國立臺灣大學理學院物理學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Science

College of Physics

National Taiwan University

Master Thesis

鑭鈣鍶錳氧穿隧磁阻元件之製作與特性研究

Fabrications and characteristics of La-Ca-Sr-Mn-O Tunneling Magnetoresistance device

曾俊啟

Chun-Chi Tseng

指導教授：王立民 博士

Advisor: Li-Min Wang, Ph.D.

中華民國 102 年 7 月

July, 2013

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

鑭鈣鍶錳氧穿隧磁阻元件之製作與特性研究

Fabrications and characteristics of La-Ca-Sr-Mn-O Tunneling Magnetoresistance device

本論文係曾俊啟（R00222062）在國立臺灣大學物理學系、所完成之碩士學位論文，於民國 102 年 7 月 25 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

（簽名）

（指導教授）

吳孝雄　　陳昭榮

誌謝

碩士班兩年的生活轉眼間就過去了，這兩年過得很快也很充實，自己在這兩年的訓練中也成長了不少，一路走來首先要感謝我的父母，有他們的支持與鼓勵，我才能無後顧之憂地完成我的學業。此外最重要的是要感謝我的老師 王立民教授，在我實驗遇到問題的時候給予指導和建議，也在儀器發生問題的時候捲起袖管親自參與維修的工作，因為老師的悉心指導，使我學習到許多寶貴的實務經驗。感謝坤麟學長，在我們薄膜製程遇到問題時總是大方地給予協助，也在製程上給予許多寶貴的建議。感謝蘇元鏘學長為整個實驗室的量測把關，也幫助我們協調量測的排程。在此要非常感謝我們的博班學長智億哥，對於實驗室大大小小的事情都無怨的付出與幫忙，在大家實驗遇到問題的時候總是不吝給予建議，總是運用他的經驗和智慧守護著實驗室，也在我們遭逢困頓的時候指點迷津。感謝在後期加入這個體系的冠名，總是在我們需要量測的時候為我們排除萬難，甚至在製程上碰到困難時給予實質的建議與幫助，也為實驗室帶來許多歡笑。感謝實驗室的會計主任淵哥，一肩扛起報帳重責大任。謝謝學翰處理許多雜事。鄭重感謝與我一起為實驗奮鬥的好夥伴，僑人、朱朱、天瑋、富鈞、豬皇，不論是實驗參數還是儀器的維護，因為有你們在，實驗才得以順利的進行，多少次參數的跑掉都靠大家的努力才能夠找回來。感謝李曙竹為大家解決許多物理上的問題。謝謝宗揚、上銘總是在我們分身乏術的時候被使喚，也因為有你我們才能專心地進行實驗。感謝黃智穎學長，總是在黃光室有問題的時候義不容辭的幫忙，好幾次已經很晚了還是協助我們修理好儀器，讓我們實驗進度能夠符合預期。

因為實驗室有你們在，使得在碩班求學的兩年中過得快樂且充實，即將各奔東西了，希望大家在未來的道路上能夠順遂。

中文摘要

利用磁控濺鍍系統製作斜坡式 La-Ca-Sr-Mn-O(LCSMO)穿隧磁阻元件，為了減少蝕刻對斜面的破壞，我們使用側向離子束蝕刻的方式以改善斜面的粗糙度和減少堆積物的產生。我們製作了一系列不同絕緣層厚度的斜坡式穿隧磁阻元件，發現在絕緣層厚度 6~9 nm 時有明顯的 TMR_{max} 值（$TMR_{max}\% = \frac{R_{\uparrow\uparrow}-R_{\uparrow\downarrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \times 100\%$）。最大穿隧磁阻發生在絕緣層厚度 7 nm 時，其值有 73%。絕緣層厚度 8 nm 的樣品有最大的低磁場磁阻(LFMR)8.38%(LFMR% $= \frac{R(H)-R(0)}{R(0)} \times 100\%$)。利用 Jullirer model 計算元件的自旋極化率，發現樣品絕緣層厚度 7 nm 有最大的自旋極化率 51.8%，而隨著絕緣層厚度的增加自旋極化率會降低。計算磁場敏感度(dMR/dH)時發現，絕緣層厚度 6 nm 的樣品在 5 K 時，其磁場敏感度最佳為 0.061 %/Oe。並進一步討論元件的磁特性和電特性。

Abstract

La-Ca-Sr-Mn-O(LCSMO)-based tunneling magnetoresistance (TMR) junctions have been fabricated on $SrTiO_3$ substrates with artificial ramp-edge grain boundaries. The multilayer thin films were deposited using a radio-frequency magneto-sputtering system. In order to reduce the etching damage to the ramp-edge, we use a lateral-ion- beam etching to improve the roughness and reduce the production of redeposited compounds. We have fabricated a series of TMR devices with different barrier thickness and find that TMRmax, defined by $TMR_{max}\% = \frac{R_{\uparrow\uparrow}-R_{\uparrow\downarrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \times 100\%$, can be clearly observed . The maxium TMR_{max} of 73% is observed on sample with barrier thickness of 7nm. The maxium low field magnetoresistance (LFMR), defined by $\mathrm{LFMR}\% = \frac{R(H)-R(0)}{R(0)} \times 100\%$, is obtain for 8.03% on the sample with barrier thickness 8nm. Using Julliere model, we calculate the spin polarization, defined by $\mathrm{TMR} = \frac{2P_1P_2}{1-P_1P_2}$, and obtain 51.8% for the sample with 7-nm barrier thickness sample. The maxium magnetic sensitivity, defined by $\mathrm{S} = \frac{\mathrm{dMR}}{\mathrm{dH}}$, the value is 0.061 MR%/Oe for thesample with 6-nm barrier thickness at 5 K. We further discussion the magnetic and electric properties of our devices.

目錄

誌謝 i

中文摘要 ii

Abstract iii

目錄 iv

圖目錄 vi

表目錄 ix

第一章 序章 1

1.1 前言 1
1.2 文獻回顧 2
1.2.1 龐磁阻材料 2
1.2.2 穿隧磁阻元件之發展 5
1.3 研究動機 11

第二章 基礎理論介紹 12

2.1 磁性理論 12
2.1.1 磁性的產生 12
2.1.2 磁性的種類 12
2.1.3 龐磁阻材料的磁性 16
2.2 磁阻效應 17
2.2.1 磁阻效應介紹 17
2.2.2 穿隧磁阻效應 18
2.2.3 穿隧磁阻模型 19

第三章 實驗與儀器介紹 24

3.1 實驗流程 24
3.2 樣品製作 24
3.2.1 薄膜製程 24
3.2.2 黃光微影製程 25
3.2.3 蝕刻製程 27
3.3 量測分析儀器 28

3.3.1 X 光繞射儀 28
3.3.2 EDS 成分分析儀 29
3.3.3 原子力顯微鏡 30
3.3.4 磁性量測系統(Magnetic properties measurement system, MPMS) 32

第四章 實驗結果與分析 33

4.1 薄膜製備與特性分析 33
4.2 準自旋閥結構 40
4.2.1 斜坡式結構製程 40
4.2.2 AFM 分析 44
4.2.3 磁性討論 48
4.3.4 電特性討論 49
4.3 穿隧磁阻分析 50
4.3.1 穿隧磁阻效應 50
4.3.2 自旋極化率 55
4.3.3 磁阻變化率 57
4.3.4 磁阻對磁場變化率 59

第五章 結論 61

Reference 63

圖目錄

圖 1.1 $La_{(1-X)}Sr_XMnO_3$ 鈣鈦礦結構圖 J. Lu et al. Thin Film Metal-Oxides: Fundamentals and Applications In Electronics and Energy 3
圖 1.2 不同參雜比例之 $La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ 電阻-溫度關係圖 3
Hary Jonker and J.H van Santen, Physica **16**, 599（1950）3
圖 1.3 不同(La, Sr)參雜比例之錳氧化物塊材磁化率-溫度關係圖(I) 4
$La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$, （II）$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 4
Hary Jonker and J.H van Santen, Physica **16,** 337（1950）4
圖 1.4 $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3/LaAlO_3$ 薄膜在 77K 時磁阻變化率圖 5
S. Jin et al. Science **264**, 413（1994）5
圖 1.5 CoFe/Al2O_3/Co 結構磁阻變化率對磁場作圖 6
J. S. Moodera et al. Phys. Rev. Lett. **74**, 16（1995）6
圖 1.6 穿隧接面(tunneling junction)的種類圖 7
圖 1.7 斜坡式(Ramp-edge)穿隧磁阻元件磁阻變化對磁場作圖 7
C. H. Kwon et al. United State Ptent. Patent No. US6445024（1999）7
圖 1.8 雙晶(bicrystals)結構穿隧磁阻元件磁阻變化對磁場作圖 8
J. B. Phillipp et al. Phys. Rev. Lett. **62**, 14(2000）8
圖 1.9 三明治型(Sandwich) 結構穿隧磁阻元件磁阻變化對磁場作圖 9
M. Bowen et al. Appl. Phys. Lett. **82**, 233（2003）9
圖 1.10 由本實驗室製作之階梯式穿隧磁阻元件[11] 9
圖 1.11 由本實驗室製作之階梯式穿隧磁阻元件[12] 11
圖 2.1 鐵磁性物質磁區示意圖 15
B.D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials 1972 15
圖 2.2 鐵磁性物質磁滯曲線圖 15
D. K. Cheng, Field and Wave Electromagnetics，3rd ed（1989）15
圖 2.3 鐵磁/絕緣/鐵磁三層膜結構 19
圖 2.4 穿隧磁阻磁矩狀態與穿隧機率示意圖 19
J. S. Moodera & P. LeClair Nature Materials **2**, 707（2003）19
圖 2.5 矩形穿隧位能障壘示意圖 23
圖 3.1 磁控濺鍍系統 25
圖 3.2 光罩曝光機 27
圖 3.3 離子蝕刻示意圖 28
圖 3.4 布拉格晶格繞射示意圖 29
圖 3.5 X-ray 產生示意圖 30
圖 3.6 原子力顯微鏡原理示意圖 N. Jalili et al. Mechatronics **14,** 907（2004）31

圖 3.7 不同模式之原子力顯微鏡探針作用示意圖 31
N. Jalili et al. Mechatronics **14**, 907（2004）31
圖 3.10 Quantum Design SQUID-MPMS 量測系統圖 32
圖 4.1 Ramp-edge junction 結構圖 34
圖 4.2 LSMO/STO/CeO_2 結構示意圖 34
圖 4.3 CeO_2(40 nm)/ $La_{0.75}Ca_{0.15}Sr_{0.1}MnO_3$（100 nm)/STO X 光繞射圖 36
圖 4.4 $La_{0.75}Ca_{0.15}Sr_{0.1}MnO_3$ 電阻-溫度關係圖 37
圖 4.5 $La_{0.75}Ca_{0.25-x}Sr_xMnO_3$ 塊材電阻率隨溫度變化圖［19］37
圖 4.6 EDS 元素分析圖 38
圖 4.7 LCSMO（100 nm)/STO 粗糙度 AFM 圖 39
圖 4.8 CeO_2(20 nm)/ LCSMO（70 nm)/STO 粗糙度 AFM 圖 40
圖 4.9 STO 基板上成長 CeO_2(40 nm)/ $La_{0.75}Ca_{0.15}Sr_{0.1}MnO_3$(70 nm）41
圖 4.10 離子轟擊出斜坡 41
圖 4.11 沉積薄絕緣層和上電極 42
圖 4.12 用離子蝕刻將下電極露出 42
圖 4.13 串聯 9 個斜坡式穿隧元件 SEM 表面圖形 42
圖 4.14 單一顆穿隧接面 AFM 圖 43
圖 4.15 離子束側面轟擊示意圖 44
圖 4.16 離子束轟擊斜坡示意圖 45
圖 4.17 離子束側面轟擊 AFM 圖 46
圖 4.18 離子束側面轟擊局部放大 AFM 圖 46
圖 4.19 離子束轟擊側面後再正面轟擊斜坡 AFM 圖 47
圖 4.20 離子束轟擊側面在正面轟擊斜坡 AFM 局部放大圖 47
圖 4.21 薄膜和斜坡式結構的磁滯曲線(M-H) 48
圖 4.22 各種不同絕緣層厚度樣品的電阻溫度變化圖 50
圖 4.23 5 K 10000 Oe~-10000 Oe 樣品 S6 nm、S7 nm、S8 nm、S9 nm 51
之穿隧磁阻-磁場關係圖 51
圖 4.24 5 K 1000 Oe~-1000 Oe 樣品 S4 nm、單純薄膜之穿隧磁阻-磁場關係圖 52
圖 4.25 5 K 1000 Oe~-1000 Oe 樣品 S6 nm、S7 nm、S8 nm、 53
S9 nm 之穿隧磁阻-磁場關係圖 53
圖 4.26 S4 nm S6 nm、S7 nm、S8 nm、S9 nm 最大穿隧磁阻-絕緣層厚度關係
圖 53
圖 4.27 樣品 S6 nm、S7 nm、S8 nm、S9 nm 最大穿隧磁阻-溫度關係圖 54
圖 4.28 樣品 S6 nm、S7 nm、S8 nm、S9 nm 自旋極化率-溫度關係圖 55
圖 4.29 自旋極化率-樣品絕緣層厚度關係圖 56
圖 4.30 樣品 S6 nm、S7 nm、S8 nm、S9 nm 58
低場磁場(LFMR)-磁場關係圖 58
圖 4.31 樣品 S6 nm、S7 nm、S8 nm、S9 nm 低場磁阻-溫度關係圖 58

圖 4.32 樣品 S6 nm、S7 nm、S8 nm、S9 nm 磁阻變化率-溫度關係圖 59

表目錄

表 4.1 多層膜成長條件圖 35
表 4.2 樣品列表 43

第一章序章

1.1 前言

磁的現象被人類發現已有數千年的歷史,古代人們利用磁性物質製作指南針、羅盤，有了方向的定義之後，使得人類的足跡遍及世界各地。早期人們對磁的研究著重於磁性物質的發現與磁結構的探討。現在由於製程技術進步，對於磁性的研究著重在磁性薄膜與微結構上，磁性多層膜(magnetic multilayers)也成為熱門的研究主題。磁性多層膜的研究發展出異向性磁阻(Anisotropic magnetoresistance)、巨磁阻(Giant magnetoresistance)等，利用磁性多層膜的顯著磁阻(magnetoresisance)變化特性，應用於磁碟的讀取頭，大幅提升資料讀取的速度，使得儲存裝置的容量以倍數成長。

隨著製程技術的突破，磁性薄膜的發展也逐漸與半導體結合。電子自旋(Spin)的特性在半導體中並不顯著，但在磁性材料中卻扮演著重要的角色，如何控制電子自旋的特性並應用在半導體製程中，亦是諸多研究團隊努力的目標。電子自旋為主的研究也在蓬勃發展中，我們稱之為「自旋電子學」(Spintronics)。以往半導體主要是以電子(electron)或電洞(hole)作為主要載子，經由外加電場(electric field)來控制載子的傳輸。當元件尺寸越來越微小化，單位面積電晶體數更密集，所需要的傳輸速度也更快，此時就需依賴材料本身的自旋交互作用(exchange interaction)，因此自旋電子元件在未來的應用是相當具有潛力的。

近年來以磁性多層膜為主的磁性隨機儲存記憶體(Magnetoresistive Random Access Memory)正蓬勃發展，其結構為兩鐵磁層中夾一層數奈米(nm)的絕緣層，以

磁場控制鐵磁層中的磁化狀態，因為自旋電子穿隧機率不同而有高低電阻值，此稱之為穿隧磁阻(tunneling magnetoresistance)。其非揮發(non-volatile)的特性、單位面積電晶體數高、快速度寫能力，使得 MRAM 在諸多非揮發性記憶體中具有相當的競爭優勢。

1.2 文獻回顧

本篇論文主要探討以鈣鈦礦材料(La-Ca-Sr-Mn-O)製作的穿隧磁阻元件，我們先就材料發展的歷史演進簡單做個介紹，之後再探討以 La-Ca-Sr-Mn-O 做成穿隧元件的相關文獻，以求改進並製作出高品質的磁阻元件。

1.2.1 龐磁阻材料

1950 年 Hary Jonker 和 J.H van Santen [1][2]在鑭系錳氧化物中發現其電阻會因外加磁場而下降，進一步發現此鑭系錳氧化物具有鈣鈦礦結構，如圖 1.1 所示，鈣鈦礦結構為一種陶瓷氧化物，其分子式為 ABO_3 形式，其中 A、B 會互相取代(如圖 1.1 中的 La、Sr)。如圖 1.2 所示，顯示 $La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ 中會因為 La 和 Sr 參雜不同而有不同的電特性，隨著 Sr 的比例提升而材料電阻率會下降，相轉變溫度 T_P 也會因此而改變。如圖 1.3 所示，顯示不同的參雜比例也會造成不同的鐵磁性−順磁性變化，隨著 Sr 的比例提升，有助於居禮溫度 T_C 的提升。

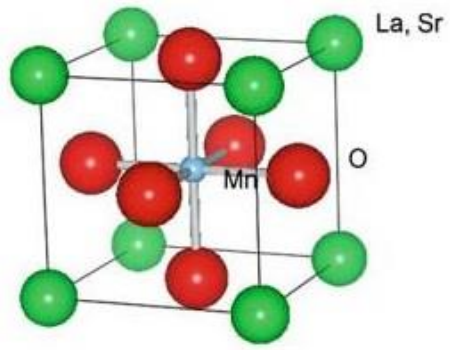

圖 1.1 $La_{(1-X)}Sr_XMnO_3$ 鈣鈦礦結構圖 J. Lu et al. Thin Film Metal-Oxides: Fundamentals and Applications In Electronics and Energy

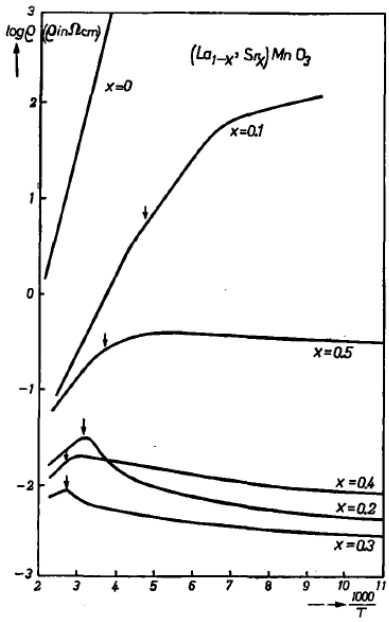

圖 1.2 不同參雜比例之 $La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ 電阻-溫度關係圖

Hary Jonker and J.H van Santen, Physica **16**, 599 (1950)

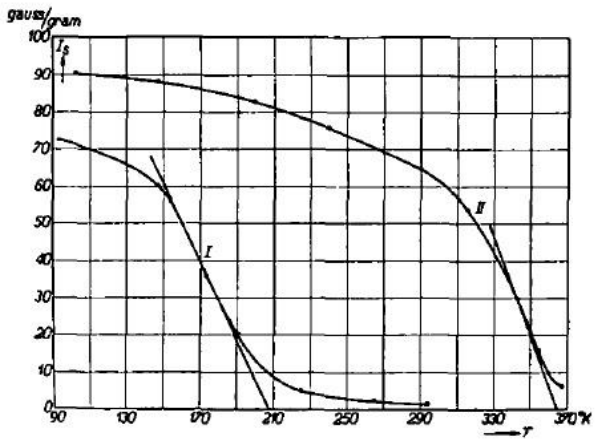

圖 1.3 不同(La,Sr)參雜比例之錳氧化物塊材磁化率-溫度關係圖(I) $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$, (II) $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

Hary Jonker and J.H van Santen, Physica **16,** 337 (1950)

1951 年 Clarence Zener[3]提出鈣鈦礦化合物的雙交換機制模型，說明不同鹼金族元素參雜比例會造成 Mn^{3+}/Mn^{4+}混合價態的不同，導致電性和鐵磁性的變化。1994 年 Sung-Ho Jin 等人[4]在 $LaAlO_3$ 基板上沉積 $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$，發現在 77 K 時，外加磁場 6 Tesla，根據磁阻變化公式$MR\% = \frac{R(H)-R(0)}{R(H)} \times 100\%$，可計算薄膜的磁阻變化為 127000%，如圖 1.4 所示。由於這些材料擁有遠大於巨磁阻(Giant magneto resistance)的磁阻變化，所以稱之為龐磁阻(Colossal magneto resistance)。目前所知，$La_{0.67}(Ca, Sr)_{0.33}MnO_3$ 薄膜、塊材等在低磁場(<1 Tesla)都有龐磁阻現象[5]。龐磁阻現象被發現以後，許多學者爭相研究這個非常具潛力的磁性材料，但首先必須克服其低溫和高磁場才有龐磁阻現象的特性。

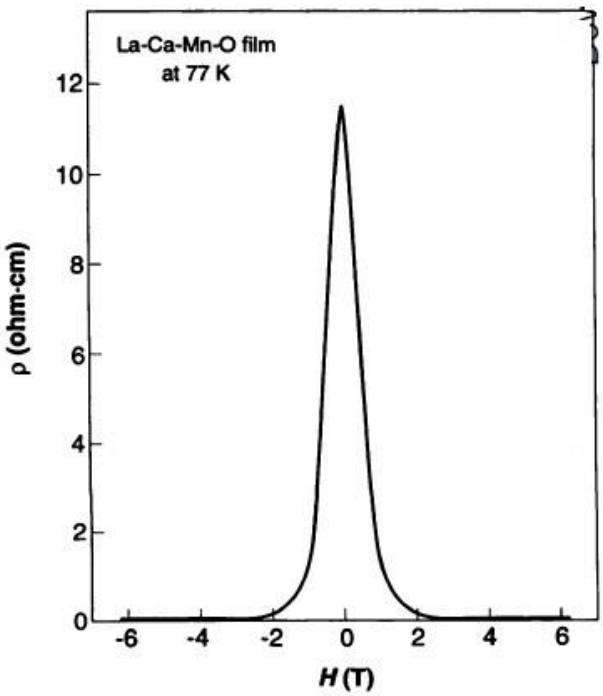

圖 1.4 $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3/LaAlO_3$ 薄膜在 77K 時磁阻變化率圖

S. Jin et al. Science **264**, 413 (1994)

1.2.2 穿隧磁阻元件之發展

1995 年 J. S. Moodera 等人[6]發現 $CoFe/AlO_3/Co$ 的結構會產生大於巨磁阻現象的磁阻變化率，$CoFe/AlO_3/Co$ 此結構產生的磁阻為 10%，遠大於單純 Co 和 CoFe 薄膜的磁阻變化，如圖 1.5 所示。因其傳輸機制和巨磁阻效應截然不同，為兩鐵磁層中夾一層薄的絕緣層，傳輸機制非傳導而是穿隧現象，所以稱之為穿隧磁阻 (Tunneling magnetoresistance)。由於這個巨大的發現，將自旋電子學研究推向一個嶄新的領域。

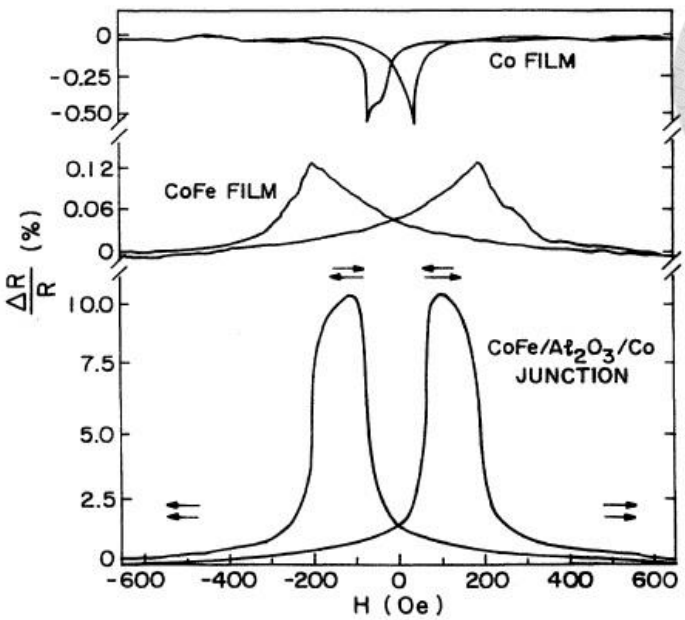

圖 1.5 CoFe/Al_2O_3/Co 結構磁阻變化率對磁場作圖

J. S. Moodera et al. Phys. Rev. Lett. **74**, 16 (1995)

目前許多研究團隊致力於鈣鈦礦材料穿隧磁阻的研究，主要的結構有 1.雙晶接面 2.垂直三明治接面 3.斜坡式接面 4.階梯式接面，如圖 1.6 所示。1999 年 C. Kwon 等人[7]利用斜坡式結構(Ramp-edge)製作出平面穿隧磁阻元件，其結構為 LSMO/STO/LSMO，量測出磁阻為 20%，如圖 1.7 所示。2000 年 J. B. Phillipp 等人[8]利用不同 a、b 軸方向的雙晶(bicrystals)基板，在 4.2 K 時量測磁阻達 300%，如圖 1.8 所示。

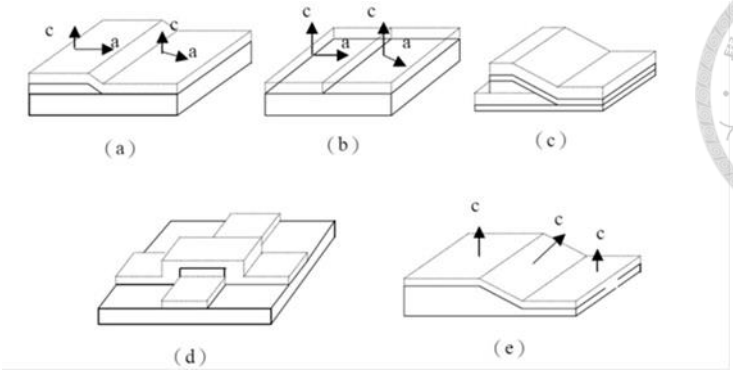

圖 1.6 穿隧接面(tunneling junction)的種類圖

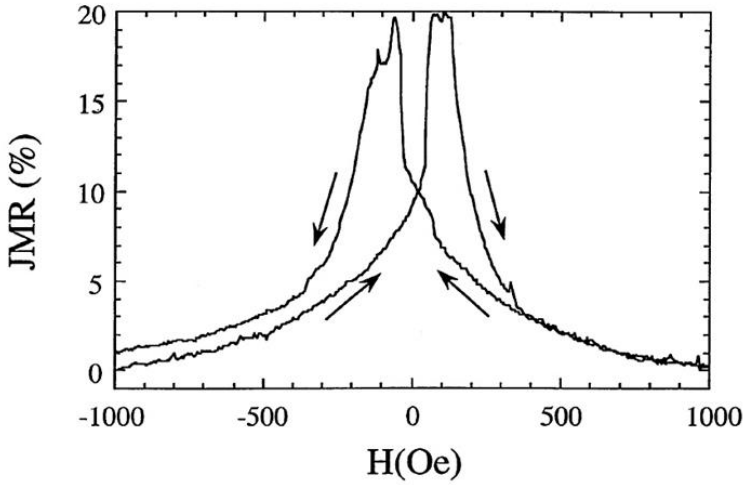

圖 1.7 斜坡式(Ramp-edge)穿隧磁阻元件磁阻變化對磁場作圖

C. H. Kwon et al. United State Ptent. Patent No.US6445024 (1999)

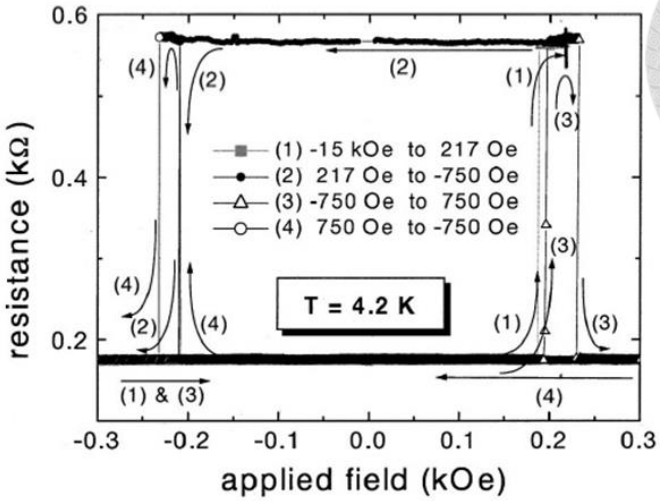

圖 1.8 雙晶(bicrystals)結構穿隧磁阻元件磁阻變化對磁場作圖

J. B. Phillipp et al. Phys. Rev. Lett. **62**, 14(2000)

2003 年 M. Bowen 等人[9]利用三明治結構製作出垂直方向穿隧磁阻元件，絕緣層材料為鈦酸鍶(STO)，在 4.2 K 時磁阻變化達到 1800%，如圖 1.9 所示，自旋極化率更高達 95%，其中自旋極化率已接近鑭系錳氧化物的理論值 100%[10]，顯示自旋極化率值跟磁阻變化直接相關。

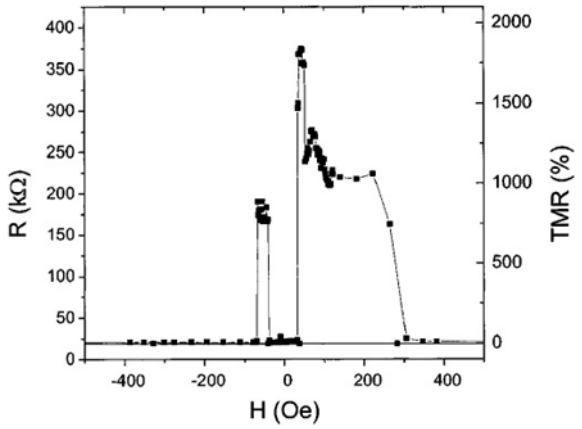

圖 1.9 三明治型(Sandwich) 結構穿隧磁阻元件磁阻變化對磁場作圖

M. Bowen et al. Appl. Phys. Lett. **82**, 233 (2003)

本實驗室在 2004 年時利用階梯式結構製作出 TMR 元件[11][12]，利用蝕刻 STO 基板的方式製作出各種不同角度的階梯(step)，LSMO 薄膜在階梯部分會形成晶界(grain boundaries)，晶界部分相當於絕緣層的功用，所以當電子傳輸經過晶界時會產生穿隧效應。而研究發現階梯的角度越高穿隧磁阻效應越大，如圖 1.10 所示，在 100 K 時量測穿隧磁阻可以發現，角度 70°時穿隧磁阻變化最大，當階梯角度越來越低時穿隧磁阻也越來越小了。階梯角度影響穿隧磁阻的原因為階梯角度越高薄膜越容易沿著其坡度方向生長，使得 c 軸方向和直接生長在 STO 上不同，因此在交界處形成了晶界造成了電子傳輸的穿隧效應。

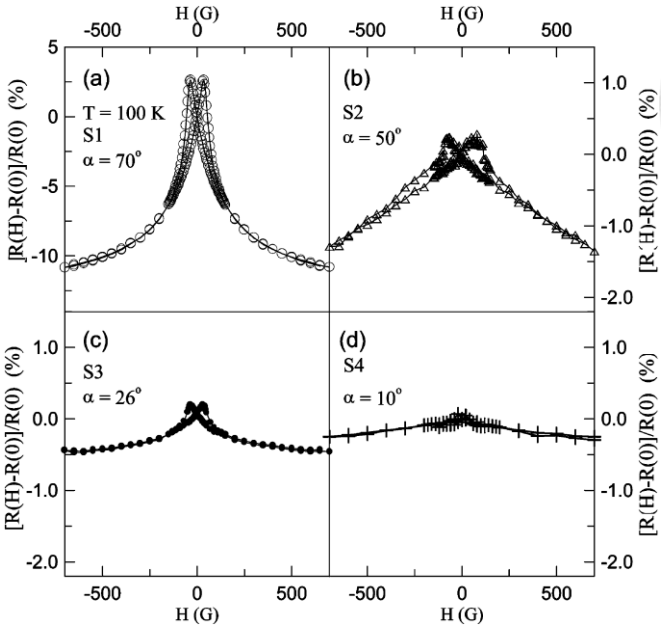

圖 1.10 由本實驗室製作之階梯式穿隧磁阻元件[11]

而許多文獻皆指出，穿隧元件的磁阻變化率隨溫度上升而下降，甚至到達居禮溫度(Curie temperature)前就已經消失，所以製作出高於室溫的穿隧磁阻元件將是各個團隊的一大挑戰。本實驗室在 2004 年時製作階梯式穿隧磁阻並在室溫時量到穿隧磁阻的現象如圖 1.11，S1 為階梯高度 290 nm，LSMO 膜厚 150 nm 的樣品，圖 1.11(a)中很明顯可以看到在 5 K 時有穿隧磁阻的效應，其穿隧磁阻變化大約 30%，圖 1.11(b)為在 300 K 量測薄膜和樣品 S1 的穿隧磁阻現象，發現樣品 S1 仍有和薄膜不同的趨勢，因此我們在室溫觀察到了穿隧磁阻的現象。甚至更高溫度時仍有這個現象。

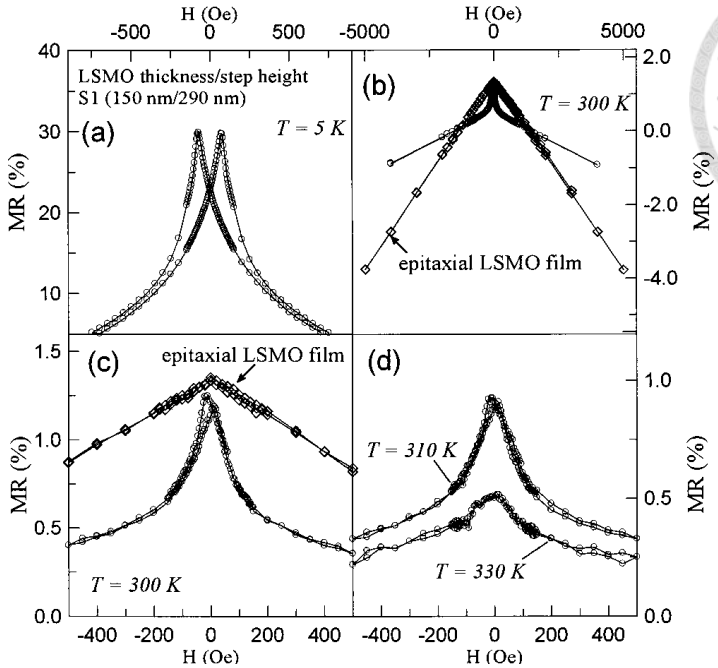

圖 1.11 由本實驗室製作之階梯式穿隧磁阻元件[12]

1.3 研究動機

根據文獻回顧，鈣鈦礦材料所製成的穿隧磁阻元件，絕緣層材料大多使用 $SrTiO_3$，原因為其晶格常數(lattice constance)和鑭系錳氧化物非常匹配，本論文將改變絕緣層材料為 CeO_2，以斜坡式(Ramp-edge)製程製作穿隧磁阻元件。並討論絕緣層厚度對於磁阻變化率之影響。

第二章 基礎理論介紹

2.1 磁性理論

2.1.1 磁性的產生

我們都知道原子是由原子核、電子、中子所構成，磁性物質的的磁性來自於原子，原子的磁性又來自於電子。一般認為電子磁性的來源有二：第一為電子本身的自旋，稱為自旋磁矩(spin magnetic moment)；第二為電子繞原子核運動產生軌道磁矩(orbital magnetic moment)。由於原子核的質量是電子的數倍，其貢獻的磁矩非常小，所以原子磁性的主要來源為電子的運動。又因為電子的自旋有分上自旋(spin up)、下自旋(spin down)，而上下自旋電子又會使原子形成各種方向的磁矩(magnetic moment)。在非磁性物質中，上下自旋電子數目一樣多，對於物質整體而言，各個方向的磁矩被抵銷，總磁矩數為零，因此非磁性物質中沒有磁性。然後在磁性物質(Co、Fe、Ni)中，上下自旋電子數目不一樣多，因此各方向的磁矩不會完全被抵銷，因此總磁矩會朝向某一方向，磁性就這樣產生了。[13]

2.1.2 磁性的種類

在所有物質中，會因為外加磁場而被磁化的物質，稱為磁性物質。一般而言，常用磁通密度$\vec{B}$(magnetic flux density)來表示磁感應的強度，單位體積內的存在磁矩數稱為磁化強度($\vec{M}$)，當一磁性物質在一外加磁場$\vec{H}$時，三者有其關係式：

$$\vec{B} = \vec{M} + \mu_0\vec{H} = \mu\vec{H} = \mu_0(1+\chi)\vec{H} \qquad (2.1.1)$$

$$\vec{M} = \mu_0\chi\vec{H} \qquad (2.1.2)$$

μ_0: *真空磁導係數*$(permeability)$、χ: *相對磁化係數*$(magnetic\ susceptibility)$

不同種類的磁性物質具有不同的磁化係數 χ，根據其磁性的分類可分為：順磁性(paramagnetism)、反磁性(diamagnetism)、鐵磁性(ferromagnetism)、反鐵磁性(antiferromagnetism)。[14]

1.**順磁性(paramagnetism)**：

順磁性為一種弱磁性，磁化率 χ 通常在 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ 之間，其磁性的產生為原子和原子之間有不成對的電子出現，使得原子和原子間的淨磁矩不為零，但整體的總磁矩互相抵銷，所以沒有磁性。當物質遭受一外加磁場時，此種不成對的電子順應磁場方向而翻轉，因此整體的淨磁矩指向與磁場同方向。此磁矩易受熱擾動的影響而破壞其排列結構，因此磁化強度容易受溫度的影響。當溫度上升造成磁化強度大幅降低時，我們稱這個溫度為居禮溫度(Curie temperature)。

2.**反磁性(diamagnetism)**

反磁性跟順磁性一樣為一種弱磁性，χ 為一極小負值，通常在 $\sim -10^{-5}$ ，在沒有外加磁場時，其電子軌道上的電子都是成對繞行原子核，因此對原子來說其磁性互相抵銷，因此本身不具有磁性。當外加一磁場於此物質時，成對電子的平衡狀態會被破壞，根據冷次定律，當接收到一外加磁場作用時，感應電流會產生一

反向的磁通量阻止磁通量變化，這就是反磁性。反磁性的現象存在於所有的材料中，因此一般非磁性物質我們都可以當成反磁性物質，當一物質同時擁有鐵磁性或順磁性時，反磁性現象太微弱可以忽略不計。

3.**鐵磁性(ferromagnetism)**

鐵磁性物質有極大的磁化率，磁性的產生和順磁性類似，同樣是由於原子中不成對的電子造成磁性，但和順磁性不同的是：鐵磁性物質原子中的不成對電子彼此會互相交互作用，使得某一區塊的磁矩都指向同一方向，形成磁區(magnetic domains)，如圖 2.1 所示。磁區的大小從微米~毫米都有。由於磁區的產生使得物質整體的淨磁矩不為零，所以縱使沒有外加磁場鐵磁性物質亦有磁性。當施以一外加磁場時，隨著外加磁場慢慢變大，所有磁區的磁化方向會逐漸指向相同方向達到飽和磁化率，當磁場消失時，磁性並不會消失，這就是所謂的磁滯現象，此時若往反方向施加磁場，磁區內的磁矩方向會因磁場方向而偏轉，當反方向磁場逐漸加大時，也會達到負的飽和磁化率，如此再往反方向施加磁場，會得到一個迴圈，這就是磁滯曲線(hysteresis loop)，如圖 2.2 所示。鐵磁性材料的磁化率亦會受到熱擾動的影響而降低，所以當溫度升高時其磁化率會下降，因此也有居禮溫度(Curie temperature)。

4.**反鐵磁性(antiferromagnetism)**

反鐵磁性物質亦屬於弱磁性，磁化率隨溫度而產生變化，當溫度低於尼爾溫度 T_N(Neel temperature)時，磁化率隨溫度升高而變大，當溫度高於 T_N 時，物質隨即轉為順磁性，磁化率隨溫度升高而降低。

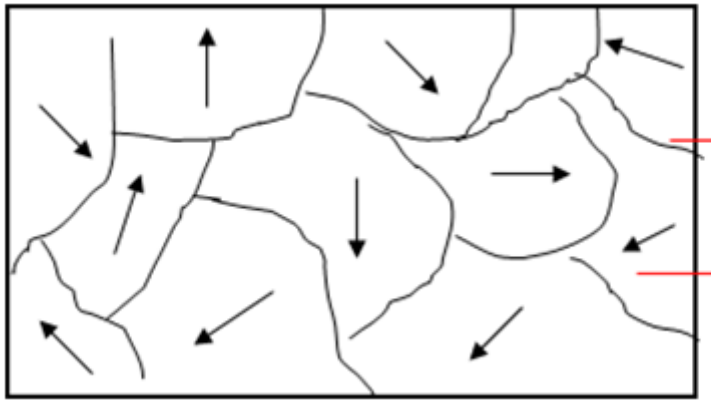

圖 2.1 鐵磁性物質磁區示意圖

B.D.Cullity, Introduction to Magnetic Materials 1972

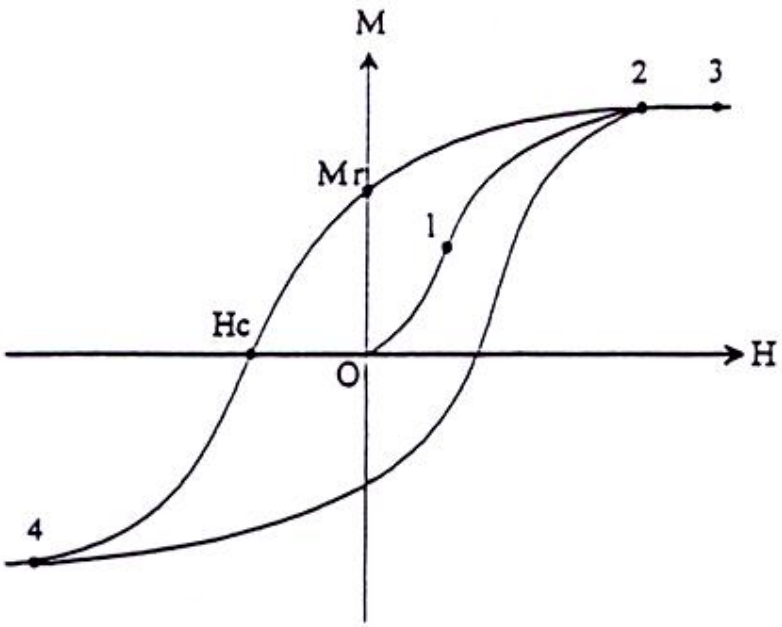

圖 2.2 鐵磁性物質磁滯曲線圖

D. K. Cheng, Field and Wave Electromagnetics，3rd ed (1989)

2.1.3 龐磁阻材料的磁性

鈣鈦礦氧化物 $LaMnO_3$ 原本為反鐵磁絕緣體，當在其中參雜低量的金屬如 Sr、Ca、Ba 時，因為互相取代作用會使其形成 $La_{1-x}A_xMnO_3$(A=Sr、Ca、Ba、Mg)化合物，此材料的電傳導特性在低溫時為金屬態，在高溫時表現出非金屬特性。一般相信，Mn^{3+}和 Mn^{4+}離子間的雙交換機制(double exchange)可以很合理的解釋其磁性和電傳導特性。

以參雜化合物 $La_{1-X}Sr_XMnO_3$ 為例，當 $0.2<X<0.5$ 時，部分 Sr^{2+}離子取代原本的 La^{3+}離子，導致部分 Mn^{3+}離子轉變成 Mn^{4+}離子，此時化合物就形成 Mn^{3+}-Mn^{4+}同時存在的混合態，此時化合物的電性隨之增加。經由電子的傳輸作用，相鄰 Mn-O 平面的反平行排列磁矩會改變而產生磁性。1951 年 C. Zener[3][15]提出雙交換模型(double exchange model)來解釋此一現象。

在 $LaMnO_3$ 中，Mn^{3+}在 3d 軌域中會被分裂成低能量的三重簡併態 t_{2g}(triply degenerate state)，和高能量的雙重簡併態 e_g(double degenerate state)。而 Mn^{3+}的 d 軌域中有 4 個電子，其中三個填入 t_{2g}，一個填入 e_g，在 t_{2g} 中的三個電子因為牆庫倫作用(Strong Coulomb interaction)的關係，會使得 t_{2g} 中的電子被局域化(Localized)而不參與反應 e_g 中的電子也受到強庫倫作用的關係而變成穩定載子。而 Mn^{4+}的 d 軌域中三個電子都是存在 t_{2g} 但都是局域化的，所以未參雜金屬的 $LaMnO_3$ 為絕緣體。當 $LaMnO_3$ 參雜一定比例的金屬(Sr、Ca、Ba、Mg)後，形成 Mn^{3+}離子和 Mn^{4+}離子共同存在的混合態，而 Mn^{3+}的 e_g 能階就會多一個電子，就有機會躍遷至 Mn^{4+}的 e_g 上(也有可能反過來)，此時 e_g 能街上多一個自由電子，根據 Hund's rule，該電子自旋方向會與 t_{2g} 上電子的自旋方向平行，因而產生了磁性。這就是著名的雙交換模型(double exchange model)。

因此 $La_{1-X}Sr_XMnO_3$ 在低溫時表現出金屬性，在高溫時為非金屬態便可以得到合理的解釋。在低溫時因為 Mn^{3+}、Mn^{4+}間的電子交互傳遞，形成類似金屬中自由電子的行為。隨著溫度升高，熱效應破壞了 Mn^{3+}、Mn^{4+}間的交互作用，電子傳導的能力就降低了，因此電阻率也就升高了。當溫度超過其相轉變溫度 T_p 時，電子獲得越來越多的動能，電子運動的能力也跟著提升，所以電阻率又下降，導電率升高，所以我們可以觀察到非金屬態的現象。

同樣地，雙交換機制也解釋了低溫鐵磁性和高溫順磁性的原因，在低溫下由於 Mn^{3+}、Mn^{4+}間傳遞的電子在 e_g 的自旋方向和 t_{2g} 電子的自旋方向相同，所以在低溫表現出鐵磁性，但隨溫度升高，Mn^{3+}-Mn^{4+}間磁矩的有序排列被破壞了，使得雙交換作用減弱，因此高溫時表現出順磁性現象。

2.2 磁阻效應

2.2.1 磁阻效應介紹

磁阻效應(Magnetoresistance)，就是材料的電阻因為外加磁場而改變的現象。最早在 1851 年 Willian Thomson 所發現，傳導電子在外加磁場下因為勞倫茲力(Lorentz force)的作用使其行進軌跡偏移，進而產生更多的散射(scattering)，造成電阻的上升，此即第一個發現的磁阻，後來命名為常磁阻 **(Ordinary Magnetoresistance)**。磁阻可計算可簡單用一關係式表示：

$$MR\% = \frac{\Delta R}{R} \times 100\% = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \times 100\%$$

R(H)為外加磁場下阻值較低的電阻，R(0)為阻值較高的電阻

根據磁阻產生的機制不同，而有下列幾種磁阻形式：常磁阻(Ordinary Magnetoresistance)、異向性磁阻(Anisotropic Magnetoresistance)、巨磁阻(Giant Magnetoresistance)、龐磁阻(Colossal Magnetoresistance)、穿隧磁阻(Tunneling Magnetoresistance)。

2.2.2 穿隧磁阻效應

穿隧磁阻元件結構和巨磁阻**(Giant Magnetoresistance)**類似，都是由磁性多層膜(magnetic multilayers)所構成，但是兩者的傳輸機制完全不同，巨磁阻元件結構為鐵磁/金屬/鐵磁的多層膜結構，其磁阻效應的產生為傳導電子經過不同磁化方向的鐵磁層造成不同程度的散射而產生的，而穿隧磁阻(tunneling magnetoresistance)的結構為鐵磁/絕緣/鐵磁三層膜結構，如圖 2.3 所示，由兩鐵磁層中間夾一層薄的(數Å~數奈米)絕緣層，其傳輸的機制為穿隧效應(tunneling effect)，由外加磁場改變上下兩鐵磁層的磁化方向，使得兩鐵磁層內部的磁矩形成平行態(parallel state)和反平行態(antiparallel state)，造成其內部上下自旋電子分布的態密度(density of states)不一樣，使得上下自旋電子穿隧的機率也不一樣，穿隧機率高的則有較低的電阻態，穿隧機率較低的則有較高的電阻態，如圖 2.4 所示。穿隧磁阻的磁阻變化率計算如下：

$$TMR_{max}\% = \frac{R_{\uparrow\uparrow} - R_{\uparrow\downarrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \times 100\%$$

$R_{\uparrow\uparrow}$為平行態時的電阻，$R_{\uparrow\downarrow}$違反平行態時的電阻。

圖 2.3 鐵磁/絕緣/鐵磁三層膜結構

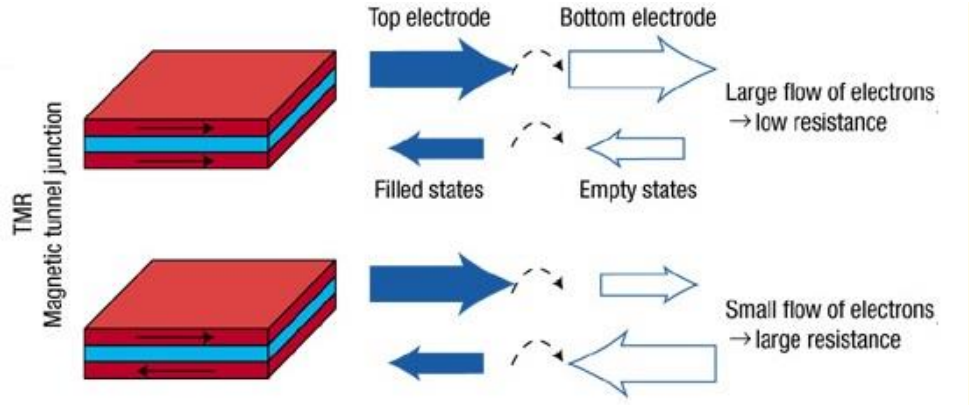

圖 2.4 穿隧磁阻磁矩狀態與穿隧機率示意圖

J. S. Moodera & P. LeClair Nature Materials **2**, 707 (2003)

2.2.3 穿隧磁阻模型

Julliere model

1975 年 M. Julliere 對於磁性穿隧接面(magnetic tunneling junction)間的穿隧效應提出了一個解釋[16]。並用 Julliere model 解釋穿隧磁阻變化率和自旋即化率之關係。

首先假設穿隧現象的發生只和兩電極介面費米能階(Fermi level)的自旋電子能態(density of states)有關，令在費米能階上的主要載子(majority)的自旋電子能態為 D_i，次要載子(minority)為 d_i，i 表示鐵磁層的編號。則可以得到個別的自旋極化率(spin polarization)和載子的關係式：

$$P_i = \frac{D_i - d_i}{D_i + d_i} \times 100\%,\ \mathrm{i} = 1,2,3 \ldots \text{FM layers} \tag{2.2.1}$$

令 $\Delta_i = D_i + d_i$,　Δ_i 為總狀態數(total density of states)

再考慮兩磁矩排列的方式可以得到平行態和反平行態的電導率：

$$G_P = G_P^{\uparrow} + G_P^{\downarrow} \tag{2.2.2}$$

$$G_{AP} = G_{AP}^{\uparrow} + G_{AP}^{\downarrow} \tag{2.2.3}$$

合併磁阻變化率公式可以得到 TMR_{max} 和電導率的關係式：

$$TMR_{max} = \frac{\Delta R}{R_P} = \frac{R_P - R_{AP}}{P_P} = \frac{R_{AP}}{R_P} - 1 = \frac{G_{AP}}{G_P} - 1 \tag{2.2.4}$$

整理 2.2.1、2.2.2、2.2.3 可以得到電導和墊子能態密度的關係式：

$$G_P^{\uparrow} = AD_1D_2 \tag{2.2.5}$$

$$G_P^{\downarrow} = Ad_1d_2 \tag{2.2.6}$$

$$G_{AP}^{\uparrow} = AD_1d_2 \tag{2.2.7}$$

$$G_{AP}^{\downarrow} = Ad_1D_2 \tag{2.2.8}$$

合併 2.2.4~2.2.8 可以得到自旋極化率與 TMR 的關係式：

$$\mathrm{TMR} = \frac{2P_1P_2}{1-P_1P_2} \tag{2.2.9}$$

P_1、P_2 分別表示兩個電極的自旋極化率(spin polarization)，若是兩電極用相同材料製作出準自旋閥(pseudo spin valve)結構，如此可以定義出該材料自旋極化率 P。

由以上推導可得到一個結論，材料的自旋極化率(spin polarization)和穿隧磁阻變化率(TMR)有直接相關，這也是目前科學家廣泛接受的結論。因此尋找自旋極化率高的材料一直是眾多團隊努力的目標。然而此模型在建立時假設自旋電子在傳輸過程中不會發生翻轉(flip)或衰減(decay)的現象，但有許多團隊研究發現，自旋電子在磁穿隧接面(magnetic tunneling junction)附近會受到介面雜質的影響，使其產生翻轉(flip)的現象[6]，絕緣層的缺陷(defect)也會使得自旋電子產生非彈性碰撞而翻轉[7]，因此如何減少絕緣層的缺陷(defect)發生也是另一個研究的課題。

Slonczewski model

因為 Julliere 所以提出的模型較簡單，認為穿隧磁阻變化率只和兩鐵磁層之自旋極化率有關，然而在 1989 年 J. C. Slonczewski[17]提出模型認為穿隧磁阻兩鐵磁層中夾一層厚度為 t 的矩形位能障壘圖 2.5，其中兩鐵磁層自旋極化率(spin polarization)與電導(conductance)的關係式為：

$$G = G_0(1 + P^2 \cos\theta) \tag{2.2.10}$$

其中θ為電子傳導方向和兩電極的磁矩方向。而自旋極化率 P 和波向量(wave vector)有一個關係式：

$$P = \frac{(k_\uparrow - k_\downarrow)(\kappa^2 - k_\uparrow k_\downarrow)}{(k_\uparrow + k_\downarrow)(\kappa^2 + k_\uparrow k_\downarrow)} \tag{2.2.11}$$

其中 $k_\uparrow$、$k_\downarrow$為在穿隧層的波向量(wavevector)，κ為動能：

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m(U-F)}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2mV_{bi}}{\hbar^2}} \tag{2.2.12}$$

V_{bi} 為位障高度(barrier height)。由此可知道自旋極化率(spin polarization)會受到位障高度(barrier height)的影響，同時位障高度也會影響磁阻的變化。位障高度和穿隧接面電阻值(R_jA)會呈現一關係式[18]：

$$R_jA = \left(\frac{8\pi^2\hbar t^2 e^{2\kappa t}}{e^2}\right)(1 + 2\kappa t) \tag{2.2.13}$$

$$t = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r V_{bi}}{e^2 N}} \tag{2.2.14}$$

其中 t 為絕緣層厚度，ε_r~10 ，N~$10^{21}/cm^3$ for LSMO。

由式 2.2.12、2.2.13、2.2.14 可得穿隧接面之為障高度。

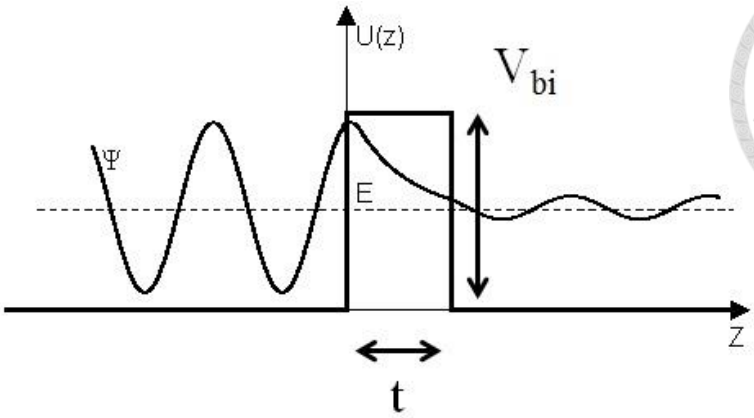

圖 2.5 矩形穿隧位能障壘示意圖

第三章 實驗與儀器介紹

3.1 實驗流程

本實驗為探討斜坡式(ramp-edge)穿隧磁阻元件之絕緣層厚度對於磁阻變化率的影響，因此實驗分成三個部分，第一個部分為薄膜的製備與分析，第二個部分為準自旋閥結構的探討，包含蝕刻製程對於斜坡表面樣貌的影響，第三部分為磁電阻的量測與分析。

3.2 樣品製作

3.2.1薄膜製程

本實驗使用射頻磁控濺鍍系統，如圖 3.1 所示，工作時先將主腔體(main chamber)抽氣至1×10^{-2}Torr，我們使用的鈣鈦礦材料需在高溫生長，所以再將溫控器升溫至 620℃，通入氬氣使其達到平衡，即可以開始工作。磁控濺鍍系統內部使用濺鍍槍(sputtering gun)作為基座裝載靶材(target)，濺鍍槍內部有水冷系統、磁鐵、以及傳輸導線。

射頻磁控濺鍍系統原理為在濺鍍槍靶面加上一負偏壓，使得槍體內的氬原子(Ar)受電子的撞擊解離成氬離子 (Ar^+)，形成電漿(plasma)。此時因為靶面的電位較低，所以氬離子(Ar^+)會撞擊靶面，靶面上因為氬離子持續撞擊，所以會累積過多的正電荷，此時射頻就會轉為正偏壓吸引電漿中之電子撞擊靶材以中和正電荷，正偏壓和負偏壓之間的峰值差就是 self-bias 如圖 3.3。又因為濺鍍腔內部有磁鐵會對帶

電的氬離子提供磁力線，這時氬離子再磁場中的移動會以螺旋形式撞擊靶材，因此靶面會有一圈圈的同心圓。此時靶面會被撞擊出分子團，分子團則會沉積在基板上，調整適當的瓦數、壓力和溫度就可以成長出我們要的薄膜。

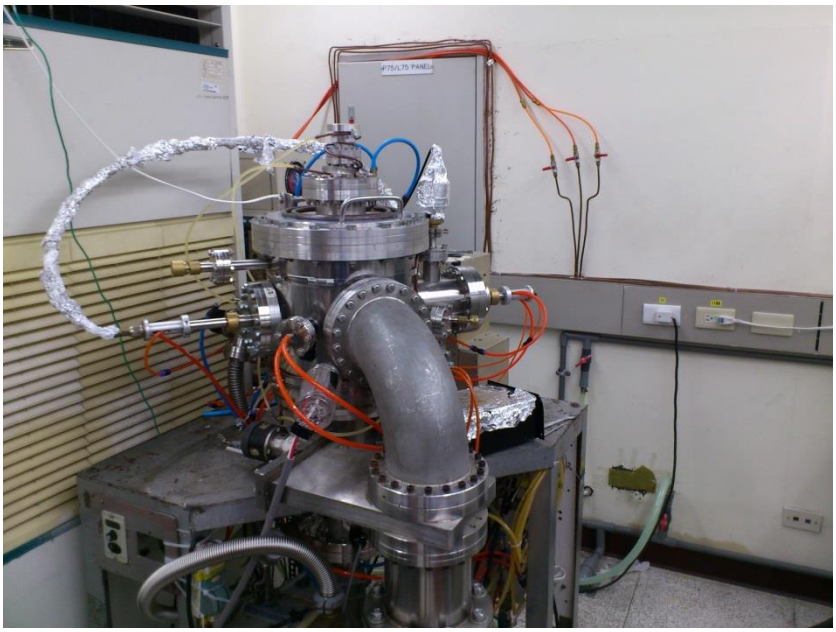

圖 3.1 磁控濺鍍系統

3.2.2 黃光微影製程

為了微小化製程本實驗使用之曝光顯影機台型號為 KarlSuss MJB-3，如圖 3.2 所示。此機台之最小線寬可達 0.8 μm。

再進行黃光製程前，必須確保試片上無其他雜質或顆粒，因此我們會將試片用有機溶劑進行清洗。

清洗的步驟為：丙酮(180 秒)、異丙醇(180 秒)、甲醇(180 秒)

此製程之實驗流程為：

1. 塗布光阻(photoresist coating)：使用 AZ1500 光阻(初轉 5000 rmp，次轉 7000 rmp)以確保光阻厚度均勻。

2. 軟烤(soft baking)：為了去除光阻中的雜質有機物和增加附著性，通常在塗布光阻後會進行軟烤動作，我們軟烤 120℃，110 秒。

3. 曝光(exposure)：曝光是使用紫外光(UV light)讓光阻中的高分子化合物產生化學變化，以便於在後續的製程中可以留下我們所需要的圖形。本實驗所用的曝光參數為 34 秒。

4. 顯影(development)：當曝光完後要把不要的光阻去除只留下需要的部分，此時就需要顯影製程。每個光阻都有對應的顯影液(developer)。我們顯影的時間為 18 秒。

5. 硬烤(hard baking)：通常顯影完為了增加光阻的硬度和去除多餘水氣，以防止在後續蝕刻的過程中圖案失真，我們會將試片再加熱，這個動作稱為硬烤(hard baking)。本實驗每道黃光製程皆硬烤 120°，300 秒。

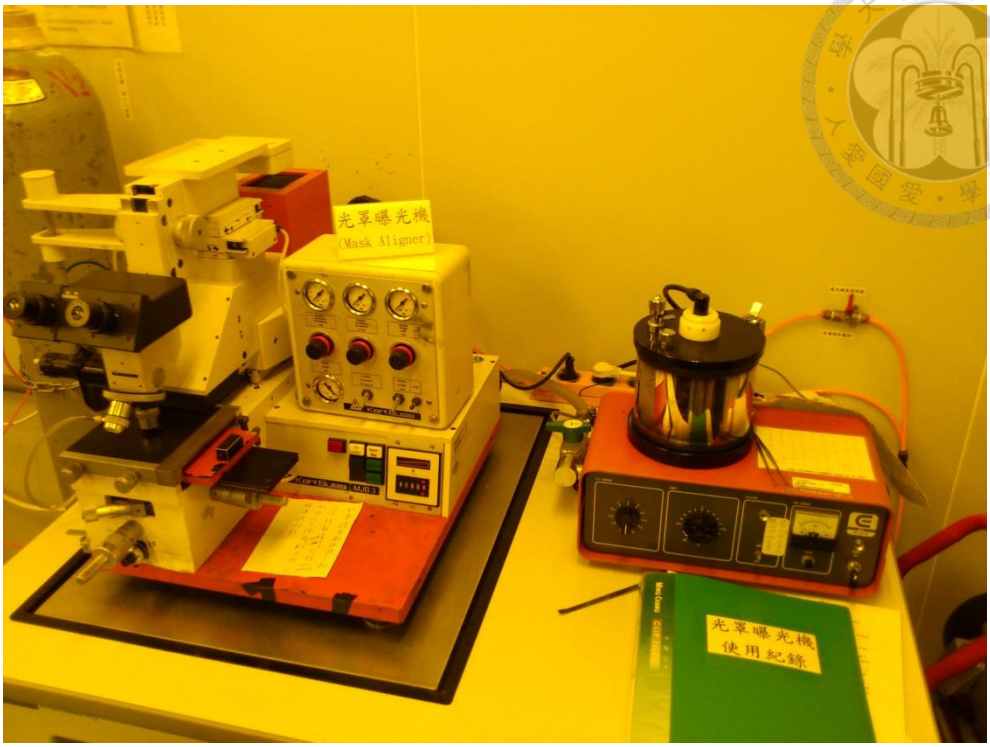

圖 3.2 光罩曝光機

3.2.3 蝕刻製程

經過黃光微影後的試片，為了將試片上不要的薄膜清除，我們必須使用蝕刻製程清除不要的薄膜。蝕刻的方式有兩種，分為濕蝕刻(wet etching)、乾蝕刻(dry eating)。濕蝕刻因為會有側蝕現象，不利於我們元件的製作，因此我們的蝕刻製程使用的是乾蝕刻，也就是所謂的離子蝕刻(ion etching)。離子蝕刻的原理和濺鍍類似，濺鍍是將靶材設為陰極，吸引電漿中的陽離子，利用電漿轟擊(bombardment)靶材表面，使其濺射(sputtering)出分子團沉積在基板上，而離子蝕刻則是將試片設為陰極，利用電漿轟擊試片，以達到蝕刻的效果圖 3.5。

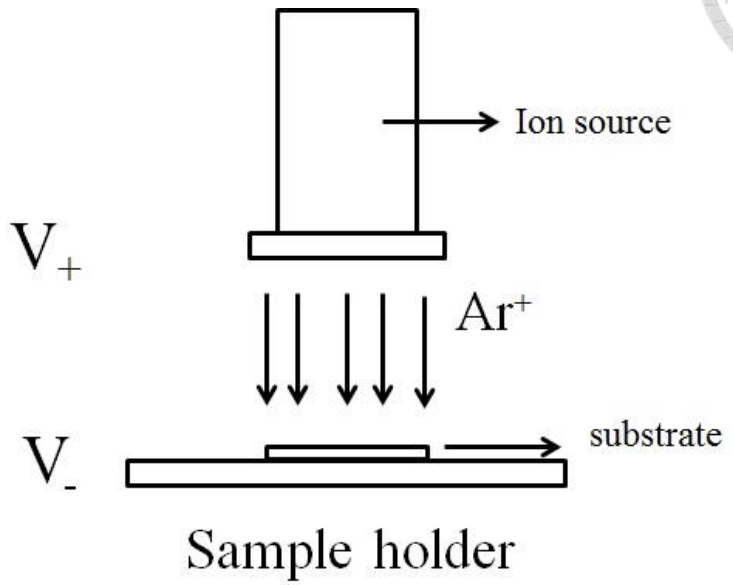

圖 3.3 離子蝕刻示意圖

3.3 量測分析儀器

3.3.1 X 光繞射儀

本實驗使用 PANalytical 公司型號 X' Pert PRO 之 XRD 機台。X-Ray 晶格繞射(X-ray diffractometer,XRD)來探測物質的晶體結構，已經是發展得非常完備的一種量測方法。利用 XRD 量測可以得知材料的晶格種類、晶格型態與晶格常數，所以是讓我們可以確定磊晶薄膜(epitaxial film)晶格狀況的重要指標。X−ray 的產生為電子槍產生電子，電子經由 40 KeV 的外加電壓，加速撞擊銅靶材，X-ray 由被撞擊的銅靶材 K_α、K_β 波產生，波長分別為 1.5406 Å、1.5444 Å 與晶體中園子間距為同一個數量級，因此非常適合用來做晶格繞射。其原

理為布拉格晶格繞射如圖 3.6，當波長 λ 的 X-ray 以θ角度入射至間距為 d 的晶格平面時，其反射線之間會產生干涉現象，其關係式滿足布拉格定理：

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{3.1}$$

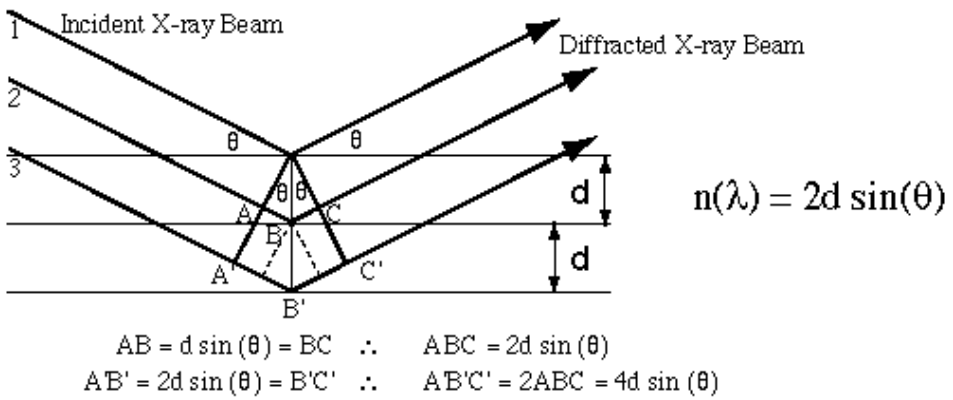

圖 3.4 布拉格晶格繞射示意圖

3.3.2 EDS 成分分析儀

EDS 全名為能量散射光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer)，主要利用電子束的激發來進行樣品的定性或半定量分析。其原理為：當原子的內層電子受到外來能量源（如：電子束)的激發而脫離原子時，外層電子就會掉入內層填補內層電子的空穴並釋放出能階差的能量。被釋放出來的能量會以 X 光的形式射出，或者此釋出的能量將轉而激發另一外層電子使其脫離原子，如圖 3.5 所示。由於各元素之能階差不同，因此分析此 X 光的能量即可鑑定待測樣品的各個組成元素進而得到材料的成份組成。但因為某些元素其 X 光能譜太過接近，因此造成了分析上的誤差。

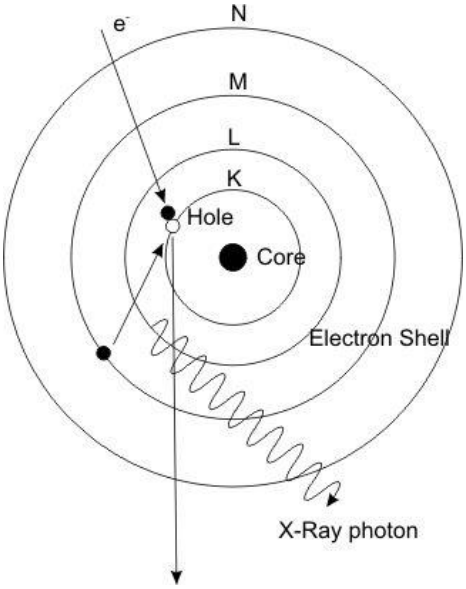

圖 3.5 X-ray 產生示意圖

3.3.3 原子力顯微鏡

原子力顯微鏡(atomic force micropy)為掃描探針顯微鏡(scanning probe micropy)技術的代表，現今已非常廣泛的應用於物質表面的探測。本實驗使用之原子力顯微鏡原子力顯微鏡可以探測至奈米等級以下的表面形貌，有助於我們觀察物質表面粗糙度與表面形貌。原子力顯微鏡是由 Binnig 等人於 1986 年所發明的，具有原子級解像能力，可應用於多種材料表面檢測。其原理主要由針尖與樣品間的原子作用力(凡得瓦力)，使懸臂樑產生微細位移，以測得表面結構形狀，如圖 3.6 所示。AFM 操作模式可區分為接觸式（contact）、非接觸式（non-contact）及間歇接觸式

（intermittent contact or tapping）三大類，如圖 3.7 所示。

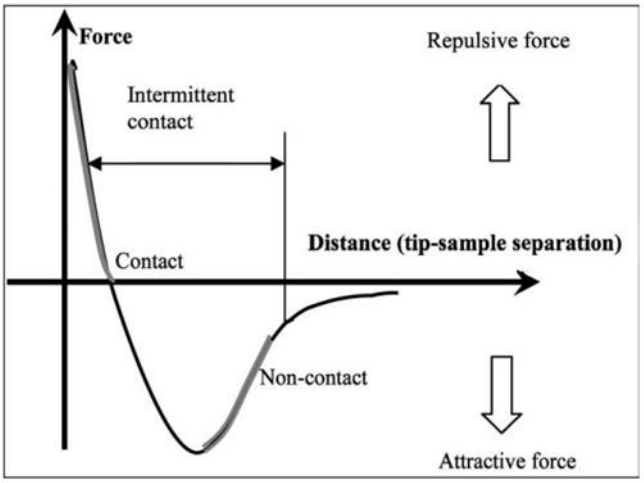

圖 3.6 原子力顯微鏡原理示意圖 N. Jalili et al. Mechatronics **14,** 907 (2004)

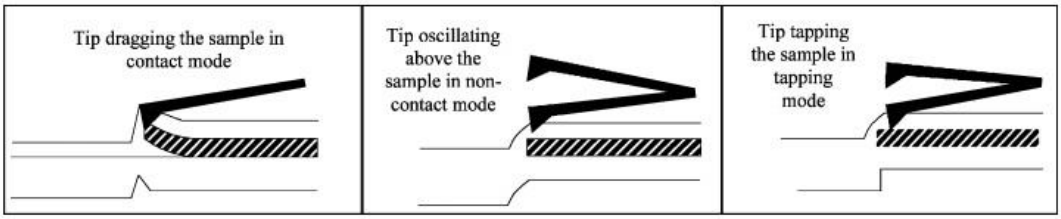

圖 3.7 不同模式之原子力顯微鏡探針作用示意圖

N. Jalili et al. Mechatronics **14**, 907 (2004)

（本實驗使用之原子力顯微鏡之型號為 SII Nanopics 2100-NPX200)

3.3.4 磁性量測系統(Magnetic properties measurement system, MPMS)

本實驗所使用的磁性量測系統為 Quantum Design SQUID-MPMS 超導量子干涉儀如圖 3.10，其最高可加到 7 T 磁場，溫度量測範圍為 4.2 K~350 K，可用來量測樣品磁性和電性。量測時須將樣品接至量測棒(probe)上，再插入 MPMS 量測系統內，經由 liquid Helium 降溫至低溫進行量測。待測樣品需要外加磁場時，由其內部之超導磁鐵產生外加磁場，最高可加至 7 T。

圖 3.10 Quantum Design SQUID-MPMS 量測系統圖

第四章 實驗結果與分析

4.1 薄膜製備與特性分析

一般的穿隧磁阻元件可以分為準自旋閥結構(pseudo spin valve)跟自旋閥結構(spin valve)，兩種結構各有其優缺點，準自旋閥結構因結構簡單，較容易探討鐵磁層和絕緣層的關係，自旋閥結構雖結構較複雜，但在應用上佔有優勢。本篇論文主要以探討準自旋閥結構(pseudo spin valve)為主，鐵磁層材料為 $La_{0.75}Ca_{0.15}Sr_{0.1}MnO_3$，絕緣材料為 CeO_2，討論絕緣層厚度對於磁阻變化率的影響，進而定義 $La_{0.75}Ca_{0.15}Sr_{0.1}MnO_3$ 之自旋極化率(spin polarization)。

我們對磁性薄膜 $La_{0.75}Ca_{0.15}Sr_{0.1}MnO_3$ 和絕緣層 CeO_2 進行分析。使用的鐵磁薄膜和絕緣層都屬於氧化物陶瓷材料，為了達到我們需要的薄膜組成比例，在成長薄膜時基板必須在高溫的狀態中，如此薄膜的組成才能達到預期。

本篇論文探討斜坡式(Ramp-edge)穿隧磁阻元件製作，如圖 4.1 所示，因此要先確定絕緣層材料 CeO_2 沉積在 $La_{0.75}Ca_{0.15}Sr_{0.1}MnO_3$(LCSMO)上時是有晶相的。首先要先確定在 $SrTiO_3$ 上生長 LCSMO、LCSMO 生長 CeO_2 是否可以使其晶格 c 軸朝上，以求高品質的單晶薄膜。

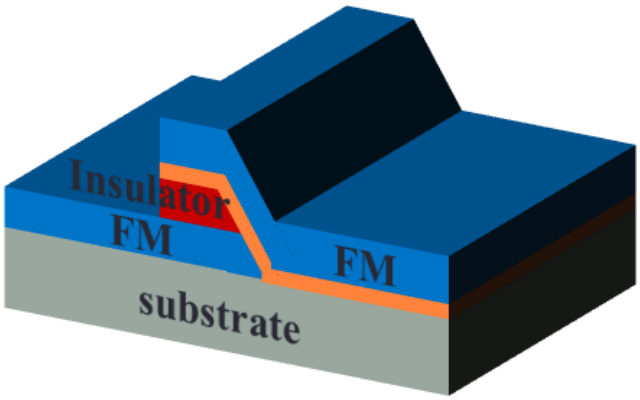

圖 4.1 Ramp-edge junction 結構圖

$La_{0.7}(Ca,Sr)_{0.3}MnO_3$(LSMO)薄膜之晶格常數為 3.876 Å，$CeO_2$ 為 5.411 Å，基板 $SrTiO_3$(STO)的晶格常數為 3.905 Å。乍看之下 CeO_2 的晶格常數跟鐵磁層是不匹配的，但根據 P. Perna 等人[19]的研究發現，在多層膜結構 Si/YSZ/CeO_2/STO/LSMO 中，由於 CeO_2 和 STO 之晶格常數恰好相差$\sqrt{2}$倍，所以當 STO 生長在 CeO_2 上時，STO 晶格的 a、b 軸會轉 45°，如圖 4.2 所示，反之亦然，當 CeO_2 生長在 STO 上時，較容易填入 STO 晶格的對角線上。兩者也會相差 45°。

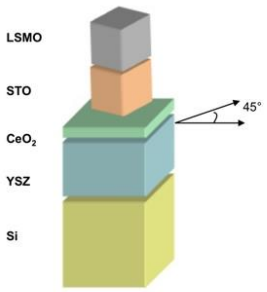

圖 4.2 LSMO/STO/CeO_2 結構示意圖

$La_{0.7}(Ca,Sr)_{0.3}MnO_3$ 為 pseudo cubic 晶格結構且晶格常數和 $SrTiO_3$ 相似，所以當 CeO_2 生長在 $La_{0.7}(Ca,Sr)_{0.3}MnO_3$ 上時 a、b 軸也會填入其晶格對角線上，所以 CeO_2 可以在 $La_{0.7}(Ca,Sr)_{0.3}MnO_3$ 上形成 c 軸朝上的結晶。利用磁控濺鍍系統成長 LCSMO 和 CeO_2 薄膜，成長條件如表 4.1 所示。

	溫度(°C)	壓力(mTorr)	瓦數(W)	退火
$La_{0.75}Ca_{0.15}Sr_{0.1}MnO_3$	730	200 mtorr	50	1hr
CeO_2				

表 4.1 多層膜成長條件圖

XRD 分析

將成長出來的薄膜去做了 X 光繞射分析 XRD。如圖 4.3 所示，CeO_2(40 nm)/ LCSMO (100 nm)/STO 結構中各層的繞射峰皆有出現，比對 database 的結果也證實了各層薄膜皆為 c 軸朝上。證明了我們的鍍膜條件可以產生 c 軸朝上的磊晶薄膜。經由 XRD 分析可計算薄膜之 c 軸長度，利用 3.1 之公式：$2d\sin\theta = n\lambda$，LCSMO 薄膜最大繞射峰值為(002)，出現在 46.7254°，經由公式計算可得 LCSMO 薄膜之 c 軸長度為 3.885Å，比塊材略大(LCSMO bulk=3.876 Å)。而 CeO_2 之晶格常數為 5.331Å，粉末為 5.411Å，我們的薄膜晶格常數比粉末略小

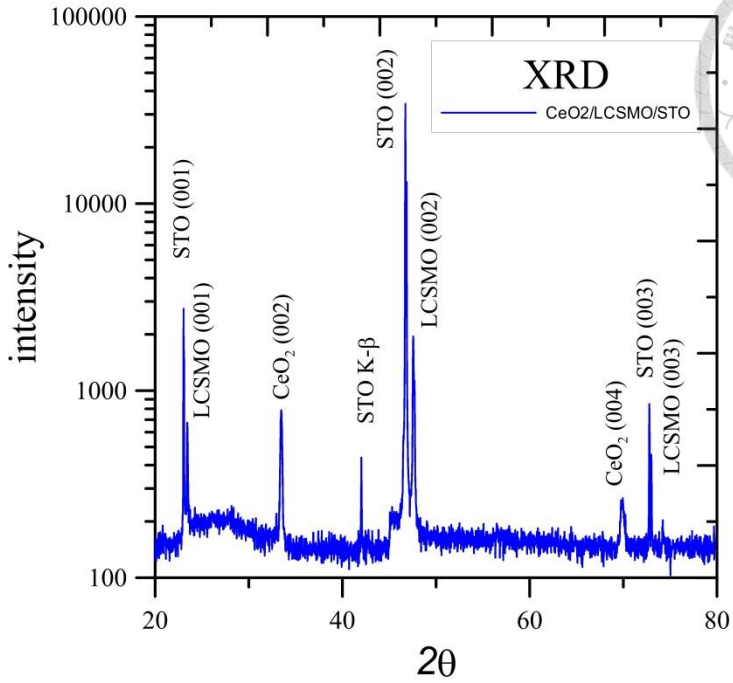

圖 4.3 CeO_2(40 nm)/ $La_{0.75}Ca_{0.15}Sr_{0.1}MnO_3$ (100 nm)/STO X 光繞射圖

R-T 分析&EDS 分析

用四點量測法量測 LCSMO 薄膜的電性，如圖 4.4 所示，根據我們實驗室[20]的研究可發現，$La_{0.75}Ca_{0.25-x}Sr_xMnO_3$ 當 X=0.1 時，該材料的相轉變溫度(金屬−絕緣轉變溫度 T_p)約在室溫 300 K，如圖 4.5 所示，但我們的薄膜的 T_p 約 340 K，幾乎是 $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ 的特性。因為鍍出來的薄膜特性顯示 Sr 過多而 Ca 幾乎沒有出來，所以我們將膜拿去 EDS 元素分析，可以定性的分析出來。

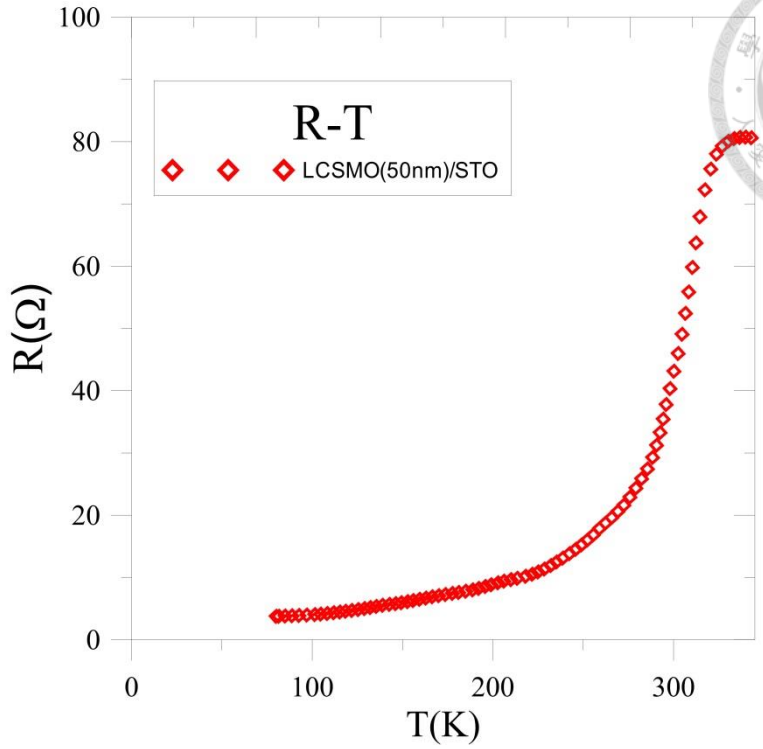

圖 4.4 $La_{0.75}Ca_{0.15}Sr_{0.1}MnO_3$ 電阻-溫度關係圖

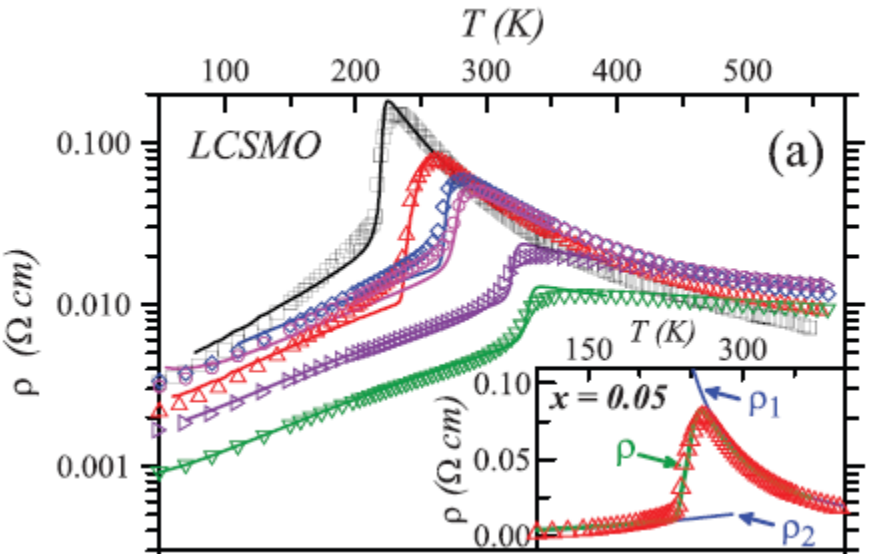

圖 4.5 $La_{0.75}Ca_{0.25-x}Sr_xMnO_3$ 塊材電阻率隨溫度變化圖 [19]

由圖 4.4、圖 4.5 所示，靶材(target) LCSMO 所鍍出來的薄膜特性並沒有如同預期，經過 EDS 分析如圖 4.6 所示，我們發現所成長出來的薄膜 La:Ca:Sr=0.97:0.355:0.823，並非原本靶材的 La:Ca:Sr=0.75:0.15:0.1，應是鍍膜條件需要改變，查元素週期表發現，La 的質量為 138.9，Ca 為 24.31，Sr 為 87.6，薄膜中缺少的元素為 Ca，推測可能是因為濺鍍功率太大使得 Ca 元素被濺射(sputtering)得比較遠，改變鍍膜壓力或者改變濺鍍槍和基板的距離，可能可以使得 Ca 元素得以在薄膜中成長。

La	Ca	Sr	Mn	O
0.97	0.355	0.823	1	6.48

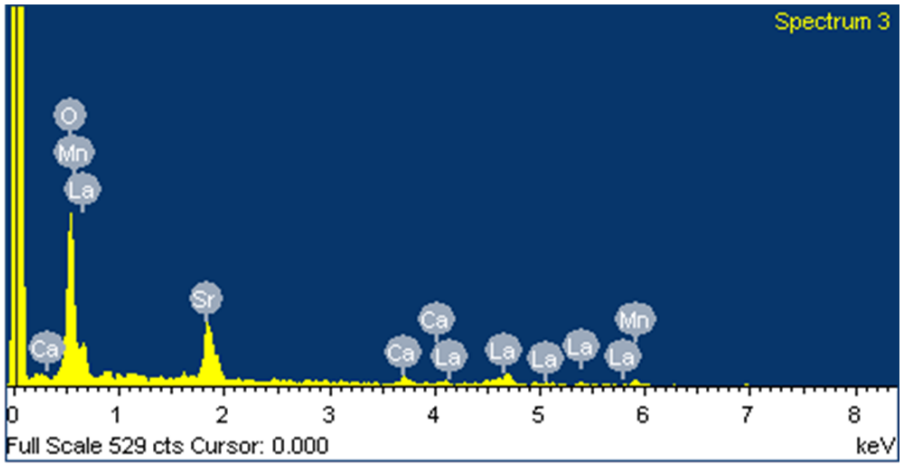

圖 4.6 EDS 元素分析圖

AFM 分析

為了觀察膜的平整度，以確保做出來的穿隧元件不會有漏電流(leakage current)發生，我們將薄膜做原子力顯微鏡(AFM)的量測，量測樣品分別為 LCSMO (70 nm)/STO 和 CeO_2(20 nm)/LCSMO(70 nm)/STO，先確定鐵磁薄膜 LCSMO 生長在 STO 上的平整度，再測量 CeO_2 生長在 LCSMO 的平整度，這樣一來若是薄膜粗糙度(roughness)太大，可以藉由改變鍍膜壓力以漸少粗糙度，也可以做為絕緣層鍍膜的依據。LSMO(70 nm)/STO 的 AFM 分析，如圖 4.7 所示，平均粗糙度(average roughness)約為 1.062 nm，CeO_2(20 nm)/ LCSMO (70 nm)/STO 的 AFM 分析，如圖 4.8 所示，平均粗糙度則為 1.72 nm，鍍上絕緣層之後粗糙度略為上升了。

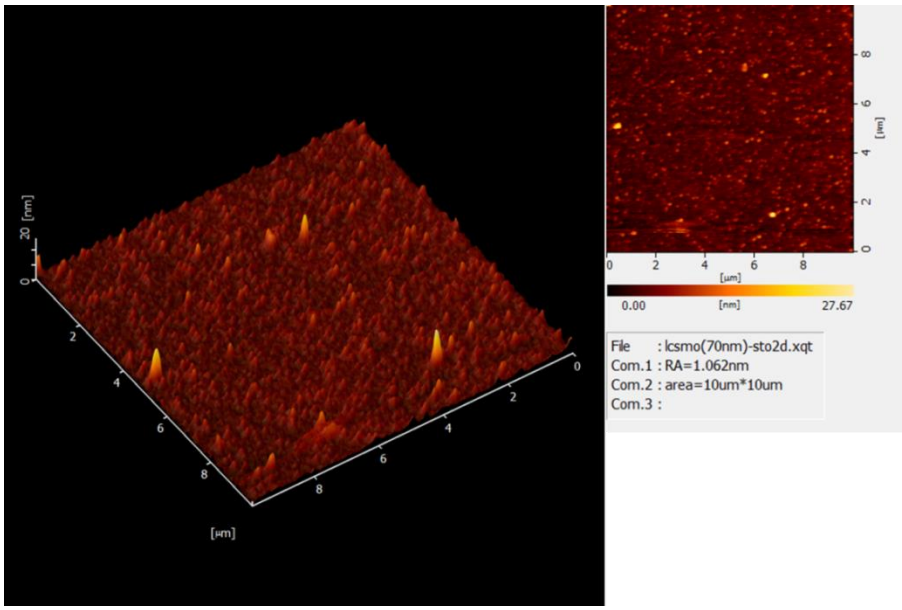

圖 4.7 LCSMO (100 nm)/STO 粗糙度 AFM 圖

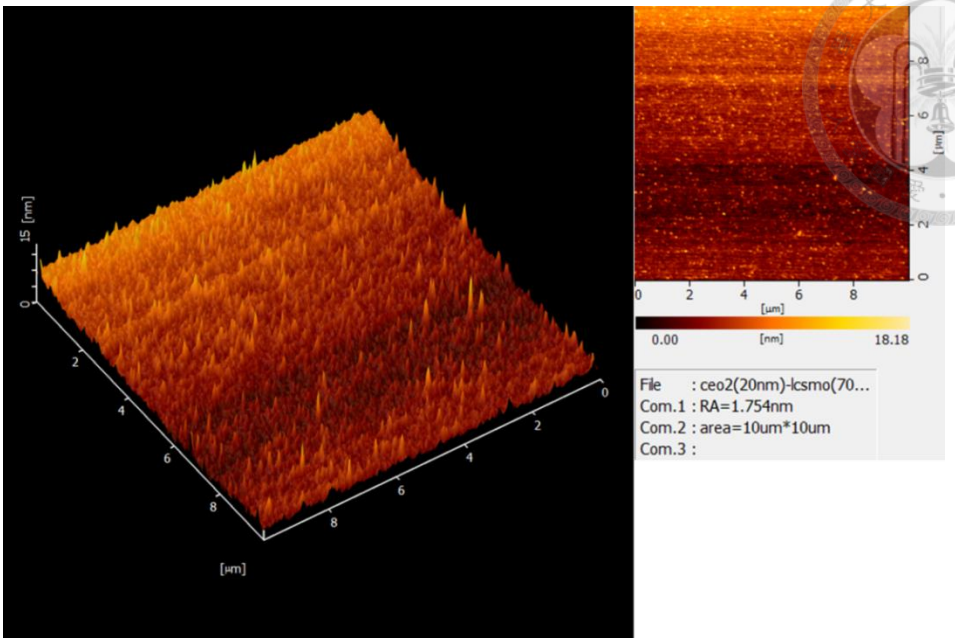

圖 4.8 CeO_2(20 nm)/ LCSMO (70 nm)/STO 粗糙度 AFM 圖

4.2 準自旋閥結構

為了獲得較大的磁阻變化率，我們的準自旋閥結構(pseudo spin valve)是利用斜坡式(Ramp-edge)製程串聯 9 個磁穿隧接面(magnetic tunneling junction)，這一節會先討論穿隧接面的製程，在分析蝕刻條件對斜面表面的影響。進而探討元件之磁特性和電特性。

4.2.1 斜坡式結構製程

首先，先使用磁控濺鍍系統在 STO 基板上成長下電極鐵磁層 LCSMO 70 nm 和一層厚的絕緣層 CeO_2 40 nm，如圖 4.9 所示，厚的絕緣層是為了確保電流只走斜坡的地方而不從其他地方穿隧。接著曝第一道光罩並蝕刻產生斜坡，如圖 4.10

所示。

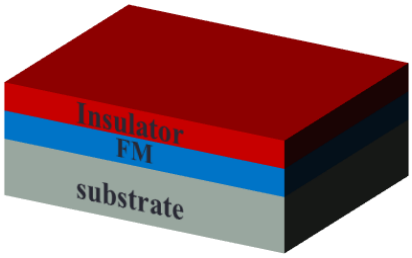

圖 4.9 STO 基板上成長 CeO_2(40 nm)/ $La_{0.75}Ca_{0.15}Sr_{0.1}MnO_3$(70 nm)

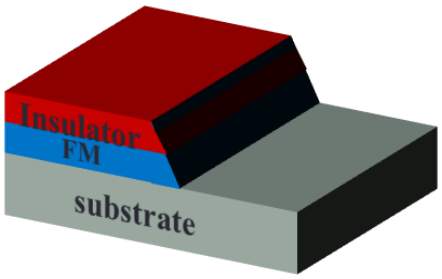

圖 4.10 離子轟擊出斜坡

轟擊出半邊的斜坡之後，把光阻去除並將基板清洗乾淨後，使用磁控濺鍍沉積薄絕緣層和上電極鐵磁層，如圖 4.11 所示。接著再做第二道光罩並蝕刻將下電極露出來，如圖 4.12 所示。第三道光罩並蝕刻定義電流方向和量測方向，如圖 4.13 所示，如此一來圖形就完成了。

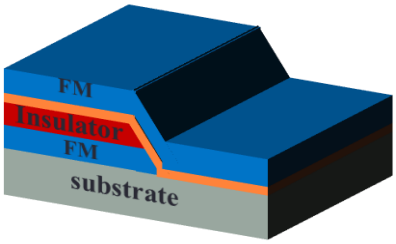

圖 4.11 沉積薄絕緣層和上電極

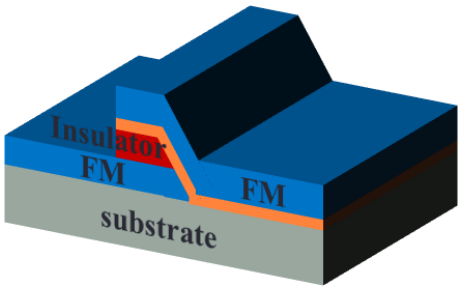

圖 4.12 用離子蝕刻將下電極露出

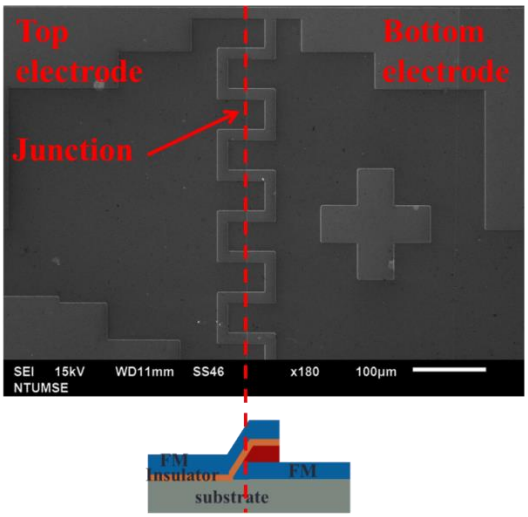

圖 4.13 串聯 9 個斜坡式穿隧元件 SEM 表面圖形

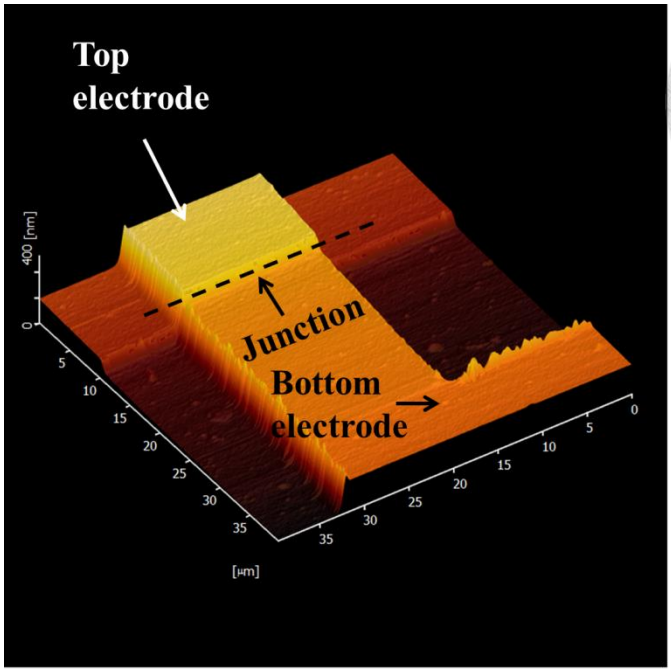

圖 4.14 單一顆穿隧接面 AFM 圖

如圖 4.14 所示，為單顆斜坡式穿隧元件之 AFM 掃描圖。我們一共做了五個樣品，如表 4.2 所示，分別改變絕緣層厚度，以探討絕緣層厚度跟其磁電阻特性的關係。

	上電極(nm)	絕緣層(nm)	下電極(nm)
S4 nm	70	4	50
S6 nm		6	
S7 nm		7	
S8 nm		8	
S9 nm		9	

表 4.2 樣品列表

4.2.2 AFM 分析

做完一系列製程後，必須要觀察斜面經過蝕刻後的狀況，因為斜坡的平整度對於穿隧元件有很大的影響，U. Shoop 等人[21]對於斜坡的蝕刻處理做過一系列的討論，發現斜面經過離子束轟擊(ion bombardment)後會產生再鍵結的氧化物，這些氧化物會使得斜面多出許多不均勻的雜質，所以如何有效清除雜質氧化物及維持斜面平整非常重要。本節主要著重於斜面的平整度分析。我們分別對斜面做不同的蝕刻處理，並用 AFM 掃描其表面，討論不同的蝕刻條件對於斜面的影響。側面轟擊方式，如圖 4.15 所示。正面轟擊斜坡，如圖 4.16 所示。樣品平面與離子束都夾 45°。

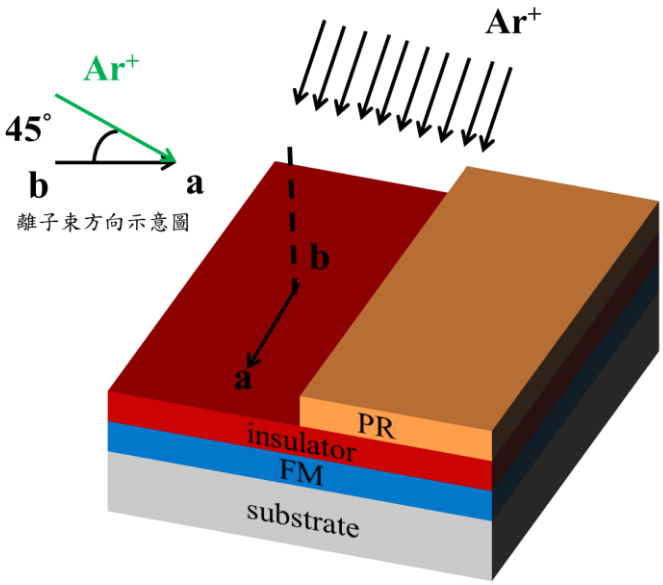

圖 4.15 離子束側面轟擊示意圖

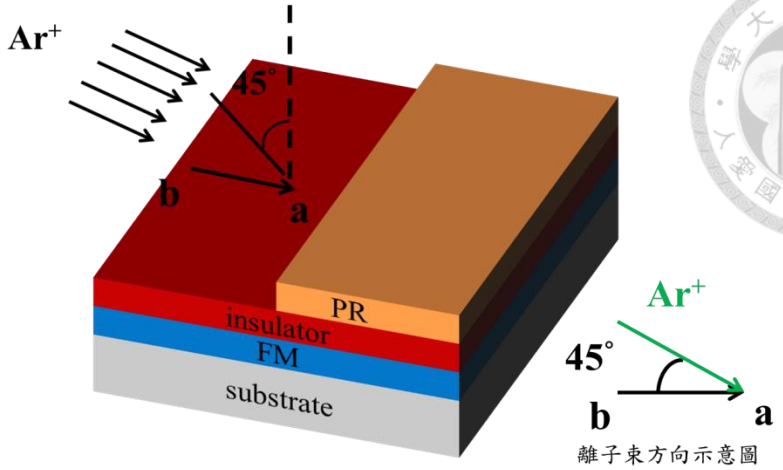

圖 4.16 離子束轟擊斜坡示意圖

樣品 A 為只有側面轟擊，**樣品 B** 為先側面轟擊再正面轟擊斜坡 100 秒。

如圖 4.17 所示，為樣品 A 經過蝕刻處理後的 AFM 圖，圖 4.18 為圖 4.17 之局部放大圖(4 μm×4 μm)，由兩張圖可以發現，斜坡經過側面轟擊之後會產生波浪狀的突起物，推測應該是在蝕刻過程中反鍍(redeposited)所造成的，不同的蝕刻方向和角度反鍍的沉積方向也不同，所以我們決定再轉方向進行蝕刻，以改善斜面的平整度。如圖 4.19 所示為離子束側面轟擊後再正面轟擊斜坡 100 秒，圖 4.20 為其局部放大圖，由 AFM 圖可看出，經過正面轟擊的斜面可以減少波浪型的堆積物，使得斜坡較為平整。因此在往後的製程中，會採用先側面轟擊在正面轟擊斜坡以清除反鍍的堆積物。

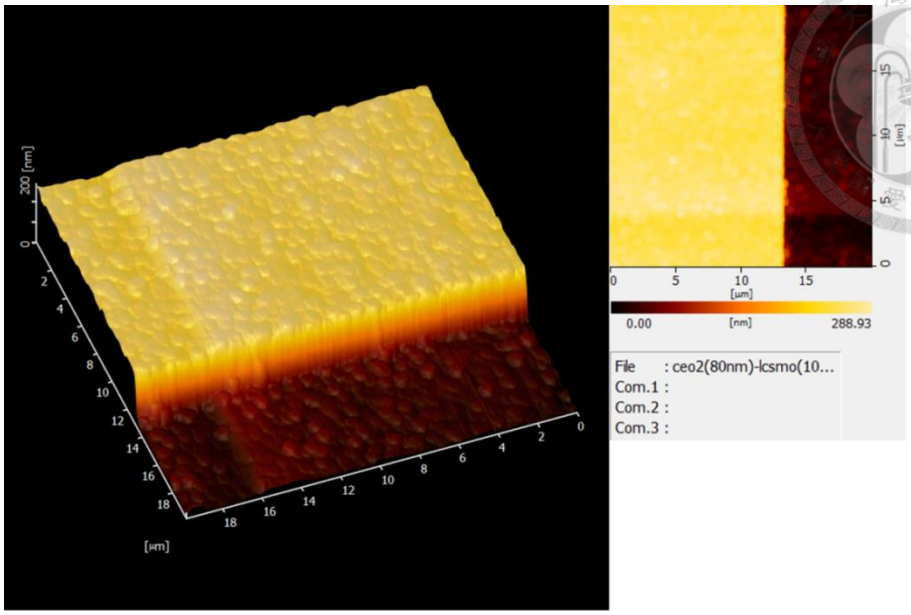

圖 4.17 離子束側面轟擊 AFM 圖

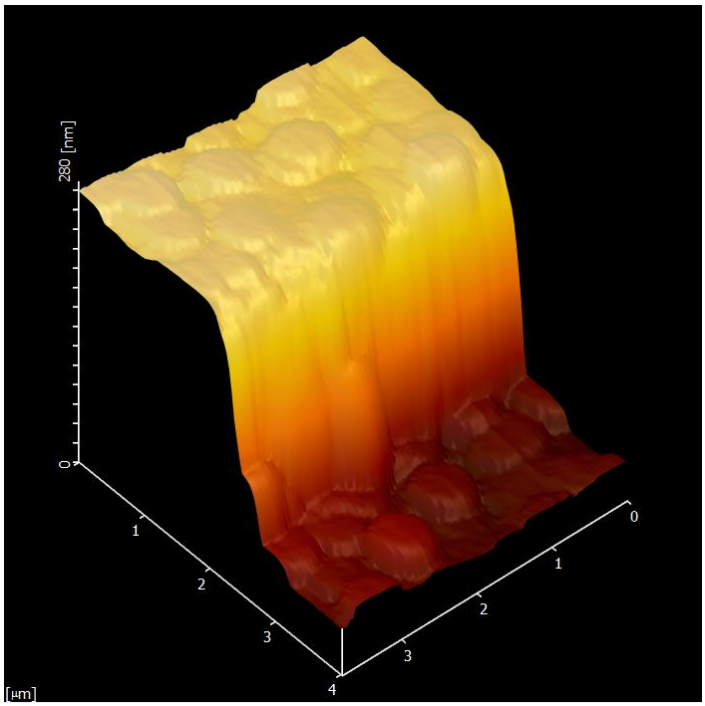

圖 4.18 離子束側面轟擊局部放大 AFM 圖

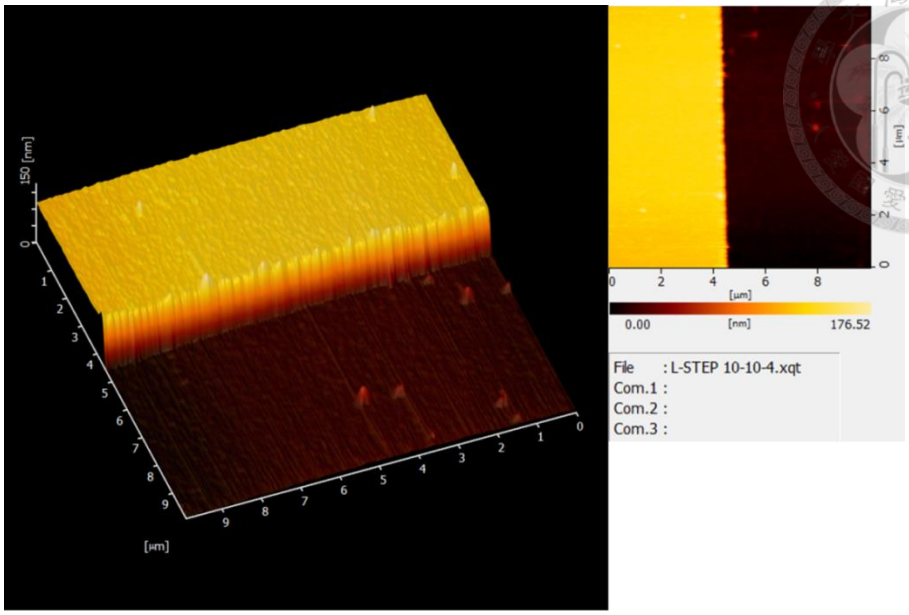

圖 4.19 離子束轟擊側面後再正面轟擊斜坡 AFM 圖

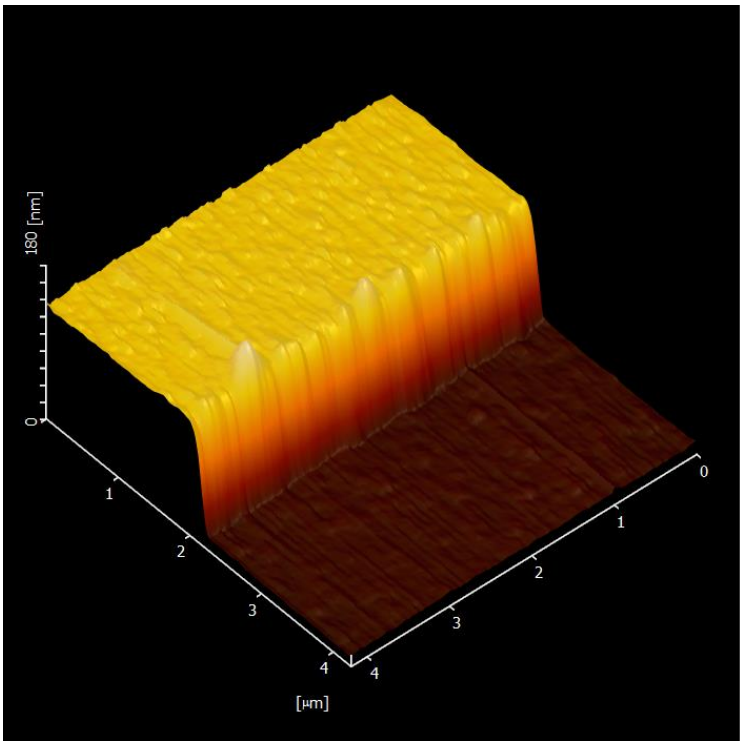

圖 4.20 離子束轟擊側面在正面轟擊斜坡 AFM 局部放大圖

4.2.3 磁性討論

當元件製作完成後，為了確保兩鐵磁層被絕緣層隔開，因此我們將試片拿去做了磁滯曲線的量測，量測機台使用 MPMS(magnetic property measurement system)。我們分別比較薄膜和穿隧元件的磁滯曲線如圖 4.21 所示，薄膜是以 70 nm 的 LCSMO 薄膜當樣品，元件則是以 LCSMO / CeO_2/ LCSMO 斜坡式結構當樣品。可以發現薄膜的矯頑場是對稱的狀態，分別是+60 Oe 以及-60 Oe，而斜坡式結構樣品則是不對稱的狀態，分別是-100 Oe 以及 110 Oe，證明了斜坡式結構的確可以造成硬磁層(hard magnetic layer)和軟磁層(soft magnetic layer)，以便我們可以用磁場控制兩層磁化方向，產生平行態和反平行態。斜坡式結構的頑磁場(coercivity)也很明顯比薄膜大，因為上下兩鐵磁層之磁化狀態不一樣，兩層間會有交互作用(interation)，使得兩鐵磁層中的磁矩會互相釘札(pin)，因此斜坡式結構的頑磁場較薄膜來得大。

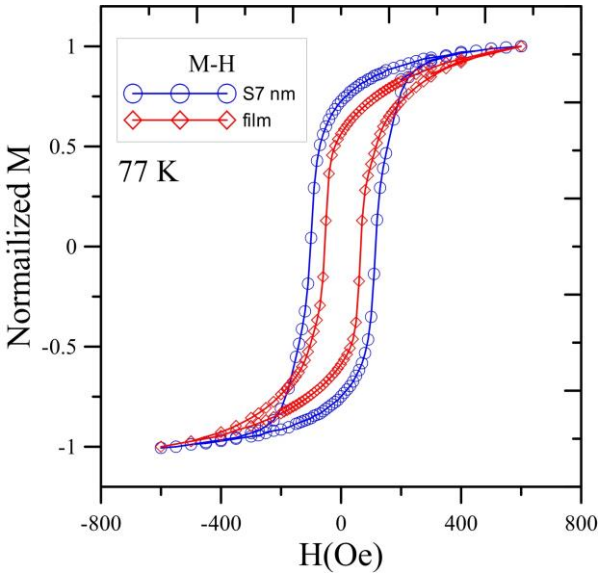

圖 4.21 薄膜和斜坡式結構的磁滯曲線(M-H)

4.3.4 電特性討論

使用四點量測法對我們所做的五種樣品(S4 nm、S5 nm、S6 nm、S7 nm、S8 nm)進行電阻對溫度變化的量測，如圖 4.22 所示，S 後面的數字分別代表不同絕緣層厚度(4 nm~8 nm)的樣品。我們發現當絕緣層厚度小於 4 nm 時，其電阻對溫度變化的趨勢和薄膜是一樣的，表示 4 nm 的絕緣層有相當多的缺陷(defect)，造成許多孔洞(pin hole)使得上下電極短路，以至於沒有穿隧的特性。當絕緣層厚度大於 4 nm 時，量測到的電阻大部分是在鐵磁層/絕緣層/鐵磁層的介面(interface)所貢獻，所以電阻隨溫度變化的趨勢和薄膜就大相逕庭了，其電阻隨著溫度降低會上升，但是到了一定溫度之後會下降，再到更低的溫度時又會慢慢往上。探究其原因發現：當量測接面電性時，因為 LCSMO 薄膜還保有其部分的特性，元件也會有一個金屬−絕緣轉變溫度 T_p*，影響 T_p*的因素為介面的 $La_{0.75}Ca_{0.15}Sr_{0.1}MnO_3$ 磊晶狀況，有可能是介面粗糙度(roughness)太高影響了薄膜的電性，根據 S. F. Chen 等人[22]的研究發現，$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 薄膜的結晶方向也會受到晶種層(seed layer)的影響，若是晶種層晶格常數和 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 不匹配(mismatch)，則會使得 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 薄膜產生多晶(polycrystalline)的結晶，薄膜不再是原本單晶的特性，造成相轉變溫度 T_p 位移了。所以另一個可能原因為絕緣層太薄，以至於沒有形成結晶(crystalline)，進而影響到介面附近的 LCSMO 使其形成多晶(polycrystalline)的結晶型態，造成相轉變溫度 T_p 降低。在低溫時(<50 K)電阻隨溫度降低而上升，原因是因為溫度降低造成載子動能變低，使得穿隧效應更為明顯，穿隧機率低也造成了電阻的上升[23]。

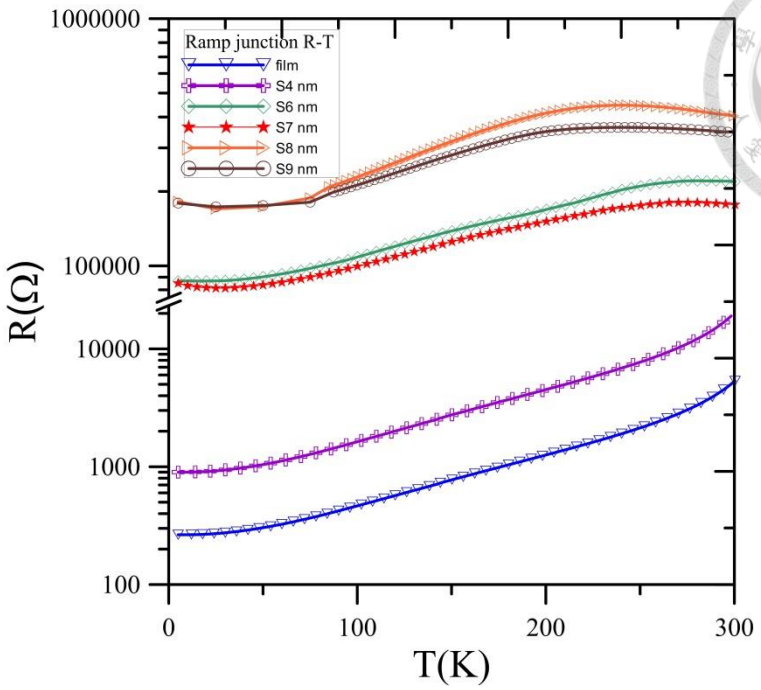

圖 4.22 各種不同絕緣層厚度樣品的電阻溫度變化圖

4.3 穿隧磁阻分析

4.3.1 穿隧磁阻效應

這節主要討論不同絕緣層厚度所造成的穿隧磁阻效應(tunneling magnetoresistance)，根據理論定義$\mathrm{TMR\%} = \frac{R_{\uparrow\uparrow}-R_{\uparrow\downarrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \times 100\%$，$R_{\uparrow\uparrow}$為兩鐵磁層磁矩排列方向一致時的電阻，此時的外加磁場達到飽和場狀態，$R_{\uparrow\downarrow}$為兩鐵磁層磁舉排列方向相反時的電阻。將樣品五種樣品 MPMS 量測磁性和電性，外加磁場從+10000 Oe 掃描至-10000 Oe，再從-10000 Oe 掃至 10000 Oe，以求觀察到在矯頑場(coercive field)和飽和場(saturate field)時候的電阻狀態。討論在低溫 5 K 到室溫 300 K 的穿隧磁阻變化。如圖 4.23 所示，為在 5 K 時外加磁場範圍+10000 Oe~-10000 Oe 時的

磁阻與外加磁場關係，此時的 $R_{\uparrow\uparrow}$為在 10000 Oe 時的電阻值。其中 S6 nm、S7 nm、S8 nm、S9 nm 皆有明顯的磁阻變化，而 S4 nm 則未有顯著的磁阻變化率，造成 S4 nm 未有顯著的磁阻變化率之原因，推測應該是其絕緣層產生較多的缺陷(defect)造成絕緣層中間形成孔洞(pin hole)，以至於上下兩層電極短路，因而沒有明顯的磁阻變化。而樣品 S6 nm、S7 nm、S8 nm、S9 nm 因為其絕緣層確實有隔絕兩電極，所以可以看出明顯的磁阻變化。

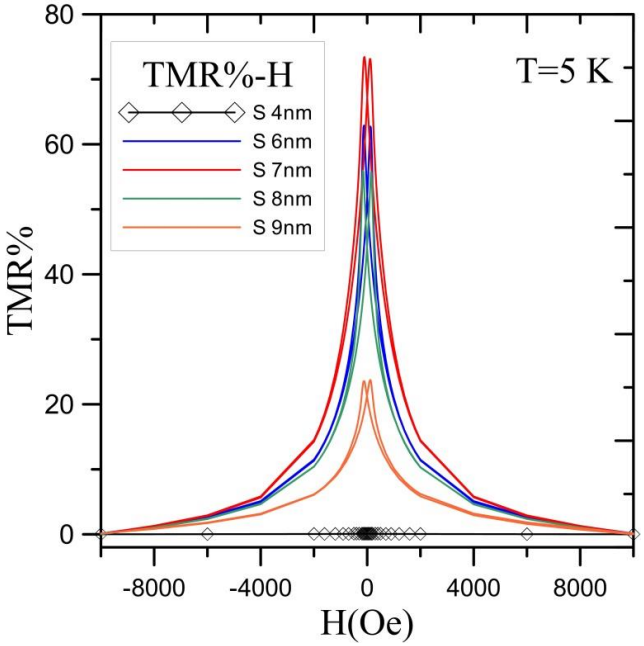

圖 4.23 5 K 10000 Oe~-10000 Oe 樣品 S6 nm、S7 nm、S8 nm、S9 nm 之穿隧磁阻-磁場關係圖

為了觀察到樣品的矯頑場，將磁場範圍調整到-1000 Oe~1000 Oe，溫度 5 K 時磁阻對磁場(MR%-H)作圖如圖 4.24、圖 4.25 所示。從圖 4.24 可以比較薄膜和樣品 S4 nm 的磁阻變化，發現薄膜最高的磁阻為 0.09%，而樣品 S4 nm 的變化為 0.25%，雖然兩者磁阻變化皆不顯著，但 S4 nm 樣品的磁阻變化仍較薄膜為高。如圖 4.25 所示，可以觀察到 S7 nm 的最大磁阻變化率約有 73%，而 S6 nm 有 62%，S8 nm 有 55%、S9 nm 只有 23%，將 5K 時最大磁阻變化率與絕緣層厚度作圖，如圖 4.26 所示，可

以發現最大磁阻變化率 MR_{max} 和絕緣層厚度 t 非線性的關係，為什麼磁阻變化率和絕緣層厚度沒有一線性關係呢？由 M. Tanaka 等人[24]的研究發現，磁阻變化率跟膜厚不一定成反比關係，反而會有一絕緣層厚度 T 可以產生最大的磁阻變化率，而 T 並非最厚也非最薄。原因為上下兩鐵磁層在非常靠近的時候會產生耦合(coupling)現象，兩鐵磁層內的磁矩會互相影響(interaction)，改變其磁狀態，因此造成磁阻變化率的改變。穿隧磁阻兩鐵磁層中就夾一層薄絕緣層，隨著絕緣層厚度的改變，兩鐵磁層互相耦合的程度不同，因此直接影響電特性也不同。 另一個原因為我們絕緣層 CeO_2 的粗糙度(roughness)1.7nm 所致，然而我們絕緣層厚度為 6 nm、7 nm、8 nm、9 nm，因此相差 1 nm 來做比較鑑別度不大，但如果我們用 6 nm 樣品和 8nm 樣品比較，7 nm 樣品和 9nm 樣品比較就可以觀察到絕緣層厚度變厚穿隧磁阻效應越低。

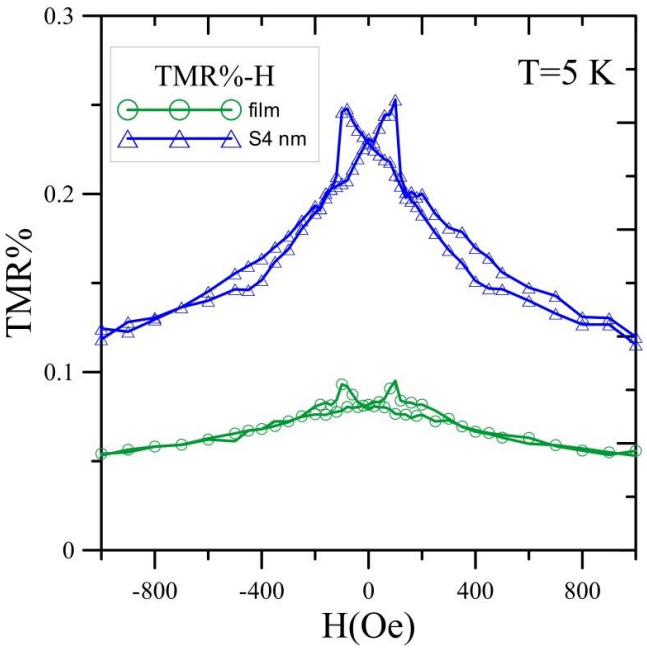

圖 4.24 5 K 1000 Oe~-1000 Oe 樣品 S4 nm、單純薄膜之穿隧磁阻−磁場關係圖

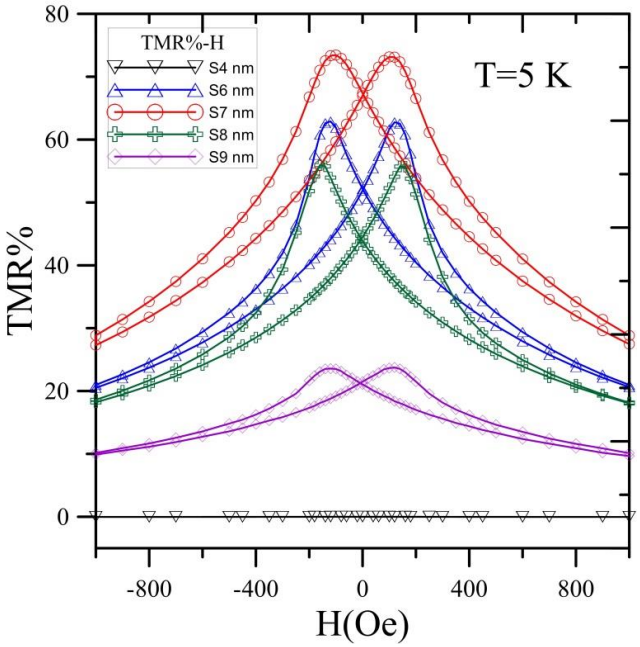

圖 4.25 5 K 1000 Oe~-1000 Oe 樣品 S6 nm、S7 nm、S8 nm、S9 nm 之穿隧磁阻−磁場關係圖

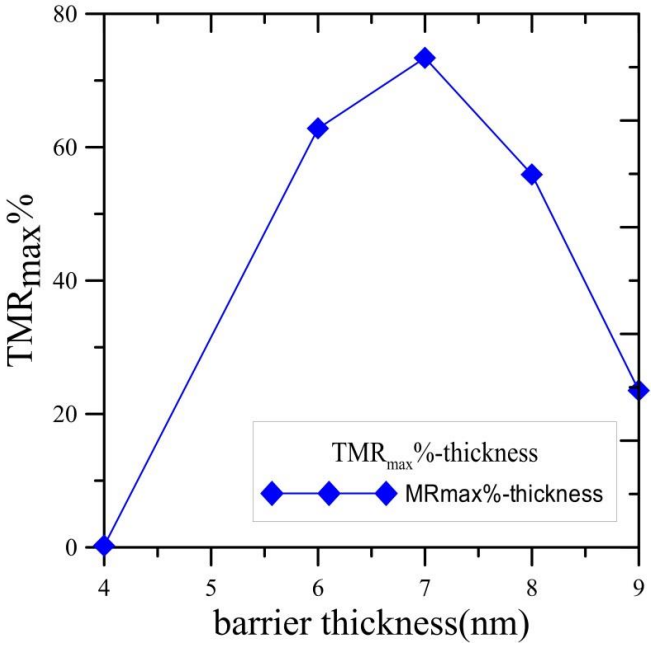

圖 4.26 S4 nm、S6 nm、S7 nm、S8 nm、S9 nm 最大穿隧磁阻-絕緣層厚度關係圖

然而為了觀察溫度對磁阻變化率的影響，我們將一系列的樣品都做了不同溫度的最大磁阻變化率分析，如圖 4.27 所示，可以發現隨著溫度的升高，最大磁阻變化率逐漸降低，造成溫度升高時穿隧磁阻變化率下降的因素有：1.高溫時熱擾動增加，磁矩無法規律排列，因此兩電極的平行態(parallel state)和反平行態(anti parallel state)較不明顯，使得穿隧磁阻變化率降低。2.溫度升高時，電子動能增加，穿隧效應發生率變低，因此造成穿隧磁阻變化率降低。3.當溫度升高時，自旋電子通過位能障壘(potential barrier)時容易和雜質碰撞而產生翻轉(flip)現象，使得通過位障的電子數下降，因而造成穿隧磁阻變化率的降低。4.電子在磁穿隧接面(magnetic tunneling junction)傳輸時有兩種電流傳輸型態，一為自旋相依(spin dependence)的電子，其二為非自旋相依的電子傳輸，其值得貢獻非常小，根據文獻[25]顯示兩種傳輸的電子都會因為溫度的關係而下降，其中自旋相依電子隨溫度下降特別劇烈，因此導致了穿隧磁阻降低。諸多文獻都顯示了溫度對於穿隧磁阻效應的影響確實顯著。

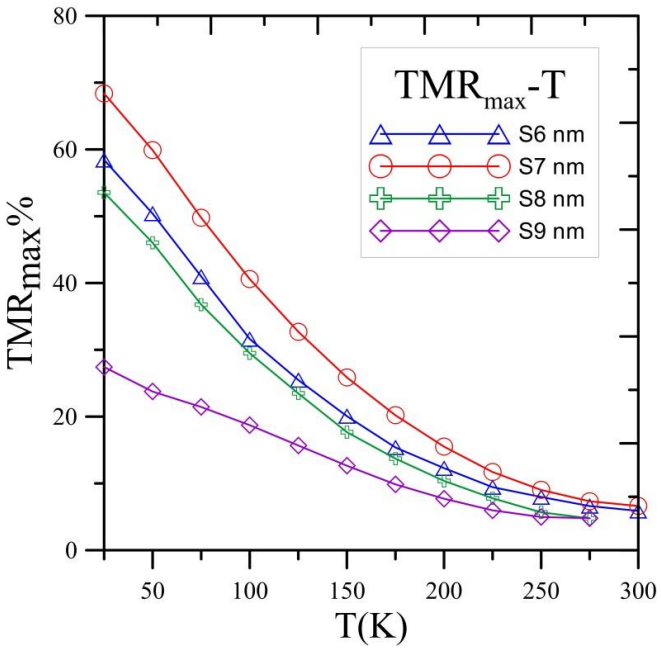

圖 4.27 樣品 S6 nm、S7 nm、S8 nm、S9 nm 最大穿隧磁阻-溫度關係圖

4.3.2自旋極化率

由 Julliere model 得知由最大穿隧磁阻值可以得知材料的自旋即化率(spin polarization)：$TMR_{max} = \frac{2P_1P_2}{1-P_1P_2}$。當兩電極為同一材料時，稱為準自旋閥結構(pseudo spin valve)，可以經由 TMR_{max} 值算出其自旋極化率 P。如圖 4.28 所示，為計算出不同溫度的自旋極化率並作圖。TMR_{max} 值計算方式為$TMR_{max} = \frac{R_{\uparrow\uparrow}-R_{\uparrow\downarrow}}{R_{\uparrow\uparrow}}$，$R_{\uparrow\uparrow}$為平行態時的電阻，此電阻值我們取飽和磁場(10000 Oe)時的電阻。

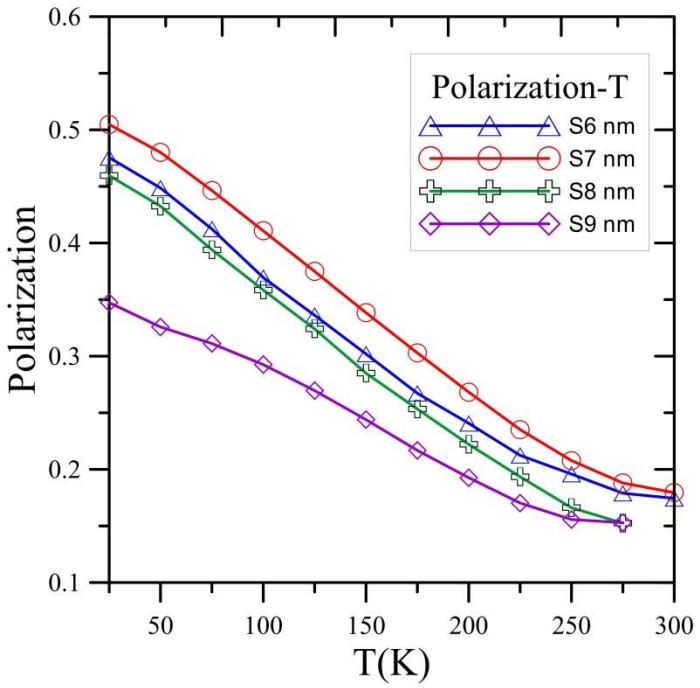

圖 4.28 樣品 S6 nm、S7 nm、S8 nm、S9 nm 自旋極化率−溫度關係圖

由圖 4.27、圖 4.28 所示：不同溫度的自旋極化率(spin polarization)和不同溫度的磁阻變化率圖是非常相似的，因為自旋極化率的計算和磁阻變化率息息相關。一系列樣品自旋即化率最高的為樣品 S7 nm，約有 0.518，樣品 S6 nm 約有 0.489，樣品 S8 nm 為 0.467，樣品 S9 nm 為 0.277，如圖 4.29 所示。$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 材料的理論自旋即化率達 1(100%)伴隨著極大的磁阻變化率。而探討自旋極化率遠低於理論值的原因，由於 Julliere model 的假設為自旋電子在傳輸的過程中不會削減(decay)或翻轉(flip)，但實際上穿隧元件在鐵磁層和絕緣層的介面處，常會存有缺陷(defect)使得自旋電子產生非彈性碰撞，因此失去極化方向，所以造成我們的元件自旋極化率低於理論值。若是減少缺陷的發生，也可使自旋極化率更接近理論值。

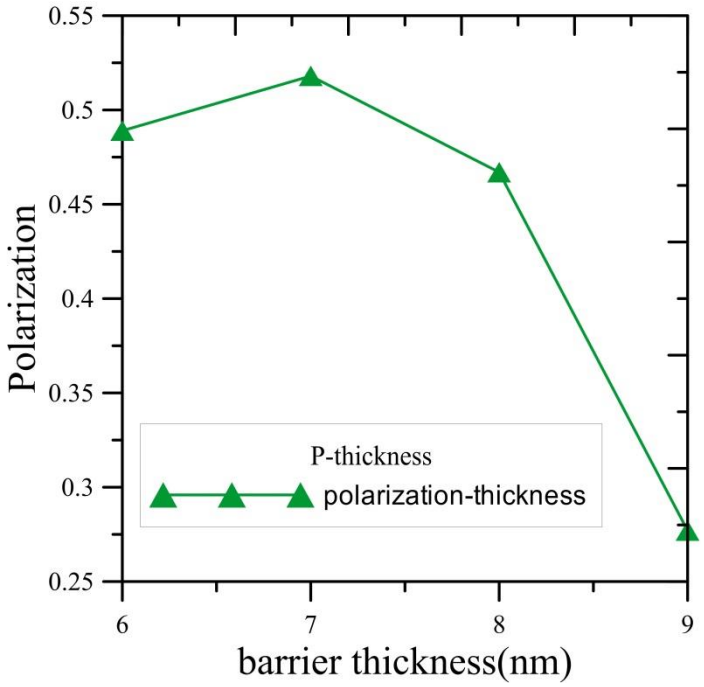

圖 4.29 自旋極化率-樣品絕緣層厚度關係圖

4.3.3磁阻變化率

此節我們將討論低場磁阻(low field magnetoresistance)。以期待可以發展出以龐磁阻材料為主的磁性應用元件。低場的磁阻公式計算如下：$\mathrm{MR\%} = \frac{R(H)-R(0)}{R(0)} \times 100\%$，R(0)為未加磁場時的電阻值。如圖 4.30 所示，在低磁場的磁阻是比較低的，S6 nm 在低場時的磁阻只有 7.06%，S7 nm 約 3.63%，S4(8nm)約 8.38%，S9 nm 約 2.07%，其值皆比加高場時的磁阻變化率來得低許多。將各樣品的低場磁阻和溫度作圖，如圖 4.31 所示，可以觀察到隨溫度的上升，磁阻變化率約來越低，到達接近室溫時幾乎就沒有磁阻變化率了，原因如前節所示，溫度效應會使磁矩產生熱擾動，打亂磁矩的排列方向，造成磁阻變化率降低。而更多的證據顯示，影響鑭系錳氧化物的低場磁阻變化率的最主要因素為薄膜的晶界(grain boundaries)多寡，對於鑭系錳氧化物而言，電子在傳輸過程中遇到薄膜中的晶界時，會以穿隧(tunneling)的方式通過，當晶界越多時磁區(magnetic domain)也越多，因此在低場時穿隧所造成的磁阻變化效應就更加顯著。

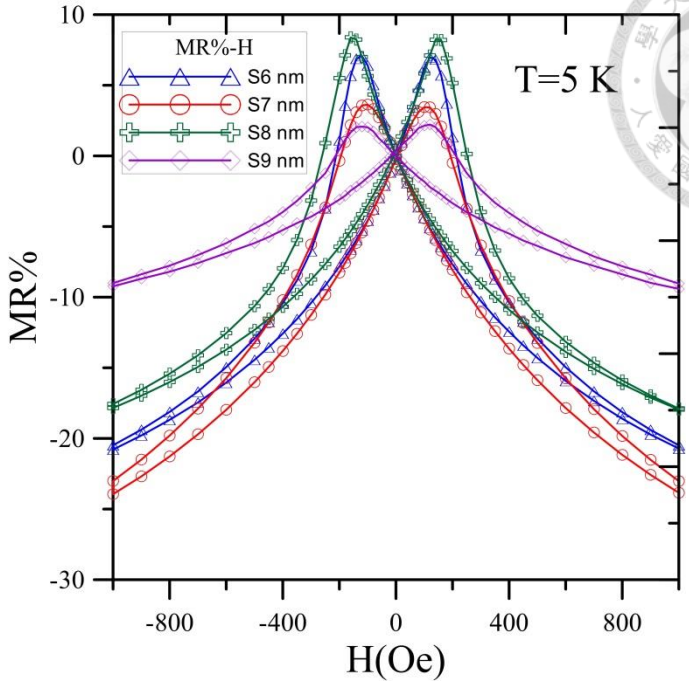

圖 4.30　樣品 S6 nm、S7 nm、S8 nm、S9 nm

低場磁場(LFMR)-磁場關係圖

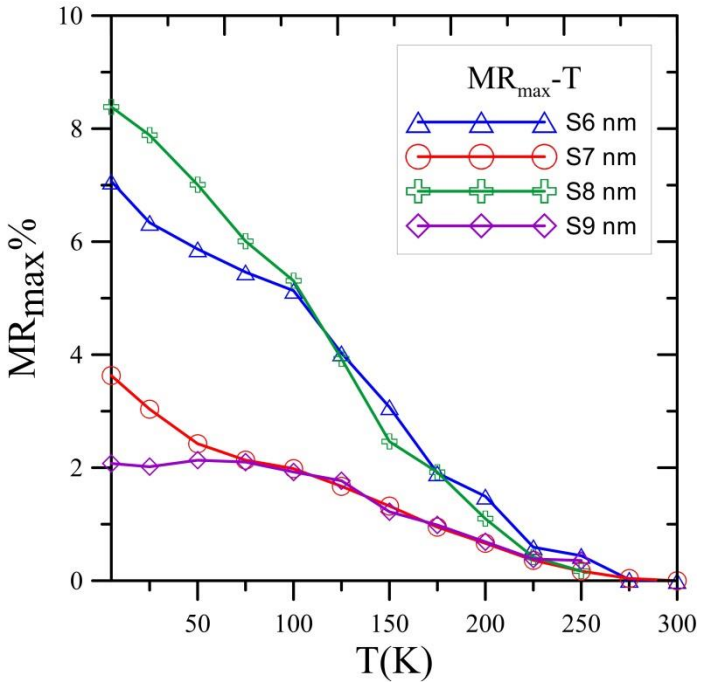

圖 4.31 樣品 S6 nm、S7 nm、S8 nm、S9 nm 低場磁阻–溫度關係圖

4.3.4 磁阻對磁場變化率

製作出磁性元件必須考慮到元件對磁場的敏感度(sensitivity)，稱為磁阻隨磁場的變化率。對磁場反應越敏感的元件應用性就越高。因此我們元件製作完後必須計算$\frac{\mathrm{dMR}}{\mathrm{dH}}$值，由磁阻對外加磁場微分，可以得到磁阻對外加磁場變化率。磁阻 MR 值由公式計算可得到：$\mathrm{MR\%} = \frac{R(H)-R(0)}{R(0)} \times 100\%$ ，R(0)為未加磁場時的電阻值。由圖 4.32 所示，可以發現，$\frac{\mathrm{dMR}}{\mathrm{dH}}$值最大的為樣品 S6 nm 在 5 K 時，約為 0.061%/Oe，而在溫度升高後對磁場敏度並沒有明顯下降，當溫度高於 100 K 後才有顯著下滑，表示 S6 nm 樣品在 100 K 以下磁阻變化對磁場靈敏度是穩定的。而 S8 nm 樣品磁場靈敏度對溫度呈線性關係。S9 nm 在 125 K 以下對磁場靈敏度雖然偏低但也較為穩定。而先前磁阻變化率最大的樣品 S8 nm 則對磁場的敏感度並非最靈敏，顯示出磁性元件對磁場的敏感度和其磁阻變化率並非呈線性關係，室溫時四個樣品的變化率幾乎就沒有了。

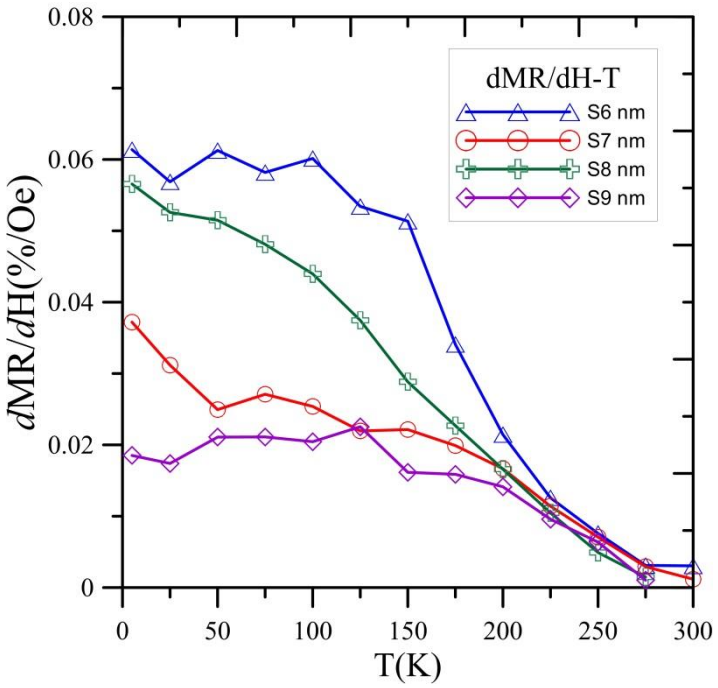

圖 4.32 樣品 S6 nm、S7 nm、S8 nm、S9 nm 磁阻變化率-溫度關係圖

在磁阻對磁場變化率(dMR/dH)的研究方面，雖然我們的變化率不及以傳統鐵磁材料 CoFeB 為電極之 TMR 元件[26]，該元件之磁場敏感度可達 1%/Oe。但就相同的錳氧化物材料來比較，有許多團隊利用混合化合物的方式，再錳氧化物中加入其他的元素(MgO, CeO_2…etc)，如 W. J. Lu 等人[27]的研究發現，在 LSMO 中添加 ZrO_2 可使得低磁場磁阻效應增加，也可提升其對磁場的敏感度 dMR/dH(該團隊做出此化合物對磁場敏感度最大值為在 150 K 有 0.6%/KOe)。也有團隊如 M. Bibes [28]等人利用雷射在 STO 基板上面製作陣列圖形再沉積 LSMO 薄膜，此時 LSMO 薄膜和 STO 因為介面(interface)的效應會增加其低磁場磁阻，最高的低磁場磁阻為 10%， 對磁場敏感度 dMR/dH 在 70K 時有 0.006%/ Oe。根據上述顯示，雖然目前有諸多方法改善鑭系錳樣化物之磁特性與電特性，但製作成 TMR 元件其對磁場敏感度是較高的，也有較高的磁阻效應。

第五章 結論

本論文研究斜坡式穿隧元件(Ramp-edge tunneling junction)的製作與特性分析，由串聯 9 個穿隧磁阻元件，探討不同絕緣層厚度對於磁阻變化率之影響。斜坡式穿隧元件的最大困難之處為斜坡的處理，我們雖然對斜坡做了不同蝕刻條件的處理，但還是看到斜坡上有波浪紋路的出現，但不同的蝕刻處理已經改善了斜坡的平整度。本實驗一共探討六種樣品，薄膜和絕緣層厚度分別為 S4 nm、S6 nm、S7 nm、S8 nm、S9 nm 的穿隧元件。在電性量測部分，分為以下幾點來做討論：

1.我們發現了穿隧磁阻和絕緣層厚度非線性關係，而是成曲線關係。穿隧磁阻最大的為絕緣層厚度 7 nm 之樣品，當絕緣層厚度超過 7 nm 之後磁阻變化率隨即越來越低，推測應該是不同絕緣層厚度造成兩電極的耦合(coupling)程度不一樣，因此磁阻變化率和絕緣層厚度沒有規律的關係。

2. 在自旋極化率(spin polarization)的計算部分，因為理論背景的關係，自旋極化率和穿隧磁阻息息相關，磁阻變化率越大自旋極化率值越高，7 nm 之樣品具有最大磁阻變化率也有最大的自旋極化率 51.8%，在鐵磁/絕緣介面處的缺陷也造成了自旋極化率的下降。而自旋極化率也隨著溫度的上升而慢慢變小，熱擾動和自旋翻轉(flip)的作用使得自旋電子難以維持其自旋方向。

3.穿隧磁阻隨溫度降低方面，造成磁阻變化率隨溫度降低的因素有：(I)高溫時熱擾動增加，磁矩無法規律排列，因此兩電極的平行態(parallel state)和反平行態(anti parallel state)較不明顯，使得穿隧磁阻變化率降低。(II)溫度升高時，電子動能增加，穿隧效應發生率變低，因此造成穿隧磁阻變化率降低。(III)當溫度升高時，自旋電子通過位能障壘(potential barrier)時容易和雜質碰撞而產生翻轉(flip)現象，使得通

過位障的電子數下降，因而造成穿隧磁阻變化率的降低。

4. 在低場磁阻(low field magnetoresistance)的探討方面，發現低場磁阻變化率和厚度相關性並不高。根據文獻紀載，鑭系錳氧化物在低場時的磁阻效應跟薄膜晶界(grain boundaries)的多寡有關係，影響低場磁阻變化率的原因應該是在斜坡的部分平整度仍不高所致，因為斜坡的粗糙度(roughness)不理想，所以在斜坡上生長的絕緣層和鐵磁層必定會受到斜坡的影響而產生過多的晶界，因此這些晶界貢獻了低場的磁阻變化率。在不同絕緣層厚度上生長鐵磁層其產生的晶界數也不一樣，因此造成了絕緣層厚度跟磁阻的相關性不高。

5.磁阻對磁場的敏感度量測部分，發現 6 nm 之樣品對磁場最為靈敏，在 100 K 以下對磁場的敏感度不會因溫度上升而有明顯降低現象，所以以元件的應用觀點來說雖然 6 nm 樣品的磁阻變化率不是最高，但擁有最佳的對磁場敏感度和液氮工作溫度，對元件的應用上較有利。

Reference

[1] Hary Jonker and J.H van Santen, Physica **16**, 599 (1950)

[2] Hary Jonker and J.H van Santen, Physica **16**, 337 (1950)

[3] C. Zener, Phys. Rev. **81**, 440 (1951)

[4] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen Science **264**, 413 (1994)

[5] R. Mathieu and P. Svedlindh0. Phys. Rev. B **62**, 3333 (2000)

[6] J. S. Moodera, Lisa R. Kinder, Terrilyn M. Wong and R. Meservey Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995)

[7] C. H. Kwon et al. United State Ptent. Patent No.US6445024 B1(1999)

[8] J. B. Philipp, C. Höfener, S. Thienhaus, J. Klein, L. Alff, and R. Gross. Phys. Rev. Lett. **62**, R9248(2000)

[9] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, and A. Fert. Appl. Phys. Lett. **82**, 233 (2003)

[10] J J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh and T. Venkatesan. Nature **392**, 23 (1998)

[11] L.M. Wang, Chen-Chung Liu, H.C. Yang, H. E. Horng. Thin solid film **457**, 359 (2004)

[12] L. M. Wang, Chen-Chung Liu, H.C. Yang, and H. E. Horng. J. Appl. Phys. **95**, 4928 (2004)

[13] 中國科普博覽（http://www.kepu.com.cn）提供

[14] 國科會高瞻自然科學教學資源平台 磁性物質介紹

[15] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951)

[16] M. Julliere Phys. Lett. A **54**, 225 (1975)

[17] J. C. Slonczewski Phys. Rev. B **39,** 6995 (1989)

[18] J. Klein, C. Höfener, S. Uhlenbruck, L. Alff, B. Büchner, and R. Gross. Europhys. Lett. **47**, 371 (1999)

[19] P Perna, L Méchin, M P Chauvat, P Ruterana, Ch Simon4 and U Scotti di Uccio. J. Phys: CONDENSED MATTER **21,** 306005 (2009)

[20] L. M. Wang, Chih-Yi Wang, and Chun-Chin Tseng. Appl. Phys. Lett. **100**, 232403 (2012)

[21] U. Schoop. Physica C **351**, 200 (2001)

[22] S. F. Chen, W. J. Chang, S. J. Liu, J. Y. Juang, J.-Y. Lin, K. H. Wu, T. M. Uen, and Y. S. Gou. Physica B **336**, 267 (2003)

[23] X. W. Li, A. Gupta, G. Xiao, and G. Q. Gong. Appl. Phys. Lett. **71**, 1124 (2007)

[24] M. Tanaka and Y. Higo. Physica E **13**, 495 (2002)

[25] Chang He Shang, Janusz Nowak, Ronnie Jansen, and Jagadeesh S. Moodera. Phys. Rev. B **58**, R2917 (1998)

[26] S. Ingvarsson. Appl. Phys. Lett. **96**, 232506 (2010)

[27] W.J. Lu, Y.P. Sun, X.B. Zhu, W.H. Song, J. J. Du. Matterial Letter **60**, 3207 (2006)

[28] M. Bibes, B. Martínez, J. Fontcuberta, V. Trtik, F. Benítez, F. Sánchez, and M. Varela. Appl. Phys. Lett. 75, 2120 (1999)