

功能性氧化物原子工坊

Atomic Foundry of Functional Oxides

朱英豪

Ying-Hao Chu

建立於國立交通大學的功能性氧化物原子工坊在科技部自然司大力支持下，已具相當規模，現已成為國內新穎氧化物材料開發之關鍵平台。本文將對平台之關鍵鍍膜技術進行介紹，希望可以吸引國內志同道合的研究學者，共同使用本平台，以協助我國學術資源的整合，擴充相關領域人才的培訓與資料庫的建立。

The atomic foundry of functional oxides has been built up in National Chiao Tung University since 2009. It has been one of the most active research groups in the research field of oxide heteroepitaxy. More importantly, the integration of resources, the education of young generation, and the communication of researchers from different fields are the signatures of such a platform. In this article, in order to attract more researchers in Taiwan to join this research field, the working principle of such a key facility will be introduced to provide an overview of the capability of this growth platform.

一、簡介

科技部自然司為整合國內新穎材料之開發，於2009年開始透過學者專家同儕嚴格審查，找出可為台灣提升國際競爭優勢與產業價值之新穎材料成長與研發研究團隊，給予相對充裕的經費支持。在單晶與薄膜材料製備與應用之研究領域，挑選出聲譽技術與經驗皆具國際水準之國內團隊，積極進行新穎材料相關研究之發展，並加速國內新穎材料研究成果產業化之腳步。最近十年來，已有數個台灣頂尖團隊分別在單晶成長與薄膜磊晶製備上嶄露頭角，其成果達到甚至領先現有國際水準。在科技部縝密挑選下，由科技部自然司補助這些具各個不同專長之實驗室的建置並成立尖端晶體材料聯合實驗室。此尖端晶體材料聯合實驗室的設立之目的為透

過領先國際之技術，高端設備之集中，並利用人才群聚之聚落效應，藉以推動國內新穎材料開發之中長期計畫，穩定支持國內前瞻研究之新穎材料取得需求，並整合國內新穎材料研發團隊，使台灣科學界各團隊充分發揮各自專長，扶植擴大我國在此領域之研究影響力，更可作為相關新興產業於新穎材料開發之後盾。而功能性氧化物磊晶薄膜因具有豐富的物理性質而被視為未來可能取代矽基半導體之新興材料之一，能提供更省電，更有效率且功能更多元之元件，因此也被視為此計畫的研究開發重點之一。

在科技部自然司支持下，建立於交通大學之功能性氧化物磊晶成長平台已經成立接近8年，研究成果豐碩。除了在開發新穎氧化物材料屢屢有突破之外，更結合國內外研究團隊，形成一個大型新穎材

料研發平台，專注於新穎氧化物材料之開發，相關物理問題之探索，與可能應用元件之設計與製作，為目前國際上在此領域相當著名之研究團隊。本文將介紹建置於交通大學之成長平台之核心技術，希望藉此可以開發更多平台的潛在使用者，凝聚國內氧化物磊晶的研發實力，進而開發新穎的材料系統與元件，以助我國尖端科技技術之提升。

關鍵材料之取得攸關國家科學發展，因此近年來世界各國皆大力推廣材料基因計畫⁽¹⁾，建立大數據資料庫，加速材料開發速度。過去材料的開發過程曠日費時，因此各國建立快速的材料篩選機制便成了關鍵研發能力。建立於交大之氧化物磊晶成長平台為本計畫關鍵之研發平台，因此必須具備快速開發氧化物材料之能力，所以在製程的建置上，選用雷射剝鍍薄膜製程 (Pulsed Laser Deposition)⁽²⁻⁴⁾，來當作主要材料開發的方法，因為該製程方式具有以下優點：

- (a) 高鍍膜速率。
- (b) 可以準確的轉移靶材成分。
- (c) 可以在一個系統內形成複雜之多層膜。
- (d) 藉由雷射之能量轉移增加原子之撞擊係數與表面遷移率。

在材料開發的評估上，該製程相對於單晶製程、塊體製程與其他薄膜製程可更快速成長具有高品質之樣品，因此相當適合快速開發成分複雜之氧化物薄膜。

雷射剝鍍薄膜製程主要可以分為三個階段，整個示意圖如圖 1(a) 所示：第一階段為雷射與靶材間之作用，促使物種由靶材飛濺出來；第二階段為飛濺物種於腔體內之傳遞；第三步驟為薄膜於基板上之成長。完成此三階段後即可完成薄膜的基礎成長，然唯有精確控制此三階段才能得到品質優良之薄膜。

第一階段之控制，主要從雷射光源與靶材表面之交互作用著手。雷射光源可以控制參數有三個：第一為雷射之波長，第二為雷射能量密度，第三為雷射光點之大小，這些參數皆須依鍍製之薄膜材料特性調整，才有辦法最佳化。因此，為了讓雷射能量不在行經過程中散佚，使鍍膜情況難以掌握，必須特別注意雷射導引裝置的設計，如聚焦鏡、反射

鏡、視窗等的特性均需符合此波長要求。理想狀態下，在使用雷射的過程中，輸出能量必須維持穩定。然而實際上，當使用一段時間後，雷射能量會下降，原因為：(1) 在不斷的使用下，氣體原始比例改變。(2) 雷射真空腔內鏡片之污染。(3) 真空腔漏氣。除了漏氣外，其他兩項原因是無法避免的。所以為了維持雷射光的能量，須定期更換氣體與鏡片拋光，再做能量的校正，確定能量的輸出是穩定且正確的。另外，雷射光的輸出須為平行束線，其截面為長方形，能量沿著短軸方向成高斯分佈，即為中央能量最強，兩邊較弱。然而在使用一段時間後，輸出光束可能會有發散、均勻性變差等狀況。因此需要定期做校準的工作。靶材的表面一般要緻密與平坦，因為雷射光與靶材在作用過程中，會造成表面之改變，經常造成週期性結構之產生，有可能會改變表面之粗糙度，因此一開始就不平坦之靶材有可能加劇此一問題之產生。這樣之情形可能會導致薄膜成分改變且不如預期，或者造成鍍膜速率不穩定，嚴重的話還有可能導致物種飛濺方向之改變，或者是顆粒物之產生。

第二部分之控制，主要靠腔體內之氣壓來控制飛濺物種於腔體內之傳遞。大部分之物理鍍膜皆會遇到物種分布不均之問題，基本上物理鍍膜之物種分布皆遵循於餘弦定律 ($\cos^n\theta$)，隨著物理鍍膜撞擊源之能量增加，其 n 值亦隨之增大，顯示薄膜越不均勻，如圖 1(b) 所示。利用腔體內之氣壓大小可以調整物種之能量大小，物種之分布，改變電漿區域之形狀與大小，可視鍍膜情況而調整之。

第三部份之控制，主要為基板之控制，而物種飛濺於基板，與基板之作用可如圖 1(c) 所示。為了讓薄膜可以順利於基板成長，可以加熱基板，提升薄膜成核成長之驅動力，然而需注意熱量之提供也有助於物種離開薄膜之能力。此外，鍍膜薄膜之冷卻速率，亦是要注意之一環，因為此一參數有時會影響薄膜結晶之方向，而且如果薄膜與基板之熱膨脹係數差異很大，也有可能因為冷卻速率過快，而導致應力之產生，而破壞薄膜結構。

雷射鍍膜亦有其缺點，主要有兩點：

- (a) 顆粒物之產生。
- (b) 物種分布不均。

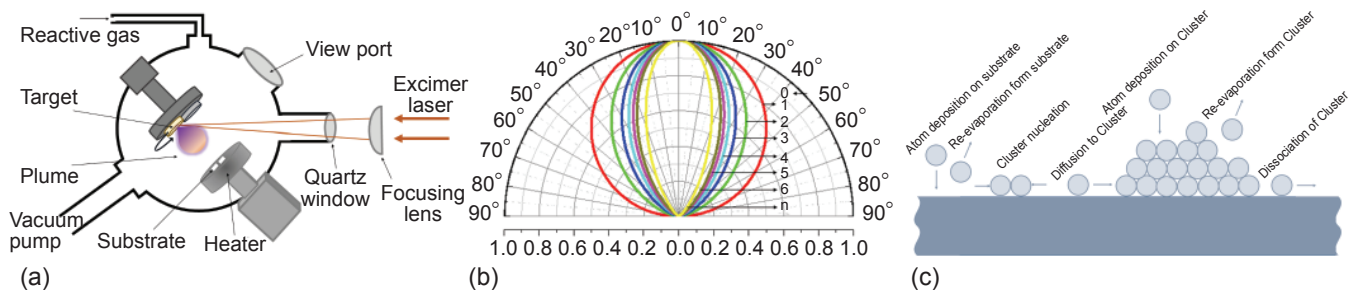


圖 1. (a) 雷射剝鍍示意圖，(b) $\cos^n\theta$ 隨 n 變化分布圖，(c) 飛濺之物種與基板之間之作用。

這兩種缺點，會造成薄膜厚度與成分之不均勻，是阻礙此製程商用的關鍵問題。顆粒物之產生通常有三種方式，第一為氣相中凝結產生，第二為靶材之破裂，第三為靶材於雷射作用下造成表面熔解，最後由液滴之形式噴出而凝結於基板上。解決顆粒物產生方法有可利用低雷射能量來降低此情形之產生，或者是加裝機械旋轉之過濾器，因為顆粒物較物種大，故飛濺之速率較物種緩慢而可利用此方法來過濾，或者利用另一支雷射粉碎顆粒。上述之方法皆要添加設備，如考慮成本簡單的方法可採用離軸法來克服。物種分布不均之問題產生原因可歸納為兩類，第一為因為雷射能量與雷射光點之幾何形狀所造成之結果，第二為物種本身特性之不同，即使接收同樣之能量也會造成彼此分布上之差異。主要之克服方法亦為離軸法，即可藉由稍微偏離罩狀雲電漿中心便可得到較均勻的薄膜厚度與成分。

最後，良好的雷射剝鍍系統製備薄膜可歸納以下幾個實務經驗：

- (a) 靶材：高緻密與表面平坦。
- (b) 基板溫度： $0.3 T_m - 0.5 T_m$ 。
- (c) 基板至靶材之距離：5–10 cm。
- (d) 腔體鍍膜氣壓：電漿區域收縮於基板前。

藉由這些準則，便可以開始使用雷射剝鍍製備薄膜。利用此製程可以在幾天內的時間，測試出薄膜成長的條件，因此被大量採用於新穎薄膜材料之開發。

近年來，為了可以更精準地控制薄膜的成長，臨場檢測變成是一門關鍵技術。譬如雷射剝鍍薄膜製程中，雷射與靶材的作用造成飛濺物種於腔體內之傳遞時，同時會產生電漿，所以可以利用光譜

儀，來監控電漿的放光的波長與強度，進而推斷出電漿內物種，做為製程參數調控使用並得到正確的薄膜計量比組成⁽⁵⁾。另外，磊晶薄膜在基板的成長臨場檢測主要以反射式高能電子繞射儀 (Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED) 來觀察薄膜的即時成長資訊⁽⁶⁾，傳統上利用此技術需要在高真空的環境下使用，但是高品質氧化物磊晶通常需要在高氧壓之成長環境進行，這樣磊晶薄膜才會具有正確的氧計量比，進而展現優異之物理特性，因此此技術因為環境的不匹配，在氧化物磊晶薄膜之製備上，無法提供類似於半導體材料成長之關鍵訊息。近年來，開始利用兩段式或是漸進式的抽氣系統，加上縮小電子束到偵測器之距離，讓反射式高能電子繞射儀之操作壓力可以接近到 1 torr，滿足利用雷射剝鍍氧化物磊晶成長之環境，因此開始大量使用於氧化物磊晶之臨場監控⁽⁷⁾。反射式高能電子繞射儀的工作原理，主要是有一束高能的電子束 (10–50 kV)，以低掠角 ($< 3^\circ$) 與試片表面產生繞射，再利用螢光屏幕與 CCD 做繞射訊號之收集與分析。收集的訊號即為電子束之反射，加上高能電子束與材料表面晶格所產生之繞射訊號，如圖 2 所示。由於此臨場監測技術對表面具有相當高的靈敏度，因此藉由高能電子繞射訊號的收集，可以用來判斷樣品之結晶特性為磊晶、多晶還是非晶。一般來說，磊晶材料會有線狀或是點狀繞射圖紋的產生，多晶材料則會產生環狀圖紋，非晶材料之繞射圖紋則會消失。藉由訊號之圖紋，也可以用來判斷薄膜表面的平整度。舉例來說，如果表面具有原子尺度的平整性，經由二維材料繞射產生之圖紋，將為線狀，但若薄膜表面不平整，則會產生三維材料所產生之點狀圖紋⁽⁸⁾。藉由反射或是繞射訊號隨著

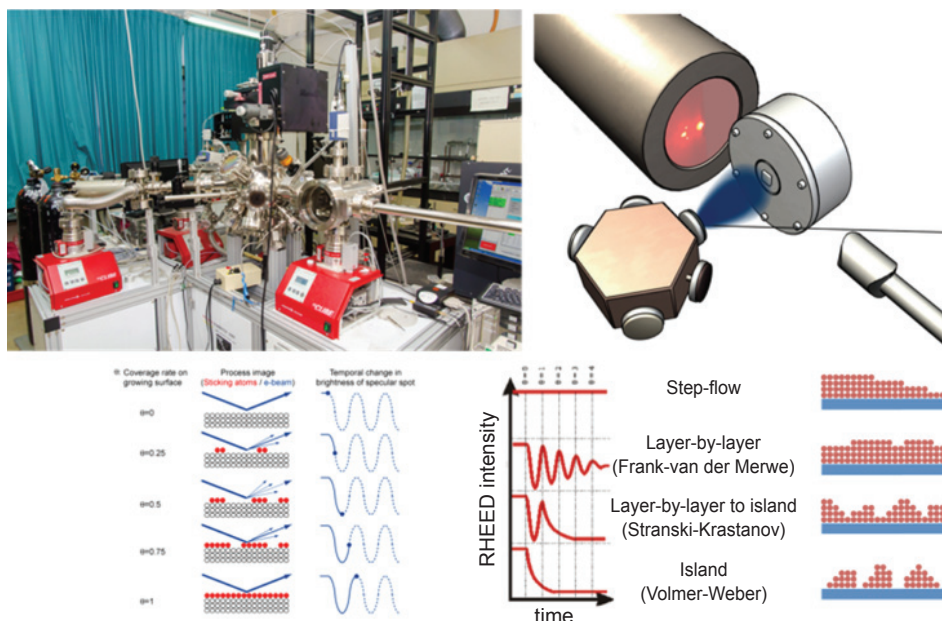


圖 2. 雷射剝鍍系統與 RHEED 系統之成長臨場檢測示意圖。

時間的變化，可以用來判定薄膜成長模式，圖 2 顯示常見的幾個薄膜成長模式與圖紋強度隨著時間的變化。為此，善用臨場分析提供的有效資訊，可以快速達成薄膜成長之優化。一般來說，高品質薄膜的成長必須以層狀成長 (layer-by-layer) 模式或是階梯流 (step flow) 模式為主⁽⁹⁾。

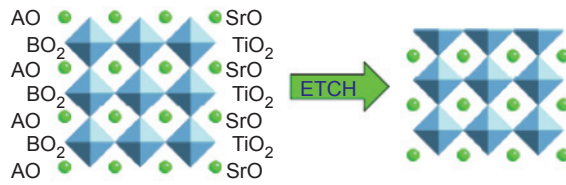
具備方便的臨場檢測工具，在薄膜成長前，基板的準備作業便更形重要。為了要達到原子尺度的控制，基板表面的平整度也必須達到原子平整等級。然而多數商用之基板如： SrTiO_3 ，表面雖平整，但是未達原子平整等級，因此必須進行相關基板表面之處理。 SrTiO_3 屬於鈣鈦礦結構 (ABO_3)，沿著 [001]，表面的成分可以是 AO 或是 BO_2 層，因此要達到薄膜成長的準確控制，就必須控制基板表面的化學環境，確認單一的化學成長環境。要達到此目標，透過化學溶液的選擇性侵蝕與清洗，配合適當的高溫退火製程，多數的基板可以達到原子尺度等級之平坦度⁽¹⁰⁾。以 SrTiO_3 為例，本實驗室利用氫氟酸緩衝液進行蝕刻，利用清水清洗完畢，在超過 1000°C 高溫爐進行適當時間的退火，即可以達到原子尺度平坦等級的基板表面，且具有都是 $\text{TiO}_2(\text{BO}_2)$ 層的原子台階表面，每一個台階高度差約 0.4 nm ，即為一個單胞之高度，如圖 3 所示。

相關的製程，在各個實驗室的配方會稍有不同，微調即可。

具備原子等級平坦的基板，配合臨場檢測工具反射式高能電子繞射儀，透過成長參數的調控，即可如前面所述，快速找到材料成相的製程窗口。在製程窗口內，可以藉由反射式高能電子繞射儀強度的隨著時間與圖紋之變化，進一步確認薄膜模式為層狀成長或其他成長模式，調整合適的成長模式即可製作出高品質之薄膜。舉例來說，如圖 4 所示，利用上述的觀念，可以找到 SrRuO_3 與 BiFeO_3 之層狀成長製程窗口，如果兩個材料窗口有重疊處，便可以利用此窗口來製作多層結構。近年來，元件的尺寸越來越小，對於薄膜的厚度控制精準度的要求也越來越高。透過層狀成長模式來生長樣品，藉由反射式高能電子繞射儀反射強度對著時間的變化震盪，便可以準確知道材料厚度的堆疊速率，因此可以在薄膜厚度上達到原子尺度的監控，進而開發出只具有數個晶胞厚度且連續之超薄膜，如圖 5 所示⁽¹¹⁾，以利後續元件之開發。利用電子隧穿現象的元件製作尤其對厚度控制要求相當高，如：隧穿二極體，磁隧道結，鐵電隧道結，皆屬於這類元件。

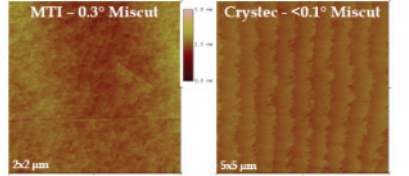
接下來在結合不同材料形成異質結構時，要

SrTiO₃ (001) → Cubic perovskite, $n = 3.905 \text{ \AA}$

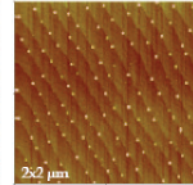
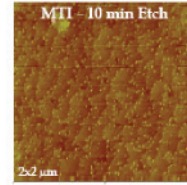


We can engineer a known termination by selecting the appropriate chemical etchant; Buffered Hydrofluoric Acid (BHF)

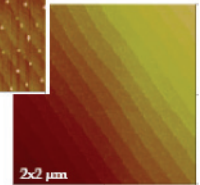
As-Received STO (001) Substrates



As-received STO (001) substrates from two different crystal suppliers. The difference in starting material is evident as the difference in initial miscut.



One can easily remove segregated SrO using a dip-etch or water ultrasonication



Terrace widths of 400 – 1500 nm have been produced with 1-unit cell step heights

Annealing the etched substrates at 1000 °C in air results in ordered, aligned terraces of one unit cell step height. In the event of SrO segregation at the step edge, a dip-etch or ultrasonication in water will remove the precipitates.

圖 3. 具有原子等級平坦度 SrTiO₃ 基板處理流程。

注意材料的接面，尤其是複雜的氧化物，如鈣鈦礦結構 (ABO₃) 中沿著 [001]，會發現可能具有兩種不同的接面，如果異質結構的物理特性對於界面很敏感，準確地控制接面便成了一個關鍵技術。要達到此目的基板必須要具有原子平坦且單一接面的要素，再者薄膜的成長必須是層狀的成長，並透過一層一層的成長控制，才能在成長中一直保有單一接面來與下一個材料對接。如果要換不同的接面，必

須參考材料的表面特性，適當的插入半層材料，才會達到接面轉換的目的。換言之，在鈣鈦礦材料的對接上，是可以長出具有同樣材料構成的異質結構，但是在界面處卻是不同的接面組成，並各自對應著不同的物理特性。幾個著名的例子，第一個為成長 LaAlO₃ 在 SrTiO₃ 上，兩個材料傳統上都是絕緣體，如果是 TiO₂ 與 LaO 的接面，則會形成二維電子氣，另一個 SrO 與 AlO₂ 接面，則維持不導電

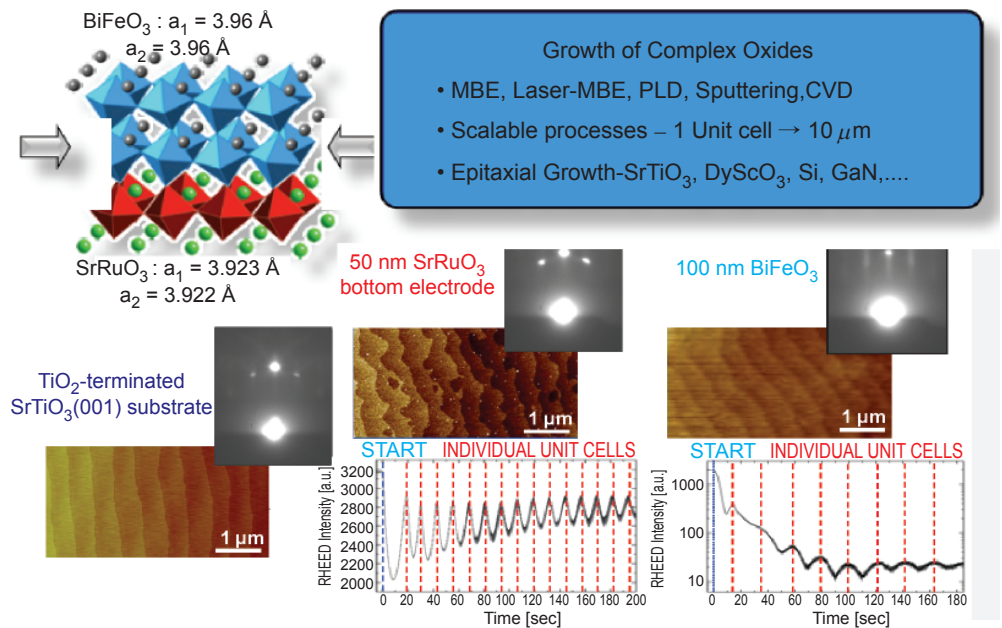


圖 4. SrRuO₃ 與 BiFeO₃ 材料成長時 RHEED 隨時間變化與相對應的薄膜表面形貌。

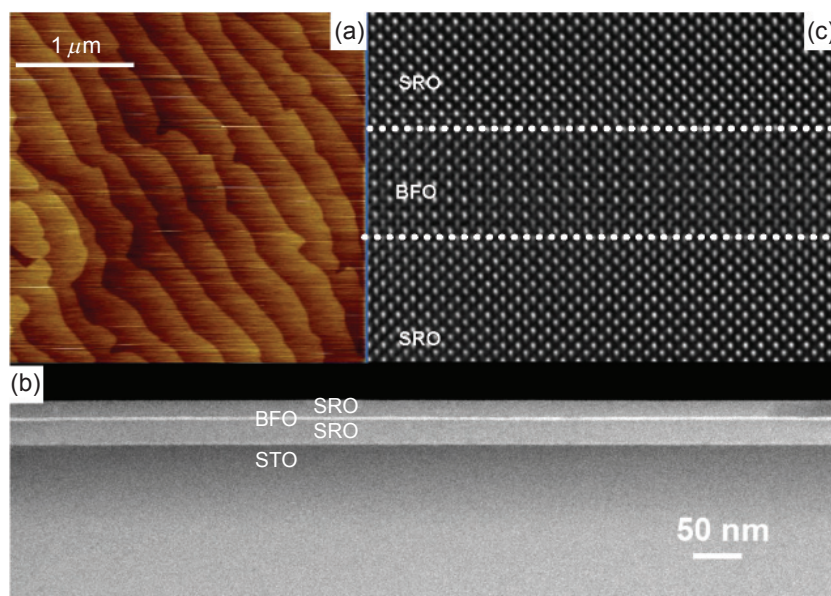


圖 5. 高品質 $\text{SrRuO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{SrRuO}_3$ 異質磊晶。(a) 表面形貌圖，(b) 高解析穿透式電子顯微鏡圖，用來確認材料界面平坦度，(c) 低倍率穿透式電子顯微鏡圖，證明超薄膜的連續性。

的特性⁽¹²⁾。在 BiFeO_3 與 $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ 多鐵異質結構也有類似的現象， BiO 與 MnO_2 的界面，相對於 $(\text{La,Sr})\text{O}$ 與 FeO_2 的界面，具有完全不同的磁電耦合特性^(13, 14)。在鐵磁材料 $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ 與超導材料 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的結合時，如圖 6 所示⁽¹⁵⁾，不同界面亦會導致不同的電荷轉移現象，進而對兩層材料的耦合作用發生很大的影響。因此適當的控制異質結構的界面，將有助於元件結構的設計。

此外，對氧化物磊晶薄膜的物理特性而言，基板的選用亦會造成非常大的影響。主要的原因在於基板材料與薄膜材料之間晶格常數的不匹配，這樣會使得薄膜材料之晶格產生形變或扭曲。雖然晶格扭曲程度會隨著樣品厚度變厚而慢慢變小，但是伴隨產生的界面缺陷之密度，會因此影響薄膜材料之品質。由於無法避免這個問題，因此很多研究反而著重於利用基板與薄膜之晶格不匹配來調控材料之物理特性，因此基板的選用便成了可控的參數之一。舉例來說，鐵電材料 BaTiO_3 ，可藉由基板的選擇來調整適當的應變，進而調控其鐵電的居里溫度⁽¹⁶⁾。順電材料 SrTiO_3 也可以藉由基板所提供的應變，來誘發其原先不具有的室溫鐵電性⁽¹⁷⁾。多鐵材料 BiFeO_3 ，其體相為菱形晶系，具有鐵電特

性與反鐵磁特性，藉由基板的壓應力或張應力之施加，可以調控其晶格成類正方晶相或是正交晶系，其鐵電特性與反鐵磁特性，皆會跟著改變，使其擁有更多元的可調控參數^(18, 19)。本實驗室在各式基板的處理上，亦累積了相當的經驗，可以將不同晶格常數的基板，配合適當的製程，得到具有原子尺度平坦的各式基板，如圖 7 所示，讓氧化物磊晶薄膜的開發，多了一個可控的自由度⁽²⁰⁾。

要超脫大自然的限制，就必須開發新穎的人工材料，透過適當的材料設計與材料製程的精進，夢幻材料的產生就越來越近。例如超晶格材料的開發，便是一種可以展現出與體材性質截然不同的新人工材料^(21, 22)，因此吸引相當多的學者投入。傳統的雷射剝鍍製備樣品時，如未同時利用臨場監控工具，將無法準確地控制厚度與界面，因此會造成厚度上的不準確性與粗糙的界面，這都會增加材料研究的困難度。有了臨場監控工具，不僅可以藉由層狀的成長模式準確地控制厚度與界面，也可以快速得到超晶格的基本晶體結構資訊，因此能大幅增加超晶格材料開發之準確度，如圖 8 所示，為本實驗室所開發之 $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 之超晶格材料⁽²³⁾。配合界面轉換的控制，更可以在人工超晶

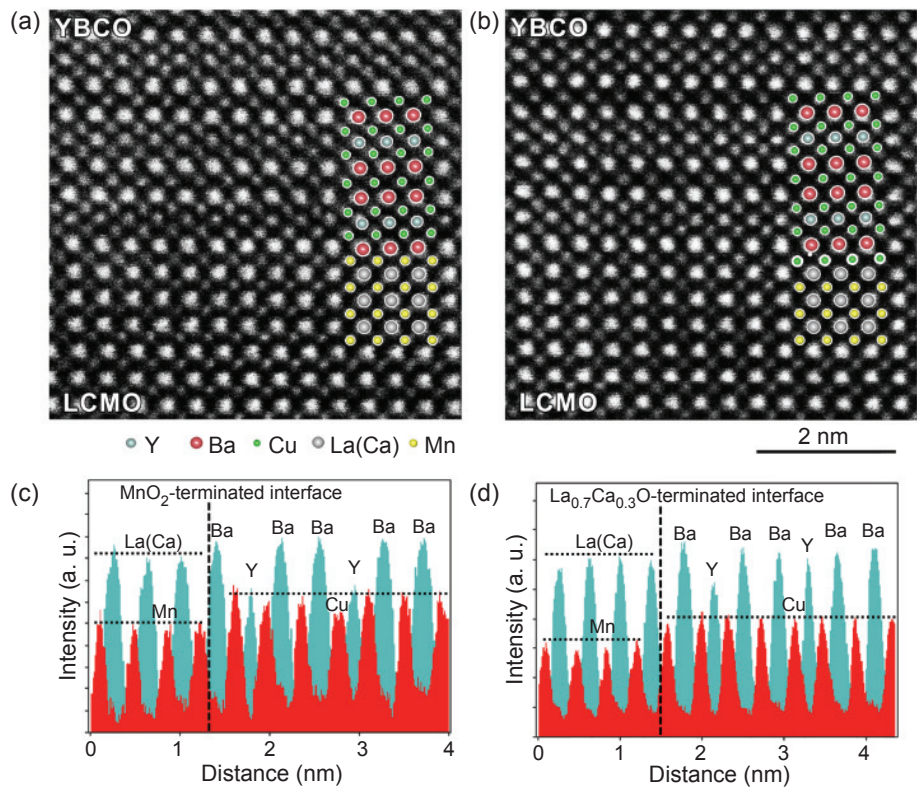


圖 6. 掃描穿透式電子顯微鏡觀察 (La,Ca)MnO₃/YBa₂Cu₃O_{7-x} 界面圖。(a) MnO₂ 終止的界面，(b) (La,Ca)O 中止的界面。利用訊號的平均強度，可以確認界面的結構如 (c)、(d)。

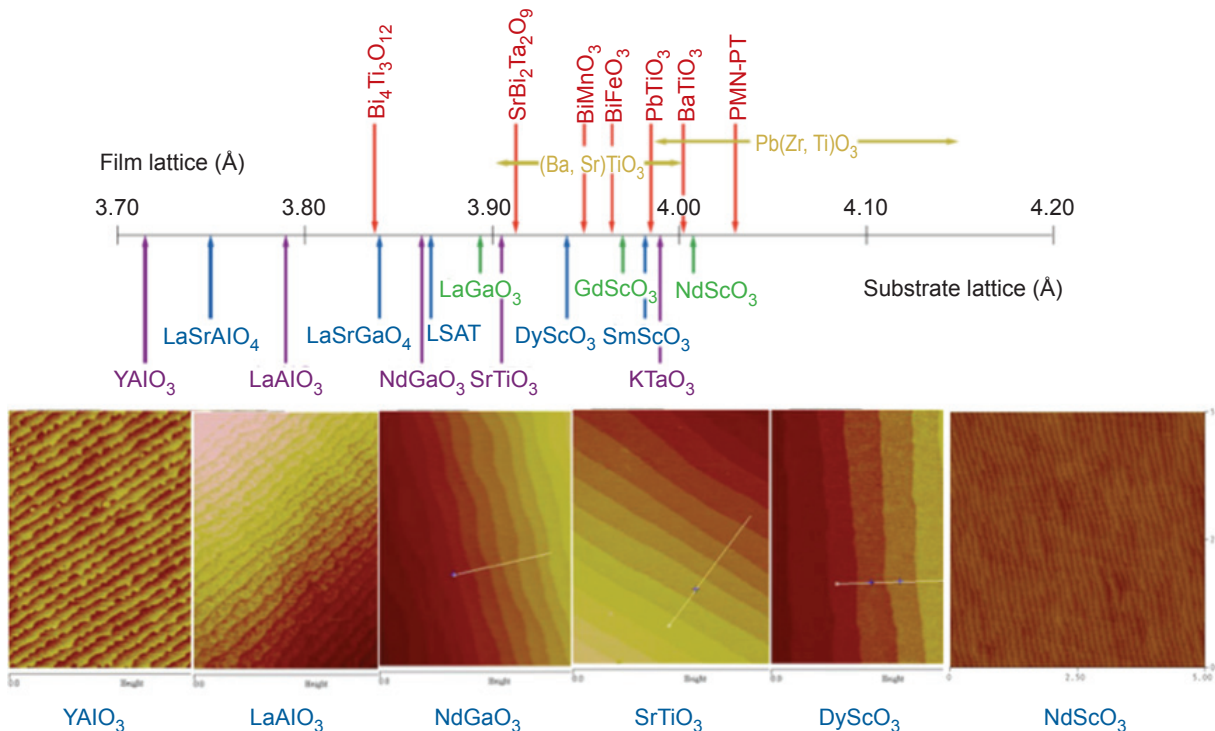


圖 7. 常見商用基板之晶格常數與處理過的表面形貌。

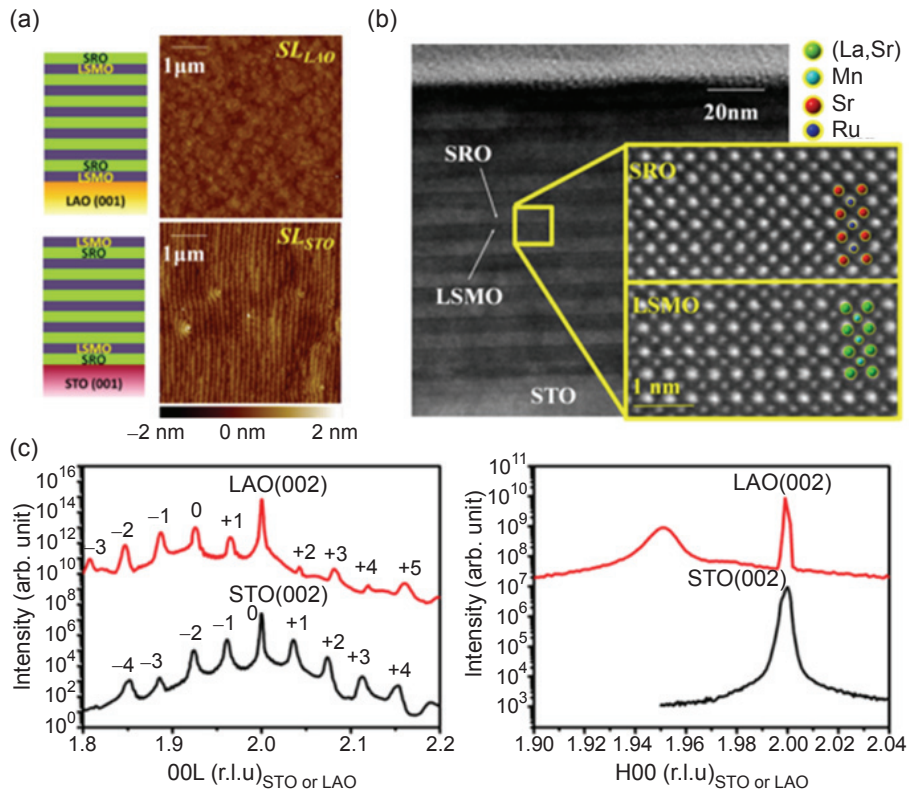


圖 8. (a) $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 超晶格結構在 SrTiO_3 與 LaAlO_3 基板示意圖與表面形貌，(b) 高解析穿透式電子顯微結構圖，(c) 垂直與平行於膜面的 X 光繞射圖，可以探測到由超晶格材料的週期性所造成的額外繞射訊號。

格內，設計各式各樣的界面，增加材料設計的自由度。

最後，為了要快速的開發材料系統，一個樣品上有系統地在空間上變化成分，便成了材料開發者的夢想^(24, 25)。近年來多靶材雷射剝鍍系統，搭配臨場檢測工具與多工化擋板，可以藉由軟體的控制，在一個試片上，進行兩種到四種材料的成分混合，如圖 9 所示，其結果便是我們得以在指定的空間上製作材料的相圖成分分佈。此類技術在各國的材料基因計畫的架構下越形重要，但是要注意後續的量測分析也必須具有空間解析度，比如說材料結構鑒定的 X 光繞射儀，材料表面粗糙度的分析如掃描探針系統，材料的電性量測系統，這樣才能快速地建立資料庫，找到關鍵材料與成份對其物理特性之影響。

二、結論

功能性氧化物磊晶成長平台設立之基本想法即是藉由計畫主持人豐富的氧化物開發經驗，透過平台的分享來幫助國內外研究團隊，節省開發時間與研究經費。主要的服務對象有三大類：(1) 有好的研究主題，卻沒有合適的樣品。這樣的需求可以藉由平台，直接取得樣品，以利後續研究。(2) 有合適的主題進行研究，不確認是否長期需要此製程的建立。這樣的需求，可以藉由人員的培訓，取得平台的使用資格，以利研究主題之進行，無需建立昂貴之設備。(3) 有意建立相關製程，卻無相關經驗。這樣的研究團隊，也可以透過人員的培訓，在平台進行初期之開發。待有結果後，評估相關設備的建立，藉由平台的認證，可以確認設備的規格，

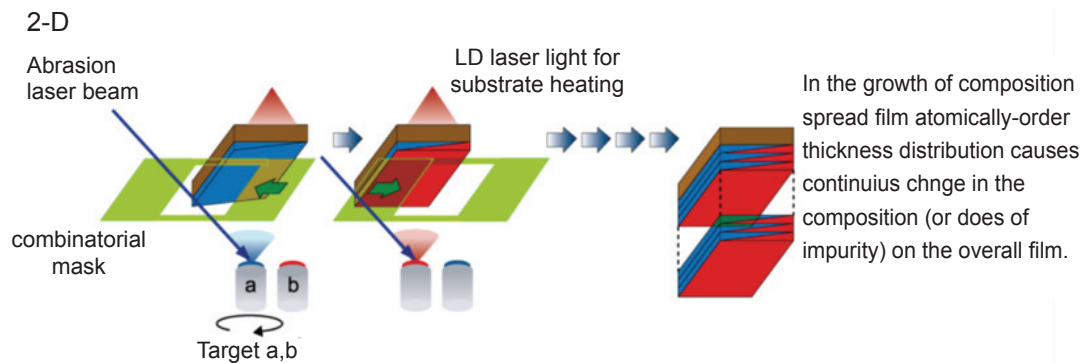


圖 9. 多靶材製程與擋板搭配成長空間成分變化薄膜示意圖。

以利後續經費之規劃。目前平台規劃完善，資源集中，成果經驗豐富，可以快速大量地開發新穎氧化物磊晶薄膜與未來可能的元件。希望透過此文全面性地簡介本平台在材料開發上的特點與技術，以吸引共多志同道合的研究團隊，善加利用此平台。

致謝

感謝科技部自然司，國立交通大學，工學院與理學院，材料系，前瞻科學研究中心，中央研究院物理所，多年的支持，讓實驗室運作順利。特別感謝實驗室學生與畢業生的校稿與圖的製作。同時也感謝立源興業股份有限公司與鎧柏科技有限公司，提供圖的製作。

參考資料

1. <https://www.mgi.gov>.
2. D. B. Chrisey, G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, 1st ed. New York: Wiley (1994).
3. H. M. Christen, G. Eres, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 264005 (2008).
4. J. A. Greer, M. D. Tabat, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1175 (1995).
5. X. D. Wu, B. Dutta, M. S. Hegde, A. Inam, T. Venkatesan, E. W. Chase, C. C. Chang, R. Howard, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 179 (1989).
6. A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul, H. Y. Hwang, *Nature* **419**, 378 (2002).
7. M. Huijben, L. W. Martin, Y. H. Chu, M. B. Holcomb, P. Yu, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and R. Ramesh, *Phys. Rev. B* **78**, 094413 (2008).
8. Z. L. Wang, *Reflection Electron Microscopy and Spectroscopy for Surface Analysis*, Cambridge University Press (1996).
9. M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 2nd ed. Academic Press Inc. (2002).
10. M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, H. Koinuma, *Science* **266**, 1540 (1994).
11. Y. H. Chu, T. Zhao, M. P. Cruz, Q. Zhan, P. L. Yang, L. W. Martin, M. Huijben, C. H. Yang, F. Zavaliche, H. Zheng, R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 252906 (2007).
12. A. Ohtomo, H. Y. Hwang, *Nature* **427**, 423 (2004).
13. P. Yu, J. S. Lee, S. Okamoto, M. D. Rossell, M. Huijben, C. H. Yang, Q. He, J. X. Zhang, S. Y. Yang, M. J. Lee, Q. M. Ramasse, R. Erni, Y. H. Chu, D. A. Arena, C. C. Kao, L. W. Martin, R. Ramesh, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 027201 (2010).
14. P. Yu, W. Luo, D. Yi, J. X. Zhang, M. D. Rossell, C. H. Yang, Y. Lou, G. Singh-Bhalla, S. Y. Yang, Q. He, Q. M. Ramasse, R. Erni, L. W. Martin, Y. H. Chu, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, R. Ramesh, *Natl. Acad. Sci. USA* **109**, 9710-9715 (2012).
15. V. T. Tra, R. Huang, X. Gao, Y. J. Chen, Y. T. Liu, W. C. Kuo, Y. Y. Chin, H. J. Lin, J. M. Chen, J. M. Lee, J. F. Lee, P. S. Shi, M. G. Jiang, C. G. Duan, J. Y. Juang, C. T. Chen, H. T. Jeng, Q. He, Y. D. Chuang, J. Y. Lin, Y. H. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 032402 (2017).
16. K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L. Q. Chen, D. G. Schlom, C. B. Eom, *Science* **306**, 1005 (2004).
17. J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, A. K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy, D. G. Schlom, *Nature* **430**, 758 (2004).
18. R. J. Zeches, M. D. Rossell, J. X. Zhang, A. J. Hatt, Q. He, C. H. Yang, A. Kumar, C. H. Wang, A. Melville, C. Adamo, G. Sheng, Y. H. Chu, J. F. Ihlefeld, R. Erni, C. Ederer, V. Gopalan, L. Q. Chen, D. G. Schlom, N. A. Spaldin, L. W. Martin, R. Ramesh, *Science* **326**, 977 (2009).
19. J. C. Yang, Q. He, S. J. Suresha, C. Y. Kuo, C. Y. Peng, R. Haislmaier, M. A. Motyka, G. Sheng, C. Adamo, H. J. Lin, Z. Hu, L. Chang, L. H. Tjeng, E. Arenholz, N. J. Podraza, M.

- Bernhagan, R. Uecker, D. G. Schlom, V. Gopalan, L. Q. Chen, C. T. Chen, R. Ramesh, Y. H. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 247606 (2012).
20. D. G. Schlom, L. Q. Chen, X. Q. Pan, A. Schmehl, M. A. Zurbuchen, *J. Amer. Ceram. Soc.* **91**, 2429 (2008).
21. K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Science* **280**, 1064 (1998).
22. J. A. Mundy, C. M. Brooks, M. E. Holtz, J. A. Moyer, H. Das, A. F. Rébola, J. T. Heron, J. D. Clarkson, S. M. Disseler, Z. Liu, A. Farhan, R. Held, R. Hovden, E. Padgett, Q. Mao, H. Paik, R. Misra, L. F. Kourkoutis, E. Arenholz, A. Scholl, J. A. Borchers, W. D. Ratcliff, R. Ramesh, C. J. Fennie, P. Schiffer, D. A. Muller, D. G. Schlom, *Nature* **537**, 523 (2016).
23. H. J. Liu, T. C. Wei, Y. M. Zhu, R. R. Liu, W. Y. Tzeng, C. Y. Tsai, Q. Zhan, C. W. Luo, P. Yu, J. H. He, Y. H. Chu, Q. He, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 729 (2016).
24. H. v. Wenckstern, Z. Zhang, F. Schmidt, J. Lenzner, H. Hochmuth, M. Grundmann, *CrystEngComm* **15**, 10020 (2013).
25. H. M. Christen, S. D. Silliman, K. S. Harshvardha, *Rev. Sci. Instrum* **72**, 2763 (2001).



朱英豪副教授為國立清華大學材料科學工程系博士，現任教於國立交通大學材料科學工程系。同時為國立交通大學電子物理系合聘副教授，中央研究院物理所合聘助研究員，工業技術研究院材料與化工研究所合聘研究員。

Associate professor Ying-Hao Chu received his Ph.D. in the Department of Materials Science & Engineering from National Tsing Hua University. Currently, he is appointed with the Department of Materials Science & Engineering at National Chiao Tung University. In the meantime, he has adjunct positions in Department of Electrophysics, National Chiao Tung University, institute of physics, Academia Sinica and Material and Chemical Research Laboratories, Industrial Technology Research Institute.