



行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以同步輻射光源研究金屬氧化物超晶格之電子結構

The Studies of Electronic Structure of Transition Metal Oxide Superlattices Using Synchrotron Radiation Light Source

計畫編號： NSC 88-2112-M-032-012

執行期限： 87年8月1日至88年7月31日

主持人：張經霖 執行單位：淡江大學物理系

一、中文摘要(關鍵詞：同步輻射，X-光吸收，超晶格，電子結構，金屬氧化物)

由於近年來金屬氧化物超晶格製作技術的迅速發展，使對這一類材料基本物理性質的研究受到高度的重視，這些研究包括對基礎科學理論的探討和元件應用技術的發展。而超晶格界面的特殊電子結構對其整體的電性與磁性都具有決定性的影響。本計畫使用同步輻射光源進行X光吸收實驗，以探討 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ 超晶格之結構對界面區域電子組態的影響，及此一電子組態之變化與超晶格電性的關聯。

Abstract

(Keywords: Synchrotron radiation, X-ray absorption, Superlattice, Electronic structure, Metal oxide)

The fast development of the techniques of growing high quality single crystal metal-oxides thin films and superlattices has triggered tremendous research activities in this field. The interfacial electronic structure plays the key role of understanding their physical properties. To reveal how the modulated structure of superlattice affects the electronic property at the interface, we have performed x-ray absorption study of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ superlattices with various layer thicknesses and bilayer repeats. Samples for

this research were produced by molecular beam epitaxy.

二、計畫背景、緣由與目的

由於豐富的電磁性質以及穩定的化學性質，金屬氧化物超晶格的研究在近年先進合成技術的配合之下受到學術界相當的重視〔1, 2〕。極微小的(<2%)晶格差異(lattice mismatch)使得幾近完美的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ 超晶格能夠以分子磊晶法(MBE)製成〔3〕。因為兩個相異成分的超晶格層中皆具有一共同元素，氧，所以整個超晶格結構是在金屬—氧之間形成的靜電架構下成長。而在界面上形成一層穩定的鎂鐵酸鹽 MgFe_2O_4 ，此一機制對完整的超晶格結構具有正面的助益。

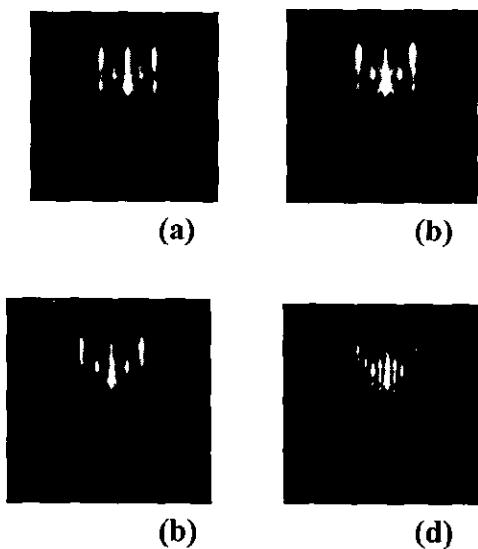
三、研究方法及成果

高品質的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ 超晶格樣品係以分子束磊晶法製作，晶體成長的過程以反射式高能電子繞射(RHEED)監視。完成製作之後，樣品並經由X光繞射以監定其超晶格組態之品質，樣品的電子結構則由X光吸收光譜量測方法分析之。本計畫所使用之樣品為一系列 MgO 層厚度固定為 20\AA 而 Fe_3O_4 層厚度為 10 至 80\AA 的超晶格，其總厚度為 1500 至 3000\AA ，相當於 30 - 50 層的" $\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 雙層"，所使用的基座為 $\text{MgO}(001)$ 晶體。由RHEED和X光繞射檢測結果得知每個超晶格樣品皆具有高品質的晶體結構與鮮明的界面。這些氧化物超

晶格可以作為各種電磁性質研究的理想樣品，藉以了解其與各項物理性質的關聯性。從X-光吸收研究的結果，我們更發現了 $MgFe_2O_4$ 在界面上的形成。

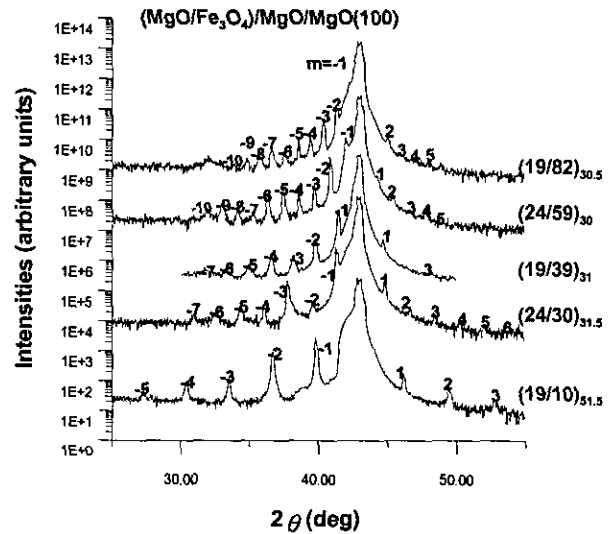
四、結果與討論

在超晶格成長的過程中所取的 RHEED 影像如圖一所示(a)為取自潔淨的 $MgO(001)$ 基座表面的影像。(b)為在潔淨的 MgO 基座上鍍上一層 50 \AA 厚的 MgO 後的影像，此一步驟是為了增加 MgO 基座表面上的光滑度，並對超晶格的品質有改良的作用，這些效果都可以從比較圖一(a)與(b)的亮點清晰程度得到證實。(c)所顯示的是長了三十個 Fe_3O_4/MgO 雙層而最上層為 MgO 的影像，其亮點的清晰程度雖稍遜於(a)與(b)的品質，但相同的結構對稱性仍非常清楚。(d)所顯示的為長了三十二個 Fe_3O_4/MgO 雙層，而最上層為 Fe_3O_4 的影像。這於影像都是用 20keV 的電子束以一度角入射，基座溫度為 250C ，所有的影像皆有鮮明的對比與清晰的光點顯示超晶格中各層的結構皆具有單晶的品質。



圖一

所有的超晶格樣品皆經過 X-光繞射的檢測，所使用的是 $CAD\theta-2\theta$ 掃描，圖二所示為 XRD 的結果，各起晶格的雙層厚度為 30 至 100 \AA ，而 MgO 的厚度在每個樣品中皆為固定的 20 \AA ，所以 Fe_3O_4 的厚度為 10 、 30 、 40 、 60 與 80 \AA 。從圖中可見邊帶(Sideband)最多者達十個，而最少的也有五個，這是 $Fe_3O_4(10\text{\AA})/MgO(20\text{\AA})$ 的樣品所顯示的。這些邊帶的呈現表示超晶格界面的明確，完全沒有相互滲透的現象。

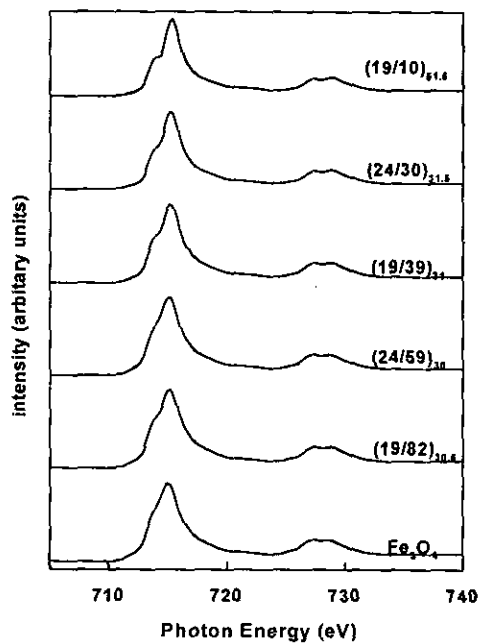


圖二

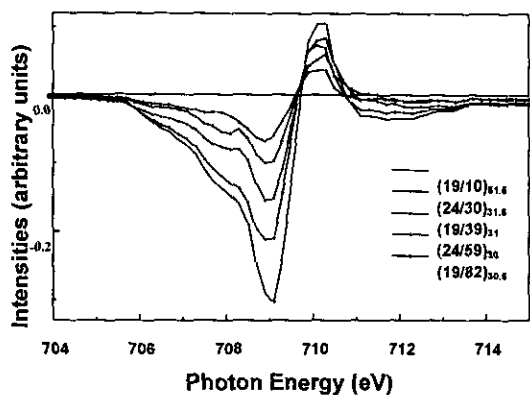
X-光吸收光譜(XAS)的量測工作是在新竹同步輻射研究中心進行的，所使用的光束線為 20 \AA ，單色儀(monochromator)為高能球型光柵(HSGM)。在 FeL -吸收邊的能量範圍其解析度約為 0.4eV ，能量的校正以 Fe 薄片的準，所有的量測皆在 5×10^{-9} torr 的真空中進行。

圖三為 XAS 的量測結果，各樣品的 $Fe L_{2,3}$ 一邊的光譜都歸一於最高的峰質上。首先， L_3 主吸收峰的能量每個樣品都幾近相同，而在低能量邊的小肩峰的相對強度則隨著超晶格中的 Fe_3O_4 厚度減少而增強。詳細的譜型變化繪於圖四中，在此圖

中，每個圖三中的光譜與純 Fe_3O_4 薄膜的光譜差都被繪出。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4(10\text{\AA})/\text{MgO}(19\text{\AA})$ 樣品中， Fe_3O_4 大約只有一層其上下各有五層的 MgO ，其 XAS 譜型則與反尖晶石結構的 MgFe_2O_4 與 NiFe_2O_4 [4] 極為相似。此一結果顯示在界面上， Fe 與 Mg 兩種陽離子分享氧離子， Mg 具有八面體(octahedral)配位的 Fe 和一個四面體(tetrahedral)配位的 Fe 共同形成 MgFe_2O_4 。此一說法可以從 $\text{FeL}_{2,3}$ 吸收譜隨著 Fe_3O_4 層厚度的有系統的演化獲得肯定。



圖三



圖四

五、結論

Fe_3O_4 與 MgO 是一組理想的超晶格組合，當這兩種物質的多層結構成長在 $\text{MgO}(001)$ 面上時，高品質的晶體結構與鮮明的界面與先前的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 類似 [5]。這些氧化物超晶格可以作為各種電磁性質研究的理想樣品，藉以了解其與各項物理性質的關聯性。從 X-光吸收研究的結果，我們更發現了 MgFe_2O_4 在界面上的形成。然而當 Fe_3O_4 只有一層時， $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ 界面上的磁性問題仍有待深入探討。

六、參考文獻

1. J.A. Borchers, R.W. Erwin, S.D. Berry, D.M. Lind, J.F. Ankner, E. Lochner, K.A. Show and D. Hilton, Phys. Rev. B **51**, (1995) 8276.
2. T. Ambrose and C.L. Chien, Phys. Rev. Lett. **76**, (1996) 1743.
3. M. Takano, T. Terashima and Y. Bando, Appl. Phys. Lett. **51**, (1987) 205.
4. C.L. Chang, G. Chern, C.L. Chen, H.H. Hsieh, C.L. Dong, W.F. Pong, C.H. Chao, H.C. Chien, and S.L. Chang, Solid State Commun. **109** (1999) 599.
5. D.M. Lind, S.D. Berry, G. Chern, H. Mathias and L.R. Testardi, Phys. Rev. B **45**, (1992) 1838.