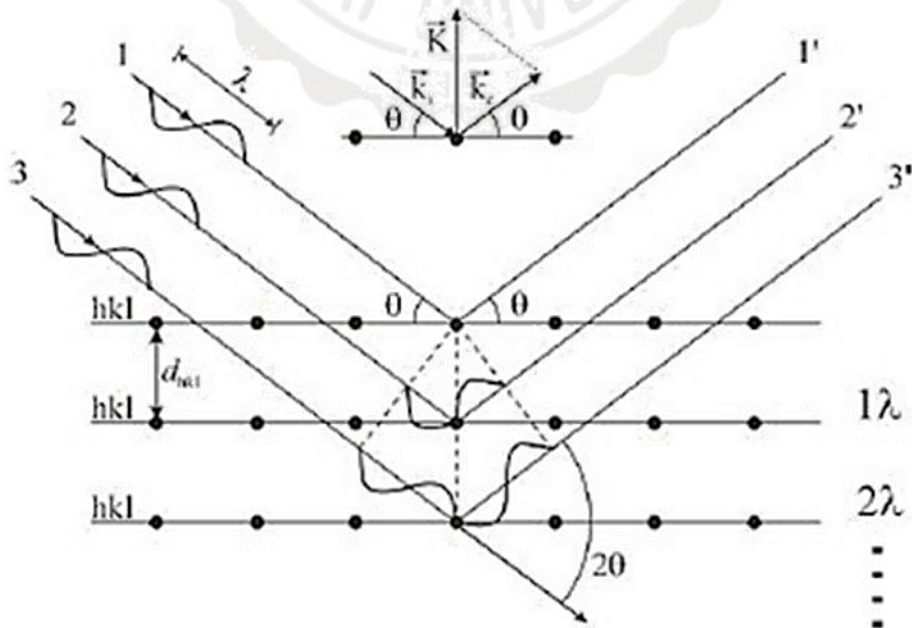


圖 3-4-1 布拉格繞射之示意圖⁶⁹

表 3-4-1 XRD 系統規格

儀器型號：	PHILIPS X'PERT Pro MPD
X-ray 光源：	CuK α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)
輸出功率：	45 kV , 40 mA
掃瞄間距：	0.05°
掃瞄速度：	1.2°/min
掃瞄範圍(Scanning Angle)：	20°-55°

3-4-2 原子力顯微鏡之表面形貌分析(AFM)

AFM⁷⁰的系統中，所要感測的力是原子與原子之的凡得瓦力。所以在本系統中是使用微小懸桿(cantilever)來感測原子之間力的變化量。在 AFM 的系統中，使用微小懸桿(cantilever)來感測 tip 與 sample 之間的交互作用，這作用力會使 cantilever 擺動，再利用 laser 將光照射在 cantilever 的末端，當擺動形成時，會使反射光的位置改變而造成偏移量，此時 Photodetector 會記錄此偏移量，也會把此時的信號給 Feedback system，以利於系統做適當的調整，最後再將 sample 的表面特性以影像的方式給呈現出來。

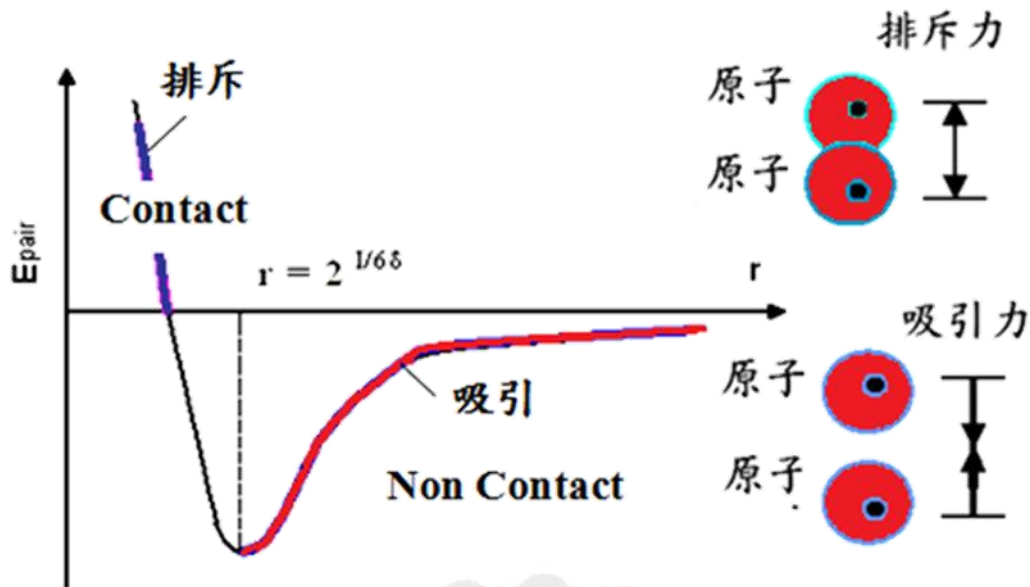


圖 3-4-2 原子與原子間之交互作用力示意圖⁷¹

3-4-3 掃描式電子顯微鏡(SEM)薄膜微結構分析

本實驗所使用之掃描是電子顯微鏡型號為 JEOL JSM-6500F。

其 SEM 主要結構包含如圖 3-4-3：

- (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…。
- (d)試片室：放置試片的部份，一般皆裝置二次電子偵測器、背向電

子偵測器…等偵測儀器，作為成像與分析之用。SEM 主要為接收二次電子與背向散射電子之訊號以成像。

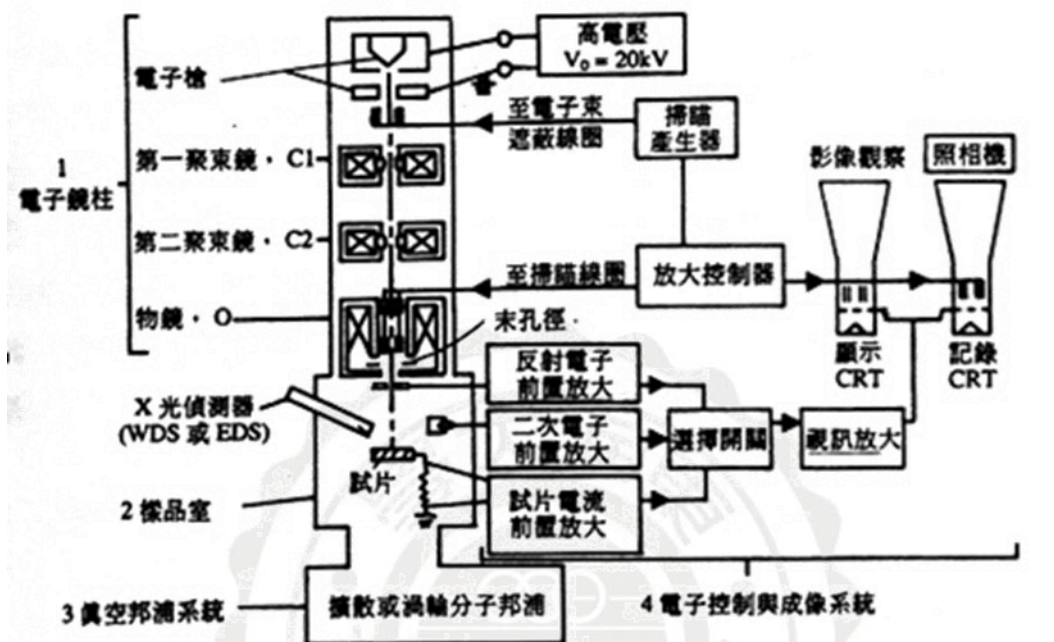


圖 3-4-3 SEM 結構示意圖⁷²

3-4-4 電滯曲線與漏電流量測

本研究是購置德國 aixACCT 公司鐵電壓電分析儀，儀器型號是 TF analyzer 2000，量測電滯曲線是使用 Sawyer-Tower 電路，主要的原理在於儲存點 (storage node) 的電荷守恆 (charge conservation)，也就是串聯的電容儲存相同大小的自由電荷量。如圖 3-4-4 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。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：電荷量，P：極化量，A：電極面積。

測量時，使用鎢針量測，分別插入頂電極和底電極，並施加電壓進行量測。

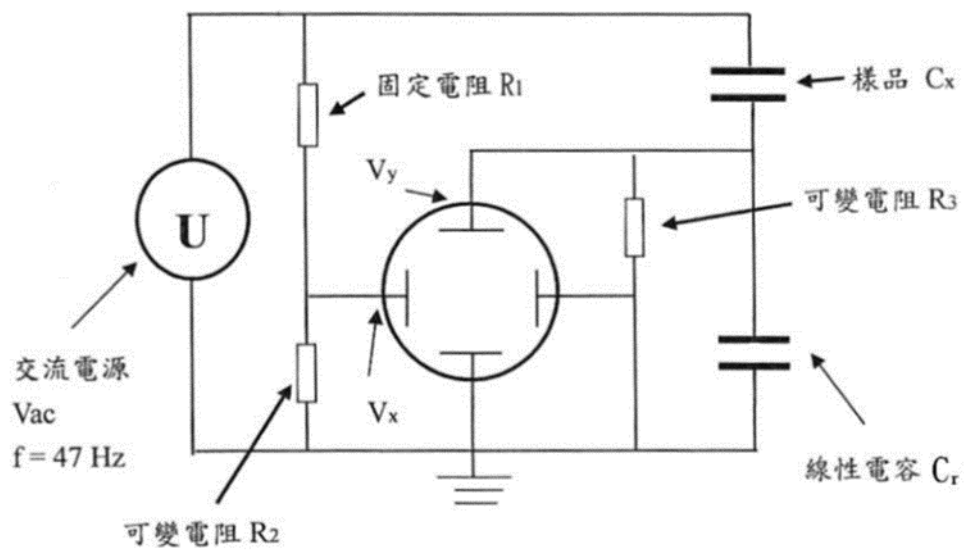


圖 3-4-4 Sawyer-Tower 電路圖⁷³

第四章 結果與討論

本實驗採用脈衝雷射沉積法(PLD)成長 $(\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x)\text{FeO}_3$ (BAFO)(A = Sm、La、Pr、Ho, $x = 0.05-0.25$)薄膜於不同厚度之 Pt(111)為底層電極之玻璃基板上，探討不同稀土元素置換 Bi 之效應以及其含量，對 BAFO 薄膜之結構以及鐵電性之影響，本實驗結果與討論主要分為以下五大部分。

1. Pt 底層厚度效應對 $(\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12})\text{FeO}_3$ (BSFO)薄膜結構、微觀結構以及鐵電性之影響。
2. $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{FeO}_3$ (BSFO)薄膜沉積於 Pt/Glass 基板上，研究 Sm 置換含量對 BSFO 薄膜之結構、微觀結構及鐵電性之影響。
3. $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$ (BLFO)薄膜沉積於 Pt/Glass 基板上，研究 La 置換含量對 BLFO 薄膜之結構、微觀結構及鐵電性之影響。
4. $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{FeO}_3$ (BPFO)薄膜沉積於 Pt/Glass 基板上，研究 Pr 置換含量對 BPFO 薄膜之結構、微觀結構及鐵電性之影響。
5. $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{FeO}_3$ (BHFO)薄膜沉積於 Pt/Glass 基板上，研究 Ho 置換含量對 BHFO 薄膜之結構、微觀結構及鐵電性之影響。

4-1 Pt 底層厚度效應對(Bi_{0.88}Sm_{0.12})FeO₃ 薄膜之結構、微觀結構及鐵電性之影響

本實驗室田士宏學長，已成功利用 PLD 在 Pt(111)/Glass 基板上成長 BFO 薄膜，並且在經製程優化後，發現成長溫度為 500°C 及氧氣分壓為 30 mTorr 的製程條件下，所鍍製而成之 BFO 薄膜將具有最佳之鐵電性。因此選用此製程條件來進行實驗，並選用 (Bi_{0.88}Sm_{0.12})FeO₃ 薄膜沉積於不同厚度之 Pt(111)底層電極在玻璃基板上，研究底層效應對其結構及鐵電性之影響。製程參數如表 4-1-1 所示。

表 4-1-1 製程參數

基板	Pt/Glass
背景壓力	5×10^{-6} Torr
工作距離	5 cm
雷射波段	355 nm
雷射能量	100 mJ
基板溫度	500°C
工作壓力	30 mTorr
膜厚	200 nm

4-1-1 $(\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12})\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 10-40 nm 厚 Pt/Glass

基板上之 XRD 結構分析

圖 4-1-1 為 200 nm 厚 BSFO 薄膜沉積於 10-40 nm 厚 Pt 底層電極上之 XRD 圖。由圖可知，在 Pt 底層厚度為 10-40 nm 時，底層皆呈現強烈高度 Pt(111) 織構及勞埃繞射，此代表 Pt 底層(111) 結晶良好且表面相當平坦。當 Pt 厚度提高至 20-30 nm，(111) 織構及勞埃繞射現象越明顯，此指出 20-30 nm 厚之 Pt 底層同時呈現出良好(111) 織構及平坦表面。由於 Pt 底層擁有平坦(111)，故 BSFO 成長於其上呈現出具 BSFO(110) 織構及結晶良好之鈣鈦礦結構，且無任何雜相出現。且其 LOF(110) 配向度於 Pt 厚度 10-30 nm 時相當，並在 Pt 厚度增加至 40 nm 時下降。

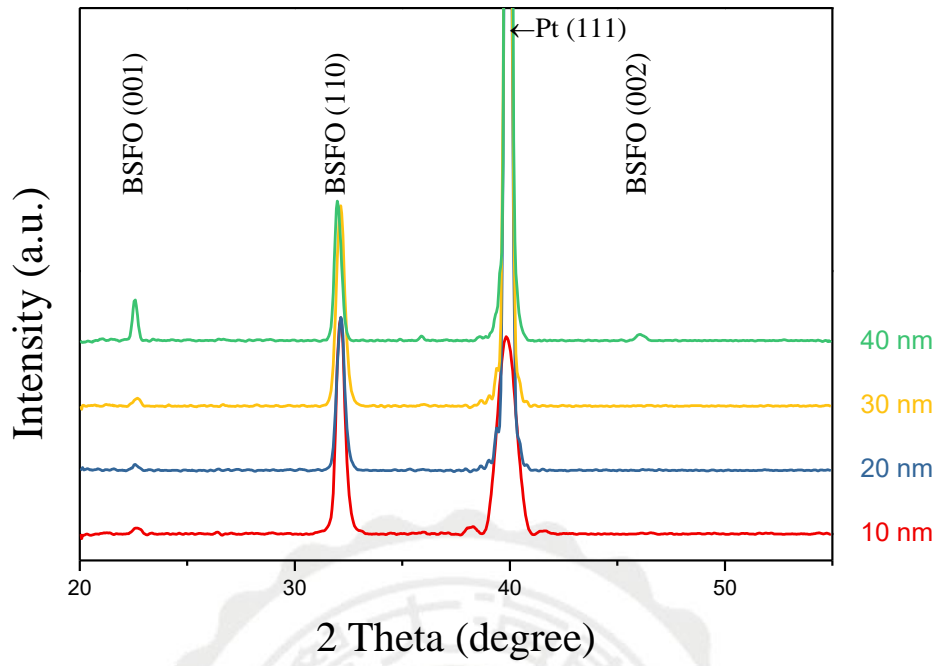


圖 4-1-1 $(\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12})\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 10-40 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 XRD 圖

4-1-2 $(\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12})\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 10-40 nm 厚 Pt/Glass

基板上之 AFM 表面形貌分析

圖 4-1-2 為 10-40 nm 厚 Pt 底層電極之 AFM 圖。由圖可知，所有 Pt 底層皆相當平坦，與 XRD 結果相同。藉由 AFM 對其方均根粗糙度(Root Mean Square)做分析，當 Pt 底層厚度從 10 nm 提升至 30 nm 時，表面粗糙度呈現逐漸下降的趨勢， R_{ms} 分別為 0.80 nm、0.79 nm 以及 0.73 nm，並在 Pt 底層厚度增高到 40 nm 時， R_{ms} 升高至 0.84 nm，顯示 Pt 底層電極在 30 nm，可獲得最平坦且完整之底層電極。

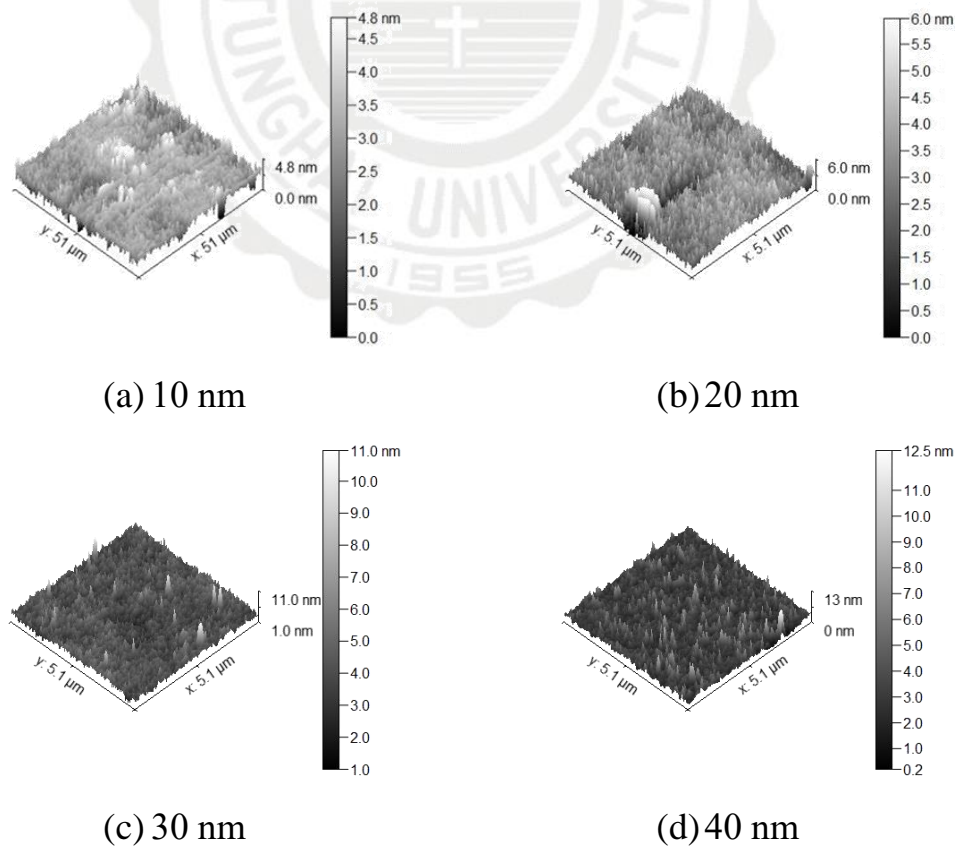


圖 4-1-2 10-40 nm 厚 Pt 底層電極之 AFM 圖

圖 4-1-3 為 BSFO 薄膜沉積於 10-40 nm 厚 Pt 底層電極上之 AFM 圖。當 Pt 底層厚度從 10 nm 增厚至 30 nm 時，BSFO 膜面之粗糙度從 $R_{\text{ms}} = 8.5 \text{ nm}$ 下降至 7.9 nm；而當底層厚度增加至 40 nm 時，BSFO 膜面之粗糙度明顯提升至 $R_{\text{ms}} = 9.4 \text{ nm}$ ，顯示出在 30 nm 厚 Pt 底層上成長 BSFO 薄膜，可獲得最平坦之表面。

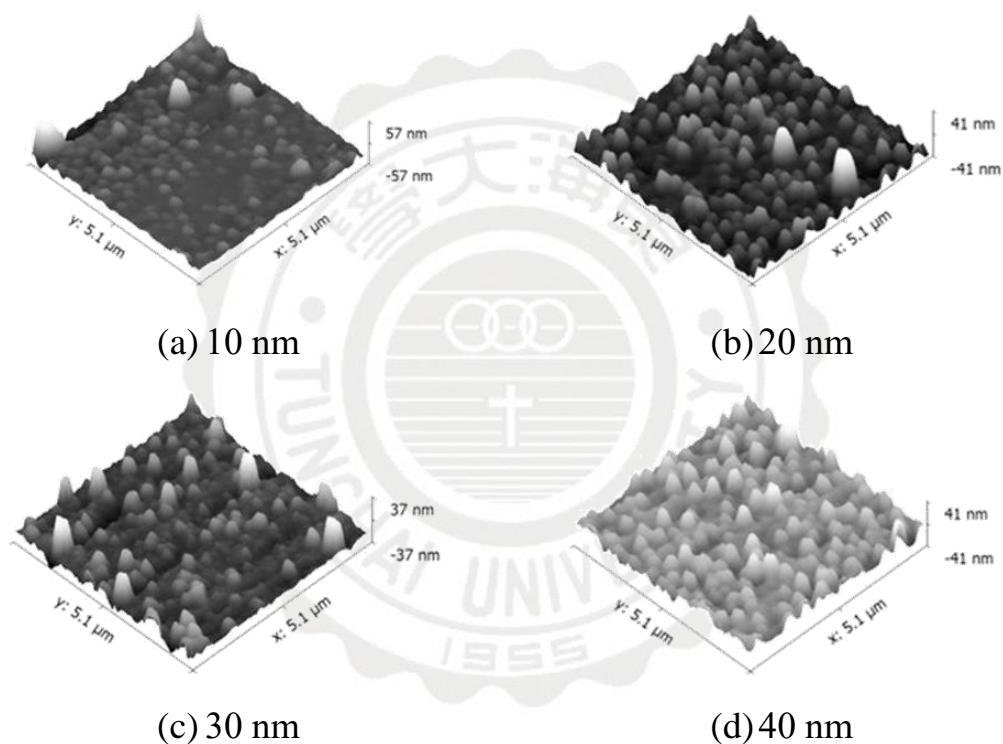


圖 4-1-3(Bi_{0.88}Sm_{0.12})FeO₃ 薄膜沉積於 10-40 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 AFM 圖

4-1-3 $(\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12})\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 10-40 nm 厚 Pt/Glass

基板上之電滯曲線與漏電流之鐵電性分析

圖 4-1-4 為 200 nm 厚 BSFO 薄膜沉積於 10-40 nm 厚 Pt 底層電極上之 P-E 曲線圖。由圖可知，無論在 10-40 nm 厚 Pt 底層電極上，BSFO 薄膜皆有典型的鐵電性，但在 30 nm 厚 Pt 底層電極上之 BSFO，呈現最佳的鐵電性，並有最高之殘餘極化量， $2P_r = 150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

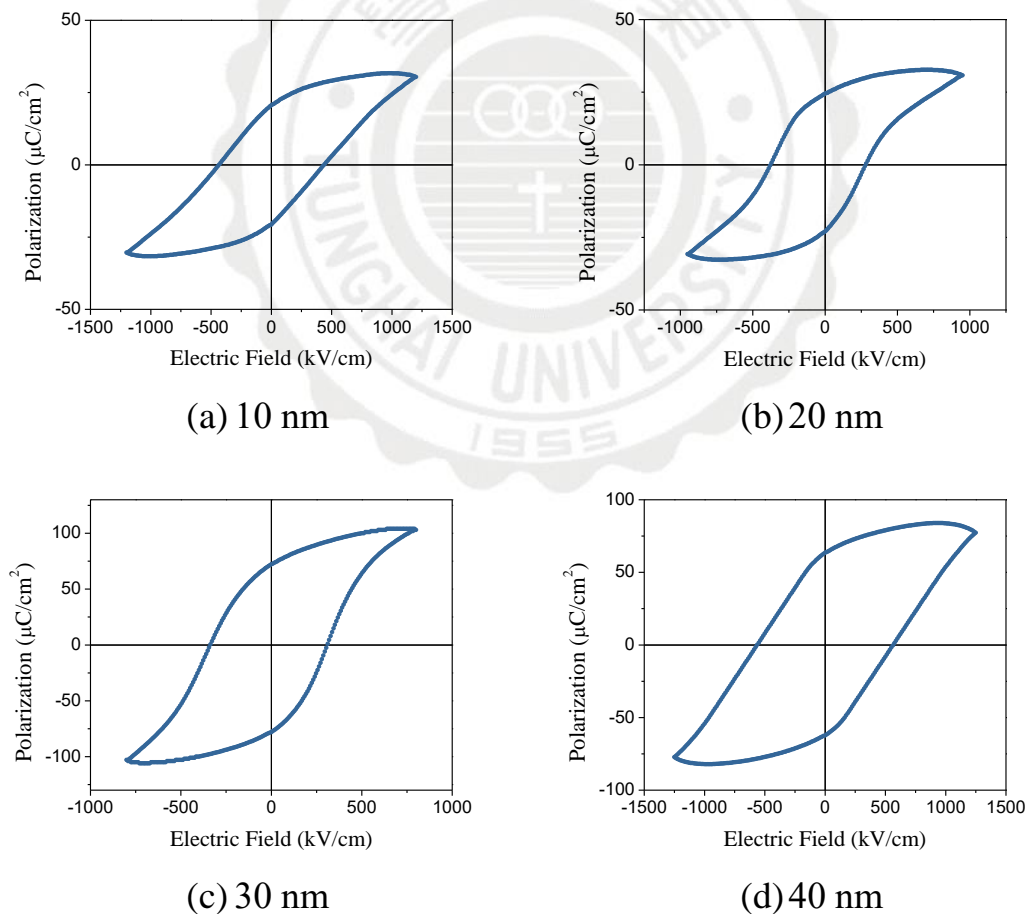


圖 4-1-4 $(\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12})\text{FeO}_3$ 薄膜於 10-40 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 P-E 曲線圖

圖 4-1-4 為 200 nm 厚 BSFO 薄膜沉積於 10-40 nm 厚 Pt 底層電極上之 J-E 曲線圖。由圖可知，當 Pt 底層厚度為 30 nm 時，其 BSFO 薄膜呈現最低之漏電流密度，導致於此系列中佳鐵電性。

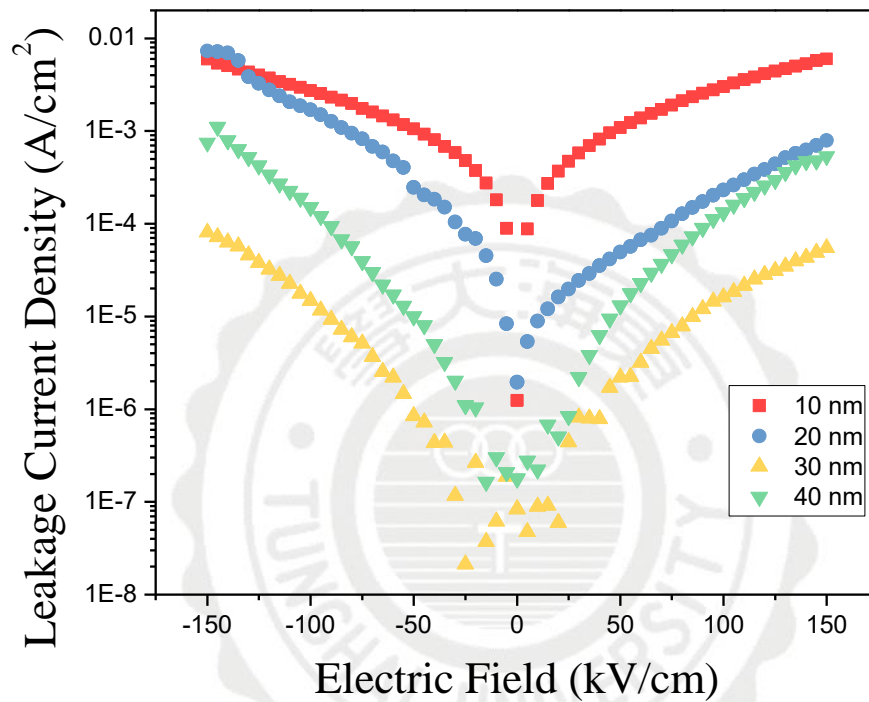


圖 4-1-5 $(\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12})\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 10-40 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 J-E 曲線圖

4-1-4 小結

本節探討 BSFO 薄膜成長於不同厚度之 Pt 作為底層電極，其底層效應對 BSFO 膜結構之影響。由 XRD 結果所示，不同厚度之 Pt 底層電極，會影響 BSFO 的膜結構，其中 30 nm 厚 Pt 作為底層將可獲得較強的 BSFO(110) 織構；由 AFM 結果所示，過薄與過厚的 Pt 底層電極，都會影響其表面之粗糙度，而 30 nm 厚 Pt 底層呈現較平坦之表面形貌；由 P-E 曲線圖所示，在 10-40 nm 厚 Pt 作為底層時，BSFO 薄膜有良好之鐵電性。更重要的是在 30 nm 厚 Pt 作為底層時，BSFO 呈現較佳的鐵電性，由於低的漏電流密度所致。

基於上述之結果，因此在以下各節之實驗中，皆採用 30 nm 厚 Pt 作為底層電極進行研究。

4-2 (Bi_{1-x}Sm_x)FeO₃ 薄膜之結構、微觀結構及鐵電性之研究

同樣採用成長溫度為 500 °C 及氧氣分壓為 30 mTorr 下的環境作為製程條件，以 Sm 置換 BFO 薄膜中的 Bi，沉積於 Pt(111)底層電極在玻璃基板上，研究 Sm 含量對 BSFO 膜結構及鐵電性之影響。製程參數如表 4-2-1 所示。

表 4-2-1 製程參數

基板	Pt/Glass
背景壓力	5×10^{-6} Torr
工作距離	5 cm
雷射波段	355 nm
雷射能量	100 mJ
基板溫度	500 °C
工作壓力	30 mTorr
膜厚	200 nm

4-2-1 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上

之 XRD 結構分析

圖 4-2-1 為 200 nm 厚 BSFO 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt 底層電極上之 XRD 圖。由圖可知，在 $x = 0.05$ 至 0.16 時，薄膜之 Pt 底層電極具有強的 Pt(111)繞射峰，代表 Pt 底層電極具有非常平坦之(111)表面，呈現優質的底層結構。

而 BSFO 薄膜在 Sm 含量為 $x = 0.05$ 時，薄膜呈現等方性的鈣鈦礦結構；當 x 增加至 0.1、0.12 以及 0.14 時，薄膜具有較強的 BSFO(110)織構；最後將其增加至 $x = 0.16$ 時，薄膜呈現近似於 $x = 0.05$ 之薄膜的等方性鈣鈦礦結構；並可觀察到在 $x = 0.14$ 以及 0.16 時，BSFO(110)繞射峰，逐漸分裂出(101)以及(110)織構，顯示其結構發生相轉變；且在 Sm 含量逐漸提高的過程中，皆可以觀察到 BSFO 的繞射峰皆有明顯的往高角度偏移之情形。

為此，將以 BSFO(110)織構之繞射峰角度做進一步的分析，圖 4-2-2 為 BSFO(110)織構之繞射峰角度對 x 作圖。當 x 由 0.05 提升至 0.12 時，(110)繞射峰從 31.9° 些微逐漸偏移至 32.0° ，此結果是由於離子半徑較小的 $\text{Sm}^{3+}(1.079\text{\AA})$ 取代了較大的 $\text{Bi}^{3+}(1.170\text{\AA})$ ，而縮減了 BSFO 之晶格間距，因此 BSFO(110)隨 x 之提高的繞射峰往高角度偏移。但在 $x = 0.12$ 至 0.14 時，繞射峰呈現劇烈的偏移從 32.0° 偏

移至 32.2° ，此說明結構在 $x = 0.12$ 提升至 0.14 時，發生了明顯的晶格扭曲之現象。

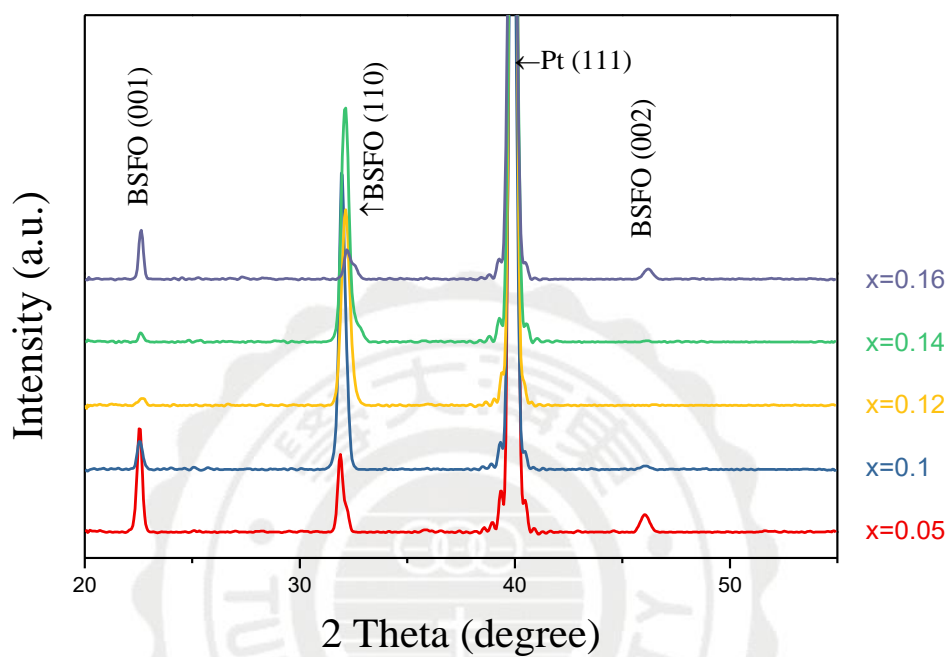


圖 4-2-1 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 XRD 圖

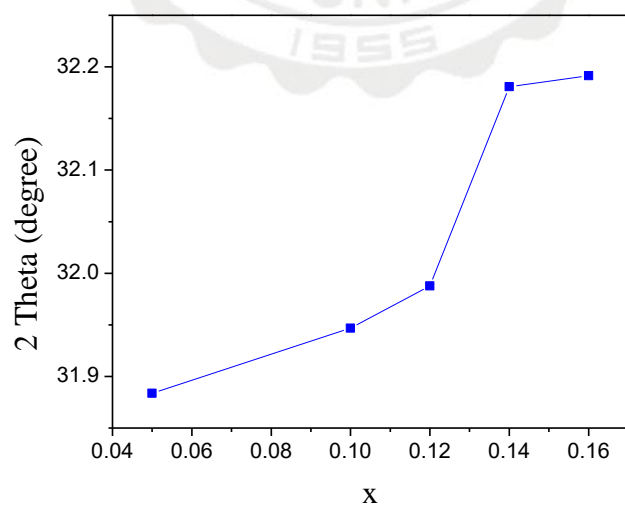


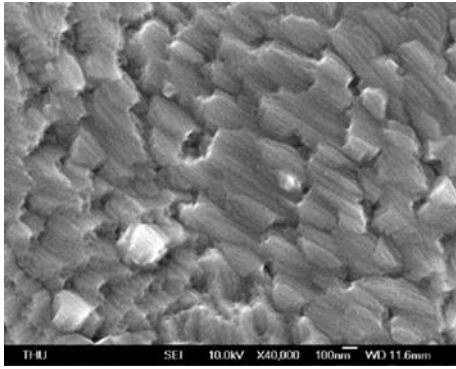
圖 4-2-2 BSFO 薄膜之(110)繞射峰之 2θ 與 x 之關係圖

4-2-2 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上

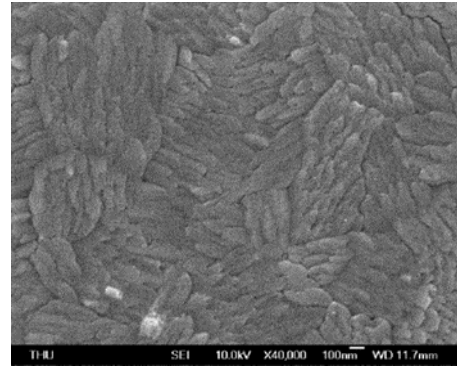
之 SEM 表面形貌分析

圖 4-2-3 為 200 nm 之 BSFO 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板。由圖可知，BSFO 膜面呈現出均勻晶粒分布且緻密之形貌；其中在 $x = 0.1$ 、0.12 以及 0.14 時，細緻表面形貌相當相似，此與其具 BSFO(110) 織構有關。

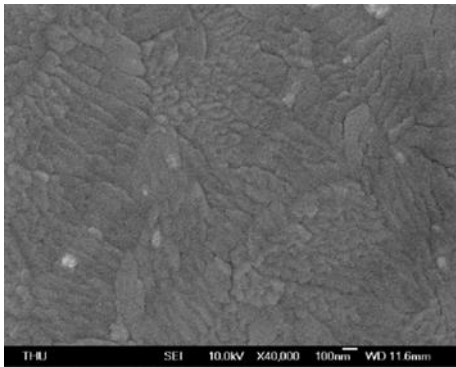
此外，隨著 x 之提高，晶粒有明顯細化之現象，由 $x = 0.05$ 之 300 nm 細化至 $x = 0.16$ 之 80 nm。圖 4-2-4 為 200 nm 之 BSFO 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板之 AFM 圖。從 $x = 0.05$ 提升至 0.16 時，粗糙度則從 $R_{\text{ms}} = 6.795 \text{ nm}$ 下降至 3.750 nm，與 SEM 獲得之表面形貌相符。



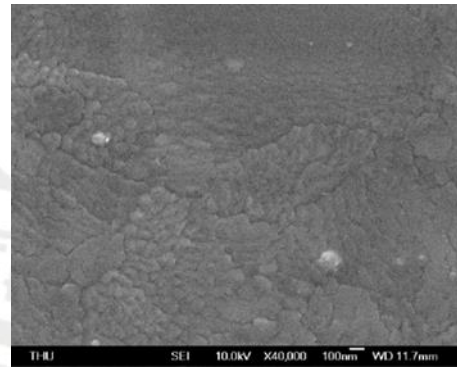
(a) $x = 0.05$



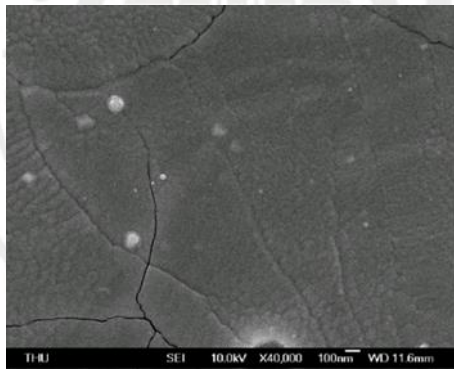
(b) $x = 0.10$



(c) $x = 0.12$

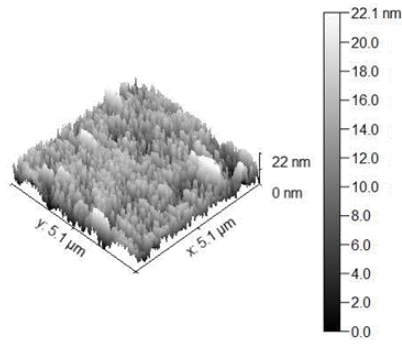


(d) $x = 0.14$

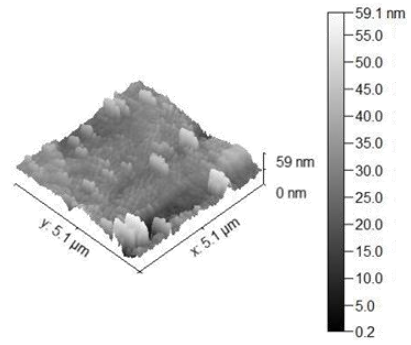


(e) $x = 0.16$

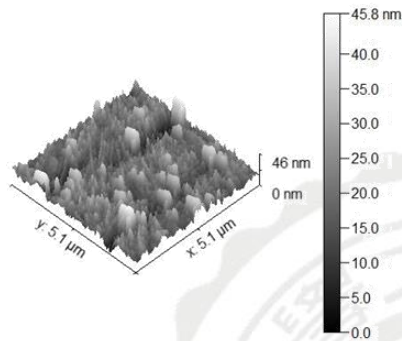
圖 4-2-3 沉積於 Pt 底層電極上之 200 nm 厚的 BSFO 薄膜之 SEM 圖



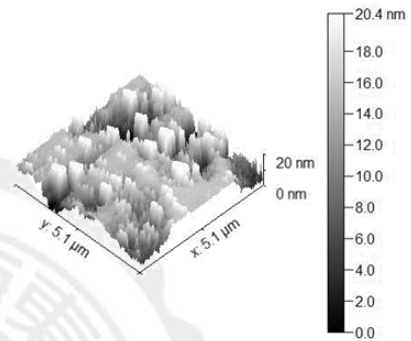
(a) $x = 0.05$



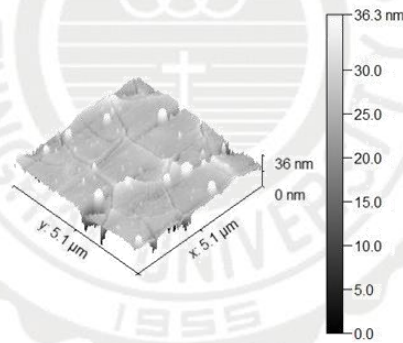
(b) $x = 0.10$



(c) $x = 0.12$



(d) $x = 0.14$



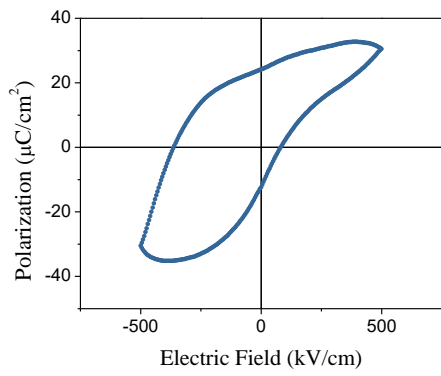
(e) $x = 0.16$

圖 4-2-4 沉積於 Pt 底層電極上之 200 nm 厚之 BSFO 薄膜之 AFM 圖

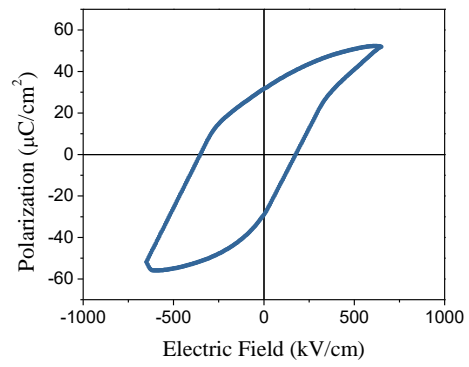
4-2-3 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上

之電滯曲線與漏電流之鐵電性分析

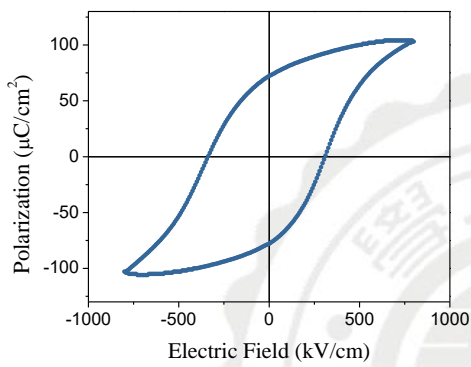
圖 4-2-5 為 200 nm 厚 BSFO 薄膜成長於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 P-E 曲線圖。由圖可知，所有 BSFO 膜皆呈現典型鐵電行為。當 $x = 0.05$ 遞增至 0.12 時，其殘餘極化量($2P_r$)明顯隨之提升，從 $x = 0.05$ 提升至 0.1 時，其殘餘極化量則從 $2P_r = 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 提升至 $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，矯頑力分別為 $E_c = 360 \text{ kV}/\text{cm}$ 以及 $350 \text{ kV}/\text{cm}$ ；最後提升至 $x = 0.12$ 時，BSFO 薄膜呈現出此系列中最佳的鐵電性質，且具有較高之殘餘極化量 $2P_r = 150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，矯頑力為 $E_c = 350 \text{ kV}/\text{cm}$ 。然而，當 x 繼續遞增時，其殘餘極化量則開始下降，其中當含量提升至 $x = 0.14$ 以及 0.16 時，其殘餘極化量則分別降至 $2P_r = 21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以及 $52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，矯頑力分別為 $E_c = 200 \text{ kV}/\text{cm}$ 以及 $225 \text{ kV}/\text{cm}$ ，此與其晶格扭曲現象有關。



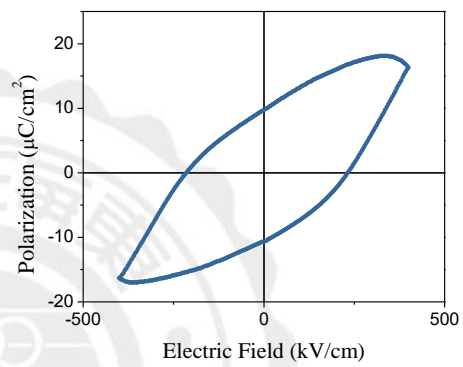
(a) $x = 0.05$



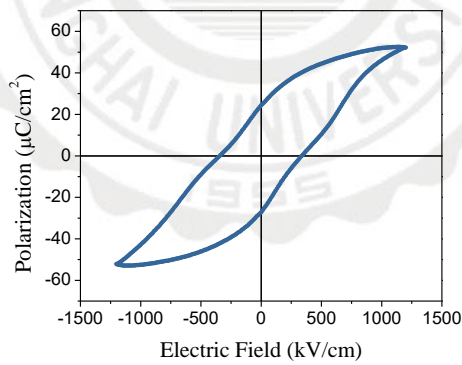
(b) $x = 0.10$



(c) $x = 0.12$



(d) $x = 0.14$



(e) $x = 0.16$

圖 4-2-5 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 P-E 曲線圖

圖 4-2-6 為 200 nm 厚 BSFO 薄膜成長於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板之 J-E 曲線圖。在電場為 150 kV/cm 下所測得其漏電流密度分別為， $x = 0.05$ 時，漏電流密度 J 為 $7.39 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ； $x = 0.1$ ，漏電流密度 J 為 $7.13 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ； $x = 0.12$ 時，漏電流密度 J 為 $7.48 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ； $x = 0.14$ 時，其漏電流密度 J 為 $3.45 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ； $x = 0.16$ 時，漏電流密度 J 為 $4.63 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ；雖然並未觀察到隨著 Sm 含量與其漏電流密度有所變化，然而無論在 $x = 0.05$ 至 0.16 之間，薄膜皆在 150 kV/cm 的電場下，呈現低於 $7.39 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 的漏電流密度，此結果與薄膜之表面形貌在 SEM 下呈現緻密的結構相符合，且代表 P-E 曲線分析時，其鐵電性較不受漏電流之影響。

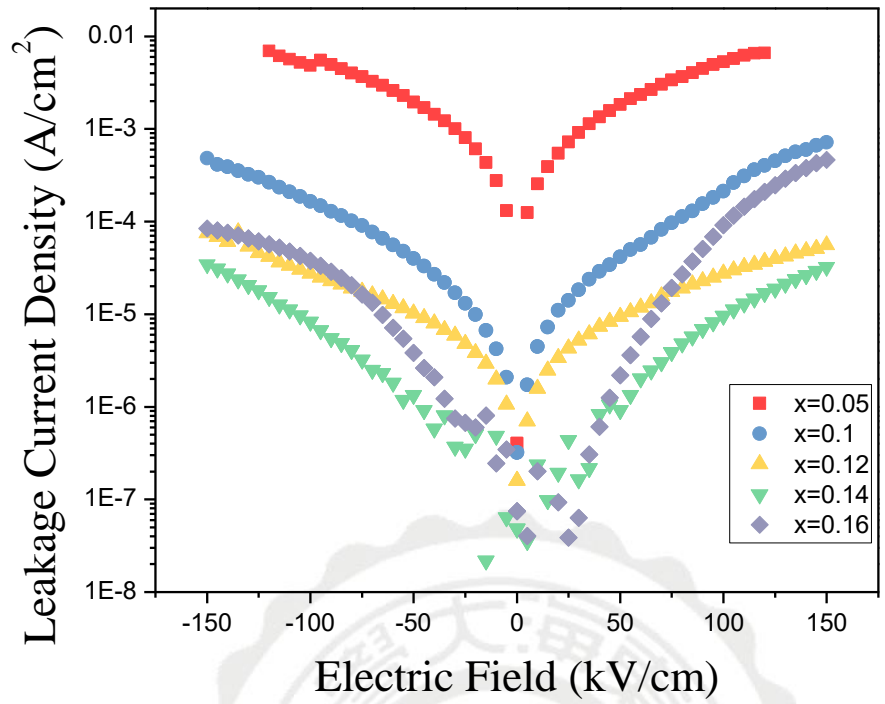


圖 4-2-6($\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x$) FeO_3 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之漏電流密度與外加電場關係圖

4-2-4 小結

本節以 BSFO 薄膜成長於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上，研究 BSFO 薄膜在 Sm 的不同含量下，其薄膜結構、微觀結構、鐵電性及漏電流之變化情形。由 XRD 結果顯示，Sm 的摻入能改變 BFO 原本之晶格間距，且隨著 x 值的提升，其晶格間距呈現縮減的趨勢，而此趨勢是由於摻入之 Sm^{3+} 之離子半徑小於被置換之 Bi^{3+} 之離子半徑。另外在鐵電性的量測結果顯示，在 x 值的提升的過程中，初期在 x = 0.05 提升至 0.12 時，其殘餘極化量呈現上升的趨勢，而在 x = 0.12 時呈現最佳之鐵電性，並具有本系列中之最高的殘餘極化量，此結果為強的 BSFO(110) 纖構、平坦介面及微結構導致低漏電流所致。不過，在 x = 0.14 以及 0.16 時，鐵電性變差且殘餘極化量明顯下降，此乃由於過高 Sm 含量導致晶格明顯扭曲所致。

4-3 (Bi_{1-x}La_x)FeO₃ 薄膜之結構、微觀結構及鐵電性之研究

同樣採用成長溫度為 500 °C 及氧氣分壓為 30 mTorr 下的環境作為製程條件，以 La 置換 BFO 薄膜中的 Bi，並沉積 BLFO 薄膜於 Pt(111)底層電極在玻璃基板上，研究 La 含量對其結構及鐵電性之影響。製程參數如表 4-3-1 所示。

表 4-3-1 製程參數

基板	Pt/Glass
背景壓力	5×10^{-6} Torr
工作距離	5 cm
雷射波段	355 nm
雷射能量	100 mJ
基板溫度	500 °C
工作壓力	30 mTorr
膜厚	200 nm

4-3-1 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上

之 XRD 結構分析

圖 4-3-1 為 200 nm 厚 BLFO 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt 底層電極上之 XRD 圖。由圖可知，同樣在 $x = 0.05$ 至 0.15 時，樣本之 Pt 底層電皆極具有強的 Pt(111)繞射峰，代表 Pt 底層電極具有非常平坦之表面，呈現優質的底層結構；而 BLFO 薄膜在 La 含量為 $x = 0.05$ 時，薄膜具有較強的 BLFO(110)織構；當 $x = 0.1$ 時，薄膜則開始呈現立方性的鈣鈦礦結構；最後當增加至 $x = 0.15$ 時，薄膜則呈現較強的 BLFO(001)織構，且可發現 BLFO(002)有非常明顯往高角度偏移之現象；且在 x 值逐漸提高的過程中，皆可以觀察到 BLFO 的繞射峰往高角度偏移之現象。

為此，將以 BLFO(110)織構之繞射峰角度做進一步的分析，圖 4-3-2 為 BLFO(110)織構之繞射峰角度對 x 作圖。

La 含量從 $x = 0.05$ 提升至 0.15 時，繞射峰會從 31.83° 偏移至 31.94° ，此結果是由於離子半徑較小的 $\text{La}^{3+}(1.16 \text{ \AA})$ 取代了較大的 $\text{Bi}^{3+}(1.17 \text{ \AA})$ ，從而縮減了 BLFO 之晶格間距，因此 BLFO(110)的繞射峰往高角度偏移。

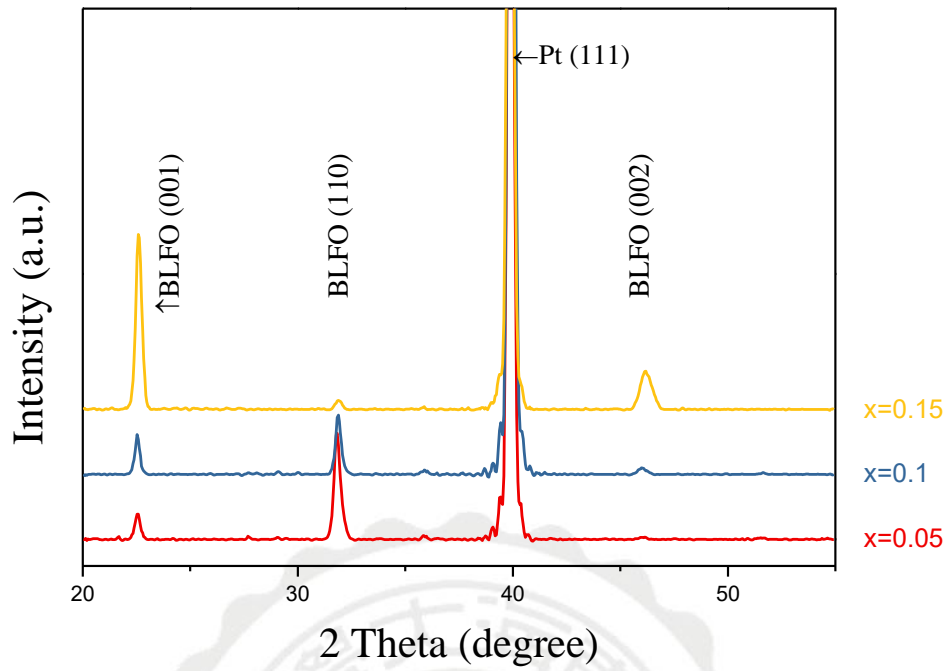


圖 4-3-1 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 XRD 圖

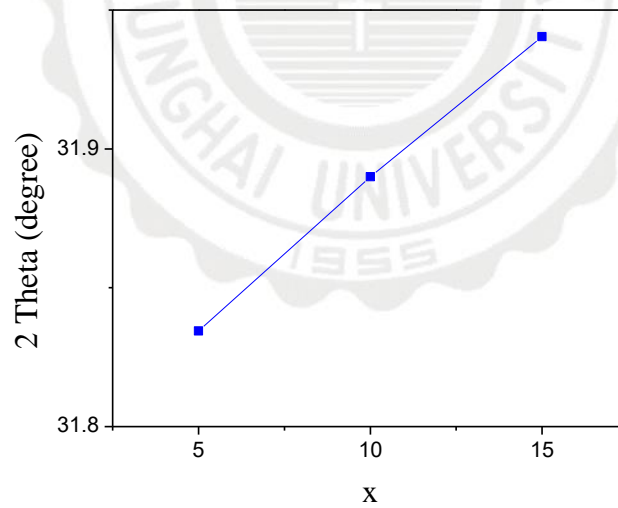


圖 4-3-2 BLFO 薄膜之(110)繞射峰之 2θ 與 x 之關係圖

4-3-2 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上

之 SEM 表面形貌分析

圖 4-3-3 為 200 nm 之 BLFO 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板以及其 30 nm 厚 Pt 底層電極之 SEM 圖。由圖可知，30 nm 厚 Pt 呈現平坦之表面形貌，且 BLFO 膜面呈現出均勻晶粒分布且緻密之形貌；其中在 $x = 0.05$ 以及 0.1 時，SEM 之表面形貌相當相近，而此結果與 XRD 所量測到之結果在 $x = 0.05$ 以及 0.1 時，皆呈現其結構具有較強的 BLFO(110) 織構之鈣鈦礦結構相符。

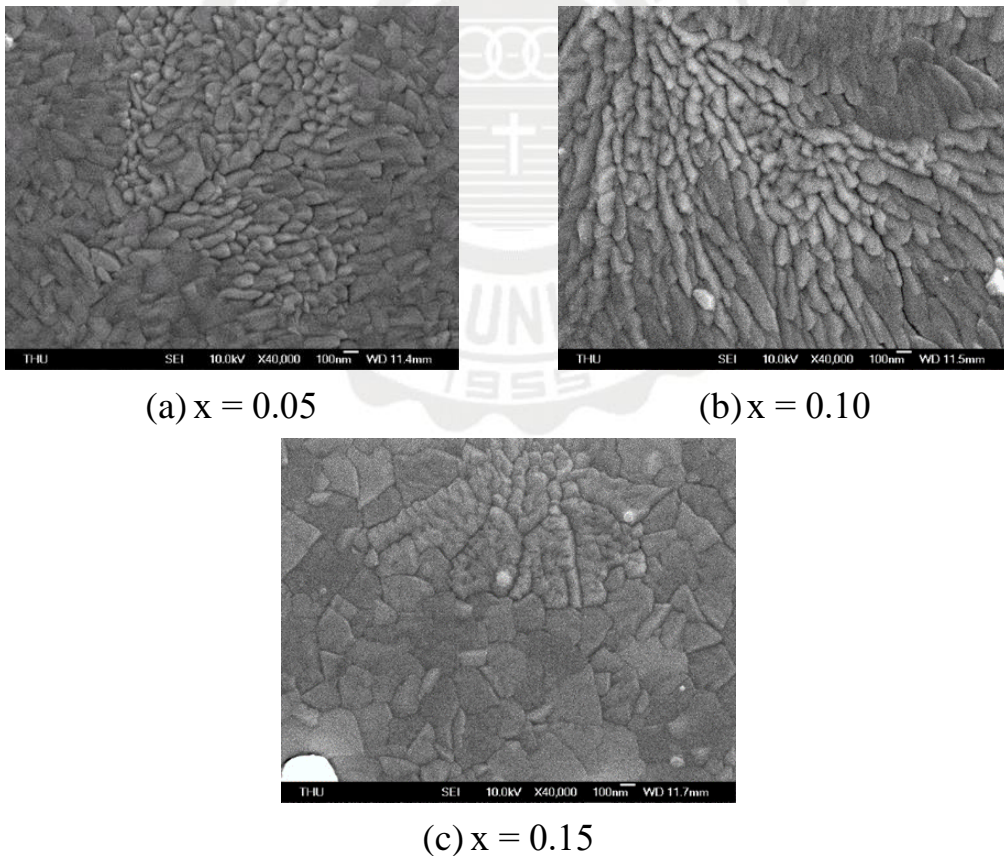


圖 4-3-3 沉積於 Pt 底層電極上之 200 nm 厚的 BLFO 薄膜之 SEM 圖

圖 4-3-4 為 200 nm 之 BLFO 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板之 AFM 圖。從 $x = 0.05$ 提升至 0.15 時，粗糙度則從 $R_{ms} = 6.0$ nm 下降至 4.9 nm，與 SEM 獲得之表面形貌相符。

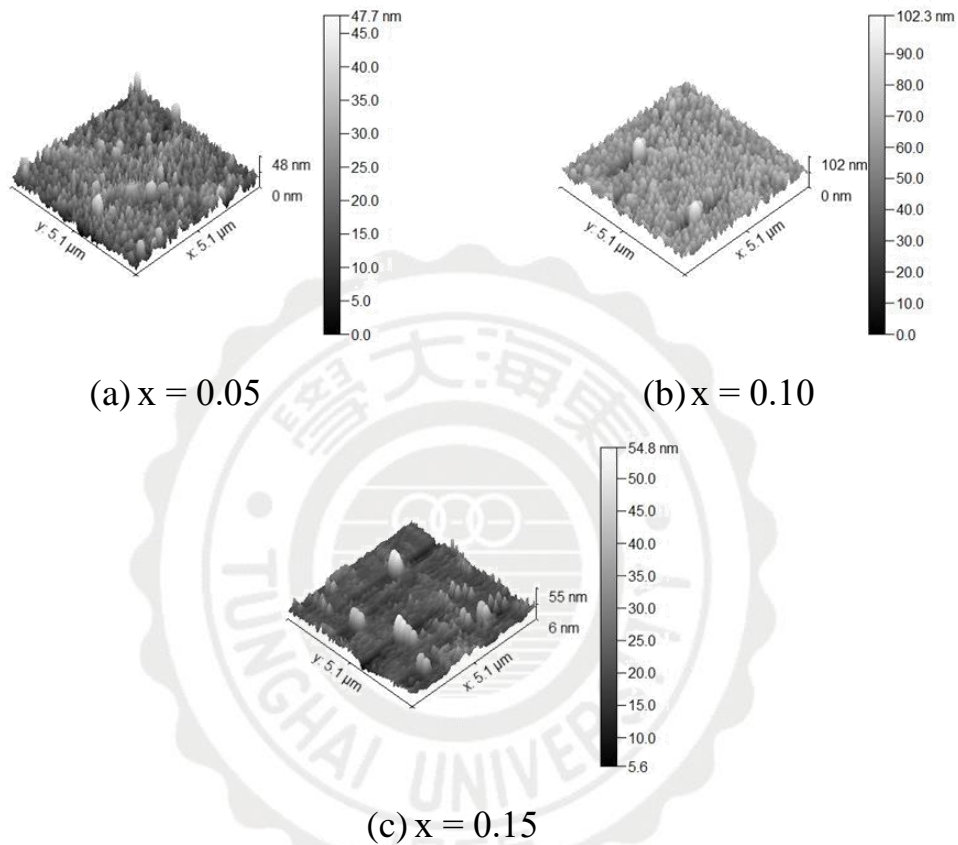
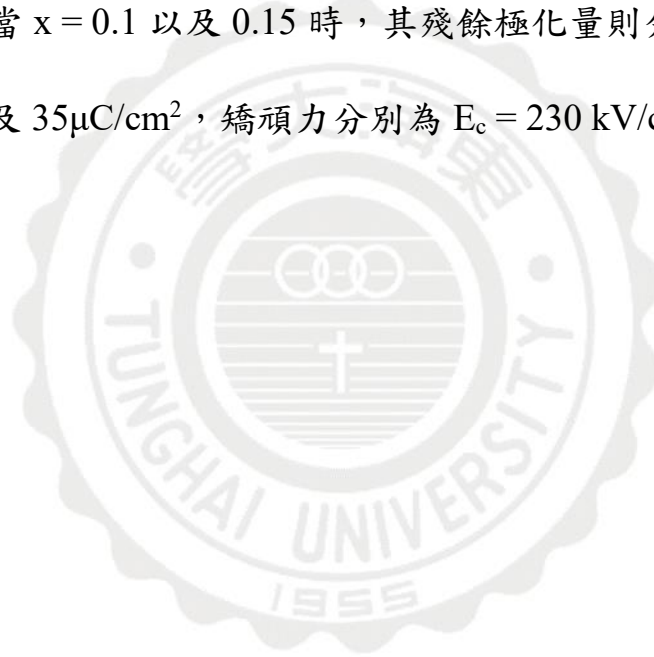


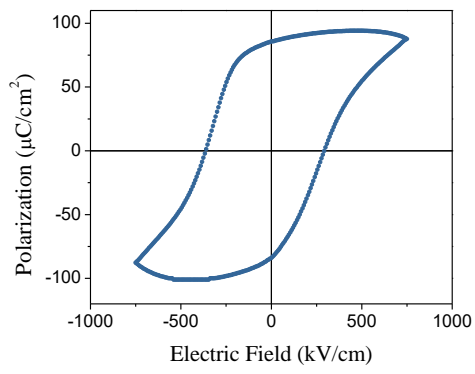
圖 4-3-4 沉積於 Pt 底層電極上之 200 nm 厚之 BLFO 薄膜之 AFM 圖

4-3-3 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上

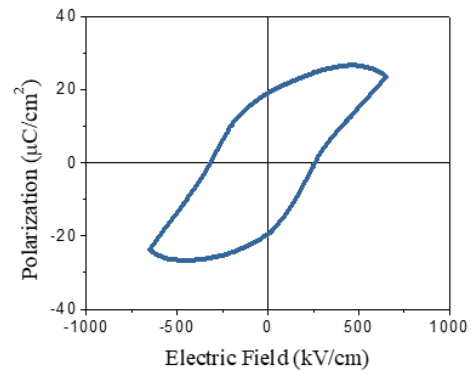
之電滯曲線與漏電流之鐵電性分析

圖 4-3-5 為 200 nm 厚 BLFO 薄膜成長於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 P-E 曲線圖。由圖可知，當 x 值從 0.05 遞增至 0.15 時，其鐵電性呈現逐漸減弱的趨勢，當 $x = 0.05$ 時，BLFO 呈現此系列中最佳的鐵電性質，具有最高的殘餘極化量 $2P_r = 170 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，矯頑力為 $E_c = 340 \text{ kV}/\text{cm}$ ；當 $x = 0.1$ 以及 0.15 時，其殘餘極化量則分別降至 $2P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以及 $35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，矯頑力分別為 $E_c = 230 \text{ kV}/\text{cm}$ 以及 $300 \text{ kV}/\text{cm}$ 。

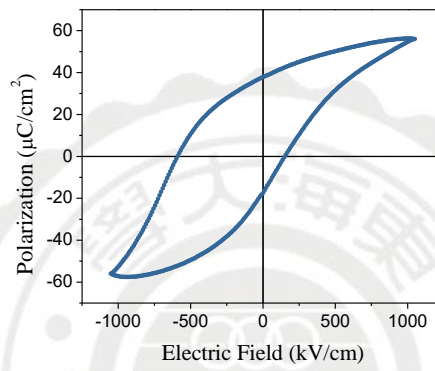




(a) $x = 0.05$



(b) $x = 0.10$



(c) $x = 0.15$

圖 4-3-5 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 P-E 曲線圖

圖 4-3-6 為 200 nm 厚 BLFO 薄膜成長於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板之 J-E 曲線圖。在電場為 150 kV/cm 下所測得其漏電流密度分別為， $x = 0.05$ 時，漏電流密度 J 為 $1.17 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ； $x = 0.1$ ，漏電流密度 J 為 $2.96 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ； $x = 0.15$ 時，漏電流密度 J 為 $1.00 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ；雖然並未觀察到隨著 La 參雜比例的改變，其漏電流密度有所變化，然而無論在 $x = 0.05$ 至 0.15 之間，薄膜皆在 150 kV/cm 的電場下，呈現低於 $2.96 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 的漏電流密度，此結果與薄膜之表面形貌在 SEM 下呈現緻密的結構相符合，且代表 P-E 曲線分析時，其鐵電性較不受漏電流之影響。

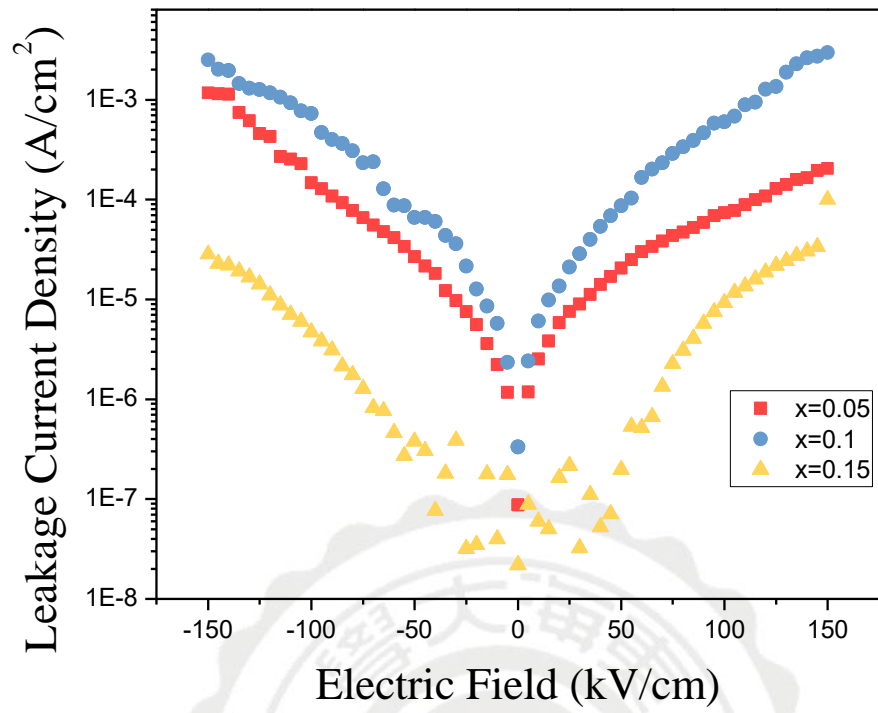


圖 4-3-6($\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x$) FeO_3 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之漏電流密度與外加電場關係圖

4-3-4 小結

本節以 BLFO 薄膜成長於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上，研究 BLFO 薄膜在不同 La 參雜比例下之薄膜結構、微觀結構、鐵電性及漏電流之變化情形。由 XRD 結果顯示，La 的摻入能改變 BFO 原本之晶格間距，且隨著 x 值的提升，其晶格間距呈現縮減的趨勢，而此趨勢是由於摻入之 La^{3+} 之離子半徑小於被置換之 Bi^{3+} 之離子半徑。另外在鐵電性的量測方面顯示，在 x 值的提升的過程中，初期在 x = 0.05 提升至 0.15 時，其殘餘極化量呈現上升的趨勢，而在 x = 0.05 時呈現最佳之鐵電性，並具有本系列中之最高的殘餘極化量，此結果可推測為強的 BLFO(110) 織構所導致；而在 x = 0.1 以及 0.15 時，鐵電性變差且殘餘極化量明顯下降，此結果可歸因於如下：從原本在 x = 0.05 時，BLFO 具較佳的(110)織構；而在 x = 0.1 時，結構呈現等方性之鈣鈦礦結構，使得其殘餘極化力明顯下降，但矯頑力也因(001)織構的提高而明顯下降，此現象亦可證實其鐵電性受 BLFO(001)織構的影響；最後則在 x = 0.15 時，薄膜雖呈現鐵電性較弱之(001)織構為主，但因漏電流密度較小，導致其 $2P_r$ 有提升之現象。

4-4 (Bi_{1-x}Pr_x)FeO₃ 薄膜之結構、微觀結構及鐵電性之研究

同樣採用成長溫度為 500 °C 及氧氣分壓為 30 mTorr 下的環境作為製程條件，本節以 Pr 置換 BFO 薄膜中的 Bi，並沉積 BPFO 薄膜於 Pt(111)底層電極在玻璃基板上，研究 Pr 含量對其結構及鐵電性之影響。製程參數如表 4-4-1 所示。

表 4-4-1 製程參數

基板	Pt/Glass
背景壓力	5×10^{-6} Torr
工作距離	5 cm
雷射波段	355 nm
雷射能量	100 mJ
基板溫度	500 °C
工作壓力	30 mTorr
膜厚	200 nm

4-4-1 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上

之 XRD 結構分析

圖 4-4-1 為 200 nm 厚 BPFO 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt 底層電極上之 XRD 圖。由圖可知，同樣在 $x = 0.05$ 至 0.25 時，樣本之 Pt 底層電皆極具有非常強的 Pt(111)繞射峰，代表 Pt 底層電極具有非常平坦之表面，呈現優質的底層結構。而 BPFO 薄膜在 Pr 參雜比例為 $x = 0.05$ 、 0.10 以及 0.15 時，薄膜具有較強的 BPFO(110)織構的鈣鈦礦結構；當提升至 $x = 0.20$ 以及 0.25 時，薄膜出現等方性之鈣鈦礦結構。其中 $x = 0.15$ 時，可觀察到 BPFO 所有繞射峰出現較大往高角度偏移的現象，並在 $x = 0.20$ 以及 0.25 時，可觀察到 BPFO(110)繞射峰，逐漸分裂出(101)以及(110)兩峰，此代表著結構出現扭曲現象。

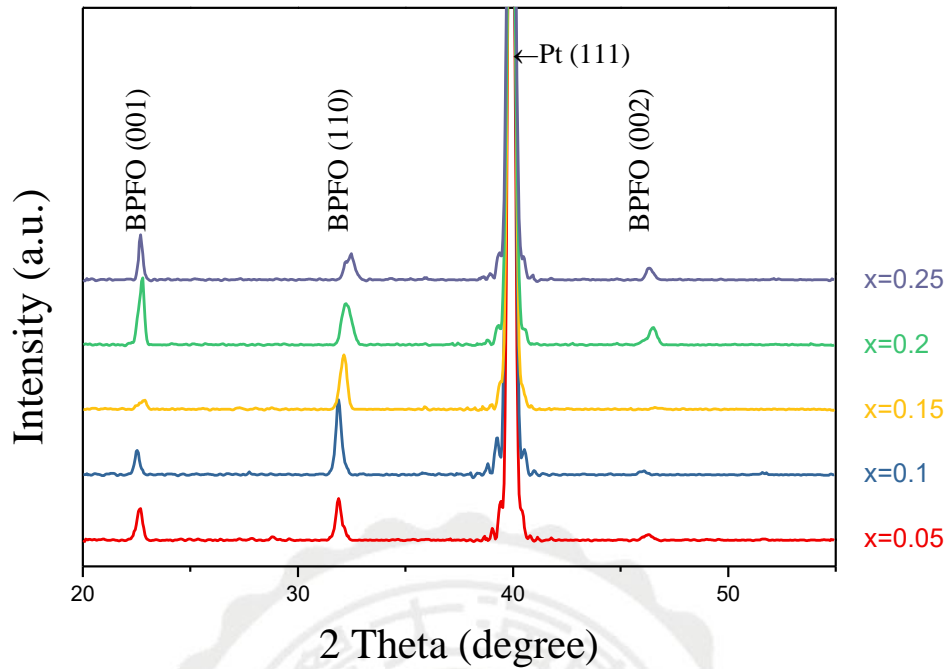


圖 4-4-1 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 XRD 圖

因此，將 BPFO(110) 織構之繞射峰的偏移現象做進一步的分析，圖 4-4-2 為 Pr 參雜比例為 $x = 0.05$ 至 0.25 時，BPFO(110) 織構之繞射峰角度對應參雜比例作關係圖。數據顯示，Pr 參雜比例從 $x = 0.05$ 提升至 0.15 時，繞射峰會從 31.89° 偏移至 32.50° ，此結果是由於離子半徑較小的 $\text{Pr}^{3+}(1.126 \text{ \AA})$ 取代了較大的 $\text{Bi}^{3+}(1.17 \text{ \AA})$ []，從而縮減了 BPFO 之晶格間距，因此 BPFO(110) 的繞射峰往高角度偏移。

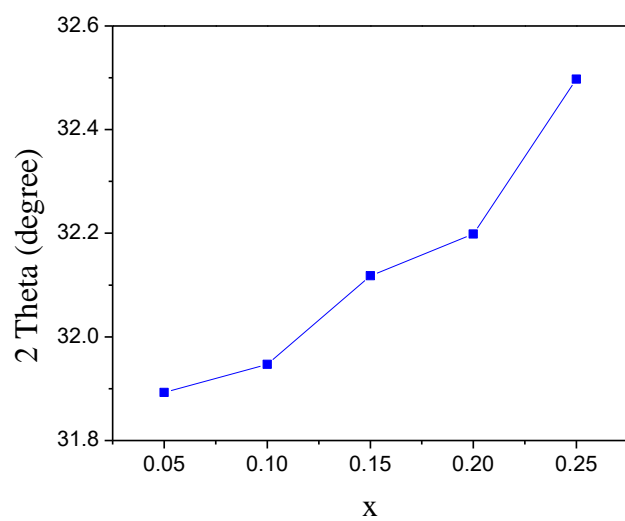


圖 4-4-2BPFO 薄膜之(110)繞射峰之 2θ 與 x 之關係圖

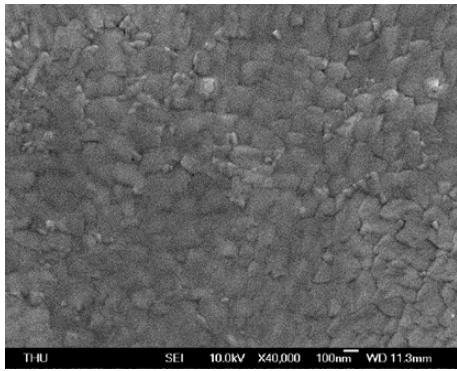


4-4-2 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上

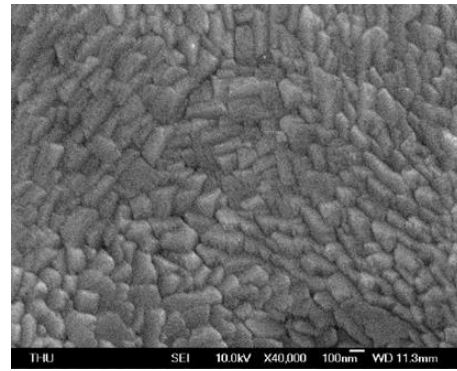
之 SEM 表面形貌分析

圖 4-4-3 為 200 nm 之 BPFO 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板以及其 30 nm 厚 Pt 底層電極之 SEM 圖。由圖可知，30 nm 厚 Pt 呈現平坦之表面形貌，且 BPFO 膜面呈現出均勻晶粒分布且緻密之形貌；且無論在 $x = 0.05$ 至 0.25 時，SEM 所觀測到 BPFO 之表面形貌皆相當平坦，而此結果與 XRD 所量測到之結果，無論在 $x = 0.05$ 至 0.25 時，薄膜皆具有良好之結晶性，並都呈現等方性之鈣鈦礦結構相符合。

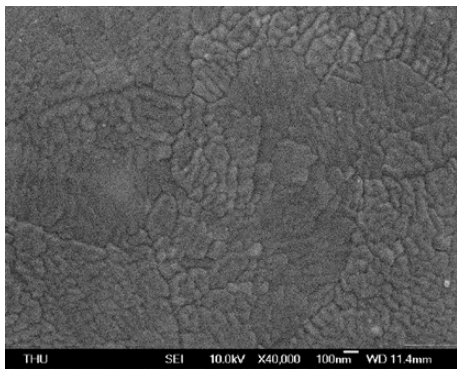




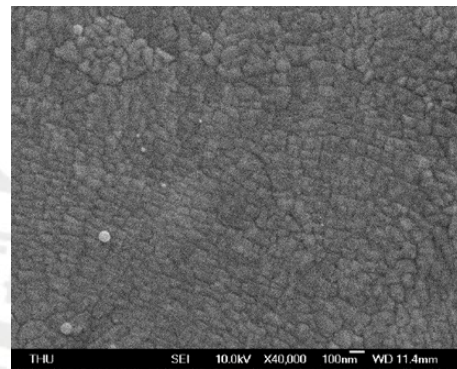
(a) $x = 0.05$



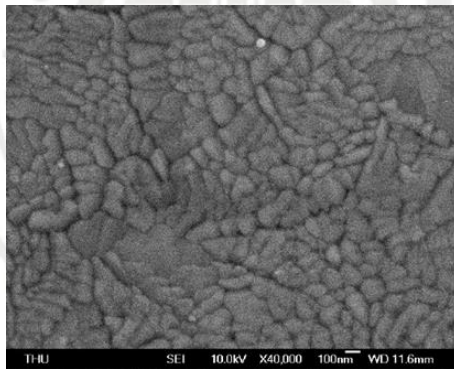
(b) $x = 0.10$



(c) $x = 0.15$



(d) $x = 0.20$



(e) $x = 0.25$

圖 4-4-3 沉積於 Pt 底層電極上之 200 nm 厚的 BPFO 薄膜之 SEM 圖

圖 4-4-4 為 200 nm 之 BPFO 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板之 AFM 圖。從 $x = 0.05$ 提升至 0.15 時，粗糙度則從 $R_{ms} = 10.03$ nm 下降至 3.267 nm，與 SEM 獲得之表面形貌相符。

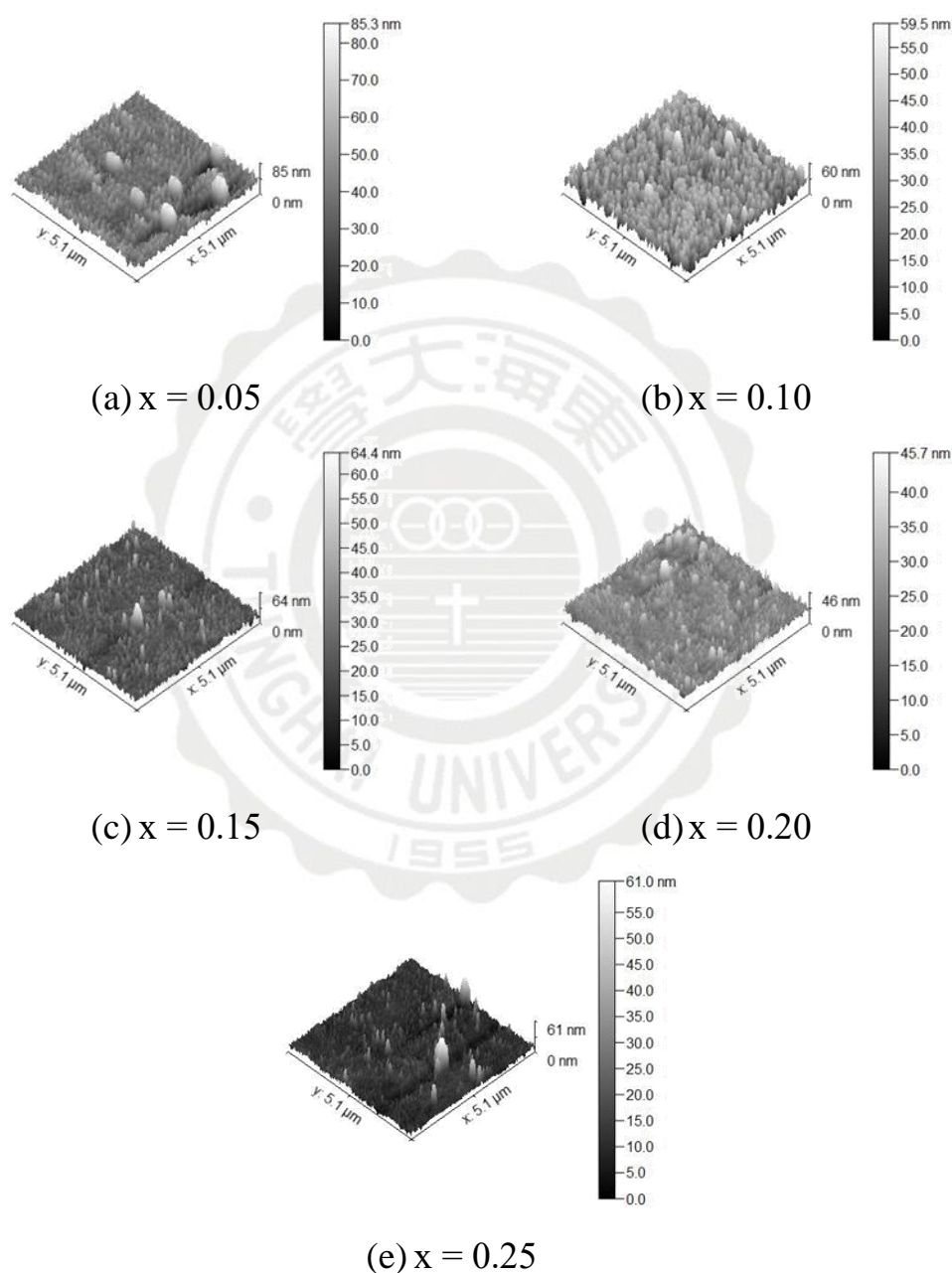
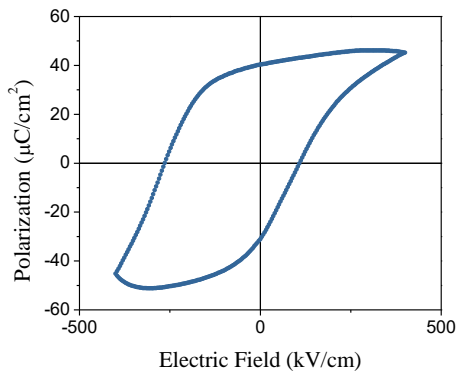


圖 4-4-4 沉積於 Pt 底層電極上之 200 nm 厚的 BPFO 薄膜之 AFM 圖

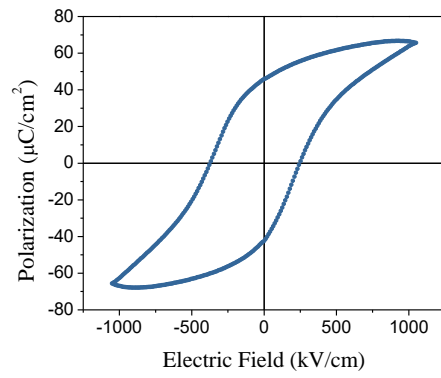
4-4-3 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上

之電滯曲線與漏電流之鐵電性分析

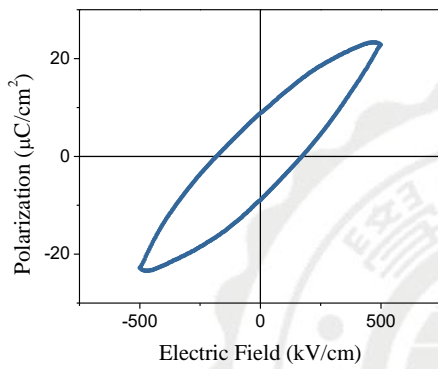
圖 4-4-5 200 nm 厚 BPFO 薄膜成長於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 P-E 曲線圖。由圖可知，當 $x = 0.05$ 提升至 0.1 時，其殘餘極化量 ($2P_r$) 明顯隨之提升，其中當 $x = 0.05$ 提升至 0.1 時，其殘餘極化量則從 $2P_r = 72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 提升至 $88 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，矯頑力分別為 $E_c = 190 \text{ kV}/\text{cm}$ 以及 $300 \text{ kV}/\text{cm}$ ；而當參雜比例繼續遞增時，其殘餘極化量開始呈現大幅下降的趨勢，其中當參雜比例下降至 $x = 0.14$ 以及 0.16 時，其殘餘極化量則分別降至 $2P_r = 18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以及 $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，矯頑力分別為 $E_c = 180 \text{ kV}/\text{cm}$ 以及 $50 \text{ kV}/\text{cm}$ ；而最後在 $x = 0.25$ 時，殘餘極化量提升至 $2P_r = 117 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ， $x = 0.15-0.25$ 有低 $2P_r$ 與其晶格明顯扭曲有關。



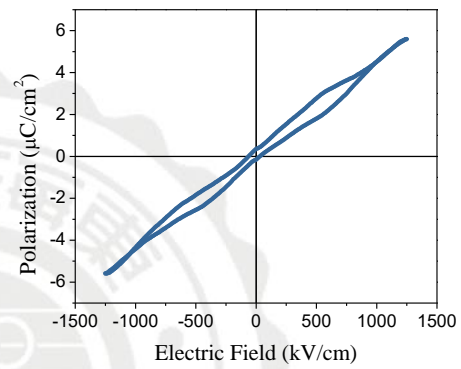
(a) $x = 0.05$



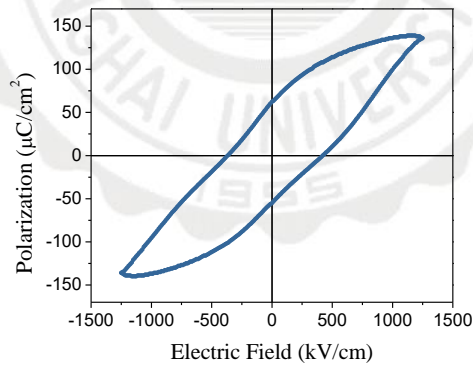
(b) $x = 0.10$



(c) $x = 0.15$



(d) $x = 0.20$



(e) $x = 0.25$

圖 4-4-5 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 P-E 曲線圖

圖 4-4-6 為 200 nm 厚 BPFO 薄膜成長於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板之 J-E 曲線圖。在電場為 150 kV/cm 下所測得其漏電流密度分別為， $x = 0.05$ 時，漏電流密度 J 為 $2.88 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ； $x = 0.1$ ，漏電流密度 J 為 $7.45 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ； $x = 0.15$ 時，漏電流密度 J 為 $4.74 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ； $x = 0.2$ ，漏電流密度 J 為 $2.11 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ； $x = 0.25$ 時，漏電流密度 J 為 $7.29 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ；無論在 $x = 0.05$ 至 0.25 之間，薄膜皆呈現低的漏電流密度，此結果與薄膜之表面形貌在 SEM 下呈現緻密的結構相符合，且代表 P-E 曲線分析時，其鐵電性不受漏電流之影響，其中特別在重參雜之 $x = 0.25$ 時，薄膜呈現極低之漏電流密度為 $7.29 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ，代表其薄膜在電滯量測時，在高電場下之飽和極化量將不受漏電流之影響，而此結果與量測到之最高飽和極化量 $P_s = 136 \mu\text{C/cm}^2$ 相符合。

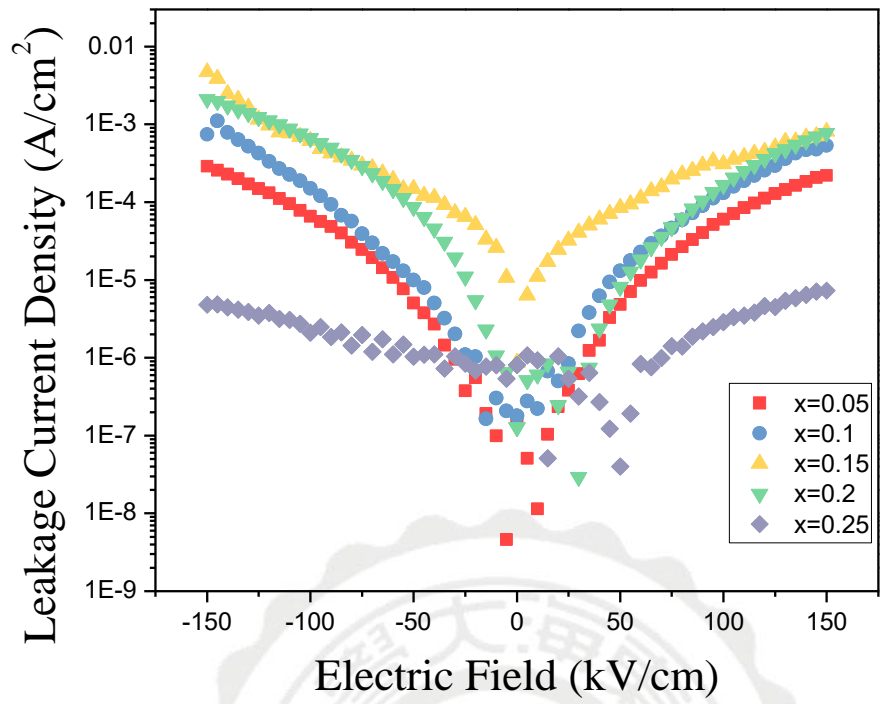


圖 4-4-6 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之漏電流密度與外加電場關係圖

4-4-4 小結

本節以 BPFO 薄膜成長於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上，研究 BPFO 薄膜在不同 Pr 參雜比例下之薄膜結構、微觀結構、鐵電性及漏電流之變化情形。由 XRD 結果顯示，Pr 的摻入能改變 BFO 原本之晶格間距，且隨著 x 值的提升，其晶格間距呈現縮減的趨勢，而此趨勢是由於摻入之 Pr^{3+} 之離子半徑小於被置換之 Bi^{3+} 之離子半徑。另外在鐵電性的量測方面顯示，在 x 值的提升的過程中，初期在 $x = 0.05$ 提升至 0.1 時，其殘餘極化量呈現上升的趨勢，而在 $x = 0.1$ 時呈現最佳之鐵電性，此結果可歸因於強的 BPFO(110)織構所導致。而在 $x = 0.15$ 、0.2 以及 0.25 時，鐵電性變差且殘餘極化量明顯下降，此結果與 BPFO 晶格明顯扭曲有關。

4-5 (Bi_{1-x}Ho_x)FeO₃ 薄膜之結構、微觀結構及鐵電性之研究

同樣採用成長溫度為 500 °C 及氧氣分壓為 30 mTorr 下的環境作為製程條件，以 Ho 置換 BFO 薄膜中的 Bi，並沉積 BHFO 薄膜於 Pt(111)底層電極在玻璃基板上，研究 Ho 含量對其結構及鐵電性之影響。製程參數如表 4-5-1 所示。

表 4-5-1 製程參數

基板	Pt/Glass
背景壓力	5×10^{-6} Torr
工作距離	5 cm
雷射波段	355 nm
雷射能量	100 mJ
基板溫度	500 °C
工作壓力	30 mTorr
膜厚	200 nm

4-5-1 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上

之 XRD 結構分析

圖 4-5-1 為 200 nm 厚 BHFO 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt 底層電極上之 XRD 圖。由圖可知，同樣在 $x = 0.05$ 至 0.15 時，樣本之 Pt 底層電極皆極具有非常強的 Pt(111)繞射峰，代表 Pt 底層電極具有非常平坦之表面，呈現優質的底層結構；而 BHFO 薄膜在 Ho 參雜比例為 $x = 0.05$ 以及 0.10 時，薄膜呈現等方性的鈣鈦礦結構；而在 $x = 0.15$ 時，薄膜呈現較差的結晶性，雖能保有較弱的 BHFO(001)織構；然而在 $x = 0.20$ 以及 0.25 時，除了 BHFO(001)織構外，存在許多不明的繞射峰，此 BHFO 膜結構還有待進一步研究。此外，所有樣品皆有不明雜相出現。

此可能因為 Ho^{3+} 離子半徑過小導致成相區間較大變異或不易成相有關。

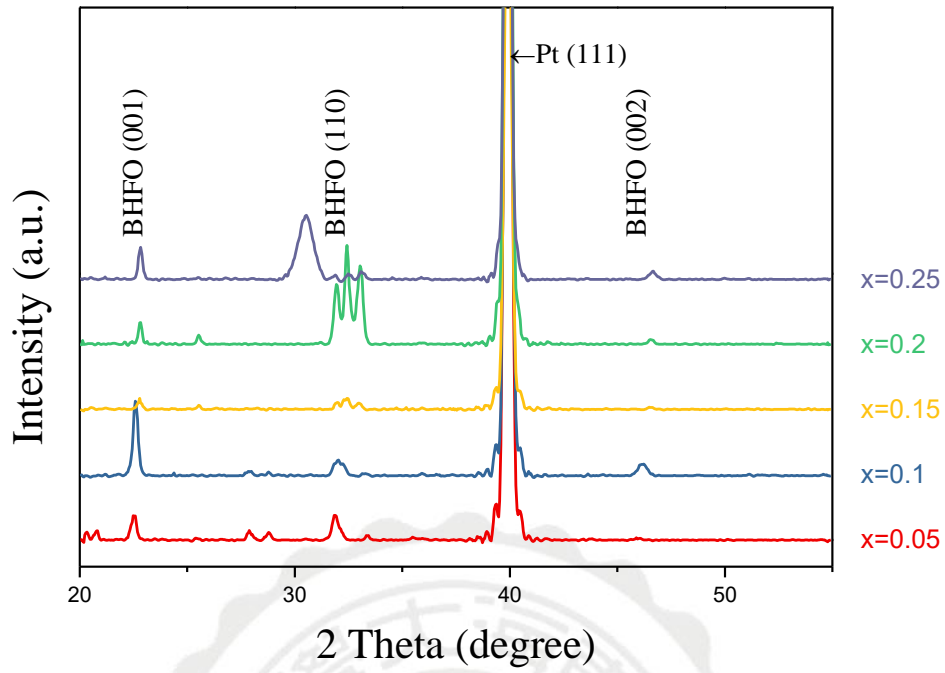


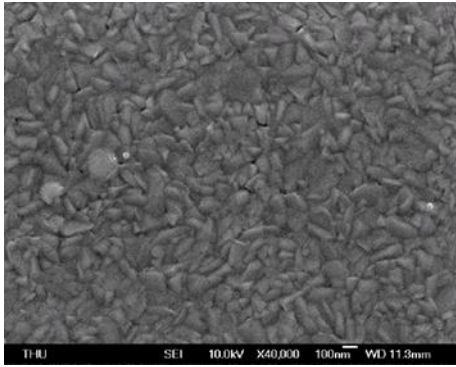
圖 4-5-1 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 XRD 圖

4-5-2 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上

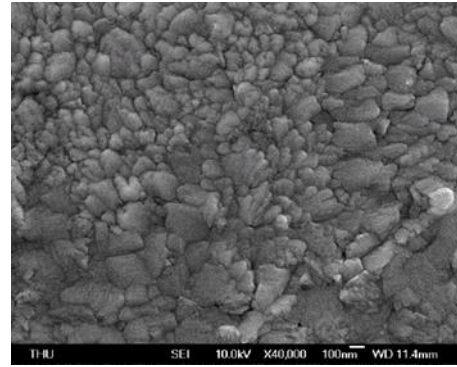
之 SEM 表面形貌分析

圖 4-5-2 為 200 nm 之 BHFO 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板以及其 30 nm 厚 Pt 底層電極之 SEM 圖。由圖可知，30 nm 厚 Pt 呈現平坦之表面形貌；而 BHFO 薄膜在 $x = 0.05$ 以及 0.1 時，SEM 之表面形貌相當相近，而此結果與 XRD 所量測到之結果在 $x = 0.05$ 以及 0.1 時，其結構呈現等方性之鈣鈦礦結構相符。

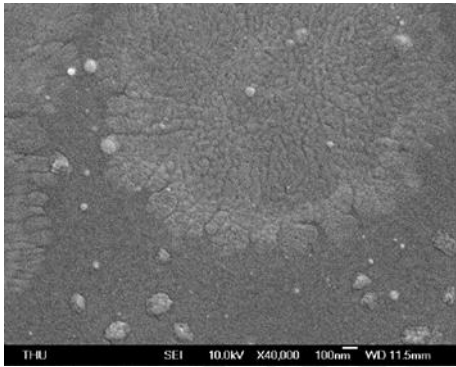




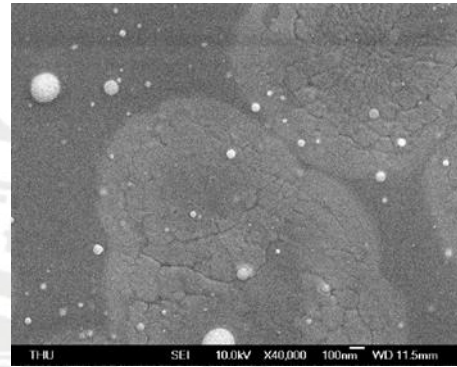
(a) $x = 0.05$



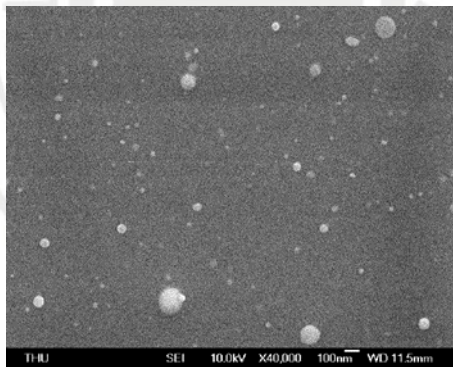
(b) $x = 0.10$



(c) $x = 0.15$



(d) $x = 0.20$



(e) $x = 0.25$

圖 4-5-2 沉積於 Pt 底層電極上之 200 nm 厚的 BHFO 薄膜之 SEM 圖

圖 4-4-4 為 200 nm 之 BHFO 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板之 AFM 圖。

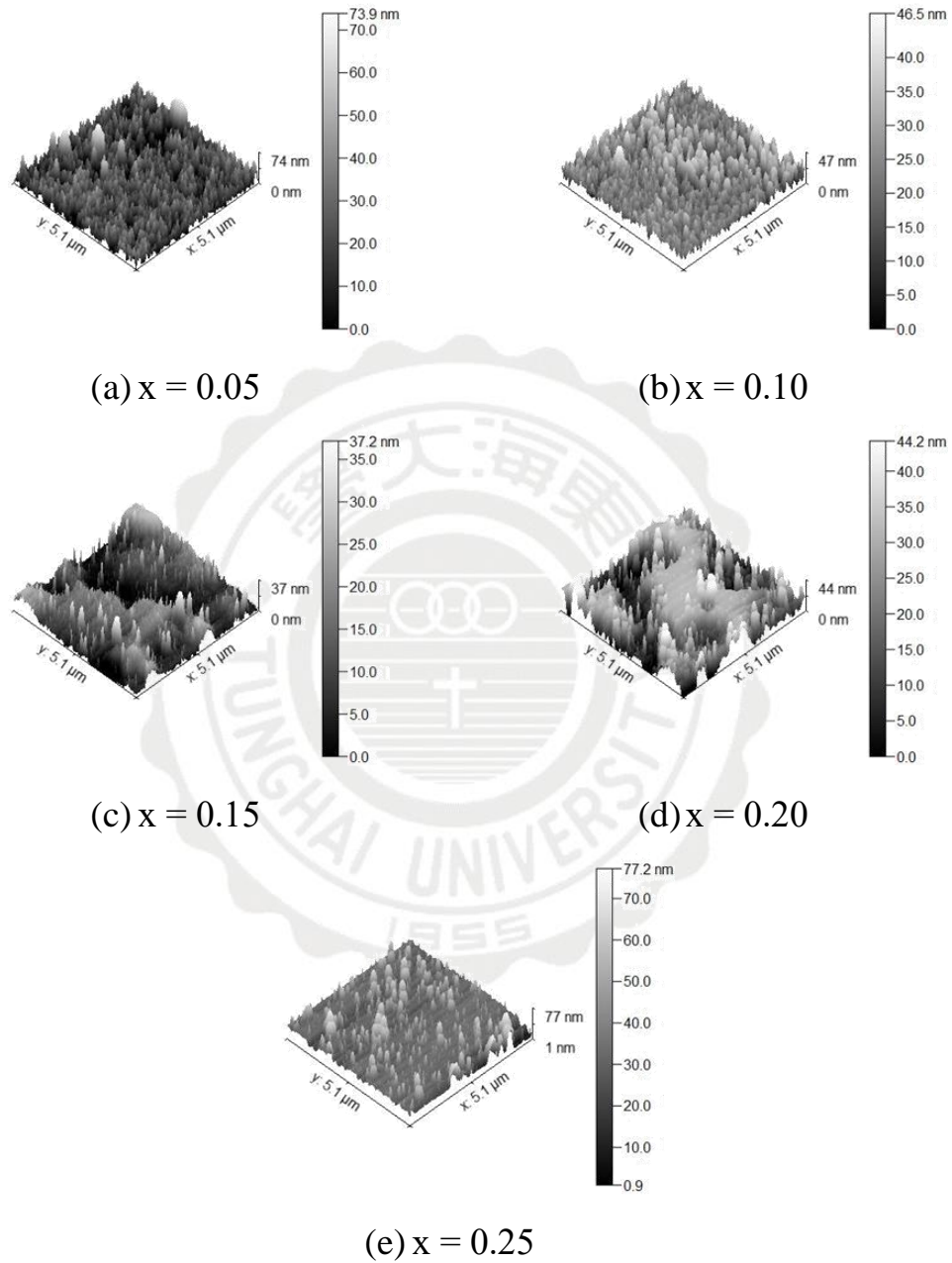


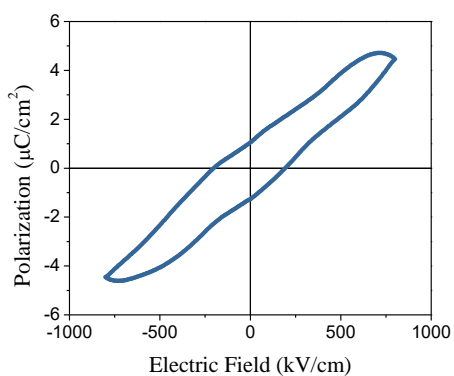
圖 4-5-3 沉積於 Pt 底層電極上之 200 nm 厚的 BHFO 薄膜之 AFM 圖

4-5-3 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上

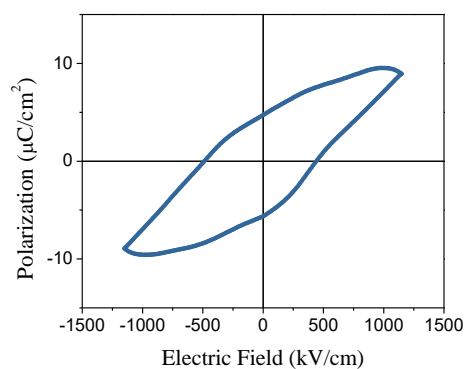
之電滯曲線與漏電流之鐵電性分析

圖 4-5-4 為 200 nm 厚 BHFO 薄膜成長於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 P-E 曲線圖。由圖可知，Ho 的參雜比例無論在 $x = 0.05$ 至 0.25 之間，BHFO 薄膜都具有鐵電行為，但皆呈現本研究中相對較弱之鐵電性。

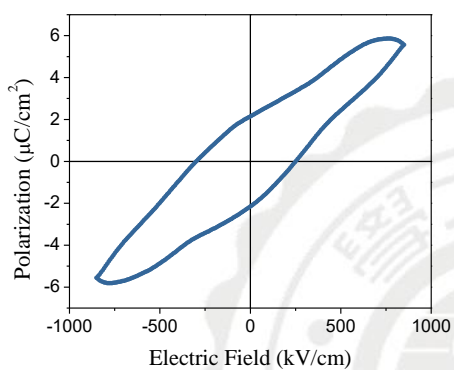




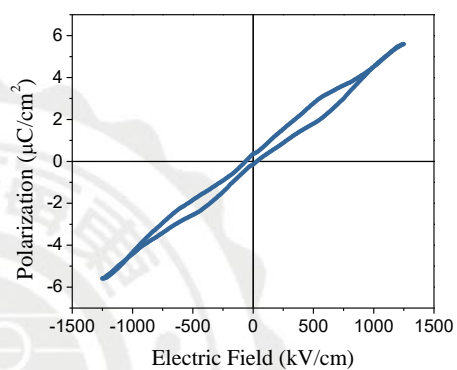
(a) $x = 0.05$



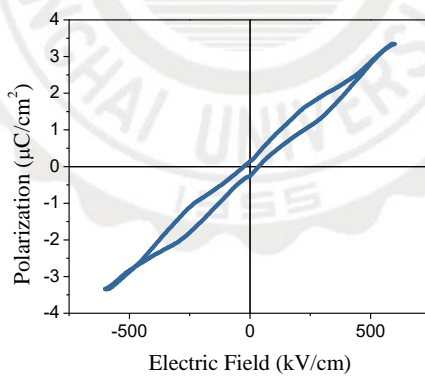
(b) $x = 0.10$



(c) $x = 0.15$



(d) $x = 0.20$



(e) $x = 0.25$

圖 4-5-4 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之 P-E 曲線圖

圖 4-5-5 為 200 nm 厚 BHFO 薄膜成長於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板之 J-E 曲線圖。在電場為 150 kV/cm 下所測得其漏電流密度分別為， $x = 0.05$ 時，漏電流密度 J 為 $4.72 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ； $x = 0.10$ ，漏電流密度 J 為 $2.68 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ； $x = 0.15$ 時，漏電流密度 J 為 $8.99 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ； $x = 0.20$ ，漏電流密度 J 為 $8.62 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ； $x = 0.25$ 時，漏電流密度 J 為 $9.81 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ；雖然並未觀察到隨著 Ho 參雜比例的改變，其漏電流密度有所變化，然而無論在 $x = 0.05$ 至 0.25 之間，薄膜皆呈現低的漏電流密度，此結果與薄膜之表面形貌在 SEM 下呈現緻密的結構相符合。

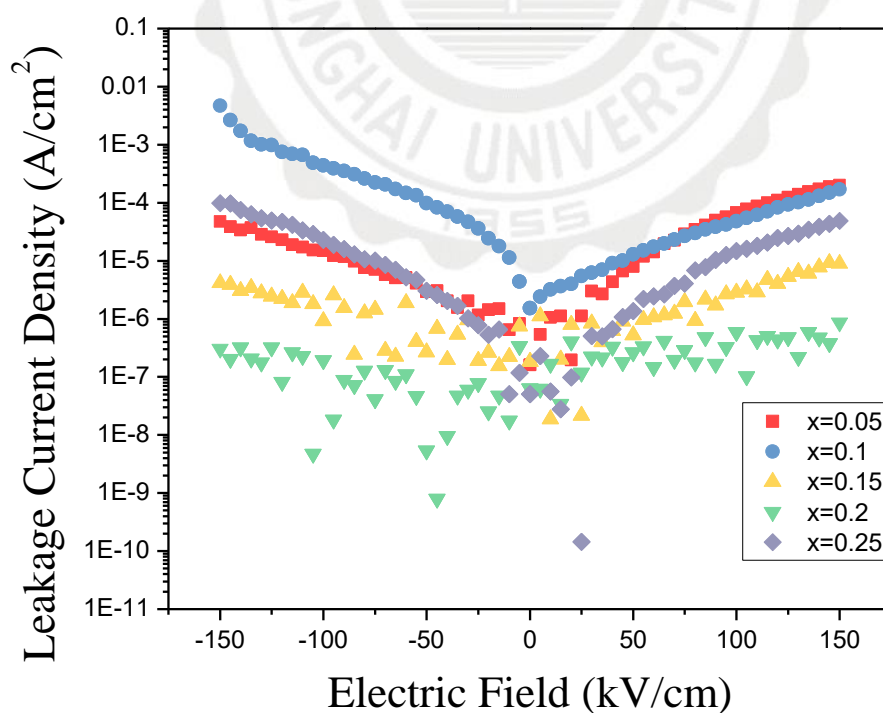


圖 4-5-5(Bi_{1-x}Ho_x)FeO₃ 薄膜沉積於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上之漏電流密度與外加電場關係圖

4-5-4 小結

本節以 BHFO 薄膜成長於 30 nm 厚 Pt/Glass 基板上，研究 BHFO 薄膜在不同 Ho 參雜比例下之薄膜結構、微觀結構、鐵電性及漏電流之變化情形。由 XRD 結果顯示，Ho 的摻入能改變 BFO 原本之晶格間距，且隨著 x 值的提升，其晶格間距呈現縮減的趨勢，而此趨勢是由於摻入之 Ho^{3+} 之離子半徑小於被置換之 Bi^{3+} 之離子半徑。另外在鐵電性的量測方面顯示，雖然 BHFO 薄膜在此參雜下皆呈現極低之漏電流密度，但仍無法因此獲得較佳的鐵電性，在電滯分析上呈現近乎無電極化量之電滯曲線，此原因可歸因於其結構，無論在 $x = 0.05$ 至 0.25 之間，皆無法獲得較強的 BHFO(110) 結構，而此現象之所以不同於其它成分之參雜結果，可歸因於 Ho^{3+} 為本實驗中離子半徑最小的緣故，導致在結構的變化上最為劇烈，且無法取得較強的 BHFO(110) 結構的結構，而無法獲得良好的鐵電性。

第五章 討論

本實驗成功利用脈衝雷射沉積法(PLD)製備參雜不同比例之 Sm、La、Pr 以及 Ho 的 BAFO 薄膜於 Pt(111)/Glass 基板上，並討論不同厚度之 Pt 底層厚度效應對參雜 Sm 之 BFO 薄膜的影響，並進行結構、微結構以及鐵電性之分析。主要結果推論如下：

1. Pt 底層厚度效應對(Bi_{0.88}Sm_{0.12})FeO₃(BSFO)薄膜結構、微觀結構以及鐵電性之影響

在不同厚度之 Pt 底層電極上成長 BSFO 薄膜，薄膜之鐵電性受到 Pt 底層電極的結晶性及表面粗糙度影響，而呈現不同的漏電流密度，其中在 30 nm 厚 Pt 底層電極的表面形貌最為平坦使 BSFO 薄膜具有較強之 BSFO(110)織構，因而獲得最低之漏電流密度且呈現最佳之鐵電性，並以 30 nm 厚 Pt 底層電極進行後續的研究。

2. (Bi_{1-x}Sm_x)FeO₃ 薄膜之結構、微觀結構及鐵電性之研究

在 Sm 的含量隨 $x = 0.05$ 提升至 0.12 時，由於生成較強的 BSFO(110)織構，使得 BSFO 薄膜之殘餘極化量隨之提升至 $2P_r = 150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，而 $x = 0.14$ 以及 0.16 時，則因晶格明顯扭曲導致鐵電性變差。

3. (Bi_{1-x}La_x)FeO₃ 薄膜之結構、微觀結構及鐵電性之研究

在 La 的含量 $x = 0.05$ 時，由於出現較強的 BLFO(110) 織構，使得薄膜具有本系列中最高之殘餘極化量 $2P_r = 170 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 且呈現良好的鐵電性，而在 $x = 0.1$ 以及 0.15 時，鐵電性受到較高之漏電流密度影響，而呈現較低之殘餘極化量。

4. $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜之結構、微觀結構及鐵電性之研究

在 Pr 的含量隨 $x = 0.05$ 提升至 0.1 時，BPFO 薄膜之殘餘極化量隨之提升，且在 $x = 0.1$ 時，由於出現強的 BPFO(110) 織構，導致較高之殘餘極化量 $2P_r = 88 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，而在 $x = 0.15-0.25$ 時，則因晶格顯扭曲導致呈現差的鐵電特性。

5. $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x)\text{FeO}_3$ 薄膜之結構、微觀結構及鐵電性之研究

在 Ho 的置換含量效應中，由於 Ho 之離子半徑遠小於 Bi，故不僅出現雜相且同時產生不同 BHFO 相，而無法獲得良好之鐵電性。

参考文献

- ¹ http://www-03.ibm.com/ibm/history/exhibits/storage/storage_350.html
- ² <http://patft1.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?patentnumber=3387286>
- ³ https://en.wikipedia.org/wiki/Volatile_memory
- ⁴ US 4531203, Fujio Masuoka, "Semiconductor memory device and method for manufacturing the same".
- ⁵ Jonathan Thatcher, Fusion-io; Tom Coughlin, Coughlin Associates; Jim Handy, Objective-Analysis; Neal Ekker, Texas Memory Systems (April 2009). "NAND Flash Solid State Storage for the Enterprise, An In-depth Look at Reliability" (PDF). Solid State Storage Initiative (SSSI) of the Storage Network Industry Association (SNIA). Retrieved 6 December 2011.
- ⁶ Takashi Nakamura, Yoshikazu Fujimori, Naoki Izumi, Akira Kamisawa, "Fabrication Technology of Ferroelectric Memories", Extended Abstracts of the 1997 International Conference on Solid State Devices and Materials, Hamamatsu, 1997, pp.27g-279.
- ⁷ Y. Wang, C. Ganpule, B. T. Liu, H. Li, K. Mori, B. Hill, M. Wuttig, and R. Ramesh, "Epitaxial ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃Pb(Zr,Ti)O₃ thin films on Si using SrTiO₃SrTiO₃ template layers", Appl. Phys. Lett. 80, 97 (2002).
- ⁸ <http://www.fujitsu.com/jp/products/devices/semiconductor/memory/frame/overview/features/>
- ⁹ J. Wang, H. Zheng, Z. Ma, S. Prasertchoung, M. Wuttig, R. Droopad, J. Yu, K. Eisenbeiser, and R. Ramesh, "Epitaxial BiFeO₃ thin films on Si", Applied Physics Letters, 85, 13 (2004).
- ¹⁰ Bibes, M., Barthelemy, A., "Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory", Nat. Mater., 2008, 7, 425.
- ¹¹ <http://www.fujitsu.com/jp/products/devices/semiconductor/memory/frame/overview/features/>
- ¹² T. Kimura, T. Goto, H. Schintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura, "Magnetic control of ferroelectric polarization", Nature 426, 55 (2003).
- ¹³ D. Khomskii "Classifying multiferroics: Mechanisms and effects", Physics 2, 20 (2009).
- ¹⁴ Shenqiang Ren and Manfred Wuttig, "Organic Exciton Multiferroics", Advanced Materials 24, 724-727 (2012).
- ¹⁵ N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, "Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields", Nature 429, 392-395 (2004).

- ¹⁶ <http://info.phys.tsinghua.edu.cn/yupu/research.html>
- ¹⁷ <http://www.theory.mat.ethz.ch/research/multiferroics-and-beyond.html>
- ¹⁸ Röntgen, W.C. (1888). "Ueber die durch Bewegung eines im homogenen elektrischen Felde befindlichen Dielectricums hervorgerufene electrodynamische Kraft". *Ann. Phys.* 35: 264.
- ¹⁹ Dzyaloshinskii, I. (1960). "On the Magneto-Electrical Effect in Antiferromagnets" (PDF). *Zh. Exp. Teor. Fiz.* 37: 881.
- ²⁰ E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid and H. Stoessel, "Some Properties of Ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite Ni₃B₇O₁₃I", *Journal Applied Physics*, 37, 1404 (1966)
- ²¹ E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid and H. Stoessel, "Some Properties of Ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite Ni₃B₇O₁₃I", *Journal Applied Physics*, 37, 1404 (1966)
- ²² C. Michel, J.M. Moreau, G.D. Achenbach, R.Gerson, W.J. James, "The atomic structure of BiFeO₃", Published by Elsevier Ltd, 7, 701 (1969).
- ²³ 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).
- ²⁴ 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).
- ²⁵ 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).
- ²⁶ G. A. Smolenskii, I. E. Chupis, *Usp. Fiz. Nauk*, "Ferroelectromagnets", *Soviet Physics Uspekhi*, 25, 475 (1982).
- ²⁷ R. Mazumder, S. Ghosh, P. Mondal, Dipten Bhattacharya, S. Dasgupta, N. Das, A. Sen, A. K. Tyagi, M. Sivakumar, T. Takami, and H. Ikuta, "Particle size dependence of magnetization and phase transition near TN in multiferroic BiFeO₃", *Journal Applied Physics*, 100, 033908 (2006).
- ²⁸ B. Ramachandran, and M. S. Ramachandra Rao, "Low temperature magnetocaloric effect in polycrystalline BiFeO₃ ceramics", *Applied Physics Letters*, 95, 142505 (2009).
- 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 Film Heterostructures", *Science* 299, 1719-1722(2003).

- ³⁰ Y. H. Chu, M. P. Cruz, C. H. Yang, L. W. Martin, P. L. Yang, J. X. Zhang, K. Lee, P. Yu, L. Q. Chen, and R. Ramesh, “Domain Control in Multiferroic BiFeO₃ through Substrate Vicinality”, *Advanced Materials*, 19, 2662-2666 (2007).
- ³¹ Q. X. Jia, Z. Q. Shi, and W. A. Anderson, “Thin Solid Films, BaTiO₃ thin film capacitors deposited by R.F. magnetron sputtering”, 209–230 (1992).
- ³² V.R.Palker et al., *Appl. Phys. Lett.* 76, 2764 (2000).
- ³³ Jiefang Li et al., *Appl. Phys. Lett.* 84, 5261 (2004).
- ³⁴ *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 46. No.1, January 2005. pp. 281~284
- ³⁵ *Applied Surface Science* 253 (2007) 7069-7073
- ³⁶ *Physical Review B* 80, 024105(2009)
- ³⁷ *Materials Letters* 65(2011) 2786~2788
- ³⁸ 本實驗室田士宏之碩士論文
- ³⁹ Yi-Hsien Lee et al., *Applied Physics Letters* 88, 042903 (2006).
- ⁴⁰ *Applied Physics Letters* 92,202904(2008)
- ⁴¹ *Applied Physics Letters* 92,202904(2008)
- ⁴² *Scripta Materialia* 62 (2010) 238-241
- ⁴³ *Scripta Materialia* 63(2010) 780-783
- ⁴⁴ Nari Jeon et al., *Applied Physics Letters* 98, 072901 (2011).
- ⁴⁵ *Journal of Applied Physics* 111,102801(2012)
- ⁴⁶ *Physica B* 407 (2012) 3360–3363
- ⁴⁷ *J. Mater. Chem. C*, 2015,3, 2115-2122
- ⁴⁸ R. D. SHANNON, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Cryst.* (1976). A32, 751
- ⁴⁹ Donna C. Arnold, “Composition-Driven Structural Phase Transitions in Rare-Earth-Doped BiFeO₃ Ceramics: A Review”, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 62, no. 1, January 2015
- ⁵⁰ Nari Jeon et al., *Applied Physics Letters* 98, 072901 (2011).
- ⁵¹ S. Fujino, “Combinatorial discovery of a lead-free morphotropic phase boundary in a thin-film piezoelectric perovskite”, *Applied Physics Letters* 92,202904(2008)
- ⁵² Chan-Ho Yang, “Doping BiFeO₃: approaches and enhanced functionality”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 15953–15962
- ⁵³ G. Burns, *Solid state physics*, (Academic Press, New York, 1985).
- ⁵⁴ 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).

- 55 <http://hr-inoue.net/zscience/topics/dielectric2/dielectric2.html>
- 56 劉純宇, 碩士論文, BiFeO₃ 鐵電薄膜之製備與特性研究, 成功大學材料科學與工程學系 (2005).
- 57 王春雷、李吉超、趙明磊, 壓電鐵電物理, 第六章 晶體的鐵電性, 科學出版社 (2009).
- 58 C. Kittel, "Introduction to solid state physics", 7th ed. (John Wiley & Sons, New York, 1996).
- 59 國家實驗研究院-儀器科技研究中心。
- 60 王春雷、李吉超、趙明磊, 壓電鐵電物理, 第六章 晶體的鐵電性, 科學出版社 (2009).
- 61 李文慶, 以濺鍍法製備 BiFeO₃ 膜及其結構之研究, 東海大學碩士論文(2011).
- 62 李文慶, 以濺鍍法製備 BiFeO₃ 膜及其結構之研究, 東海大學碩士論文(2011).
- 63 <http://www.fujitsu.com/tw/products/devices/semiconductor/memory/fram/overview/>
- 64 香港理工大學工業中心製作, 教育統籌局 <http://tds.ic.polyu.edu.hk/mtu/atm/lp/index.htm>
- 65 莊達人 著, VLSI 製造技術, 第二篇 第五章 薄膜沉積 I—物理氣相沉積, 高立圖書股份有限公司, P146-160 (1995).
- 66 袁志瑋, 東海大學專題論文(2011).
- 67 國家實驗研究所-儀器科技研究所, 第十三章 真空鍍膜系統, 真空技術與應用(2008).
- 68 張定銓, 何家文, 材料中殘餘應力的 X 射線衍射分析和作用, 2、X 射線衍射應力分析, 西安交通大學出版社(1999).
- 69 Physica B 407 (2012) 3360-3363
- 70 原力精密儀器股份有限公司, 操作手冊.
- 71 陳哲雄、林俊勳、林紋瑞、吳靖宙, 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy), 成功大學醫學工程所生醫感測實驗室(成像原理與中文簡易操作手冊).
- 72 張子欽, 掃瞄式電子顯微鏡原理與應用, 碧威股份有限公司(2006).
- 73 TF Analyzer 2000E Hysteresis Software Version 2.3 User Manual.

