

利用離子槍濺鍍系統製備氧化鐵薄膜及其在穿遂式磁
阻的應用

Fabrication of iron oxide by ion beam deposition and its
application for TMR junction

國立清華大學

材料科學工程研究所

碩 士 論 文

指導教授：賴志煌 教授 (Prof. Chih-Huang Lai)

研究生：903581 黃柏翔 (Po-Hsiang Huang)

中華民國 九十二年六月

摘 要

本研究主要分為兩部分。第一部份為穿隧式磁致電阻元件的製備，第二部分則是鐵的一系列氧化物薄膜的鍍製與討論。

在穿隧式磁致電阻元件的研究上，本論文使用的是本實驗室所新進之離子槍濺鍍系統，由於其高能量、低工作壓力的特點，得到一高品質的氧化鋁薄膜，進一步的鍍製出高達 20% 之磁阻變化的穿隧式電阻元件。另一方面，設定了一套可作昇溫處理之磁阻量測之系統。

第二部分則是採取反應式濺鍍法去鍍製一系列的氧化鐵薄膜。利用不同的氧氣流量控制，可成長出 FeO 、 Fe_3O_4 以及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，並特別針對於 Fe_3O_4 作性質上的探討。由相關論文所報導， Fe_3O_4 薄膜成長溫度均需為 250 以上，本論文利用離子槍濺鍍系統高能量、低工作壓力之特性而著力於降低鍍膜溫度。由結果可知，即使在室溫下利用離子槍濺鍍系統仍可成長出類磊晶的 Fe_3O_4 薄膜，且擁有相當不錯的磁性質。（ $M_S=391 \text{ emu/cc}$ ， $H_C=785 \text{ Oe}$ ）

最後則將這兩部分的工作進行結合，在穿隧式磁阻之介面處插入約 1 奈米厚度的不同種類之氧化鐵薄膜，結果顯現此氧化鐵層有助於提升元件的熱穩定性。

誌 謝

踏入清華在不知覺中也經歷過了兩個寒暑，成功湖畔不只倒映著轉瞬而過的身影，也靜靜的涵蘊著過往的回憶。細想過往，順逆冷暖自在心頭，其中真切之處宛如昨日，眉頭不自覺也就泛了開來。筆行至此不禁莞然失笑，不過是個強說愁的年紀罷了，也有白駒過隙之嘆倒是貽笑大家了。

兩年來，學業、實驗與情感有起有伏，但總完成了一個階段的任務，在其中首先要感謝的是家人的支持，無論是吵吵鬧鬧或是碎碎念都是我這生最大的福氣，沒有他們我走不到這一步。賴老師對研究的熱忱、治學的嚴謹以及在實驗上的指導與想法都令我受益良多，不由得在此再多說聲謝謝。實驗室的溫暖自是不在話下，沒有眾人的扶持幫助，我真的不敢去想像那是何種光景。感謝郁仁、泳弘、威全、朝成、允中、若帆學長們的幫忙與意見，學長們作實驗的認真勁，處理事務的負責態度，這些情景都是我刻畫在我腦海成為我努力的標竿，尤其是郁仁學長，與學長在那段時間的經歷實在是個難忘的回憶。感謝政翰、姍意、保萱、小芳這些伙伴們，我們不只在同一個屋簷下奮鬥過，也是在同一片星空下一起仰望過的伙伴們。在記憶中最鮮明處都有他們的足跡，我只能說，他們都是沒話說的朋友。感謝建新、聖凱、志明、肇謙學弟們，在課業繁忙之際仍抽空出來協助我的實驗，還有小梅姐，感謝她幫忙負擔了許多工作而且不時提醒我這迷糊的人，除此之外，感謝大學的同學們以及在清華結識、相遇的人們，所有的一切編織成這段彌足珍貴的回憶。

目錄

摘要.....	1
目錄.....	
第一章 序論.....	1
第二章 相關原理與文獻回顧.....	3
2-1 相關原理.....	3
2-1-1 主要幾個氧化鐵之結構及物理性質.....	3
2-1-2 穿隧式磁阻穿遂行為之機制.....	8
2-1-3 穿隧式磁阻元件之操作原理.....	10
2-2 文獻回顧.....	11
2-2-1 穿隧式磁阻.....	11
2-2-2 Fe_3O_4 薄膜.....	12
第三章 實驗設備與分析儀器.....	30
3-1 雙離子槍濺鍍系統.....	30
3-2 Mask exchanger.....	31
3-3 磁阻量測機制.....	32
3-4 磁光科爾效應分析儀.....	33
3-5 樣品振盪磁測儀.....	37
3-6 X-ray 繞射儀.....	38
3-7 原子力顯微鏡.....	39
3-8 電子顯微鏡系統.....	40

第四章 結果與討論.....	42
4-1 穿隧式磁阻元件	42
4-1-1 製備參數的調變.....	42
4-1-2 原子力顯微鏡之分析.....	50
4-1-3 穿透式電子顯微鏡之分析與討論.....	51
4-2 氧化鐵薄膜.....	59
4-2-1 不同鍍膜參數的結構分析.....	60
4-2-2 氧化鐵薄膜之磁性質.....	62
4-2-3 ESCA 分析.....	68
4-2-4 電阻值的變溫量測.....	71
4-3 氧化鐵薄膜在穿隧式磁阻的應用.....	72
4-3-1 樣品薄膜結構與製程條件.....	72
4-3-2 插入不同氧化鐵之磁阻變化率表現.....	72
4-2-1 後退火處理.....	73
第五章 結論.....	79
第六章 Reference.....	80

圖目錄

圖2-1. 鐵氧相圖.....	1
圖2-2. 不同形式的空孔與三價鐵.....	4
圖2-3. 尖晶石結構示意圖.....	6
圖2-4. 尖晶石之分層結構圖.....	6
圖2-5. 剛玉 (Corundum) 結構示意圖.....	7
圖2-6. 穿隧式磁阻效應示意圖.....	9
圖2-7. 平行態與反平行態之電阻差異示意圖.....	10
圖2-8. 準自旋閥式穿隧式磁阻元件示意圖.....	10
圖2-9. 自旋閥式穿隧式磁阻元件示意圖.....	10
圖2-10. (a) NiO 與 MgO 之晶格結構 (b) Fe_3O_4 之晶格結構.....	16
圖2-11. 氧氣流量與薄膜厚度對應不同氧化鐵之關係圖.....	17
圖2-12. 在不同基版上的 Fe_3O_4 薄膜之磁滯曲線.....	19
圖2-13. Fe_3O_4 塊材的極化率分析.....	20
圖2-14. Fe_3O_4 薄膜的極化率分析.....	21
圖2-15. 以 Fe_3O_4 電極之穿隧式磁阻元件薄膜結構圖.....	22
圖2-16. 由四點量測得出非線性的 IV 曲線.....	23
圖2-17. 以 Fe_3O_4 與 LSMO 作為電極之元件在不同溫度下的磁阻曲線.....	23
圖2-18. Fe_3O_4 與 LSMO 之磁化方向與電子自旋方向之示意圖.....	23
圖2-19. Fe_3O_4 (40 nm)/MgO(4 nm)/ Fe_3O_4 (40 nm)之穿隧式磁阻元件在 300K、200K、150K 下的磁阻曲線.....	24
圖2-20. Fe_3O_4 /CCO/LSMO 在 50K 時的磁滯曲線.....	25
圖2-21. Fe_3O_4 /CCO/LSMO 在 50K 時的磁阻曲線.....	25
圖2-22. Fe_3O_4 / AlO_x / $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ 在室溫下之磁滯曲線.....	26
圖2-23. Fe_3O_4 / AlO_x / $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ 在不同溫度下之磁阻曲線.....	27

圖2-24. 有插入氧化鐵之穿隧式磁阻的膜層結構圖.....	28
圖2-25. 有插入氧化鐵之穿隧式磁阻的磁阻對退火溫度關係圖.....	28
圖2-26. 插入氧化鐵之穿隧式磁阻的面積電阻積、能障寬度、能障高度對退火溫度關係圖.....	29
圖2-27. 插入氧化鐵之穿隧式磁阻的在不同溫度下其 ESCA 分析圖.	29
圖3-1. 雙離子槍濺鍍系統示意圖.....	30
圖3-2. 更換 msak 示意圖.....	31
圖3-3. LMOKE 及磁阻量測裝置圖.....	32
圖3-4. 磁阻四點量測裝置.....	32
圖3-5. 磁光科爾效應中反射光在極化方向的改變.....	33
圖3-6. 磁光科爾效應(a)極向科爾效應(PMOKE) (b)縱向科爾效應(LMOKE) (c)橫向科爾效應(TMOKE).....	34
圖3-7. LMOKE 裝置圖.....	35
圖3-8. 樣品震盪磁測試儀設備圖.....	37
圖3-9. $\theta/2\theta$ scan 裝置示意圖.....	38
圖3-10. 接觸式原子力顯微鏡掃描原理.....	39
圖3-11. 穿透式電子顯微鏡的基本構造.....	40
圖4-1. 鋁為 5Å 之磁滯曲線.....	43
圖4-2. 鋁為 10Å 之磁滯曲線.....	43
圖4-3. 鋁為 20Å 之磁滯曲線.....	44
圖4-4. 輔助槍之氧化機制示意圖.....	44
圖4-5. 氧化時間為 10 秒之鋁厚度與磁阻變化率關係圖.....	45
圖4-6. 氧化時間為 30 秒之鋁厚度與磁阻變化率關係圖.....	45
圖4-7. 鋁為 20Å 時輔助槍電壓對磁阻變化率關係圖.....	46
圖4-8. 鋁為 30Å 時輔助槍電壓對磁阻變化率關係圖.....	46

圖4-9. 鋁為 20Å 時輔助槍電流對磁阻變化率關係圖.....	47
圖4-10. 鋁為 30Å 時輔助槍電流對磁阻變化率關係圖.....	47
圖4-11. 在介面處加入 CoFe 後之磁阻變化率關係圖.....	49
圖4-12. CoFe 厚度對磁阻變化率關係圖.....	49
圖4-13. 基版之原子力顯微鏡影像.....	50
圖4-14. 使用輔助槍系統之最佳磁阻曲線.....	51
圖4-15. 電性量測與 I-V Fitting.....	51
圖4-16. 穿隧式磁阻元件之穿透式電子顯微鏡影像.....	52
圖4-17. 離子槍不同氧化機制之示意圖.....	53
圖4-18. NiFe 為上電極時的磁滯曲線.....	54
圖4-19. CoFe 為上電極時的磁滯曲線.....	54
圖4-20. CoFe 單層膜的磁滯曲線.....	56
圖4-21. 電漿氧化法之氧化時間對磁阻變化率關係圖.....	57
圖4-22. 電漿氧化法之氧化功率對磁阻變化率之關係圖.....	58
圖4-23. CoFe/AlO _x /CoFe(1nm)/NiFe 之磁阻曲線.....	59
圖4-24. 離子槍電流 50mA 電壓 1250V 時，調變氧氣流量之 XRD 對 應圖.....	60
圖4-25. 離子槍電流 50mA 電壓 1500V 時，調變氧氣流量之 XRD 對 應圖.....	60
圖4-26. 離子槍電流 40mA 電壓 1500V 時，調變氧氣流量之 XRD 對 應圖.....	61
圖4-27. Fe 之磁滯曲線.....	63
圖4-28. FeO 之磁滯曲線.....	63
圖4-29. Fe ₃ O ₄ 之磁滯曲線.....	64
圖4-30. α-Fe ₂ O ₃ 之磁滯曲線.....	65
圖4-31. 氧氣流量對矯頑場的關係圖.....	66
圖4-32. 氧氣流量對飽和磁化量的關係圖.....	66

圖4-33. 飽和磁化量對厚度的關係圖.....	67
圖4-34. 矯頑場對厚度的關係圖.....	67
圖4-35. 不同氧氣流量之 ESCA 分析結果.....	68
圖4-36. Fe + FeO 之 ESCA 分析結果.....	69
圖4-37. Fe ₃ O ₄ 之 ESCA 分析結果.....	69
圖4-38. Fe ₂ O ₃ 之 ESCA 分析結果.....	70
圖4-39. Fe ₃ O ₄ 之變溫電阻量測結果.....	71
圖4-40. 插入氧化鐵後穿隧式磁阻元件之薄膜結構.....	72
圖4-41. 插入不同氧化鐵其磁阻變化率關係圖.....	72
圖4-42. 插入不同氧化鐵其退火溫度與磁阻變化率關係圖.....	73
圖4-43. 插入不同氧化鐵其能障厚度與退火溫度關係圖.....	75
圖4-44. 插入不同氧化鐵其能障高度與退火溫度關係圖].....	75
圖4-45. 插入不同氧化鐵其電阻值與退火溫度關係圖.....	76

表目錄

表2-1. 使用不同鍍膜系統之 Fe_3O_4 薄膜參數比較表.....	13
表2-2. 超晶格材料的晶格常數與磁性質之比較.....	15
表2-3. 使用濺鍍系統製備 Fe_3O_4 薄膜之鍍膜參數之比較.....	18
表4-1. 不同種類氧化鐵之磁性質對應表.....	62
表4-2. 各個氧化物中鐵、二價鐵、三價鐵之比例表.....	69

第一章 序論

在邁入資訊時代的今日，擁有高容量、高存取速度的非揮發性記憶體便展現了強大的魅力，成為近來熱門的研究課題。其中，又以穿隧式磁致電阻（ Tunneling Magnetoresistance, TMR ）以其高磁致電阻的特性，顯露出作為一個基本記憶單元（ Memory cell ）的高度潛力，因而極富學術研究和商業應用上的價值。

穿隧式磁致電阻，可以利用外加磁場來控制元件的高低電阻態，此現象則源自於電子自旋依賴性的穿隧效應。根據理論計算，電阻的差異程度與鐵磁層材料的極化率（ Polarization ）有著極高的關連性。極化率是指在費米能階處不同自旋方向電子在數目上的差異程度。使得有著超高極化率（ 近乎 100% ）的半金屬材料（ half metal ）成為注目的焦點。

一般而言，為了磁性元件在製程上以及熱穩定性上的要求，磁性材料的居禮溫度（ Curier Temperature, T_c ）為一重要的考量，四氧化三鐵（ Fe_3O_4 ）所擁有的居禮溫度（ $T_c=850K$ ），遠高於其他半金屬材料，如二氧化鉻（ $T_c=395K$ ） 鐳錳錳氧（ $T_c=360K$ ）等，故成為本研究的重點。

本研究可分為兩大部分。

第一部份主要是針對穿隧式磁致電阻元件的製備與量測，利用雙離子槍濺鍍系統來鍍製出高品質氧化薄膜，並進一步提升其磁致電阻表現。

第二部分則是利用反應式濺鍍法來製備出一系列的氧化鐵薄膜，並分別對其結構、磁性質、電子性質以及化學鍵結進行分析。其中，特別在四氧化三鐵薄膜的製備上獲得不錯的成果，以在室溫的鍍膜條件下仍擁有高的飽和磁化量。

這個兩千年前即為人們所熟知的材料，曾在茫茫大海中指引人類到達目標。今日，或許在眾人的努力下，它也能成為前往磁性時代的指針。

最後便是結合這兩大部分，將一系列氧化鐵薄膜插入在穿隧式磁阻元件的介面處，其結果顯示氧化鐵薄膜有效提升了元件的熱穩定性。

第二章 相關原理與文獻回顧

2-1 相關原理

2-1-1 主要幾個氧化鐵之結構及物理性質

2-1-1-a 鐵氧相圖^[1]

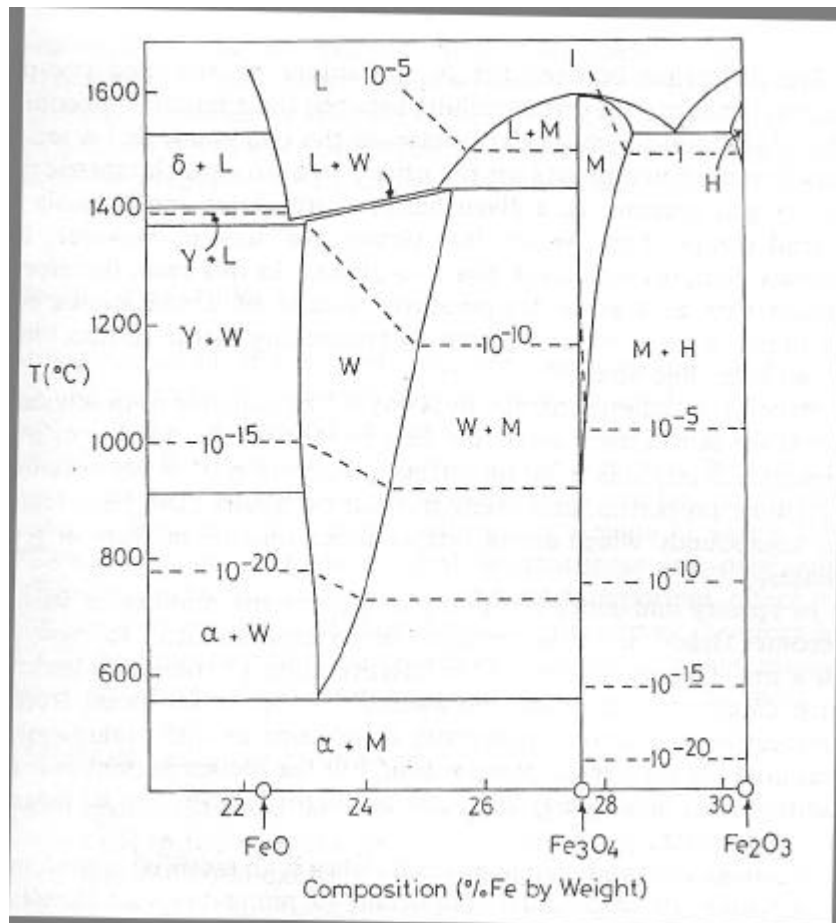


圖 2-1 鐵氧相圖

2-1-1-b FeO (Wustite)

在結構上，FeO 晶體在等計量比時，為一岩鹽（Rocksalt）結構，陰離子（O）為立方緊密堆積，陽離子（Fe）則佔據在八面體格隙位置，晶格常數為 4.332\AA 。然而，由相圖（圖 2-1）可知，其穩定溫度在 560 以上，故可得知在一般室溫下，很難得到等計量比之 FeO，反而會得到 Fe_{1-x}O 。其缺少的鐵離子便是由空位（Vacancy）佔據，根據電荷平衡的觀點，會伴隨著 Fe^{3+} 的產生。 Fe^{3+} 與空位存在的晶格位置與數目比例，則有下列幾個主要的組合^[2]。

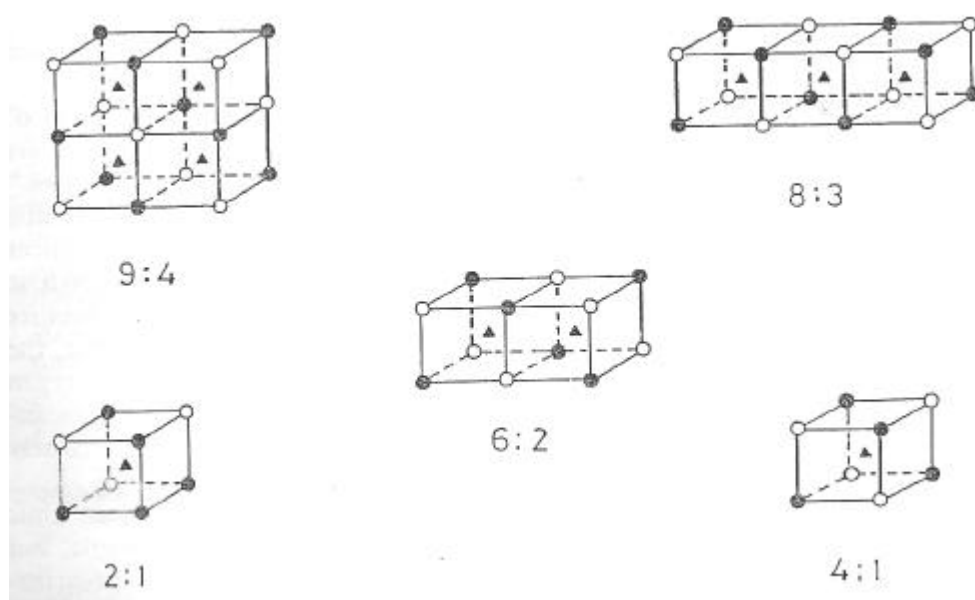


圖 2-2 不同形式的空孔與三價鐵

在磁性質上，塊材的 FeO 為反鐵磁性，但尼爾溫度（Neel temperature）在 198K ^[3]，所以在室溫下為順磁性。

2-1-1-c Fe_3O_4 (Magnetite)^[4]

陶鐵磁性 (Ferrimagnetic) 的 Fe_3O_4 屬於尖晶石 (Spinel) 結構，這個結構的命名是由於其原子排列的形式與尖晶石礦 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 相似所得到的，其晶格常數為 8.397\AA 。尖晶石結構是由 $\text{AO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 的分子組成，其中 A、B 代表金屬原子，它可以是 Fe、Co、Ni、Mn 等金屬原子而 O 則為氧原子。瞭解尖晶石結構的最佳辦法是用它(以 Fe_3O_4 為例)來比較我們較為熟悉的岩鹽 (Rocksalt) (以 MgO 為例) 結構，因為這兩種結構極為相似。在氧化鎂中鎂、氧的數目一樣多且彼此互相包圍形成穩定的 FCC (離子鍵) 結構。相對的在尖晶石結構中，氧的數目及排列方式與 MgO 一模一樣，但是金屬陽離子鐵的數目只有氧化鎂中鎂的 $3/4$ 。由於排列的方式不同， Fe_3O_4 單位晶胞中原子的數目遠較氧化鎂為多，共有 56 個 (大小相當於 Rocksalt 單位晶胞的八倍)，其中 32 個是氧原子、另外 24 個是鐵離子。其中 Fe 可為二價或三價，分別為 8 個 Fe^{2+} 及 16 個 Fe^{3+} 。而在單位晶胞中，由於晶格的排列不同，可以將之分為 A-site 和 B-site 兩種結構空間。A-site 位於氧所形成的六面體中、B-site 則位於氧所形成的四面體中，且 A-site 與氧排列在同一個平面上，B-site 則排列在 A-site 與 A-site 的中間夾層中。

由於金屬原子的價數和個數的不同，造成金屬原子排列在不同的 site 時，就形成了不同的結構特性。尖晶石結構可以分為兩類：Normal Spinel 及 Inverse Spinel：Normal Spinel 即 8 個二價金屬離子位於 A-site，16 個 3 價離子位於 B-site；Inverse Spinel 則是 8 個二價離子位於 B-site，16 個三價陽離子平均分配於兩個位置。這些不同的分佈對於飽和磁化量造成了很大的影響。

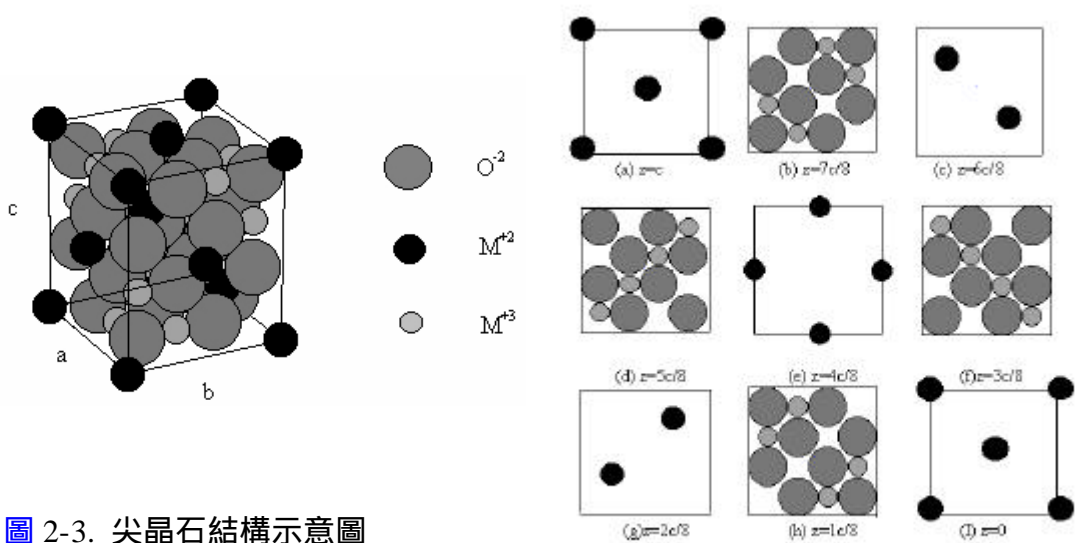


圖 2-3. 尖晶石結構示意圖

圖 2-4. 尖晶石之分層結構圖

尖晶石結構如圖 2-3 所示，其 8 個二價陽離子皆位於 A-site 上、16 個三價陽離子皆位於 B-site 上（假設是 Normal Spinel）。圖 2-4 則為其分層的結構圖，由圖 2-4 我們可以看出其氧原子次晶格的排列與 Rocksalt 相同， M^{+3} 與 O^{-2} 排列在同一個平面，類似 Rocksalt 結構但 M^{+3} 為隔行排列且具有旋轉的現象。8 個 M^{+3} 則排列在 M^{+3} -氧 O^{-2} 的中間夾層且位於 O^{-2} 所構成的四面體中。

在磁性質上，屬於陶鐵磁性。飽和磁化量為 471 emu/cc，居禮溫度為 850K。

在電子性質上，則有被稱為 Verway transition 的一個特殊性質。它指的是當 Fe_3O_4 接近溫度 120K 時，其電阻值大小有接近兩到三個數量級的躍升。這個現象雖然在五十多年前就被發現^[5]，但是其發生的詳細機制至今仍沒有一個很好的解釋。不過，一般相信由於在室溫下 Fe_3O_4 的傳導機制是藉由 Fe^{2+} 與 Fe^{3+} 電子間的 hopping 行為（這也

是其導電度要比一般氧化物要來得好的原因), 然而在溫度趨近 120K 時, 此種 hopping 的行為會由於電子序化之故而忽然被凍結住, 造成導電度大幅的下降。由於這是屬於 Fe_3O_4 的一個相當特殊的機制, 因故成為一個判斷薄膜性質好壞的標準與研究的主題。

2-1-1-d $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite)

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 為剛玉(Corundum)結構, 剛玉指的是純氧化鋁(Al_2O_3)。其結構中氧原子以接近 HCP 的方式排列, 所形成的 O 位空隙三分之二為鋁原子所充填, 剩餘三分之一為空缺。如果 O 位空隙完全填滿則類似紅砷鎳礦結構。O 位空隙或為鋁填佔或保持空缺成一規則性分佈 (圖 2-5)。垂直 C 軸方向的 AlO_6 正八面體或以共邊或以共點相聯繫, 但沿 C 軸方向的鋁氧正八面體則有共面現象。

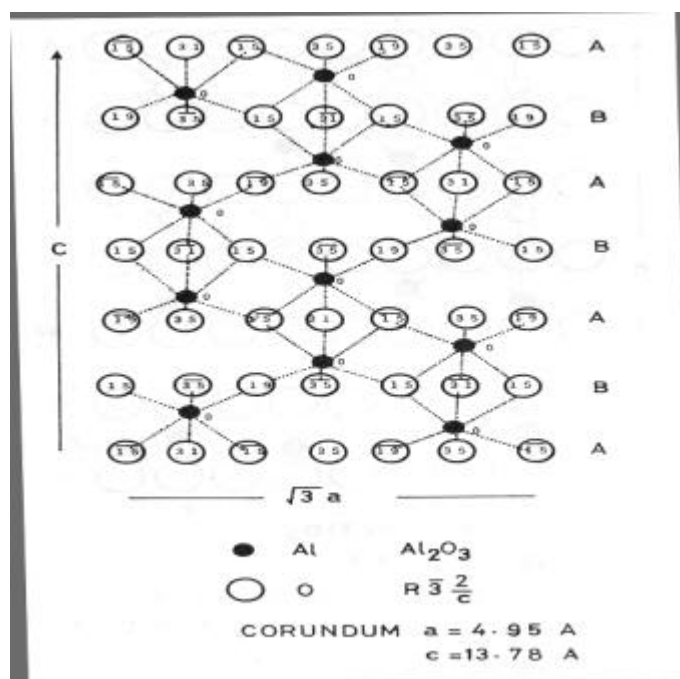


圖 2-5. 剛玉 (Corundum) 結構示意圖

由於共面關係， Al^{3+} 離子間斥力甚大，所以共面相連的鋁氧八面體中的鋁原子略微偏離中心而分別向其上下的空虛 O 位空隙方向移動，因而拉大了 $\text{Al}^{3+} - \text{Al}^{3+}$ 的距離，降低了其排斥位能，穩固了剛玉結構。晶格常數為 $5.424\text{\AA}^{[6]}$ 。在磁性質上為反鐵磁性，其 Neel temperature 則在 $950\text{K}^{[7]}$ 。

2-1-2 穿隧式磁阻穿隧行為之機制

穿隧式磁阻主要的磁阻來源為在磁性層中費米能階(Fermi Level)附近的上自旋與下自旋電子的能態密度(Density of State)會隨著磁性材料的磁化方向不同而改變，進而產生高低電阻的變化而造成磁阻效應(如圖 2-6 所示)。更進一步地說，此電阻差異與穿隧電子的自旋相依性有關，如圖 2-7 所示當兩鐵磁層成平行態時由於能態密度分佈之故，穿隧電子有較多的容許態，而有較高的穿透率，故為一低電阻態。當鐵磁層為反平行態時，則為相反的運作機制，故為高電阻態。相較於巨磁阻，穿隧式磁阻擁有更大的磁阻變化率(>35%)與更大的輸出電壓，使得其更容易與 MRAM 中的 Pre-Amplifier 搭配，因此目前一般都認為，穿隧式磁阻為 MRAM 中記憶胞的最佳選擇。但由於穿隧式磁阻中包含了一層奈米級厚度的氧化層(0.8nm~1.5nm)，而且必須確保其為無空孔的狀態才能使得其擁有高磁阻變化率的特性，因此可想而知其製程難度相當高，這方面的相關課題將在後面的文章進行討論。而穿隧式磁阻的磁阻變化率可由 Julliere's Model^[8]來評估；Julliere 經由理論計算模擬可知穿隧式磁阻的變化率主要由鐵磁層之極化率(polarization)決定，其推導之公式如下：

$$TMR = \frac{R(\text{反平行}) - R(\text{平行})}{R(\text{平行})} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}$$

上式中的 P1 與 P2 分別代表穿隧式巨磁阻多層膜中上下鐵磁層材料之極化率。由公式中可知當極化率愈高時，磁阻變化率愈大，因此以現在常用的鐵磁材料 CoFe 而言，由於其極化率約為 45 %，因此理論上其可達到 60% 的磁阻變化率。而實際上以目前的文獻可知^[5]穿隧式磁阻之磁阻變化率已可達到 55% 已經非常接近理論值。另一方面由相當多的研究集中在利用所謂的半金屬(Half Metal)材料^[9]來當作穿隧式磁阻的電極，由於半金屬的材料極化率為 100%，因此預計用此材料來當作電極的話可以大幅提昇磁阻變化率。但由於半導體的極化率與介面(interface)狀況密切相關，且極容易受到穿隧式磁阻中氧化鋁絕緣層的影響，因此在這方面的研究仍有相當多的困難需克服。

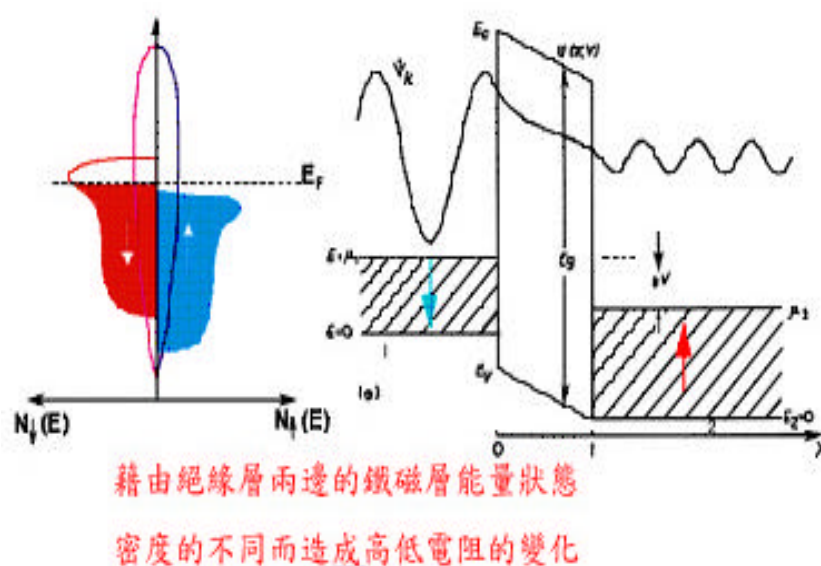


圖 2-6 穿隧式磁阻效應示意圖

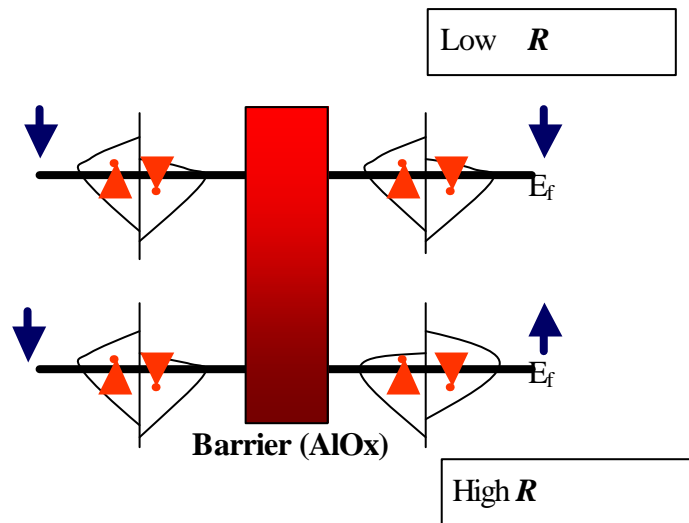


圖 2-7 平行態與反平行態之電阻差異示意圖

2-1-3 穿隧式磁阻之操作原理

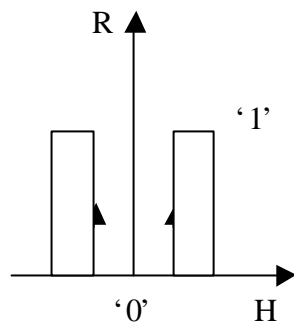
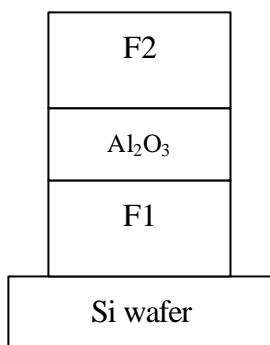


圖 2-8 準自旋閥式穿隧式磁阻元件示意圖

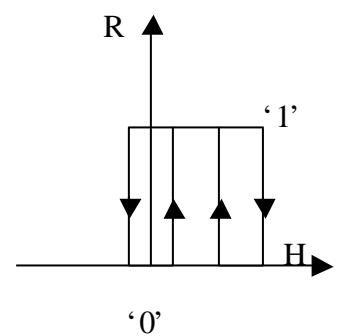
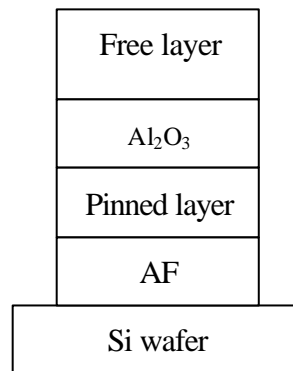


圖 2-9 自旋閥式穿隧式磁阻元件示意圖

F1 與 F2 均是鐵磁性薄膜，厚約數十奈米，隨著性質與製作條件的變更，兩者的矯頑磁場將會有所差異。氧化鋁厚約 1 奈米左右。以垂直方向讓電流流經此一元件，並且外加磁場於平行膜面的方向上，

則磁性層間的電阻會因為磁場大小的不同而造成 F1 與 F2 同向或反向磁化，產生圖 2-8 右方電阻之變化(電阻-磁場曲線 RH loop)。在圖 2-8 上，電阻較大的狀態是以 2 進位法中的 1 來對應，而電阻較小的狀態則以 0 來對應。圖 2-9 是另一模式之示意圖，圖 2-9 顯示採用一反鐵磁性薄膜，將圖中被固定鐵磁性層的磁化方向固定在某一方向，則其對應的磁電阻曲線則變得像圖 2-9 一般，此時電阻較大以及電阻較小的狀態仍是各由 1 和 0 來對應。

2-2 文獻回顧

2-2-1 穿隧式磁阻^[10-12]

穿隧式磁阻(Tunneling magnetoresistivity) 的效應在 1970 年即被發現，但直到 1990 年代才被廣泛研究與探討；這主要是由於鍍膜技術的進步，使得具有高磁阻變化率的元件被開發出來，而目前主要使用的絕緣層仍以氧化鋁為主。但若要達到實用的地步，穿隧式磁阻的電阻值需降低至可與元件中其他器件(CMOS)匹配。雖然絕緣層變薄可以使電阻隨之下降，但讓人困擾的是，磁阻變化率也隨之下降導致靈敏度降低。所以世界各大研發單位都致力於開發如何降低阻值達到實用範圍而又能維持高磁阻變化率的氧化技術。其中包括利用自然氧化法或改變絕電緣層材料等方式來達成。通常在 CMOS 製程中，在所有的構造層堆疊完成後，會以氫氣在 400 度至 450 度之間對晶圓進行熱處理。藉由此一加工來控制 MOSFET 的臨界值電壓的偏差。雖然 400 度至 450 度對於半導體來說並非是特別的高溫，然而穿隧式磁阻經過 300 °C 以上溫度退火後其穿隧式磁阻效應會由 20%~30% 遽降到接近 0% 的情形。其原因主要是由於氧化鋁中之氧原子擴散到其他鐵磁層使得其磁矩減少進而降低磁阻變化率。故提升熱穩定性以符合

半導體的後段製程並維持一高磁阻變化率表現，是全球團隊重要的研究目標之一。

2-2-2 Fe_3O_4 薄膜

在八零年代，氧化鐵由於其陶鐵磁的特性，而被大量應用在低密度的儲存媒體，如錄音帶便是由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料為主^[13]。

到了九零年代，在商業上陶鐵磁薄膜主要被利用在微波元件上，這是因為陶鐵磁材料相較於金屬薄膜擁有較高的電阻值，使得渦電流 (eddy current) 下降，而有效的降低的能量的損耗。為了避免由晶粒邊界所造成的電磁波散射，使的電磁波快速衰減，單晶薄膜便成為了主要研究的目標^[14]。在學術上，則是受到高溫超導氧化物以及磁性多層膜的影響，而開始專注在高品質薄膜的成長。

在 1992 年前後，隨著分子束磊晶 (MBE) 技術的成熟， Fe_3O_4 被視作為理想的超晶格材料，而有了一連串討論磁性多層膜相互關係的論文發表。之後隨著巨磁阻與穿隧式磁阻的崛起，高極化率的材料獲得重視，加上雷射剝鍍法 (PLD) 的引入，從 1998 年開始， Fe_3O_4 又成為熱門的話題，此時的焦點便針對於其極化率的研究與驗證以及製備成穿隧式磁阻元件的情形。此外，為了商業以及實用上的價值考量，使用濺鍍或離子槍系統鍍製高品質的 Fe_3O_4 薄膜，也是近來研究的重點所在。

在上敘概要的簡介過 Fe_3O_4 的相關研究後，可以發現即使隨著研究目的或是鍍膜系統的改變，製備高品質的 Fe_3O_4 薄膜一直是個重要而持續在研究的課題，以下就先對鍍膜系統來做表比較之。

鍍膜方式	靶材	氧壓 Torr	鍍膜溫 度°C	基板	薄膜品質	Ms (emu/cc)	References
MBE	Fe	$<1 \times 10^{-5}$	375	MgO	E(0.174)		P.R.B. 45 (1992) ^[15]
RF-MS	Fe	8×10^{-4}	20, 400	SiO ₂	Poly	~334	J.A.P. 75 (1994) ^[16]
DC-MS	Fe	9×10^{-5}	500	MgO(100)	E(0.0112°)	~470	P.R.B. 53 (1996) ^[17]
PLD	a-Fe ₂ O ₃	$<1 \times 10^{-6}$	570	α -Al ₂ O ₃ (0001)	E (0.1)		P.R.B. 57 (1998) ^[18]
	a-Fe ₂ O ₃	$<1 \times 10^{-6}$	570	SrTiO ₃ (100)	E (0.2)		P.R.B. 57 (1998) ^[18]
	Fe ₃ O ₄	$<1 \times 10^{-6}$	350	MgO(100)	E(TEM)		P.R.B. 56 , (1997) ^[19]
	Fe ₃ O ₄	10^{-4}	350	MgO(100)	E(0.2)		P.R.B. 64 , (2001) ^[20]
RF-MS	Fe ₃ O ₄	Only Ar	250	MgO(100)	E	430~440	A.P.L. 80 , (2002) ^[21]
RF-MS	FeO _x (x=0.75)	Only Ar	300	MgO(110)	E(0.42°)	450	J.J.A.P. 41 , (2002) ^[22]
Ion Beam	Fe ₃ O ₄	Only Xe	350	MgO(110)	E(phi scan)	430±50	J.A.P. 91 , (2002) ^[23]
DC-MS	Fe	1.5×10^{-1}	RT	MgO(100) Si	P		This work

表 2-1 使用不同鍍膜系統之 Fe₃O₄ 薄膜參數比較表

其中在薄膜品質這一欄中，括弧內的度數代表在 Rocking curve 的分析圖中，其 Fe_3O_4 峰包之半高寬的大小。

由上表可以看出幾個趨勢。

1. 在靶材上，由於鐵的氧化物種類與給予氧氣的多少有很大的關係，然而這並不是一個容易控制的因素。所以除了 MBE 系統可以用 in-situ 的表面分析工具去控制薄膜的成分以及結構，否則以其他的鍍膜系統，在近年來大都選擇 Fe_3O_4 作為靶材。
2. 在基版選擇上，由於氧化鎂 (MgO) 基版為岩鹽 (Rocksalt) 結構與 Fe_3O_4 之晶格常數的差異率只有 0.3%，故被視為較恰當的選擇。
3. 為了考慮與其他製程的相容性以及磁性材料相對而言較不耐高溫的緣故，降低鍍膜溫度，對於商業價值上的考量是極有益的。在全球研究團隊的努力下，鍍膜溫度出現顯著下降從 500，下降到 300 左右。

回顧完在針對使用各種系統去製備高品質薄膜的努力後，接下來便是針對其在相關應用上的一系列回顧。

首先是在 1992 年前後由美國佛羅里達州立大學的 D.M.Lind S.D. Berry 以及 G. Chern 等人利用分子束磊晶 (Molecular Beam Epitaxy) 技術，成長出高品質的 Fe_3O_4 、 NiO 、 MgO 超晶格結構^[15]。

分子束磊晶是指在超高真空的環境下，用蒸鍍 (或是其他產生原子、分子束) 的方法，並配合 in situ 表面分析的工具來進行長膜，以確保其薄膜之結構與組成之好壞。其分子束源的穩定性、流量的速率

以及基版的溫度皆可精確控制，配合著表面分析（包括結構、化學組成等）來調整各項參數，長出高品質的單晶多層膜。不過由於其造價昂貴以及鍍率偏慢之故，故主要用於學術上的探討。

超晶格則可概稱為擁有高磊晶性質的週期性多層膜，一般用來研究薄膜間的交互作用關係。舉個例子來說，用 A、B 兩種物質交替在基版上成長，如果 A、B 的厚度保持一定，則在垂直膜面的方向會有新的週期產生。這些週期可被 Xray 繞射來準確量出，因此在結構上（包括每層介面的情形）可以得到定量的資料，不同的樣品間因此可做有系統的比較，樣品也可用塊材的方式進行量測。假設 A 為磁性層，B 則不帶磁性，則可透過一連串超晶格的製作而瞭解磁性耦合的情形。

Fe_3O_4 則具備理想的超晶格條件，見表 2-2。而圖 2-10 則是晶格堆疊的示意圖。^[15]

	Fe_3O_4	NiO	CoO	Mn_3O_4	MgO
晶格常數 (\AA)	$a/2=4.20$	$a=4.17$	$a=4.26$	$a=b=8.14$ $c=9.4696$	$a=4.21$
磁性	Ferri	Antiferro	Antiferro	Ferri	Non
T_C 或 T_N	858	525	291	43	-

表 2-2 超晶格材料的晶格常數與磁性質之比較

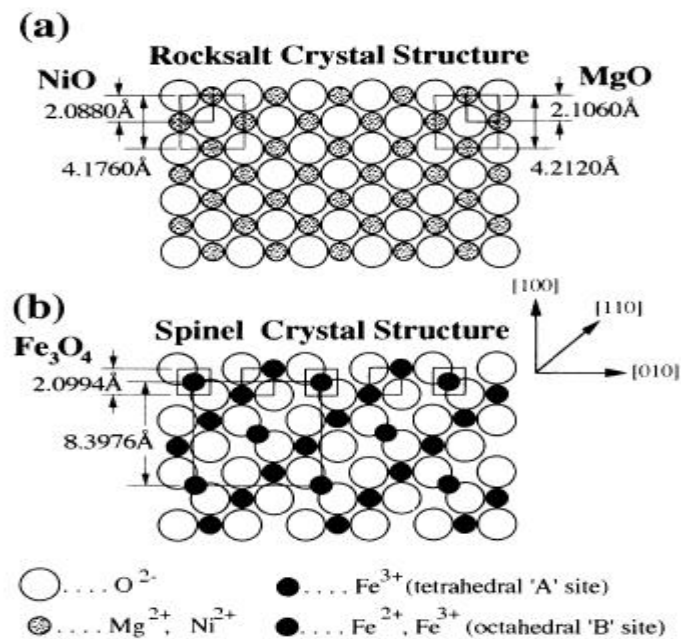


圖 2-10 (a) NiO 與 MgO 之晶格結構
(b) Fe₃O₄ 之晶格結構

我們可以發現 Fe₃O₄ 由於化學鍵結、晶體結構、晶格常數的類似，可與許多氧化物長成極佳的超晶格，如 Fe₃O₄/NiO(Fe₃O₄/CoO)、Fe₃O₄/MgO、Fe₃O₄/Mn₃O₄，這些超晶格看起來十分接近，但從磁性的角度來看，他們分別是鐵磁/反鐵磁、鐵磁/無磁、鐵磁/鐵磁等不同的系統。藉著磁性的耦合，實驗中觀察到完全不同於單層膜的物理性質。同時，改變超晶格中單層的厚度更可以有系統的探討相關的物理問題與薄膜尺度的關係。

從 1992 年開始，由於 Fe₃O₄ 與相關氧化物磊晶技術的發展與成熟。開始出現一連串與 Fe₃O₄ 超晶格相關的論文。

在使用濺鍍系統方面，則是在 1994 年，劍橋大學的 Y. K. Kim and

M. Oliveria 使用純鐵的靶材，利用反應式濺鍍法(Reactive Sputtering) 來製備一系列氧化鐵的樣品。作者使用 SiO_2 作為基版，並分別在室溫以及 400 °C 下的環境鍍膜。Y. K. Kim 調變了氧氣流量、鍍膜溫度與膜的厚度等參數，來做出以 FeO 與 Fe_3O_4 為主的氧化物，並比較其磁性質上的差異^[16]。

圖 2-11 是調變不同的氧氣流量及厚度，所對應產生的不同氧化物。可以發現到，其氧化物的種類對於氧氣流量的改變有很大的影響。

值得一提的是，他發現其所鍍出的 FeO 薄膜在室溫下呈陶鐵磁性，與塊材的反鐵磁特性（但由於其 $T_N=198\text{K}$ ，所以在室溫下為順磁性）截然不同。這可能是由缺陷（defect）與空位所造成電荷分佈改變，導致形成與 Fe_3O_4 接近的情形，故產生陶鐵磁性。

另外在 Fe_3O_4 上，則是發現在較高的鍍膜溫度下（400 °C），可以得到較好的多晶薄膜（ $M_s=330 \text{ emu/cc}$ ），但與塊材（ $M_s=471 \text{ emu/cc}$ ）的性質仍有相當的差距。

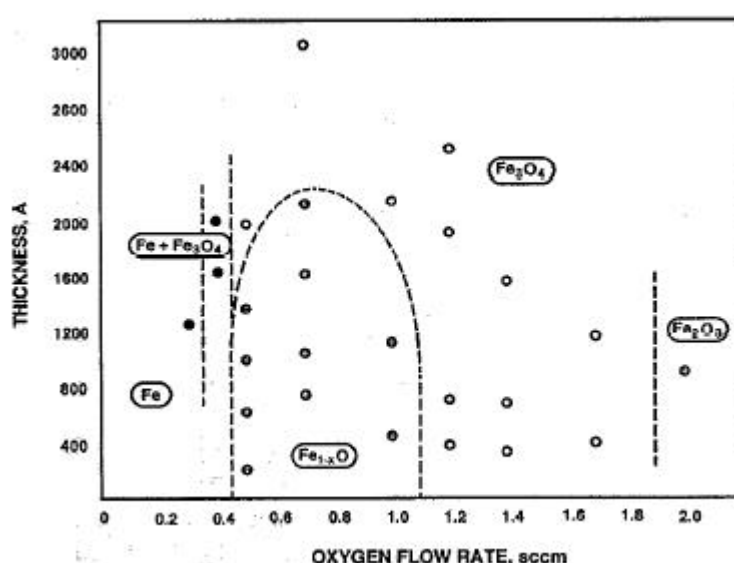


圖 2-11 氧氣流量與薄膜厚度對應不同氧化鐵之關係圖

在 1997 年，金重勳教授與姜念中學長發表了新的看法^[24]。首先，在溫度的處理上則是改以 360 、 90 分鐘的後退火來代替。其次，發現薄膜的厚度越高其氧化程度越大，例如在同一鍍膜條件下的樣品，在 700A 時為鐵、1500A 則為 Fe_{1-x}O 而在 2500A 時又變成 Fe_3O_4 ，作者推論此與 Si 基版比鐵更容易與氧生成化合物有關。

但前面所言，主要是在陳述不同氧化物間之相連性，使用濺鍍系統而專注於高品質之 Fe_3O_4 薄膜則是在 1994 年，D. T. Margulies, F. T. Parker and A. E. BerKorwitz 在 J. Appl. Phys. 上發表利用直流濺鍍系統來長成單晶 Fe_3O_4 薄膜，並對其在磁性質異於塊材之處發表看法^[25]。之後，在 1996 年，這個團隊做了詳細的參數調變與性質探討，並將其發表在 Phys. Rev. B^[17] 上。

這篇同樣是利用 Ar 與 O_2 的混合氣氛，來進行反應式濺鍍。最大的不同在於，其鍍膜溫度控制在 500 ，並且進行一個小時的預熱。下表便是其主要的結果

	$P(\text{O}_2)$ (mtorr)	Substrate	R (Å/min)	d (cm)	t (Å)	M (emu/cc)	T_s (K)	K_1 (10^4 ergs/cc)	K_u (10^5 ergs/cc)	p	θ_{eff} (deg)
1a	0.09	(100)MgO	123	13	4280	465	115.5	-7.76		0.71(2)	46.4(5)
1b	0.09	(100)MgO	123	13	1610	468	110.5	-6.30		0.79(1)	48.8(3)
1c	0.09	(100)MgO	123	13	540	431	108.0*	-4.20		1.00(2)	54.8(6)
1d	0.09	(100)MgO	123	13	134	422	92**	-2.42			
1a	0.09	(110)MgO	123	13	4280	450	116.5		-3.84	1.57(3)	69.7(9)
1b	0.09	(110)MgO	123	13	1610	477			-4.91	1.58(2)	70.0(4)
1c	0.09	(110)MgO	123	13	540	438	111.0*		-5.19	1.60(2)	70.7(7)
1d	0.09	(110)MgO	123	13	134	392	98**		-3.80		
2a	0.12	(100)MgO	80	13	3000	472	111.7	-6.93		0.96(2)	53.7(5)
2b	0.12	(100)MgO	80	13	1500		112.0	-7.46			
2c	0.12	(100)MgO	80	13	500	449	102.0*	-6.06		1.06(2)	56.4(6)
3a	0.12	(100)MgO	103	13	4520	470	113.5	-8.85		0.74(2)	47.3(5)
3b	0.12	(100)MgO	103	13	132	414		-4.08			
3b	0.12	(110)MgO	103	13	132	451			-3.20		
4a	0.12	(100)MgO	-138	13	6.63 μm	437	107.5	-3.77		0.94(1)	53.1(4)
4a	0.12	(110)MgO	-138	13	6.63 μm	453	110.0*		-2.65	1.54(3)	68.9(7)
5a	0.12	(100)MgO	67	18	3090	468	105.5	-7.84			
5a	0.12	(111)MgAl ₂ O ₄	67	18	3090					1.41(4)	55.6(4)
5a	0.12	(0001)Al ₂ O ₃	67	18	3090					1.07(1)	56.6(4)
6a	0.12	(100)MgO	62	18	2500	454	102.0	-6.45		0.88(1)	51.4(4)
6a	0.12	Si	62	18	2500	462	104.0*			1.03(1)	55.6(4)
Other growth techniques											
MBE		(100)MgO			10000		120.5			0.76(4)	48(1)
Evaporation (Ref. 6)		(100)MgO			1000						47.6

表 2-3 使用濺鍍系統製備 Fe_3O_4 薄膜之鍍膜參數之比較

可以看到 D. T. Margulies 等進行許多不同製程的比較，除了藉由 Xray 來進行結構上的分析之外，其飽和磁化量 (M_s) 與 Verway transition 的溫度 (T_v) 也是比較上的重點。

由此論文所稱，其可鍍出結構良好的單晶薄膜（對 Fe_3O_4 薄膜做 rocking curve 之半高寬為 0.0112° ），然而其性質卻與塊材有相當程度的差異。由圖 2-12 可觀察到，於即使達到很高的外加場（70kOe），但薄膜磁矩並未出現飽和現象。

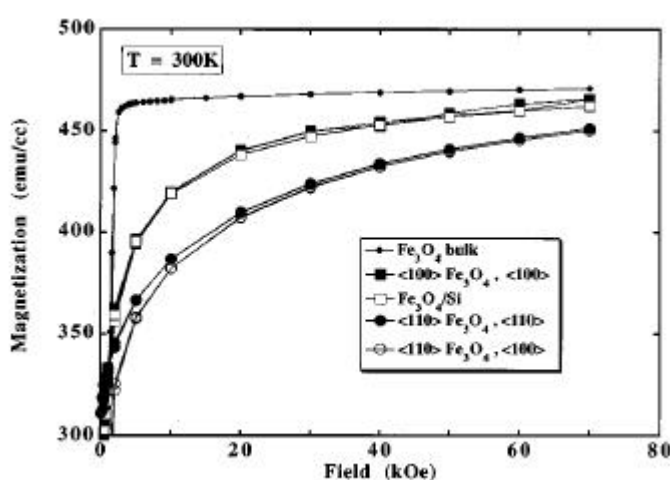


圖 2-12 在不同基版上的 Fe_3O_4 薄膜之磁滯曲線

這其中有數個可能的原因。在結構上，可能是有隨意分佈的缺陷以及反向晶界 (antiphase boundary)。此外，由基版所產生的應力、介面與表面也是相關的因素。

之後隨著巨磁阻與穿隧式磁阻的崛起，高極化率的材料獲得重視，加上雷射剝鍍法 (PLD) 的引入，從 1998 年開始， Fe_3O_4 又成為熱門的話題，而在這方面研究，主要可分成兩類。第一部分是從儀器分析或實驗來直接證明其極化率是否為 100%。第二部分則是製作成穿隧式磁阻元件，探討其磁阻變化率行為。

第一部份

自從 Fe_3O_4 被預測擁有 100% 的極化率以來，相關實驗的驗證便一直在進行中。其中最直接的方法便是利用 Spin-resolved photoemission 來進行分析，它可以計算出不同自旋方向的電子數目。

在文獻中最早是利用自然結晶態的 Fe_3O_4 來進行研究，在 1975 年由 S.F. Alvarado 等人在 PRL 上所發表的論文結果中提到^[38]，在 10K 時的 Fe_3O_4 極化率約為 -40%，這裡主要是驗證了它擁有一個負的極化率 (describe the meaning of negative P)，但並未針對數值大小進行探討。

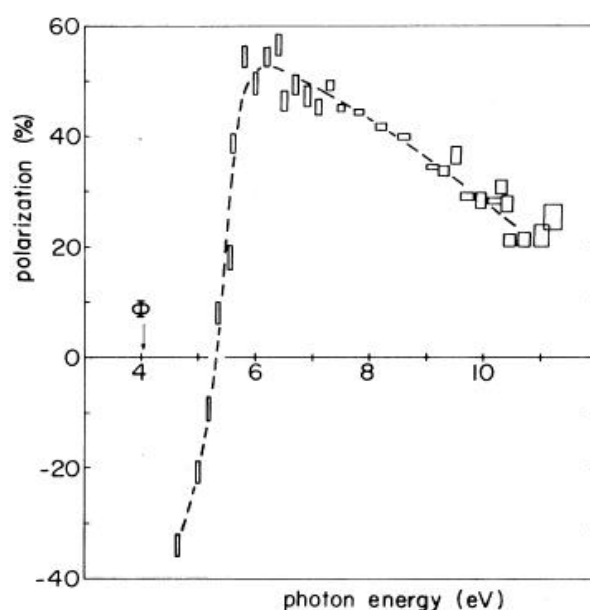


圖 2-13 Fe_3O_4 塊材的極化率分析

之後在 2002 年，由 Yu. S. Dedkov, U. Rü diger^[39] 等人進一步證明在室溫時， Fe_3O_4 電子在費米能接附近擁有 $-(80 \pm 5)\%$ 的極化率，被視為 Fe_3O_4 為半金屬材料的主要證據。

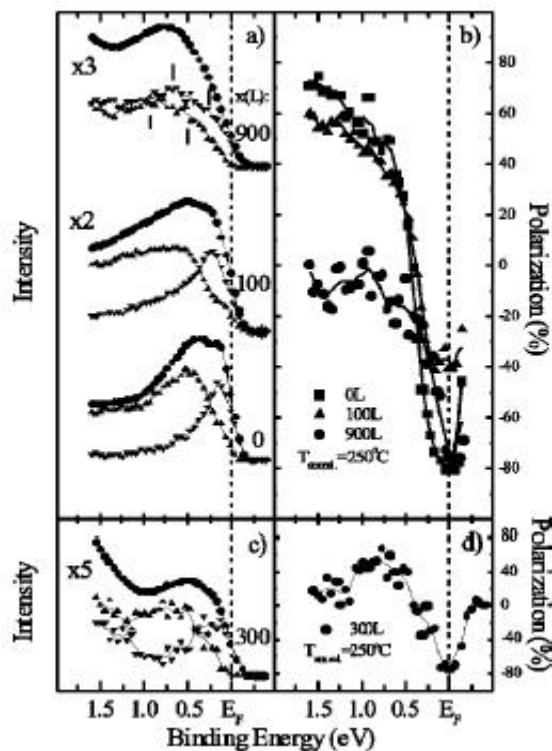


圖 2-14 Fe_3O_4 薄膜的極化率分析

第二部分

在 1998 年左右，利用雷射剝鍍法的技術逐漸成熟，在這方面相關的論文也逐漸增多。最明顯的應用，便是在穿隧式磁阻元件的製備上。

雷射剝鍍法是指利用雷射作為加熱源，使靶材化做蒸汽後在成長在基版上。此種製程擁有幾個特點^[26]，第一、為等化學計量比的轉移。第二、薄膜在一能量束下成長。第三、可通入氣氛採取反應式鍍膜。第四、操作上較為容易。由上可知，雷射剝鍍法相當適合製備氧化物薄膜。此法較大的問題在於，由於雷射需要聚焦，故其有效面積不會太大，也就是基版的尺寸有大小上的限制，故不像濺鍍法般具商業應用價值。

既然 Fe_3O_4 為一高極化率的材料，且擁有相當高的居禮溫度（ T_c 850K），自然會被視為在穿隧式磁阻元件中的理想鐵磁層。但是出乎意料之外的，從 1998 年至今所發表的論文，都未能發現到所預期的 100% 的磁致電阻。

我們現在針對幾篇重要的論文來進行回顧。首先是在 1998 年，有兩個團隊不約而同都使用雷射剝鍍法來製備他們的樣品。

首先是馬里蘭大學的 S.B. Ogale, K. Ghosh^[29,30] 等人，他們利用雷射剝鍍法製備出良好的磊晶薄膜，其 Rocking curve 的半高寬只有 0.2° 。其膜層結構如下，使用 STO 作為絕緣層的原因在於其擁有類似的晶格結構，而且有著較 MgO 優異的介電性質。另外，其 IV Curve 為非線性，故可知電子確有穿隧行為。

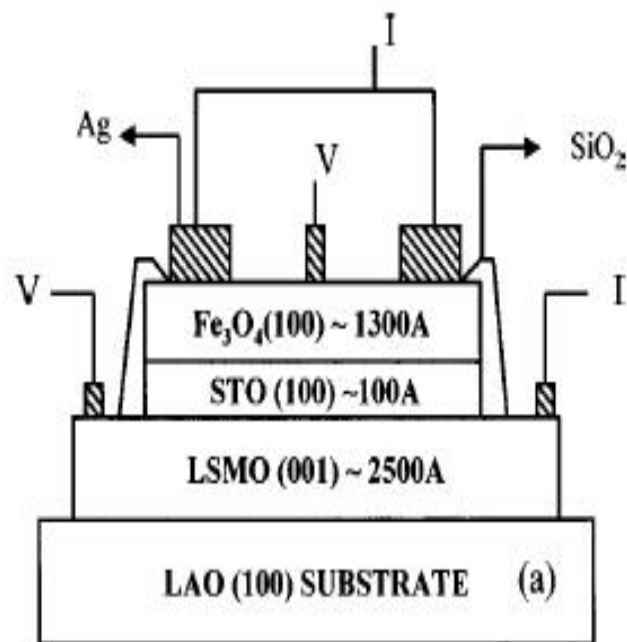


圖 2-15 以 Fe_3O_4 電極之穿隧式磁阻元件薄膜結構圖

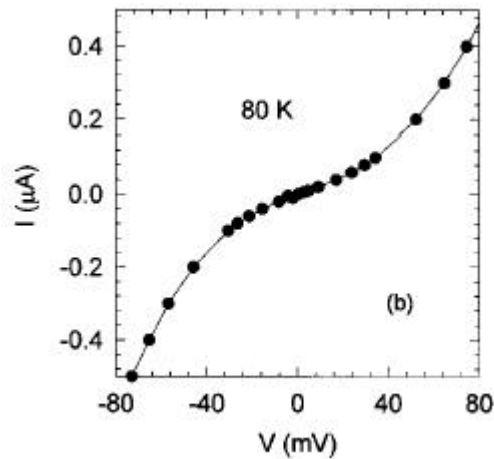


圖 2-16 由四點量測得出非線性的 IV 曲線

接下來由圖 2-17 可知，其磁阻變化率行為與溫度有很大的相關性。值得注意的是在 80K 時的磁阻曲線，我們可利用圖 2-18 作一示意圖來瞭解之。由於 Fe_3O_4 為負極化率，所以其電子自旋方向 (S^c) 與磁矩 (M) 相反。所以當外加場很大時兩鐵磁層成平行態，如圖 2-18 之 (a) 所示，其反而有較大的電阻值，相反地，當外加場減小時，兩層為反平行態，則呈現較小的電阻值。

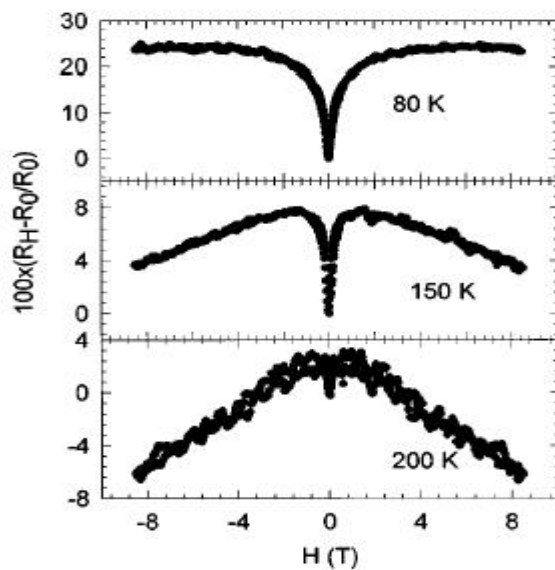


圖 2-17 以 Fe_3O_4 與 LSMO 作為電極之元件在不同溫度下的磁阻曲線

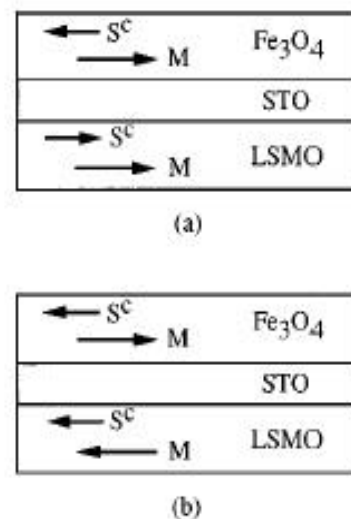


圖 2-18 Fe_3O_4 與 LSMO 之磁化方向與電子自旋方向之示意圖

另一方面，布朗大學的 X. W. Li 與 IBM 的 A. Gupta 等人^[31]同樣使用了雷射剝鍍法。其樣品的膜層結構為 Fe_3O_4 (40 nm)/ MgO (4 nm)/ Fe_3O_4 (40 nm)並使用 CoCr_2O_4 (CCO) 作為緩衝層 (buffer layer)，此材料在室溫下為順磁性的絕緣體，有論文^[32,33]認為此緩衝層可提升 Fe_3O_4 的結晶性質，降低反相晶界 (Antiphase boundary) 的密度。除此之外，此論文亦發現此緩衝層也有提升磁滯曲線方正性的效果。

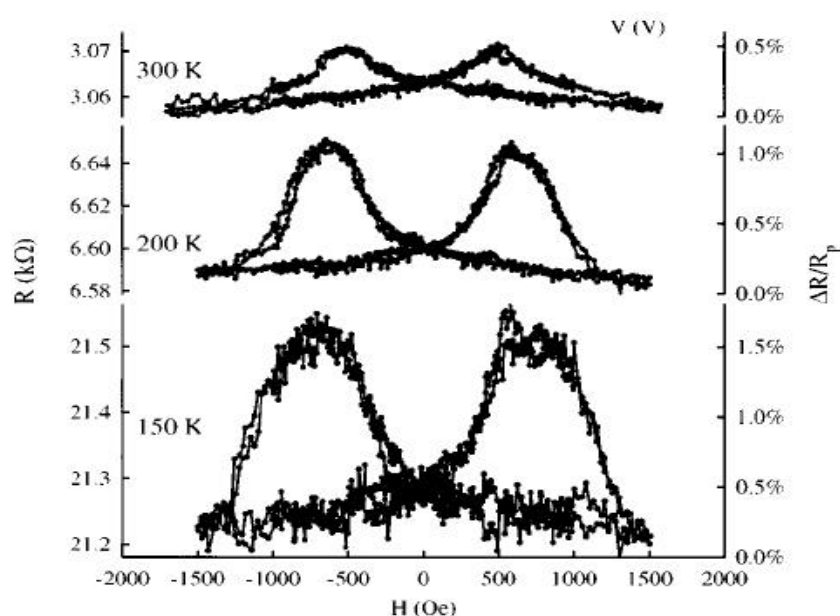


圖 2-19 Fe_3O_4 (40 nm)/ MgO (4 nm)/ Fe_3O_4 (40 nm)之穿隧式磁阻元件在 300K、200K、150K 下的磁阻曲線

由上面的結果看來，可以發現到其磁致電阻變化率的大小皆不如預期的理想的。之後又有兩篇較為重要的論文。

一篇是在 2002 年，由 G. Hu and Y. Suzuki^[34]在 Physical Review Letter 上所發表的文章。其膜層結構為 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CCO}/\text{LSMO}$

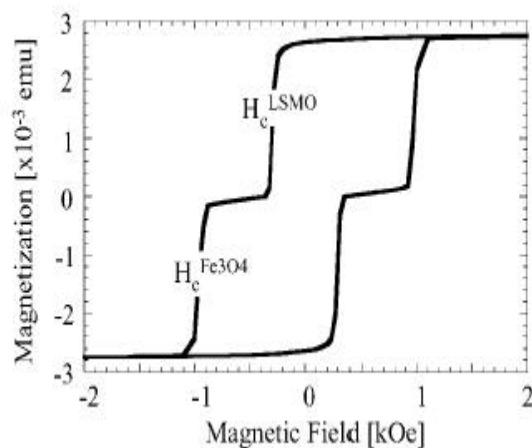


圖 2-20 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CCO}/\text{LSMO}$ 在 50K 時的磁滯曲線

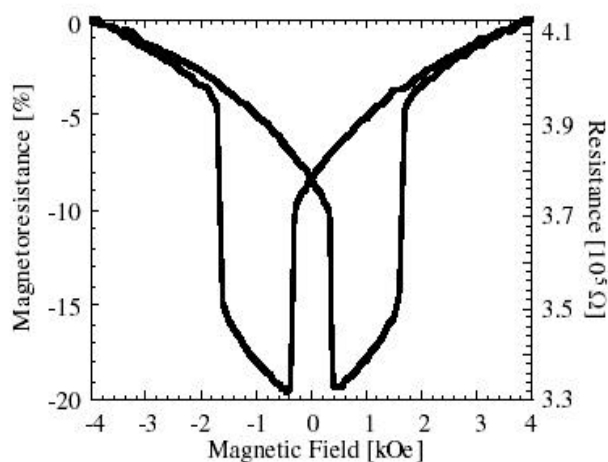


圖 2-21 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CCO}/\text{LSMO}$ 在 50K 時的磁阻曲線

圖 2-21 是樣品處在 80K 時，磁阻變化率對外加場作圖的結果，在轉折處的確與圖 2-20 之矯頑場（ H_c ）對應，相對於 S.B. Ogale, K. Ghosh^[29,30]等人，就無法清楚看到這樣的平台。由於此明顯的平行與反平行態，可清楚分辨為穿隧式磁阻 元件或是電極材料的貢獻。

另一篇則是 Hiroshi Matsuda, Manabu Takeuchi^[22]等人所發表的。比較特別的是，此篇使用的是濺鍍系統。然而，由 rocking curve 的結果 (FWHM=0.422°)，亦有著相當不錯的磊晶性質。膜層結構為 MgO(110) / TiN / Fe₃O₄ (50nm) / AlOx(1.2nm) / Co₇₅Fe₂₅(10nm)，其中 TiN 為緩衝層。

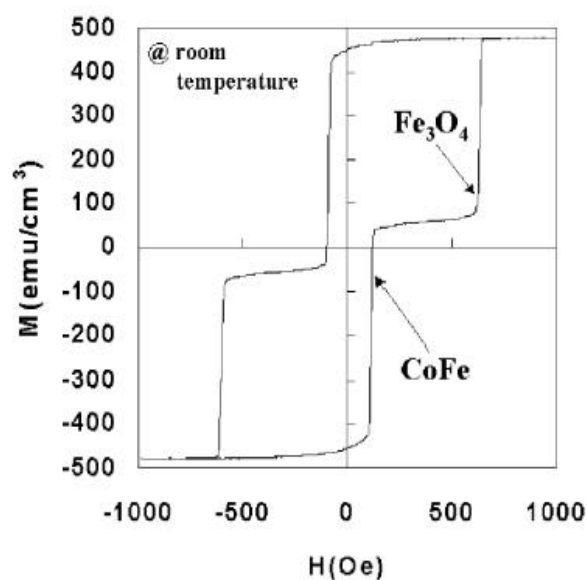


圖 2-22 Fe₃O₄ / AlOx / Co₇₅Fe₂₅ 在室溫下之磁滯曲線

此論文少見地使用氧化鋁作為絕緣層（但氧化鋁其實在一般的穿隧式磁阻元件中，為常見的絕緣層材料），並且在室溫下仍有近 15% 的磁阻變化率，為至今所看到最高的例子，但離所預期的高磁阻變化率仍有相當大的差距。

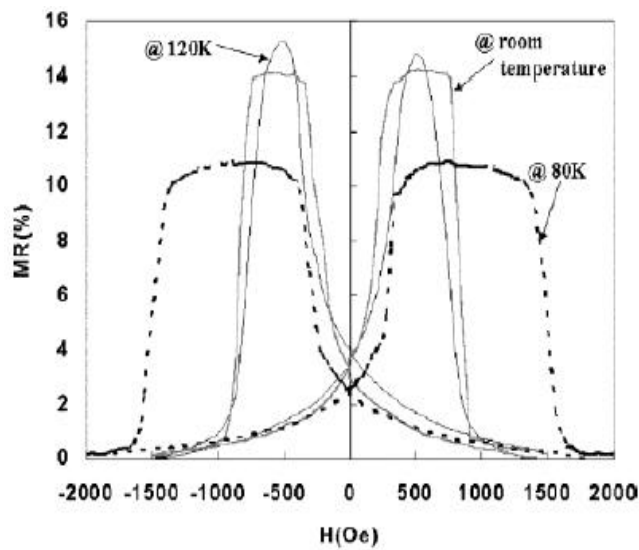


圖 2-23 $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{AlOx} / \text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ 在不同溫度下之磁阻曲線

總結各個研究團隊的看法，可能有下列幾項原因。

1. 一般相信，穿隧式磁致電阻的磁致電阻表現，與鐵磁層和絕緣層之間的介面情形有很大的關係。然而，在成長 Fe_3O_4 的薄膜時，我們並不容易去控制在其表面的組成，如果是形成其他相的氧化鐵(如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)，便使得穿隧過絕緣層的傳導電子並非擁有 100% 的極化率，導致磁致電阻的下降。
2. 絕緣層與鐵磁層的材料複合效應 (material combination)。有論文指出^[27,28]，傳導電子其自旋極化率的正負與大小跟兩層材料搭配起來的效果有很強的關連性。

在看完利用氧化鐵作為電極的例子之後，接下來我們介紹在穿隧式磁阻元件介面處插入氧化鐵的情形。

Zongzhi Zhanga 與 P. P. Freitas 等人在已有的穿隧式磁阻元件之薄膜結構下^[37]，在介面處加入了不同厚度的氧化鐵，導致熱穩定性的大幅上升。其氧化鐵的製備方法與氧化鋁相同，也就是先鍍上一層純

鐵再用電漿加以氧化。由圖2-25可以看到沒有插入氧化鐵的一般樣品，在280 時磁阻變化率便開始下降，然而當插入25Å氧化鐵時，在380 時仍有40%的磁阻變化率。作者認為這是由於在高溫時，氧化鐵會形成Fe與Fe₃O₄，其中Fe會擴散至CoFe中，Fe₃O₄則由於其高極化率的特色，這兩者維持了在電極處因為Mn擴散而下降的極化率，故在高溫時仍有一高磁阻變化率。

Ti ₁₀ W ₉₀ 150Å
Mn ₇₆ Fe ₂₄ 250Å
Co ₈₀ Fe ₂₀ 40Å
Fe(t Å) + oxide
Al 19Å + oxide
Co ₈₀ Fe ₂₀ 30Å
Ni ₈₀ Fe ₂₀ 70Å
Ta 90Å
Glass

圖 2-24 有插入氧化鐵之穿隧式磁阻的膜層結構圖

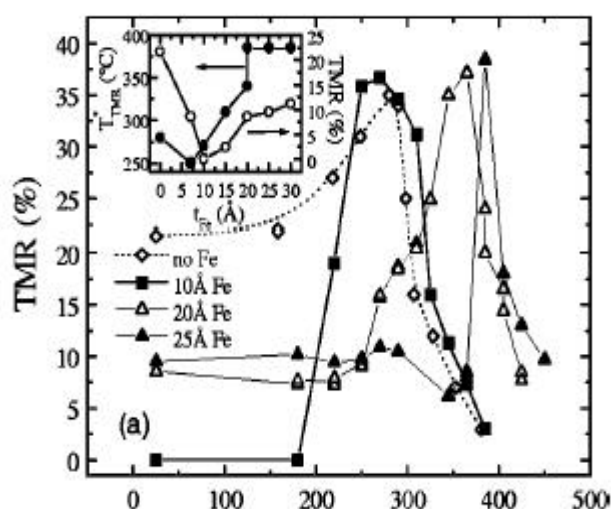


圖 2-25 有插入氧化鐵之穿隧式磁阻的磁阻對退火溫度關係圖

作者也做了電性的分析與模擬，求出能障高度與能障厚度，觀察圖 2-26 後可以發現到為插入 25Å 氧化鐵的樣品，在 380 時，能障高度由 0.5 上升至 2.5eV，能障厚度則是由 20 下降至 10Å，這個溫度擁有 40%的磁阻變化率，作者認為這是由於鐵在介面處的析出，且與 XPS 的結果相符合。

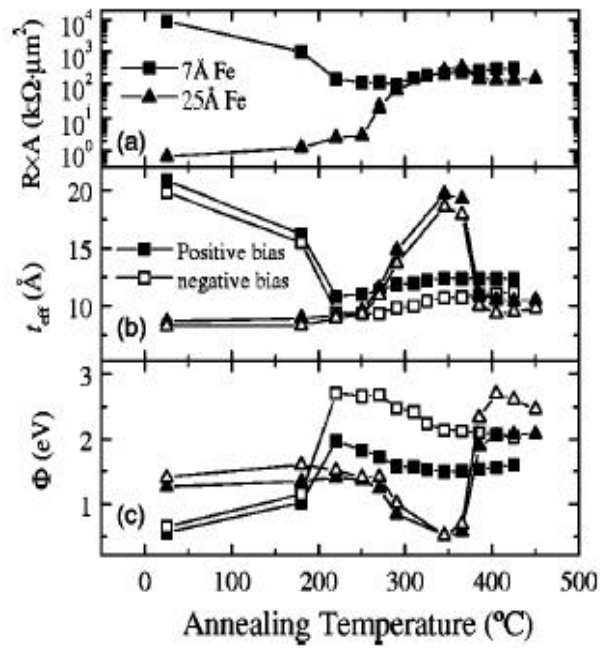


圖 2-26 插入氧化鐵之穿隧式磁阻的面積電阻積、能障寬度、能障高度對退火溫度關係圖

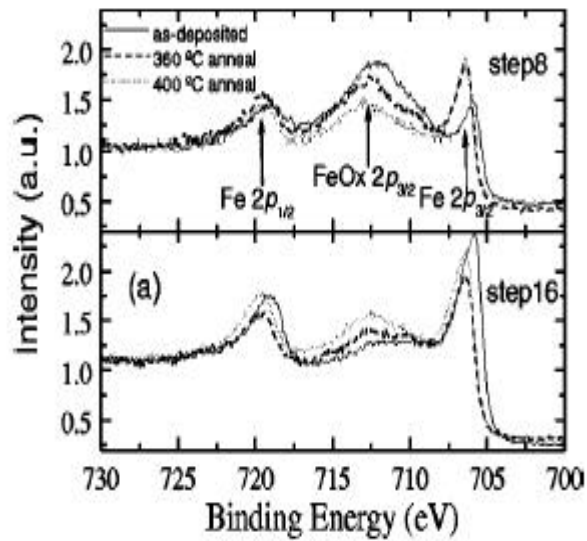


圖 2-27 插入氧化鐵之穿隧式磁阻的在不同溫度下其 ESCA 分析圖

第三章 實驗與分析設備

3-1 雙離子槍濺鍍系統

本系統主要分為成長薄膜的主腔體(Growth Chamber)，和具有預抽氣及可進行自然氧化(nature oxidation)的裝料腔>Loading chamber)兩部分。主腔體中備有兩隻離子源，分別為 Deposition Gun (濺鍍槍) 及 Assistance Gun (輔助濺鍍槍)；濺鍍槍主要負責薄膜的沈基；而輔助濺鍍槍則可提供 Ar、N、O 的離子源，來改善或調變薄膜的性質。本系統可以裝四種不同之靶材(4" or 5")進行多層薄膜的濺鍍。而基板座(Holder)可自轉使得其薄膜均勻度提升，且基板可以加熱到達 500^o。其腔體設計圖如下列所示：

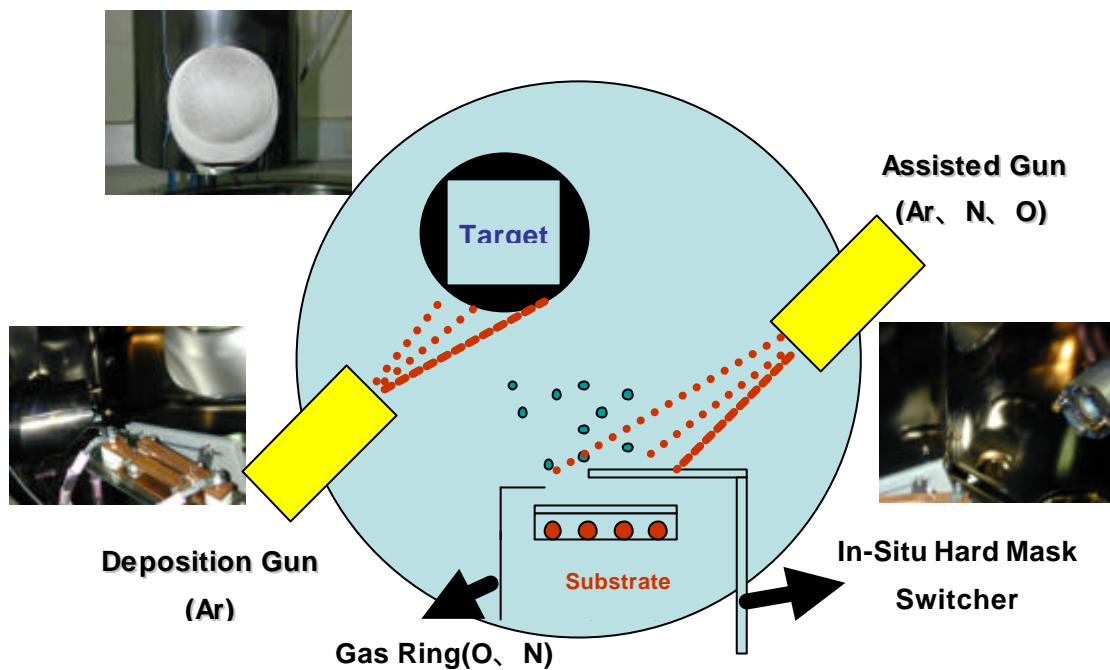


圖 3-1 雙離子槍濺鍍系統示意圖

3-2 Mask Exchanger:

由於穿遂式磁阻元件必須做成一 CPP(Current Perpendicular to the Plane)結構後才能進行量測的動作。在實驗中主要是用 in-situ 的方式更換 mask 來製備樣品。要做成一成功的 CPP 結構需要至少三道的 Mask，如下圖所示：

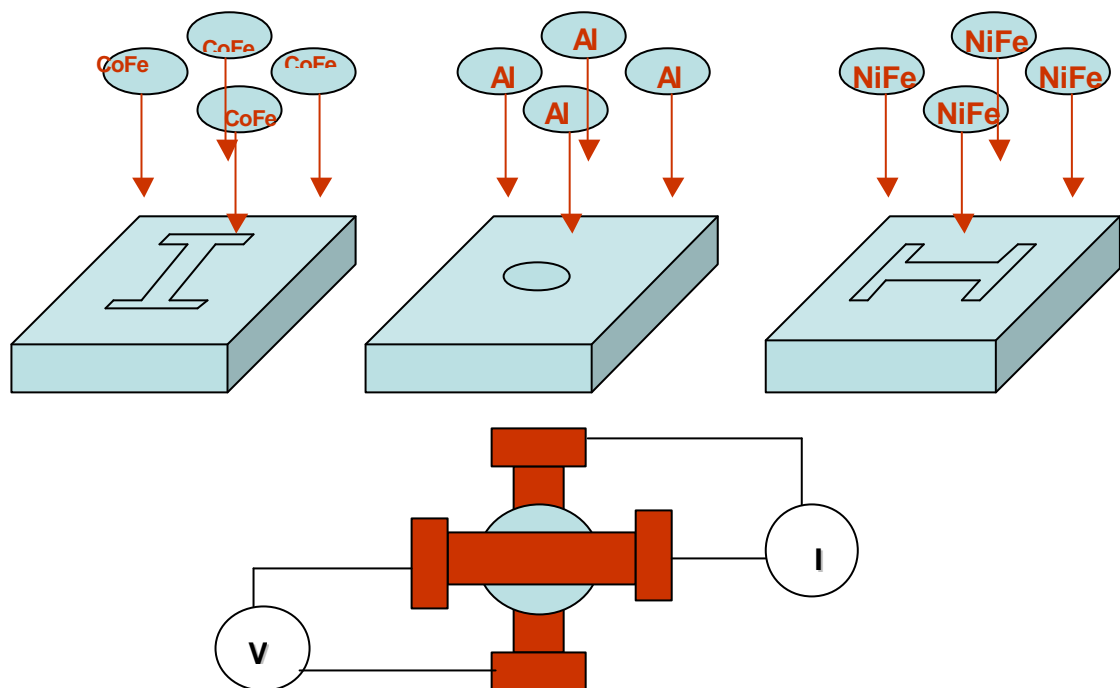


圖 3-2 更換 mask 示意圖

3-3 磁阻量測機制：

本實驗室所組合的磁阻量測系統主要為利用一四點量測利用一自動化的控制，來進行磁阻的量測。而本系統也可利用外接一 He-Ne Laser 來進行磁滯曲線的量測。其系統架構如下所示：

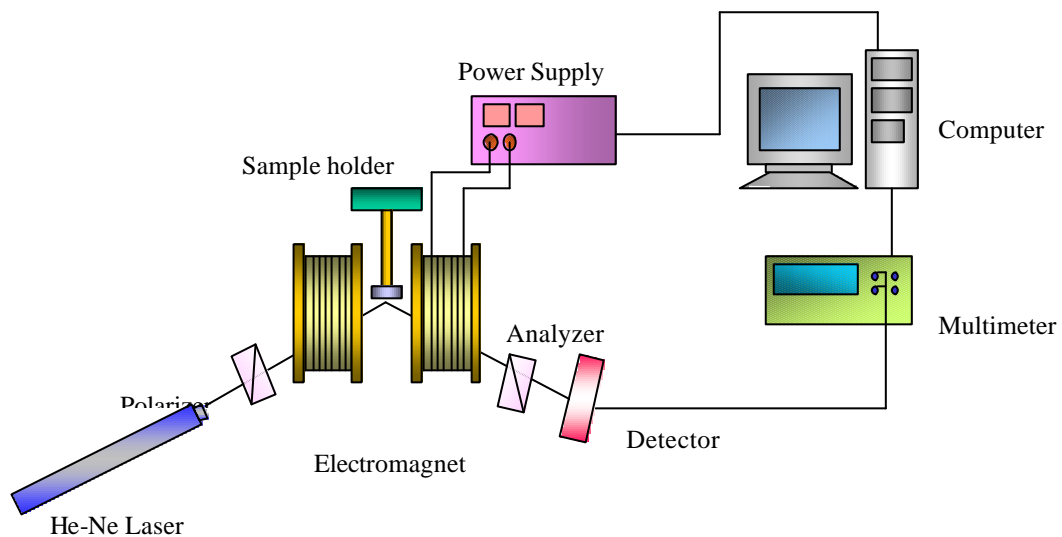


圖 3-3 LMOKE 及磁阻量測裝置圖

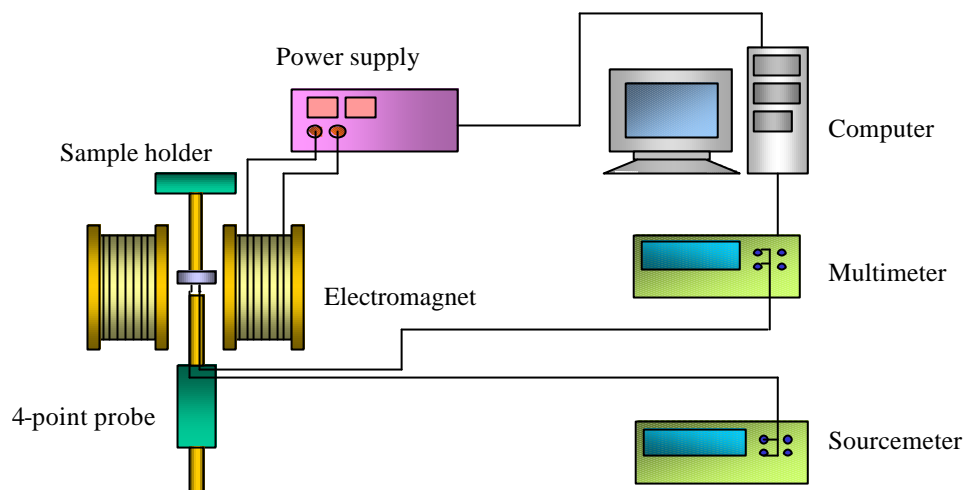


圖 3-4 磁阻四點量測裝置

3-4 磁性量測 - 磁光科爾效應分析儀 (Magneto-Optical Kerr Effect , MOKE)

磁光科爾效應

磁光效應是 1845 年法拉第(Faraday)研究電磁現象時，發現線性極化光通過一磁性物質後，其偏振面會偏轉一個角度，此現象稱為法拉第效應(Faraday effect)。之後科爾(Kerr)也發現當線偏振光經一磁性介質反射後，其反射光會變成橢圓偏振光，且其長軸相對於入射光的偏振面偏轉一小角度，此一偏轉角度稱為科爾旋轉角(Kerr rotation angle)，如圖所示，這種光和磁的交互作用即稱為磁光科爾效應。

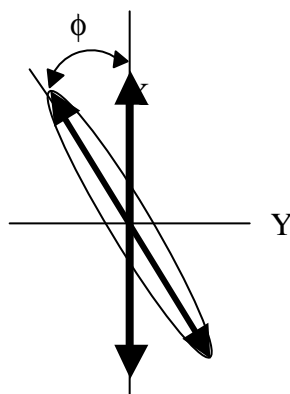


圖 3-5 磁光科爾效應中反射光在極化方向的改變

一般對於鐵磁性材料薄膜表面磁性質的研究，都利用磁光科爾效應。因為就鐵磁性材料而言，科爾旋轉角(Kerr rotation angle , f_k)大約為 $10^5 \sim 10^6$ rad /cm，若以原子尺度來討論，則相當於 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ rad /Å，這對於薄膜表面磁性質的量測具有非常高的靈敏度。

依照實驗裝置及需求的不同，因入射光與外加磁場方向的關係可分為

三種不同的形式：極向(polar) 縱向(longitudinal)及橫向(transverse) 科爾效應，如圖(a)(b)(c)所示。極向科爾效應(PMOKE)是指磁化方向垂直於膜面(例如 MO 材料)，可測量垂直於薄膜表面的磁性質。縱向科爾效應(LMOKE)是指磁化方向平行於薄膜表面，且與光路徑平面平行，於本實驗中所有樣品的磁化方向皆平行於膜面，所以樣品的量測皆以 LMOKE 來完成。橫向科爾效應(TMOKE)是指磁化方向平行於薄膜表面，但垂直於光路徑平面，其缺點為訊號較小且雜訊較大。

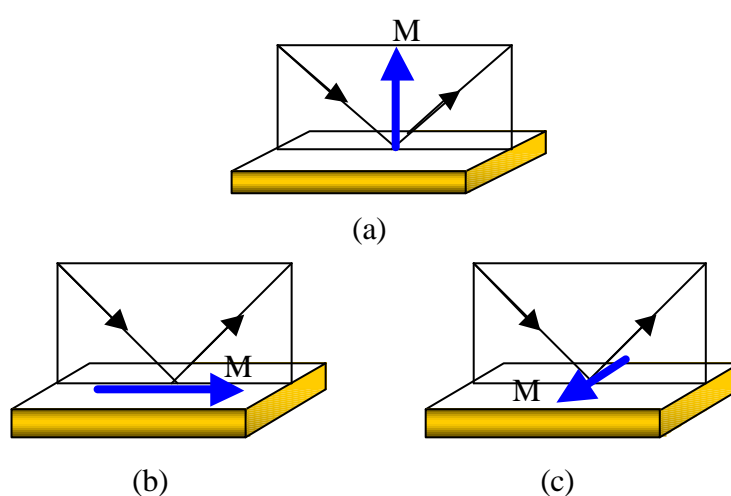


圖 3-6 磁光科爾效應(a)極向科爾效應(PMOKE) (b)縱向科爾效應(LMOKE)
(c)橫向科爾效應(TMOKE)

LMOKE 量測系統如圖所示，大致可分成雷射系統、樣品固定座、電磁鐵及訊號量測等系統。

雷射系統

雷射系統主要由 He-Ne 雷射、線性偏振片、反射光強度偵測器所組成。He-Ne 雷射光波長為 6328\AA ，最大輸出功率為 15mW 。因為波長接近可見光的紅外光區，可用肉眼直接進行雷射系統的準直校正；且對多數的金屬材料而言，探測深度為 $200\sim 250\text{\AA}$ ，恆小於雷射光的波

長，故可忽略入射光在不同界面間所產生的相位差造成的干涉效應，此為 He-Ne 雷射的優點。

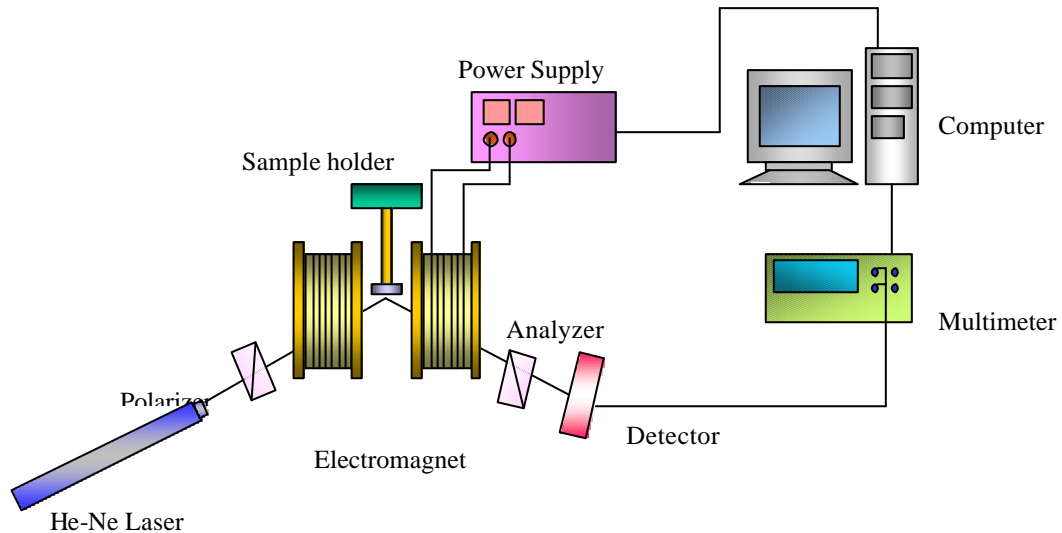


圖 3-7 LMOKE 裝置圖

起偏鏡 (Polarizer) 的作用為控制入射光的偏振態，設其偏振方向為 X 方向，檢偏鏡 (Analyzer) 與起偏鏡的偏振方向差 90 度，設為 Y 方向，以鑑別反射光的科爾旋轉角，如圖所示。經過檢偏鏡進入偵測器的光強度是反射光在 Y 軸上的分量，由於 f_k 角度很小，可假設光強度和 f_k 成一線性關係，和磁性介質的磁矩 M 亦成線性關係。即 $I \propto f_k \mu M$ 。也就是由科爾訊號能反應出待測磁性材料的磁矩。

樣品固定座

此裝置是架設一垂直可調高度的升降平台，在軸心位置製作可 360° 旋轉的不銹鋼棒以方便將樣品置於磁場中心位置，且可進行不同

角度的量測工作。

電磁鐵

由於本實驗樣品皆為軟磁材料，為避免純鐵鐵心造成的殘磁現象影響實驗的精確度，故本儀器所用之電磁鐵為利用黃銅裁切成車輪狀，外層以線圈纏繞。藉由改變外加電流大小來調變磁場。此電磁鐵能夠提供最大穩定的磁場為 650 Oe。

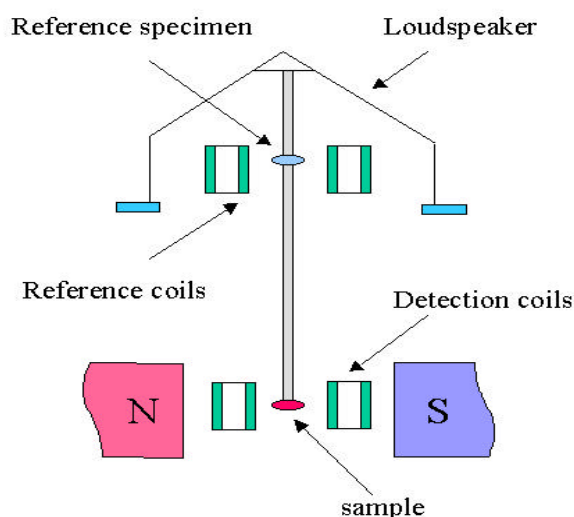
訊號量測系統

對於儀器的控制與訊號的讀取，完全以電腦程式搭配不同用途的介面卡進行，以數位/類比轉換卡(D/A converter)控制磁場電流源，利用高斯計(Gauss meter)來量測磁場與輸出電流的關係；將偵測器輸出訊號連接至多用途電表上，再以 GPIB 介面將電表中所讀得的科爾訊號傳至電腦中。

3-5 樣品振盪磁測儀 (Vibrating-sample magnetometer, VSM)

此量測方法為 Foner 所提出，其原理為待測試片於線圈附近振動引起磁通量變化，試片的形狀為棒狀或片狀，將試片固定於測試棒的一端，而測試棒的另一端與擴大器(Loudspeaker)連接或振動式機械裝置連接。當電流通過擴大器時，振動棒和試片以 80Hz 頻率振動，振幅約為 0.1mm，其振動方向與磁場垂直。由於樣品在磁場中振盪，使通過線圈的磁通量產生變化，在測試線圈(Detection coils)內造成電動勢隨時間變化。測試棒上裝置一標準試片(其飽和磁化量 M_s 為已知)，隨著測試棒振動時一起振動，亦可在參考線圈(Reference coils)上感應一電動勢，可比較測試線圈與參考線圈內所產生的電動勢差，電動勢差與待測樣品的磁矩成正比。VSM 裝置如圖 3-8 所示。

此量測方式可隨著樣品需求作適當的調整，且具有相當高的靈敏度，可偵測到的磁化量變化為 5×10^{-5} erg/Oe，磁場最大可加至 20000 Oe。



3-6 X-ray 繞射儀

當單一能量的 X 光以 θ 角入射並穿透晶體表面時,除了部分 X 光被晶格中的原子吸收外,大部分 X 光皆以入射角等於反射角的條件被散射出來。在某些散射角,相鄰晶面的散射波相位相同,光程差為波長的整數倍,產生建設性干涉。此條件即為布拉格定律(Bragg's law): $2d \sin\theta = n\lambda$ 。

儀器架設如圖 3-8 樣品震盪磁測試儀設備圖。儀器則以 2θ 角的結構因子 (structure factor) 不等於零時,記數器可在該特定的 2θ 角度收到繞射訊號。

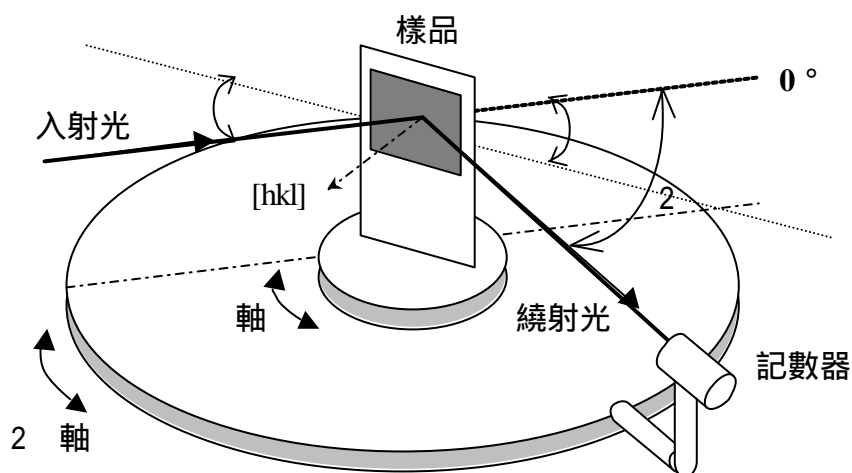


圖 3-9 $\theta/2\theta$ scan 裝置示意圖。當 θ 軸旋轉一 θ 角時, 2θ 軸同步地轉一 2θ 角

此種掃描方法所得到的繞射峰,對應的晶面一定是平行於樣品表面。對於粉末或是多晶薄膜的樣品而言,由於各種晶面都是隨意分佈,因此總是在某些區域找到某些晶面正好是平行於樣品表面的

情況，所以我們可以得到在繞射儀角度限制內各個晶面所對應的繞射峰。但對於單晶塊材或是磊晶薄膜而言，此掃描方法只能得到某一族晶面(平行樣品表面的晶面)的繞射峰。

3-7 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)表面分析

本實驗以原子力顯微鏡作為表面粗糙度分析的工具，其操作模式分為三種，接觸式(contact mode)、非接觸式(non-contact)及輕敲式(tapping mode)。我們是以輕敲式來測量薄膜表面的粗糙度。

原子力顯微鏡的原理

基本上三種操作模式都是利用如圖所示依附在懸臂(cantilever)上的小探針，來偵測探針與原子表面間的交互作用力。藉著具有三軸位移能力的壓電材料掃描器(piezoelectric scanner)，使探針在表面特定區域做來回掃描。此外系統的回饋電路與壓電材料掃描器在高度軸上距離微調能力相結合，可以使探針與材料表面的交互作用在掃描過程中保持一定值。所以當 AFM 掃描一區域，便可獲得掃描器在此區域每個位置的高度軸變化距離。此一訊號再經轉換就成為掃描區域表面高低起伏的影像。

接觸式 AFM，探針與試片表面作用力為排斥力，對距離變化非常敏銳，所以最容易獲得原子尺度的解析度。但由於探針與試片直接接觸，容易破壞試片表面或探針。非接觸式 AFM 是將探針與試片間距離拉大，由凡得瓦力來偵測表面起伏。雖然解決破壞表面的問題，但解析度較差。輕敲式 AFM 是由非接觸式 AFM 演變過來，縮小探針與表面距離，增加懸臂震動幅度，使懸臂向下震盪時接觸到表面。此種模式綜合以上的優缺點。

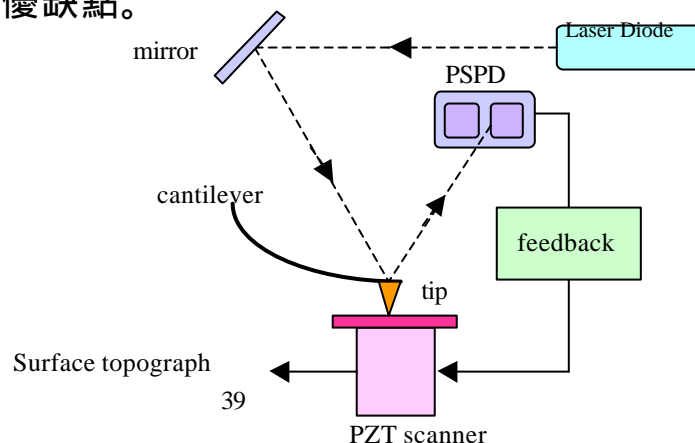


圖 3-10 接觸式原子力顯微鏡掃描原理

3-8 電子顯微鏡系統

穿透式電子顯微鏡的基本構造如圖 3-11 所示，其中包括以下幾個部份：

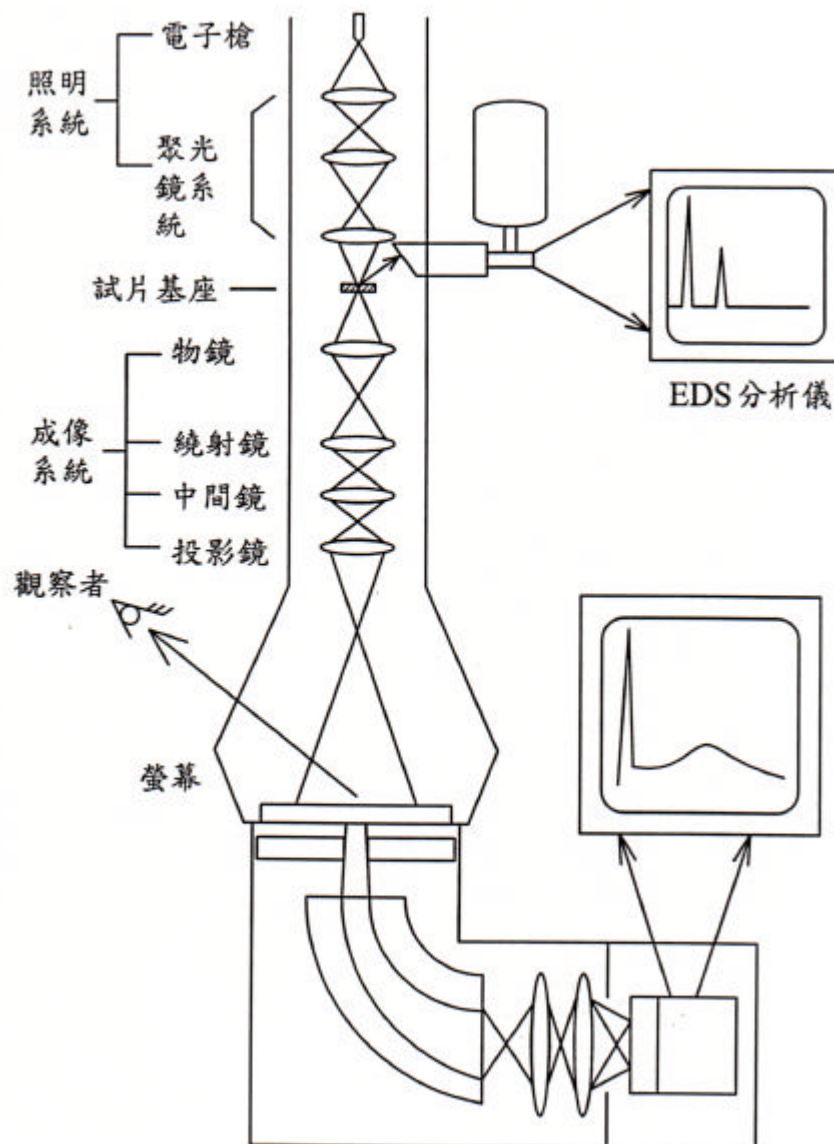


圖 3-11 穿透式電子顯微鏡的基本構造

(1) 照明系統(Illumination System)：

主要包括電子槍及聚光鏡系統(Condenser Lens System)，電子槍是產生電子的來源，對電鏡的性能影響極大，它主要包括燈絲(Filament)，也就是陰極作為電子源，和陽極作為加速之用。

(2) 試片基座

讓試片能經由試片座進到電子束路徑之裝置，並能精確控制試片之三軸向位移與兩軸傾轉角度。

(3) 成像系統(Image System)：

包括物鏡及多個投影鏡(Projective Lens)，物鏡負責與樣品作用後的電子束聚焦於物鏡的後焦聚面而得到繞射圖形，並將電子束作第一次放大於影像平面；投影鏡主要在於決定放大倍率及選擇呈現在螢幕的是繞射圖形或是影像，最後再放大至觀察的螢幕。

第四章 結果與討論

4-1 穿隧式磁阻元件的製備 (TMR)

本論文使用雙離子槍濺鍍系統來製備穿隧式磁阻元件。一開始計畫利用輔助槍高離子密度及低能量的特點，來氧化金屬鋁薄膜並進一步做出高磁阻變化率的元件。在這個系統下，我們做了薄膜結構以及氧化參數的調整，如氧化時間、輔助槍電流與電壓大小等。但是卻達不到理想的 MR 值，猜測是由於 Ar 離子轟擊效應以及其氧化機制的的不確定性等問題，所以在論文的後段便使用電漿氧化法去製備氧化鋁薄膜，期望能增加氧化的穩定度與再現性而在經過參數的調整後，成功製備出磁阻變化率高達 20% 的穿隧式磁阻元件。

4-1-1 製備參數的調變

樣品的膜層結構為 $\text{SiO}_2/\text{CoFe} (150\text{\AA}) / \text{AlO}_x/\text{NiFe} (100\text{\AA})$ ，首先使用的是簡單的三層結構，是為了要排除一些額外的因素而讓系統較為簡單。我們使用 3cm 離子槍去鍍製金屬膜，並利用輔助離子槍 Mark one 對金屬鋁去作氧化的動作。在功率上，NiFe 與 CoFe 為 30mA、750V，鋁則為 20mA、500V，對鋁用較低的功率是為了要得到一個較為平整的介面。工作氣壓則維持在 10^{-4} Torr 左右，較一般濺鍍系統要低上一個數量級，減少了由氣體所造成的散射效應，而使得濺射出的原子擁有更高的能量，因而得到一個更緻密的薄膜。此外是在室溫下鍍膜並採取 SiO_2 作為基板。

基本上我們採取以上的製程條件來進行以下的實驗，除非有特別

提到，否則便是依此設定。另外主要是針對氧化鋁厚度以及氧化製程如氧化時間、輔助槍之電壓、電流大小來進行調校以及討論。

4-1-1-a 氧化鋁厚度的調變：

為了清楚的區別上下鐵磁層的平行與反平行排列，進一步得到明顯的高低電阻差異，我們必須控制氧化鋁達到一定的厚度才能使的上下鐵磁層不會耦合(Couple)在一起。圖 4-1~3 則是不同鋁厚度下的磁滯曲線

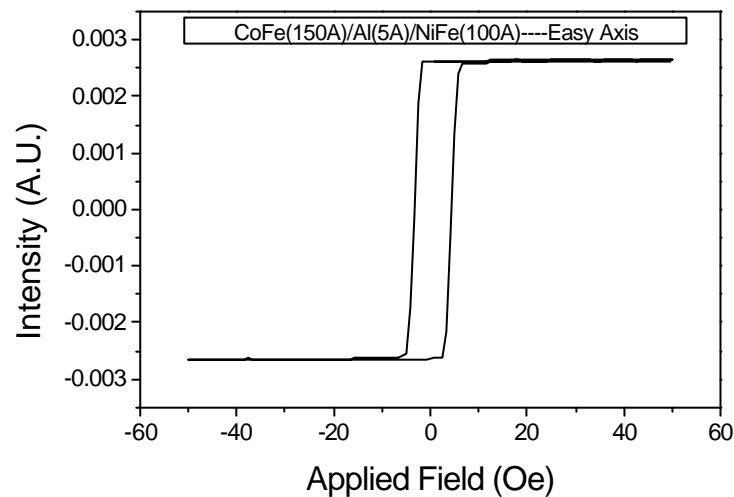


圖 4-1 鋁為 5Å 之磁滯曲線

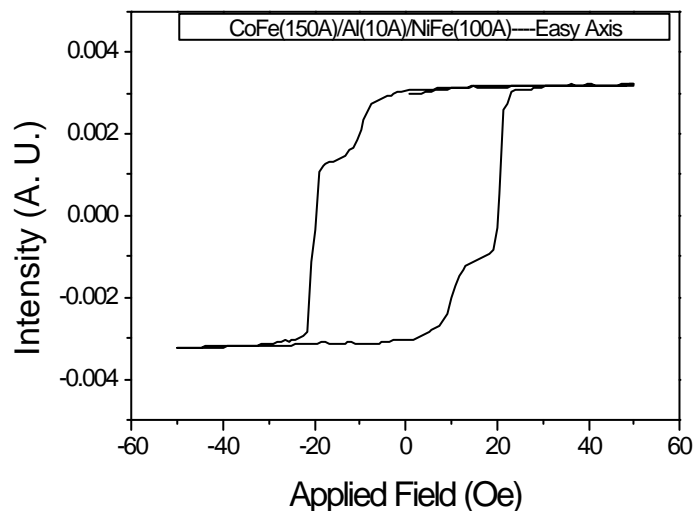


圖 4-2 鋁為 10Å 之磁滯曲線

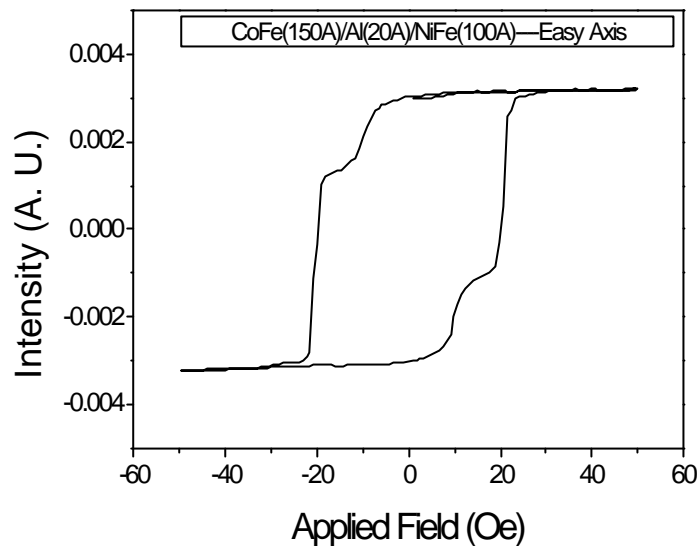
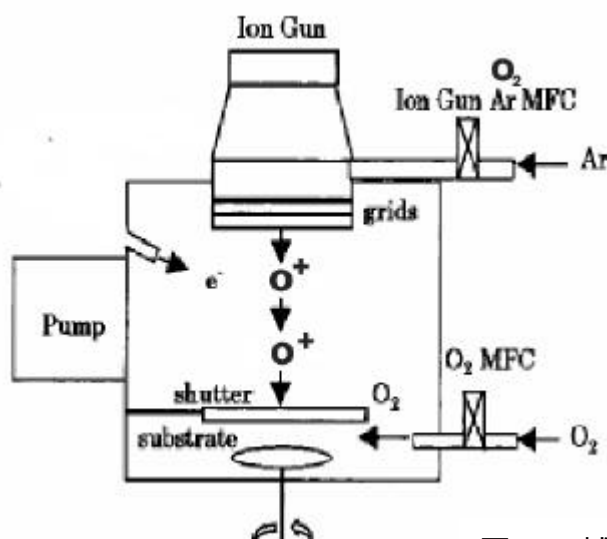


圖 4-3 鋁為 20Å 之磁滯曲線

觀察圖 4-1~3 可知當鋁的厚度到達 20Å 以上時，其厚度就足以提供隔絕的效果，在磁滯曲線上能夠有明顯的平臺產生，因此我們決定將絕緣層厚度控制在 20Å 左右來進行實驗。

4-1-1-b 氧化方法以及製程調變

如同之前所說，本研究中的初期主要是利用離子槍氧化的方法來進行鋁的氧化；其示意圖如下所示：



Oxidation Spec:

1. Oxidation with Oxygen ion Beam.
2. Working Pressure: 3.5×10^{-4}
3. Beam Voltage : 110V~75V
4. Beam Current : 1.1A~0.66A

以下的實驗均在此氧化製程範圍下進行調變。主要改變的條件有氧化時間、輔助槍之電壓以及電流大小。

調變氧化時間

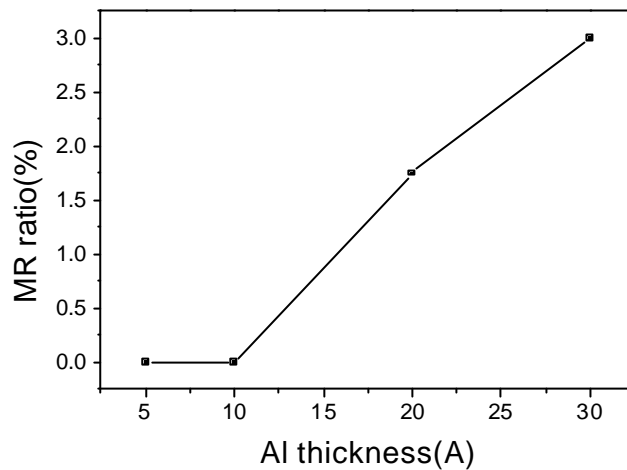


圖 4-5 氧化時間為 10 秒之鋁厚度與磁阻變化率關係圖

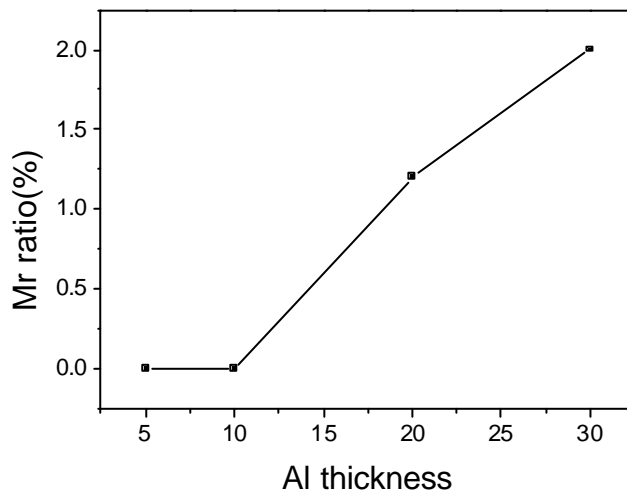


圖 4-6 氧化時間為 30 秒之鋁厚度與磁阻變化率關係圖

這個部分固定了輔助槍的電流在 1.1A，電壓在 100V 的大小。圖 4-5、4-6 主要在調變氧化時間並隨之調整鋁的厚度，我們可由圖 4-5 發現隨著鋁厚度增加，其磁阻變化率逐步上升，其主要原因為鋁較厚

時可以形成一無空孔狀態的能障因此我們可以發現隨著鋁厚度加厚時磁阻變化率可以明顯的上升。由圖 4-5 與圖 4-6 比較可以發現隨著氧化時間加長,磁阻變化率卻下降推測其主要原因為氧化時間加長後有可能會氧化到下面的鐵磁層進而使得磁阻變化率下降。

調變輔助槍電壓

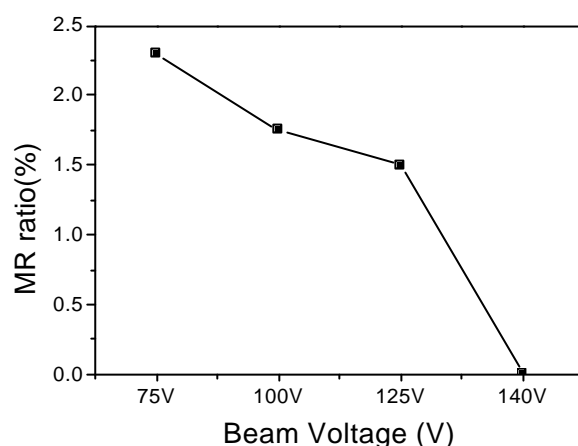


圖 4-7 鋁為 20Å 時輔助槍電壓對磁阻變化率關係圖

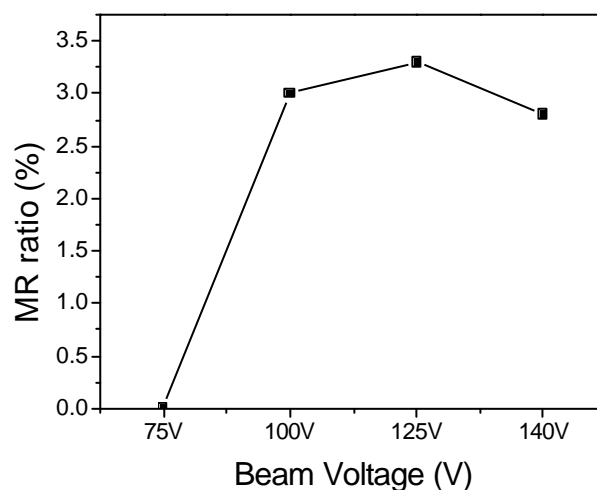


圖 4-8 鋁為 30Å 時輔助槍電壓對磁阻變化率關係圖

此部分則是固定輔助槍的電流為 1.1A、氧化時間為 10 秒，並分別對 20Å 以及 30Å 的鋁做輔助槍電壓數值上的調變，圖 4-7、4-8 主

要是在說明調變輔助槍電壓對磁阻變化率的影響。由圖 4-7 我們可以發現當鋁的厚度為 20\AA 時，其磁阻變化率會隨著輔助槍電壓的上升而降低。推測其主要原因為，當輔助槍電壓太高時其氧化深度會太深，導致氧化到下層的鐵磁層進而造成磁阻變化率的降低。圖 4-8 則為當鋁的厚度為 30\AA 時的情形，我們可以發現其磁阻變化率的最高值發生在輔助槍電壓為 125V 的時候可達 3.25% ，但隨著輔助槍電壓上升則磁阻變化率開始往下降。其主要原因亦為氧化過深的緣故。

調變 Beam current

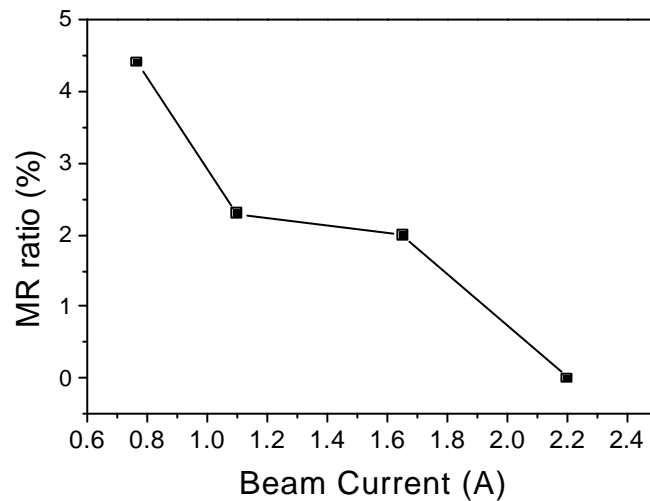


圖 4-9 鋁為 20\AA 時輔助槍電流對磁阻變化率關係圖

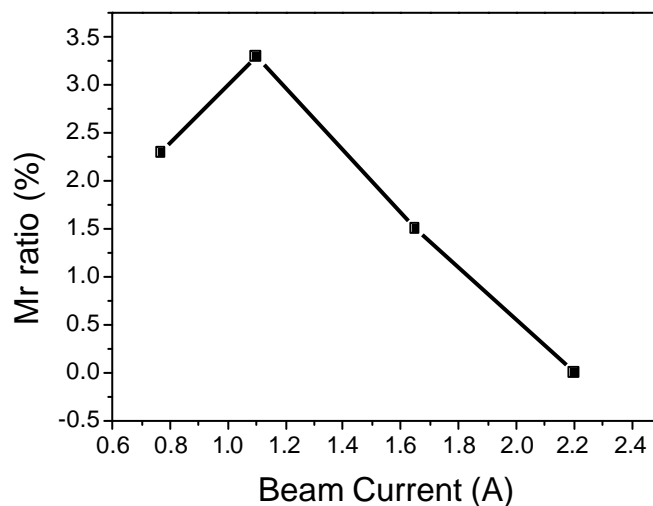


圖 4-10 鋁為 30Å 時輔助槍電流對磁阻變化率關係圖

此系列固定輔助槍電壓 100V、氧化時間 10 秒，同樣分別對 20Å 以及 30Å 的鋁做輔助槍電流數值上的調變。圖 4-9、4-10 是調變不同輔助槍電流對磁阻變化率的影響，我們可以明顯發現隨著電流上升磁阻變化率極速下降，有可能是因為電流上升造成氧化深度過深所造成的，與電壓過高的結果是接近的。

在經由上敘實驗的比較後，可以得到當鋁的厚度為 20Å 時，氧化時間 10 秒、輔助槍電流 1.1A、電壓 100V，為一適當的氧化條件。然而在這樣的條件下，所製備的穿隧式磁阻元件的磁阻變化率卻只有 3~5% 左右，故我們在膜層結構上做了調整。

4-1-1-3 膜層結構之調整 -- CoFe 層的加入

誠如之前所提到在調整一個氧化條件後，仍只有 3~5% 的磁阻變化率，此時我們在氧化鋁與 NiFe 的介面處插入了一層 CoFe，在不改變其他製程條件下，藉由 $\text{SiO}_2/\text{CoFe}/\text{AlOx}/\text{CoFe}(x)/\text{NiFe}$ 這樣的結構可以使得磁阻變化率大大提升到 8.0% (如圖 4-11)。其主要原因為 CoFe 的加入使得其自旋極化率增加，其磁阻變化率自然上升，但如圖 4-12 所示 CoFe 層若加的太厚又會使得上下鐵磁層耦合在一起，無法顯著

區分高低電阻態，進而造成磁阻變化率下降。

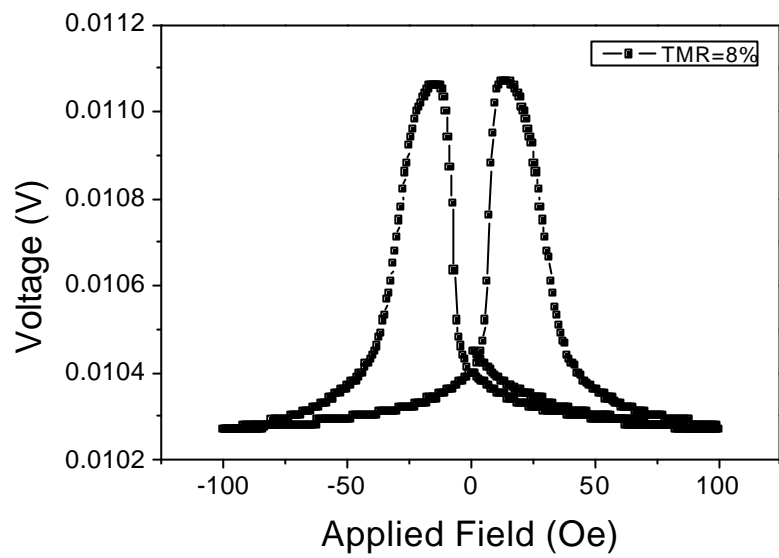


圖 4-11 在介面處加入 CoFe 後之磁阻變化率關係圖

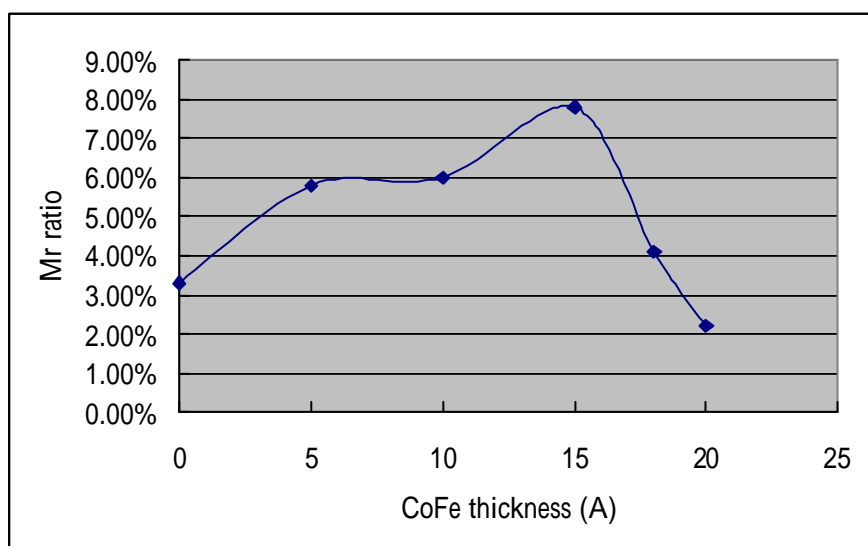


圖 4-12 CoFe 厚度對磁阻變化率關係圖

4-1-2 原子力顯微鏡之分析

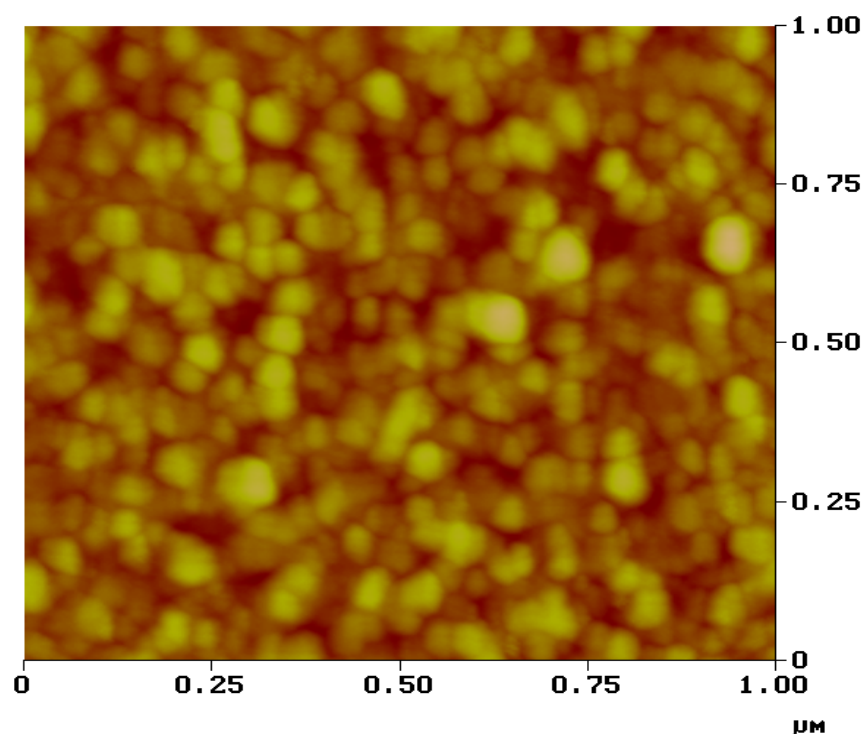


圖 4-13 基板之原子力顯微鏡影像

為了進一步提升磁阻變化率的表現，我們持續尋找並消除不利的因素。圖 4-13 為利用原子力顯微鏡來做 SiO_2 基板表面粗糙度的掃描，經計算所得其粗糙度非常大（ $\text{RMS} \sim 1.2\text{nm}$ ），此導致氧化鋁薄膜的不平整進而影響整體磁阻變化率的表現。此基板為交大 NDL 所成長 1000nm 的 SiO_2 ，為此原因而改使用由工研院電子所利用 CVD 所成長的 $2000 \text{ \AA} \text{SiO}_2$ 基板，其由原子力顯微鏡所量測出來的 RMS 約為 2 \AA 左右，相較於之前的 SiO_2 而言，其平整度非常好。後來由於載具 (Holder) 相容性的問題，我們將基板拿去試片切割機切割成 $1.9\text{cm} \times 1.7\text{cm}$ 面積，然而在光學顯微鏡下可發現其表面存在許多微小顆粒，推測其主要來源是因為在用切割機的過程中需要用水潤濕因此造成污染的問題，所以後來我們便改用手切割試片，並改用爐管所成長的

2000Å 的 SiO_2 (其 RMS 小於 2 Å), 就此解決基板之平整度的問題。

4-1-3 穿透式電子顯微鏡之分析與討論

在調整過膜層結構以及氧化條件，再加上基板問題的解決，發現在 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{CoFe}(250 \text{ Å})/\text{Al}(20 \text{ Å}) [100 \text{ V}, 1.1 \text{ A}, 10 \text{ Sec}]/\text{CoFe}(20 \text{ Å})/\text{NiFe}(100 \text{ Å})$ 的結構下可得到最佳的磁阻變化率約為 11.5%。而藉由 I-V fitting 的結果可知其能障厚度約為 22.9 Å 而其能障高度則為 0.827 eV。

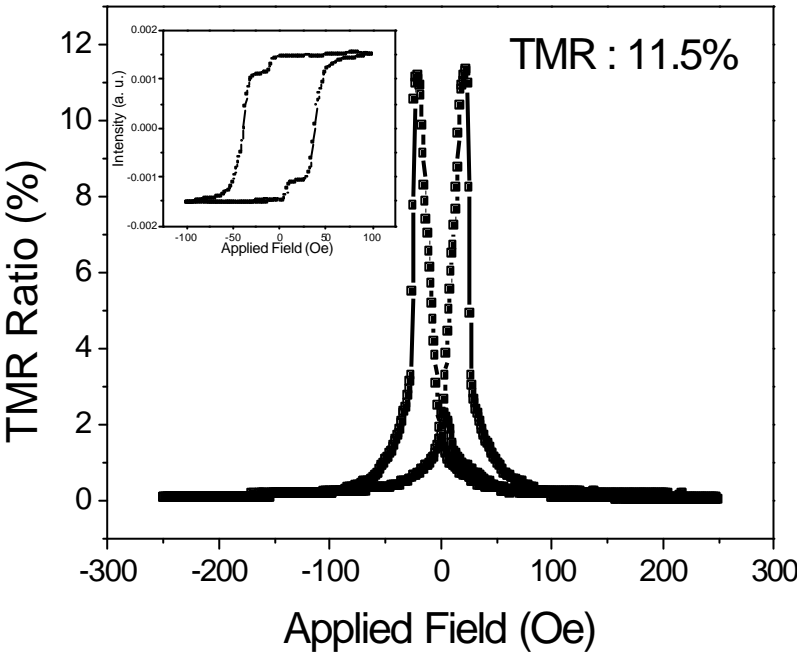


圖 4-14 使用輔助槍系統之最佳磁阻曲線

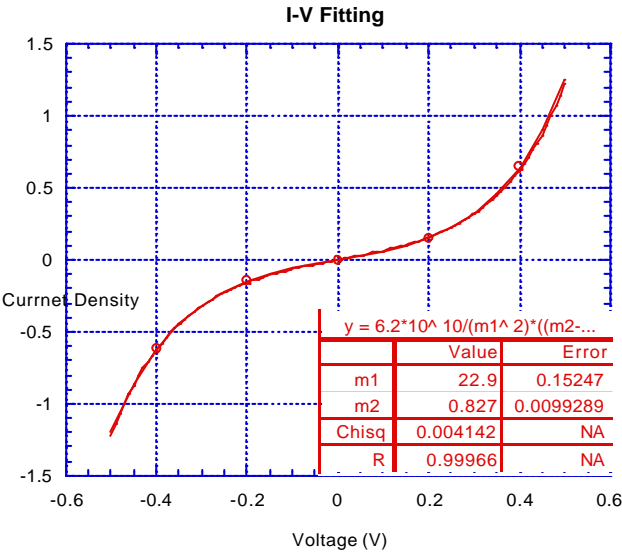


圖 4-15 電性量測與 I-V Fitting

雖然在此種結構下可以得到一頗高的磁阻變化率但藉由 I-V fitting 的結果發現我們的能障高度與文獻比較仍然是偏低的。因此我們將此片樣品拿去做穿透式電子顯微鏡的分析如圖 4-16 所示：

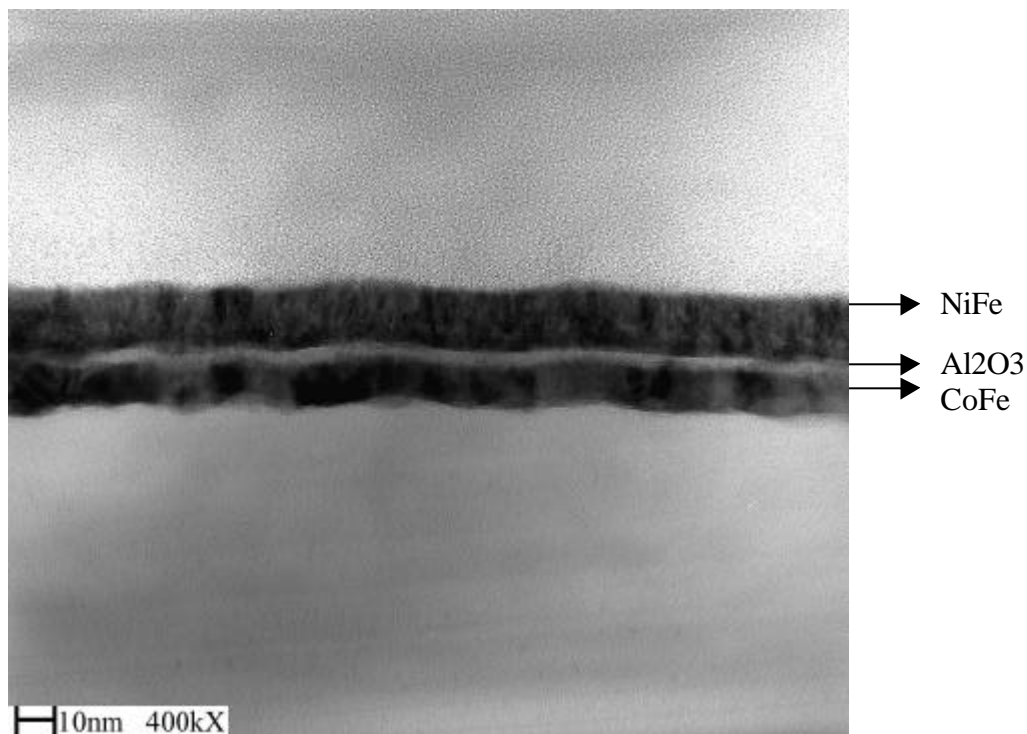


圖 4-16 穿隧式磁阻元件之穿透式電子顯微鏡影像

由上列所示之穿透式電子顯微鏡圖形我們可以得到下列幾點訊息：

(1)Ar 離子轟擊效應:由穿透式電子顯微鏡影像可得知由離子源所產生的 Ar 離子，由於其重量相對較輕，所以在成長薄膜時容易反彈到試片表面造成轟擊效應(Ion Damage)因此造成介面的起伏很大，進而使得絕緣層的絕緣特性下降，造成磁阻變化率下降。

(2)Mark 1 氧化機制的的不確定性:由實驗的結果發現，當我們利用 Mark 1 氧化時其氧化層的絕緣特性其實很容易隨著燈絲的使用時間增加而有所變化，推測其主要的原因為 Mark 1 除了氧化的功用外，其侵蝕(etching)的效果也相對顯著，而侵蝕的效應並不是我們可以藉由面版的離子束電壓與離子束電流所能控制的，因此才造成我們氧化條件上控制的再現性問題。

下面主要針對 Mark 1 的氧化機制進行討論與改善：

當我們再利用離子槍來進行氧化動作時主要會發生下列三種不同的機制：

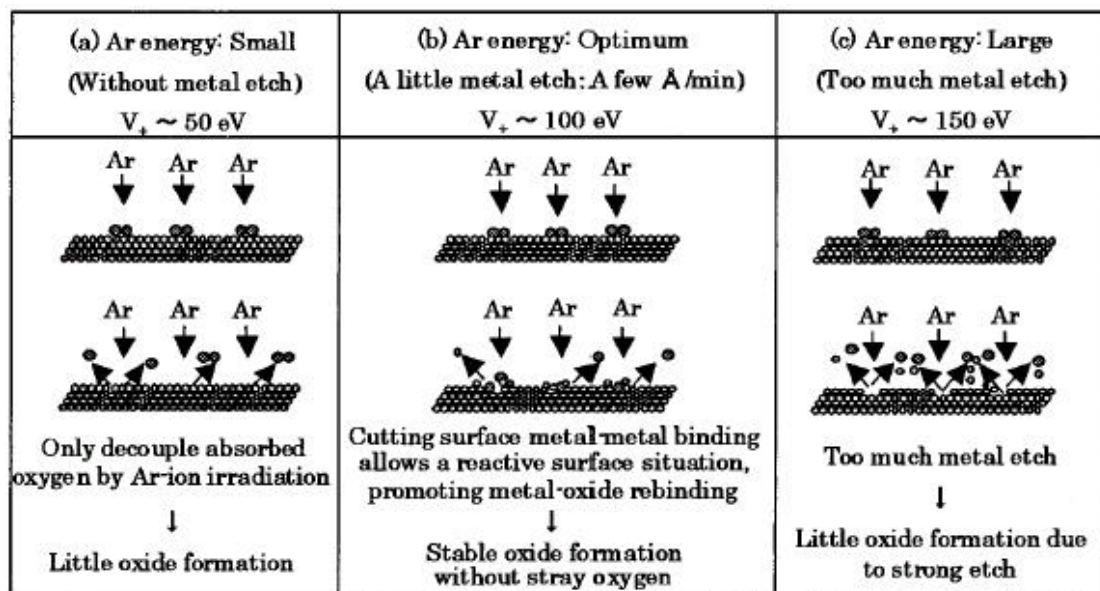


圖 4-17 離子槍不同氧化機制之示意圖

由上圖 4-17 可以得知離子束電壓的太低時其實氧化的效果並不

明顯($V < 50\text{eV}$)，而當離子束電壓太高時($V \sim 150\text{eV}$)，離子束就完全只有侵蝕的效果，而當離子束電流在 100eV 左右時，氧化以及侵蝕的效果是同時存在的，而在我們的系統中由於機器受限及所使用的氣氛為純氧氣的關係使得我們可以調變的離子束電壓的範圍為 $90\text{eV} \sim 120\text{eV}$ 之間，剛好是介於氧化與侵蝕兩種效果同時發生的範圍。另一方面，由實驗的結果得知侵蝕的效果其實與燈絲的使用時間的長短有關；因此使得我們的氧化條件在經過一段時間後便會改變，並需經常在做調整氧化製程的工作。除此之外利用 Mark 1 來進行氧化會有另外一個問題，那就是由於 Mark 1 所提供的是一低能量高劑量的氧離子，所以極容易有多餘的氧原子集中在氧化鋁表面，進而氧化上電極。圖 4-18、4-19 就是一個非常明顯的例子：

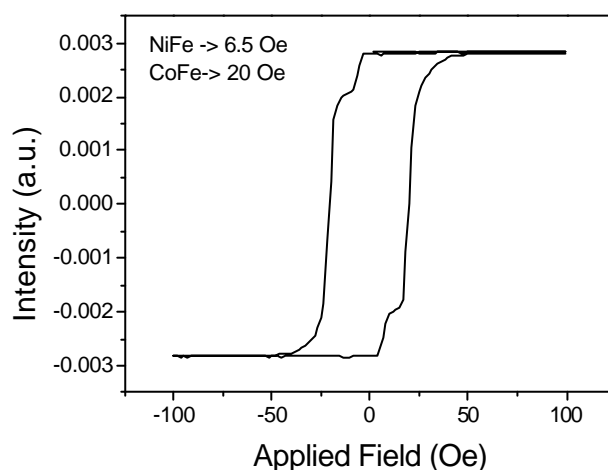


圖 4-18 NiFe 為上電極時的磁滯曲線

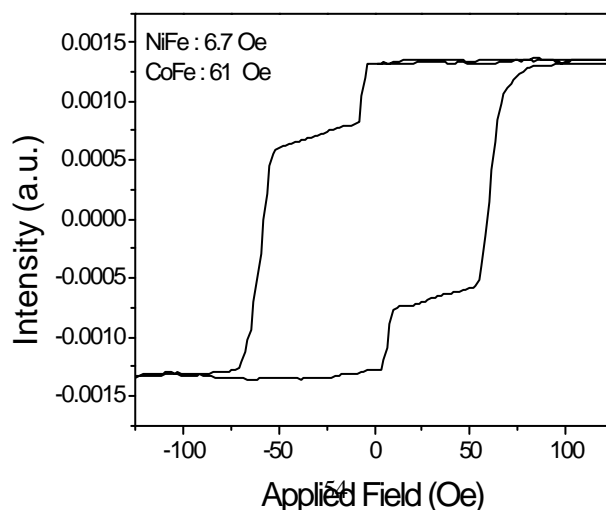


圖 4-19 CoFe 為上電極時的磁滯曲線

圖 4-18、4-19 分別是穿隧式磁阻元件的磁滯曲線。

其主要之結構分別為：

圖 4-18：Si/SiO₂/CoFe(250 Å)/Al₂O₃/NiFe(150 Å)

圖 4-19：Si/SiO₂/NiFe(150 Å)/Al₂O₃/CoFe(250 Å)

由於理論上只是單純的對換 NiFe 及 CoFe 的位置，應該不會影響個別鐵磁層的矯頑場，但事實上我們可以發現當把 CoFe 層調到氧化鋁層上面後其矯頑場增加非常多。推測其原因主要是因為，CoFe 被氧化鋁中多餘的氧原子氧化，形成 CoO 進而使得其矯頑場增加，這也間接證明藉由 Mark 1 氧化所形成的氧化鋁薄膜容易形成一多氧的狀態進而氧化上電極，使得其磁阻變化率降低。

此外，其實由文獻可以發現若比較雙離子槍系統與濺鍍系統 [35,36]，一般而言較高的磁阻變化率都是由濺鍍系統中所得離子槍濺鍍所得磁阻變化率約為 20%，而濺鍍系統則可提升到 40%，其可能的原因有下列幾點：

(1)雖然離子槍所沈積的薄膜其密度較高，但也由於其能量也較高，所以極有可能造成介面平整度較低及介面擴散的影響進而造成磁阻變化率下降的主因。

(2)一般而言濺鍍系統所搭配的是電漿產生器而我們所使用的是輔助濺鍍槍(Mark 1)雖然後者可產生低能量高劑量及高活性的氧離子，但由於其侵蝕效果亦強，使得我們在氧化製程上較難控制。由此可知，雙離子槍系統有不可避免的本質問題。

另外除了系統本身所遭遇的問題以外，藉由 Hard Mask 來製備穿隧式磁阻元件會遭遇到一個最嚴重的問題就是 Shadow Effect 所謂的 Shadow Effect 主要是發生形成的主因為 Hard Mask 本身厚度所導致的。雖然 Hard Mask 的厚度我們已經減薄到雷射加工的極限 ---100 μm ，但由於離子槍系統的準直性很好因此其 Shadow Effect 仍然相當明顯。Shadow Effect 主要會導致薄膜均勻性上的問題；由於我們已經使得鍍氧化鋁的那道 Mask 盡量做的很大，所以最重要的絕緣層不會碰到 Shadow Effect 的問題；但是在上下電極的沈積上我們則碰到相當嚴重的 Shadow Effect 的問題。由圖 4-20 的 CoFe 磁滯曲線可知 Shadow Effect 對電極所造成的影響。

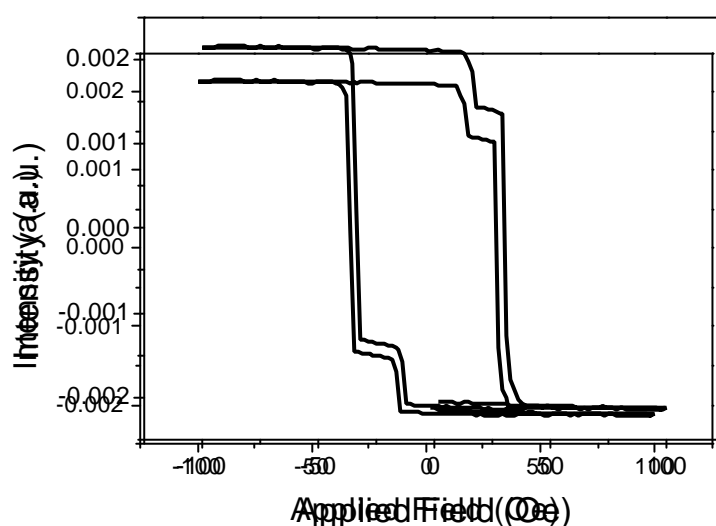


圖 4-20 CoFe 單層膜的磁滯曲線

由圖 4-20 推測，我們在單層的 CoFe 中竟然看到兩個曲線的翻轉，推測其原因主要是因為膜厚分佈的不均勻造成其矯頑場的不同，導致我們在單層的 CoFe 層中卻看到兩個磁性層翻轉的現象。而這個現象也間接造成 CoFe 的矯頑場偏低，進而使得上下鐵磁層(CoFe & NiFe)的矯頑場拉近，使得其沒辦法得到一完全的平行與反平行組

態，進而降低磁阻變化率。這點也可以藉由上述的磁阻曲線中驗證。

4-1-4 改變氧化機制 — 電漿氧化法

為了徹底解決輔助槍系統其氧化機制的不確定性問題，我們在裝料腔(loading chamber)中裝置了一電漿產生器，在通入純氧的氣氛下使用電漿氧化法去製備氧化鋁，期望能增加氧化的穩定度與再現性。

此處使用 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{CoFe}(250 \text{ \AA})/\text{Al}(16 \text{ \AA})/\text{NiFe}(150 \text{ \AA})$ 作為膜層結構，此部分的氧化條件主要是固定通氧流量的速率在 50sccm，所得氧壓則在 $1.26 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ ，並對氧化時間以及氧化功率做調變的動作。

以下則是相關的實驗結果。

氧化時間

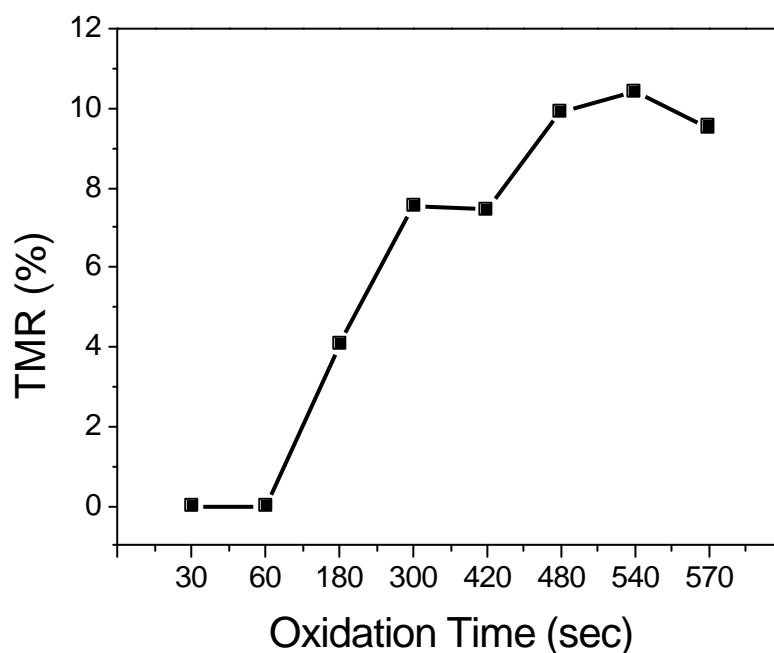


圖 4-21 電漿氧化法之氧化時間對磁阻變化率關係圖

此部分是固定氧化功率為 50W，調變氧化時間所得到的結果。其

趨勢與使用輔助槍是相同的，在過久的氧化時間時，會氧化至下面的鐵磁層，而導致磁阻變化率的下降。

氧化功率

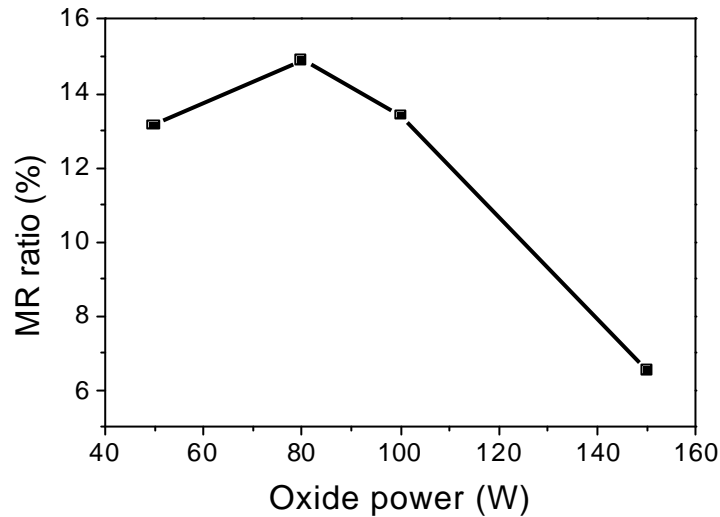
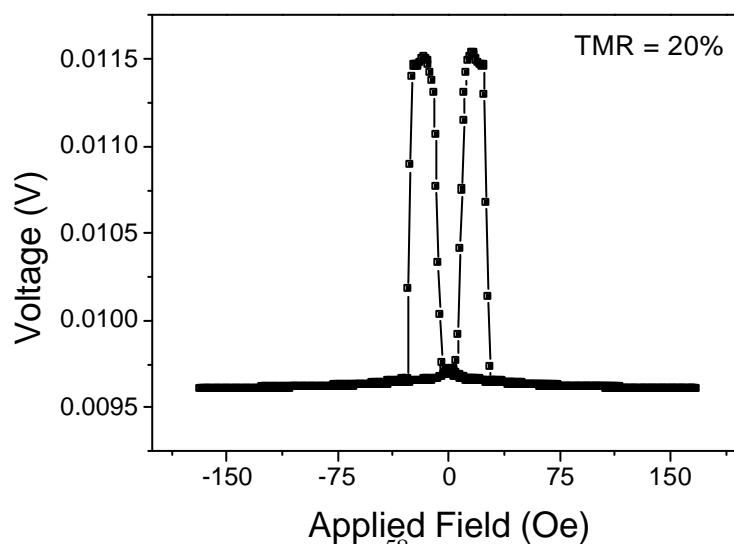


圖 4-22 電漿氧化法之氧化功率對磁阻變化率之關係圖

調整氧化功率，並固定氧化時間為六分鐘以及其他變數。最佳之製程條件為 80W，擁有將近 16%的磁阻變化率。

插入 CoFe 層

如同之前的實驗，藉由 $\text{SiO}_2/\text{CoFe}/\text{AlOx}/\text{CoFe}$ (1nm) /NiFe 這樣的結構可以使得磁阻變化率大大提升，搭配新的氧化條件其磁阻變化率可達到 20%(如圖 4-23)。其主要原因為 CoFe 的加入使得其自旋極化率增加，其磁阻變化率自然上升。



4-2 氧化鐵薄膜 $\text{AlOx}/\text{CoFe}(1\text{nm})/\text{NiFe}$ 之磁阻曲線

本實驗使用離子槍濺鍍系統，配合反應式(同時通入 Ar 與 O_2 的氣氛)濺鍍法來製備一系列鐵的氧化物薄膜。

在鍍膜參數上，主要有離子槍的電壓、電流大小以及通入的氧氣流量等參數可進行調校的工作。離子槍的電壓以及電流大小主要反應在濺射原子的能量以及鍍膜的速率上，而氧氣流量則是用來控制氧化物的種類。其餘如 Ar 流量為 6sccm、使用 Si(100)基版、在室溫下鍍膜以及薄膜厚度為 800Å 則是固定的條件。

在鐵的氧化物之中，由於 Fe_3O_4 的薄膜擁有高自旋極化率之故，為本研究最感興趣的部分。但由文獻回顧可得知，如果要得到良好的性質鍍膜溫度必須在 250 以上^[21]，這樣的鍍膜溫度會對穿隧式磁阻元件產生不良的影響，此乃由於絕緣層中的氧會產生擴散的行為，而導致磁阻變化率大幅的下降。為了解決這個問題，我們嘗試使用離子槍高能量、低工作壓力的特點，來降低鍍膜溫度。

4-2-1 不同鍍膜參數的結構分析

此部分主要針對離子槍所提供電流與電壓大小以及通氧速率來進行參數調變。

50mA 1250V

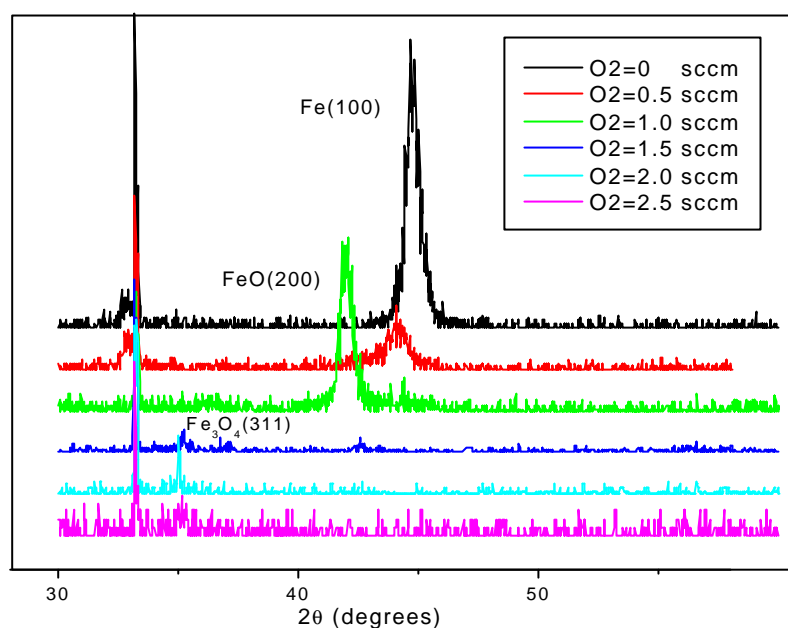


圖 4-24 離子槍電流 50mA 電壓 1250V 時，調變氧氣流量之 XRD 對應圖

50mA 1500V

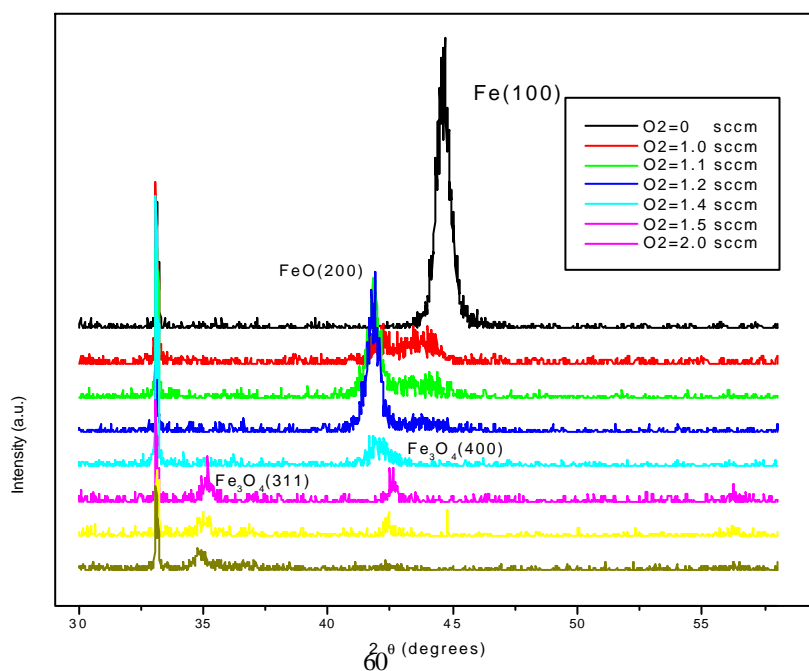


圖 4-25 離子槍電流 50mA 電壓 1500V 時，調變氧氣流量之 XRD 對應圖
40mA 1500V

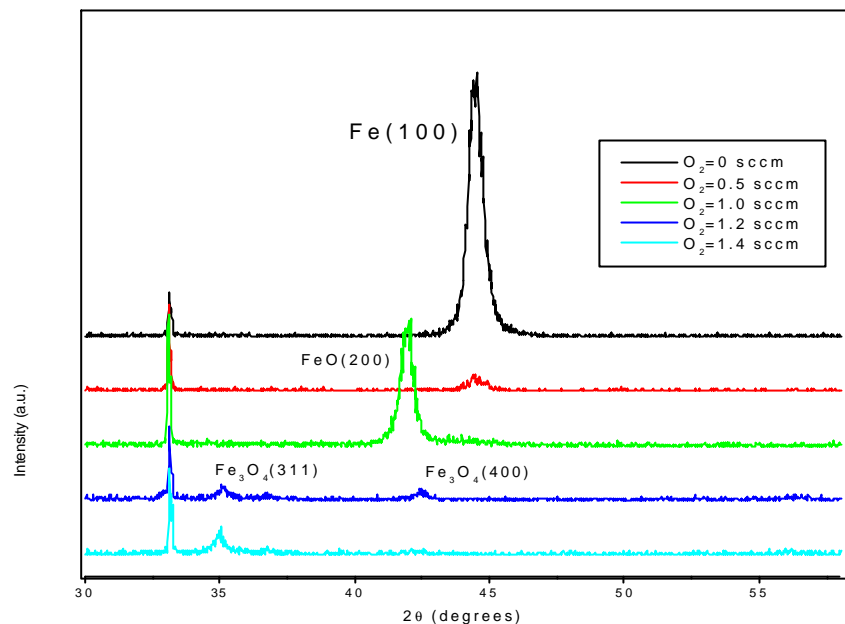


圖 4-26 離子槍電流 40mA 電壓 1500V 時，調變氧氣流量之 XRD 對應圖

分析上面的 X-ray 資料

1. 根據通入腔體的氧氣流量不同，由 X-ray 繞射峰的位移，可以明顯看到其結構上的改變，協助我們判斷為何種氧化物。由相圖^[1]上可得知，幾個較穩定的相分別為 FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 等，我們也的確看到在 XRD 的圖上出現了與這些氧化物所對應的繞射峰。在此處可以確定透過氧氣流量，我們可以控制氧化物的種類。

2. 固定電流，改變電壓：

電流大小可視作離子槍發射原子流的速率，顯著的影響在薄膜的鍍率上，而電壓的數值則主要與原子所攜帶的能量有關。根據上面的資料可以發現，在相同電流下，電壓值越高者，其強度越高

故推測其擁有較佳的結晶性，這是由於被濺射出的原子擁有較高的 **mobility** 所致。

3. 固定電壓，改變電流：

由於電流的改變直接反映在鍍率上，所以可以明顯看到通入較少的氧氣時便開始生成氧化物，這乃是因為擁有更多的時間去進行氧化。此外，由於鍍率放慢，有助於晶格的堆積，所以也可以看到更佳的結晶性。

由上面的資料可以知道，我們可藉由氧氣流量來決定所想要生成的氧化物種類。但若只以 XRD 的資料來做相的鑑定，則略顯證據薄弱，故仍須搭配其他分析工具來加以判斷。此外，在參考上敘的資料後，使用離子槍電流 40mA、電壓 1500V 為一標準條件來製備以下實驗的樣品。

4-2-2 氧化鐵薄膜之磁性質

我們利用離子槍電流 40mA、電壓 1500V 為最佳條件，去製備出一系列的氧化鐵薄膜，並使用樣品震盪磁測儀（VSM）來進行磁性質的量測。如同之前所說，只使用 XRD 去做相的鑑定是略顯不夠的，由表 4-1 可知，不同種類的氧化鐵擁有差異頗大的磁性質，於是乎這是一個很好的佐證去分辨不同種類的氧化鐵。

氧化物種類	磁性種類	M (emu/c.c.)	T _C or T _N (K)
a-Fe	鐵磁	1714	1043
FeO	反鐵磁	-----	198
Fe ₃ O ₄	陶鐵磁	471	850
a-Fe ₂ O ₃	反鐵磁	-----	950

γ -Fe ₂ O ₃	陶鐵磁	320	1020
--	-----	-----	------

表 4-1 不同種類氧化鐵之磁性質對應表

下面列出幾個磁性質最顯著的情形，製程條件則如上文所敘。

Fe

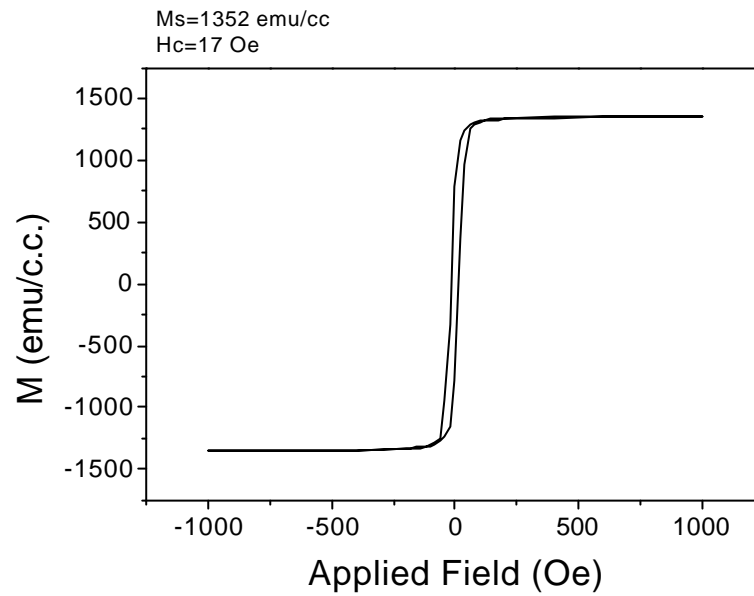


圖 4-27 Fe 之磁滯曲線

FeO

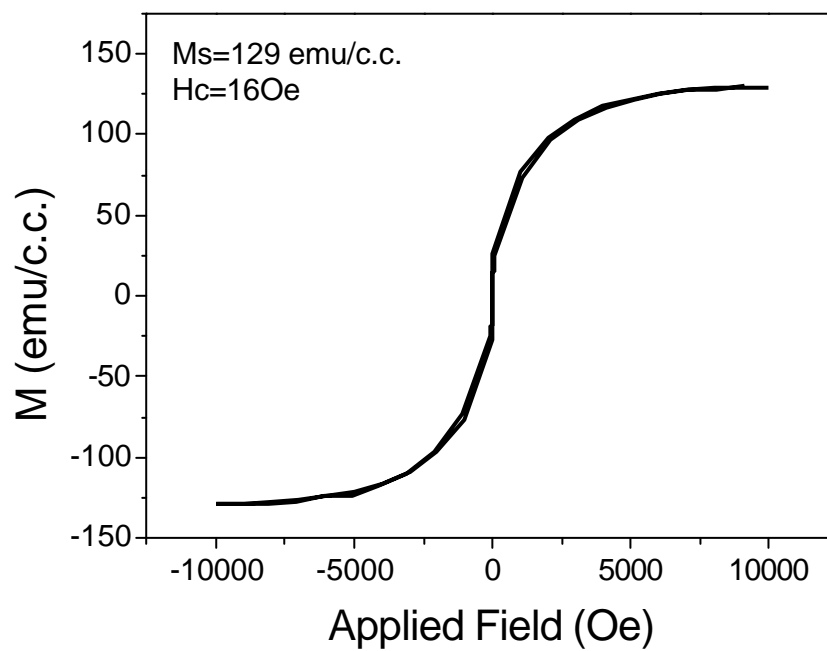


圖 4-28 FeO 之磁滯曲線

由圖 4-28，我們發覺到 FeO 的磁性質與塊材截然不同。如表 4-1 所示，FeO 的塊材為反鐵磁性，但薄膜呈現的卻是陶鐵磁的行為，實際上，這與之前 Y. K. Kim and M. Oliveria^[16]所發表的結果相同。根據圖 2-1^[1]上穩定的 FeO(Wustite)之最低生成溫度在 570℃，雖然薄膜與塊材在成相上所需的溫度未必相同，但由於我們是在室溫下製備試片，所以可以理解很難得到等化學計量比（stoichiometric）的 FeO，反而會生成 Fe_{1-x}O 。在鐵不足之處，會生成缺陷或空位。根據電荷平衡的觀念，有些 Fe 會帶正三價，此電荷分佈的結果，會造成類陶鐵磁性的行為。

Fe_3O_4

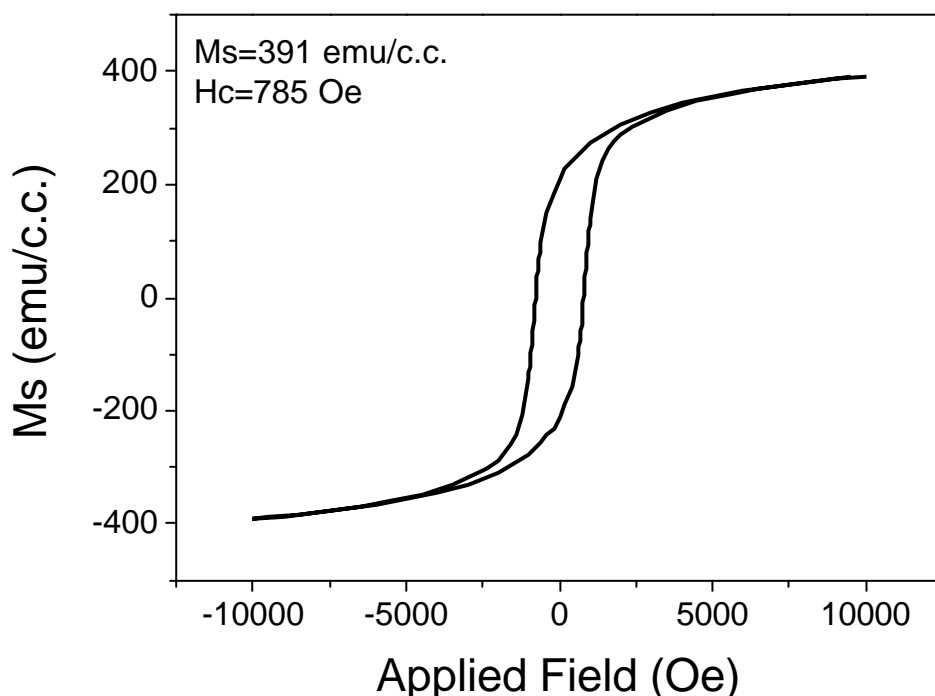


圖 4-29 Fe_3O_4 之磁滯曲線

同樣由相圖可知， Fe_3O_4 的穩定相生成溫度在 580 以上，但根據表 2-1 的整理，得知經由全球研究團隊的努力下，鍍膜溫度不斷地向下壓縮，至今最好的成果是在 250 。但在我們的製程下可以在室溫就鍍出 Fe_3O_4 的相，若以飽和磁化量（ $\sim 391 \text{ emu/c.c.}$ ）值作為比較的標準，則是至今最好的結果。這是由於利用離子槍的操作參數，一方面給予濺射原子很高的能量，一方面卻把鍍率調低來調整結晶的性質。此外，離子槍的低工作氣壓較一般濺鍍系統要低上一個數量級，減少了由氣體所造成的散射效應，而使得濺射出的原子擁有更高的能量。由於上敘兩個原因，使得濺射原子擁有較高的 mobility，而容易在較低的溫度下成相。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

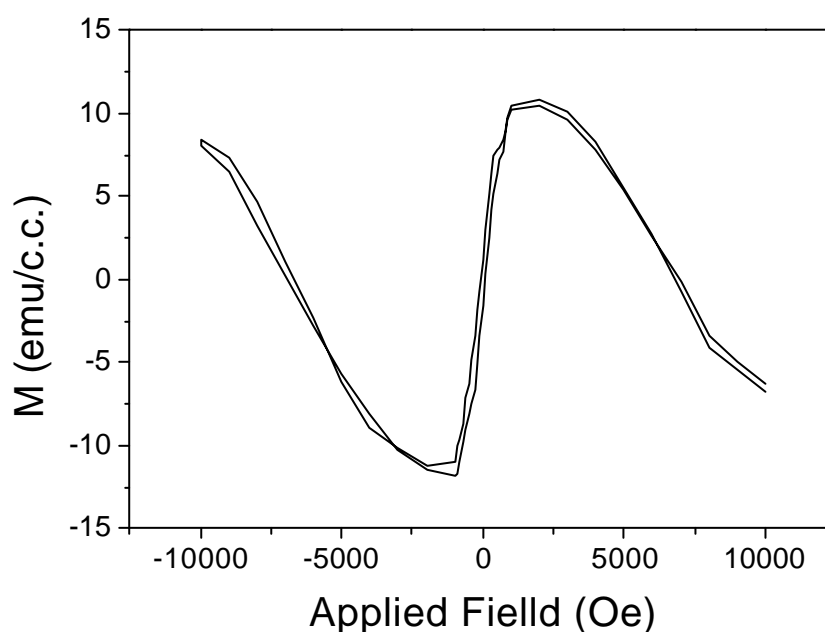


圖 4-30 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之磁滯曲線

由於 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是反鐵磁性，故我們所量到的磁滯曲線，主要是基板 (Si) 的逆磁效應，中間的順磁性則是由固定樣品用的石英棒所造成。

除了針對各個氧化物其磁性質加以討論之外，將同一功率下改變氧氣流量的樣品，作飽和磁化量以及矯頑場的對應圖，則更能清楚看出其變化以及震盪的情形，並且與我們的預測相同。

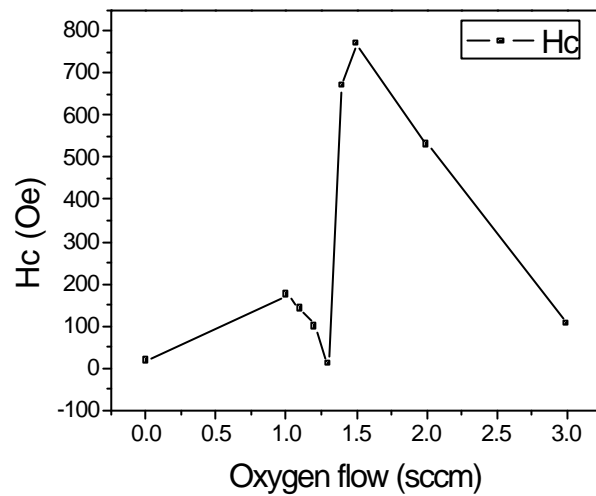


圖 4-31 氧氣流量對矯頑場的關係圖

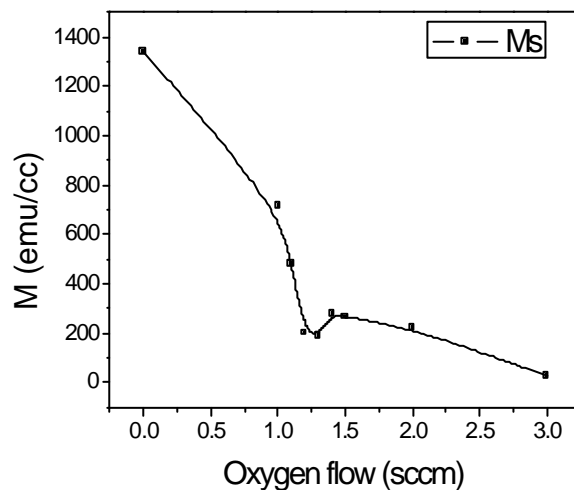


圖 4-32 氧氣流量對飽和磁化量的關係圖

如圖 4-31、4-32 所示，矯頑場 (H_c) 與飽和磁化量 (M_s) 呈現

一震盪的情形，如同之前所說這與我們所預測的相同。在一開始矯頑場隨著氧氣流量上升而上升，直到 FeO 生成為止而下降，接下來隨著 Fe_3O_4 的生成而造成矯頑場大幅的上升，之後則又因為 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量增多以致矯頑場隨之下降，同樣的情形發生在飽和磁化量的變化上，每個轉折點都對應著不同氧化物的生成。更重要的是，這樣變化的一個趨勢跟利用 XRD 來做相鑑定的結果是一致的。

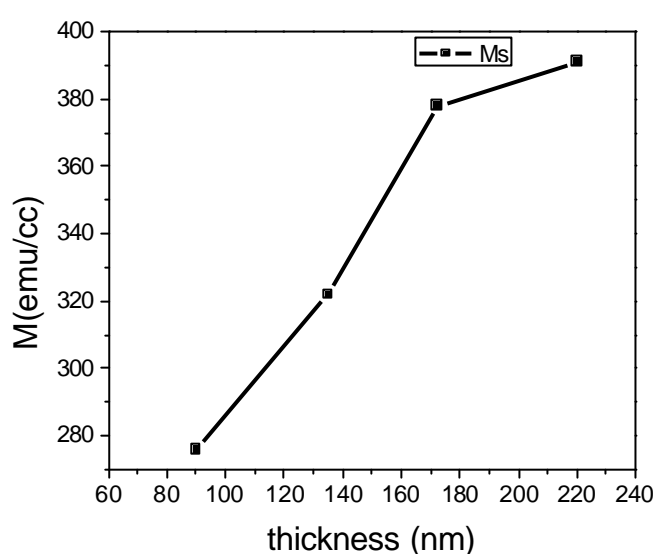


圖 4-33 飽和磁化量對厚度的關係圖

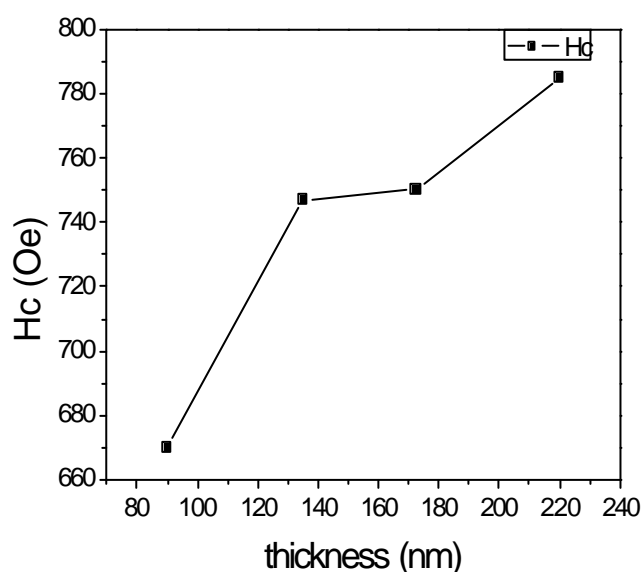


圖 4-34 矯頑場對厚度的關係圖

我們固定製程，僅改變厚度一項。可得到圖 4-33、4-34 針對飽和磁化量、矯頑場與厚度的關係圖，可以觀察到隨著厚度的下降，兩個數值都跟著下降，其中飽和磁化量已考慮體積效應，故可作為一參考的指標。此行為同樣在前人的文獻中有提到，吾人認為可能的原因有：

1. 薄膜在剛剛成長的時候，為一暫穩態，必需要有足夠的厚度才能成相，尤其是氧化物薄膜。
2. 在介面處不易維持一等化學計量比的關係，故當薄膜厚度越大時，此影響程度則越小。

4-2-3 ESCA 分析

此部分如同上文所稱，仍使用同一製程條件，僅在氧氣流量上作調變。圖 4-35 是由通入不同氧氣流量所做分析之疊加比較，可以清楚地發現到峰隨著氧化程度的增加由 Fe 的位置向 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的位置在做偏移。

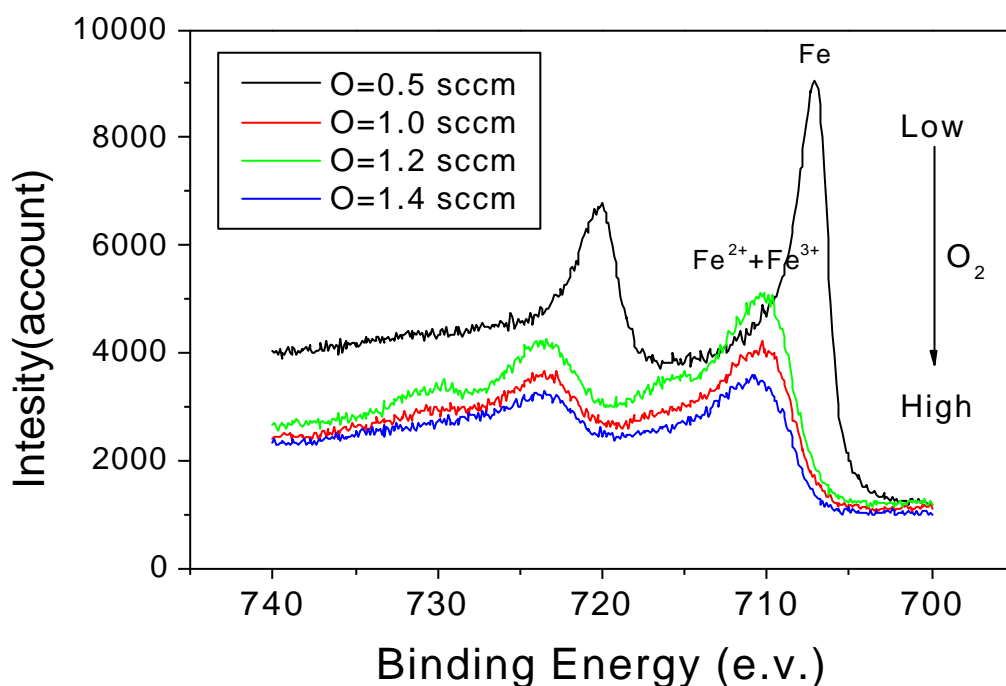


圖 4-35 不同氧氣流量之 ESCA 分析結果

上面只是作一趨勢上的分析，接來則是進一步地使用模擬軟體來計算，在 FeO 與 Fe₃O₄ 其 Fe²⁺、Fe³⁺ 的分佈比例。

氧化物種類	Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Fe + FeO	2	9	9
Fe ₃ O ₄	0	1	2
Fe ₂ O ₃	0	1	14

表 4-2 各個氧化物中鐵、二價鐵、三價鐵之比例表

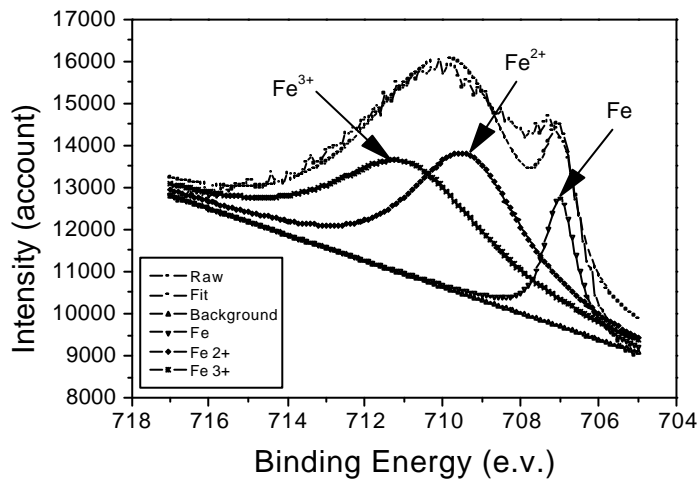


圖 4-36 Fe + FeO 之 ESCA 分析結果

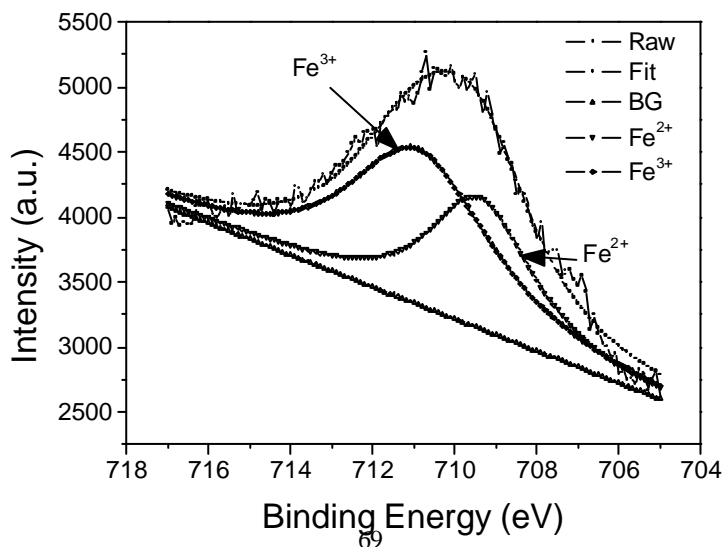


圖 4-37 Fe₃O₄ 之 ESCA 分析結果

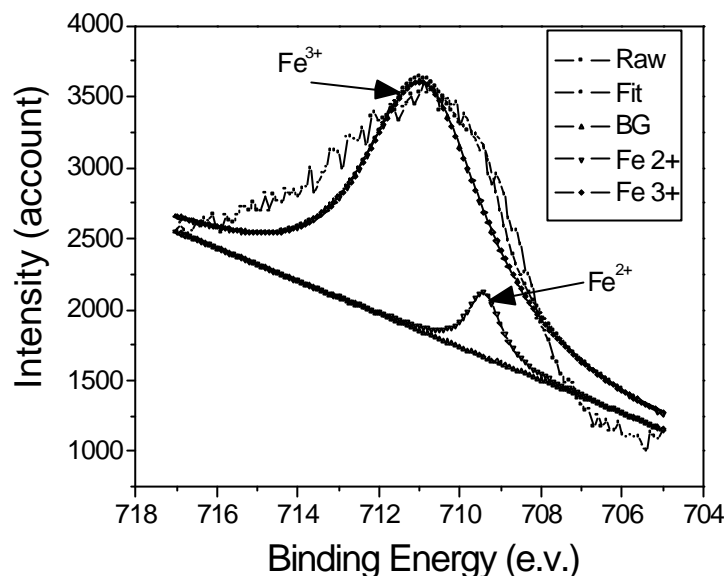


圖 4-38 Fe₂O₃ 之 ESCA 分析結果

根據上面分別對不同氧化物所做的分析可以更清楚的看到 Fe²⁺、Fe³⁺的分佈比例的增減，這也足以作為判對是何種氧化物的佐證。

在 FeO 的分析圖 4-36 中，可以看見有 Fe 峰的出現，這代表仍有殘餘的鐵未氧化，與 X-ray 的資料也是相吻合的。其次則是包含了部分 Fe³⁺，這證明為了電荷平衡之故，在 FeO 中有的鐵是帶三價的，也解釋了為何呈現陶鐵磁性的結果。

接著在 Fe₃O₄ 與 α-Fe₂O₃ 的分析圖(圖 4-37 圖 4-38)裡，則可以看到隨著氧化程度的增加，Fe³⁺的比例也越來越多，皆與預測情形符合。尤其在 Fe₃O₄ 的分析圖中，其二價與三價鐵之比例為一比二與理論相符合，為另一個佐證。

但是利用 ESCA 分析有一相當的模糊程度，原因在於鐵離子的修正因子是相同的，此外二價與三價鐵的位置太過於接近，故只能使用模擬的方法，去計算其峰包下所涵蓋之面積，進行兩者比例間的估

計，但仍有定性上比較的價值。

4-2-4 電阻值的變溫量測

由前言可知， Fe_3O_4 在接近 120K 左右時會發生 Verwey transition，造成電阻值大幅上升。由於此為相當特殊的電性行為，所以此現象也成為判斷是否為 Fe_3O_4 的重要依據。

此部分的試片是使用之前設定的最佳條件鍍製而成，分析則是由交大許世英老師的協助，利用 PPMS (Physical Properties Measurement System) 來進行低溫的電阻量測。

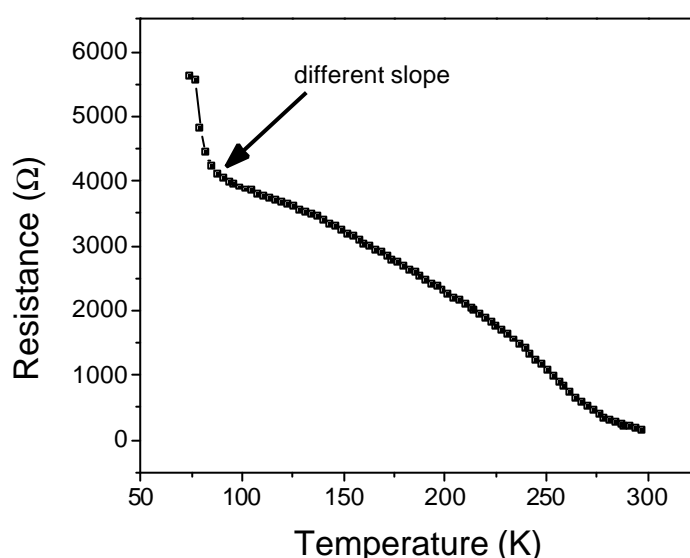


圖 4-39 Fe_3O_4 之變溫電阻量測結果

由圖 4-39 量測的結果，在 90K 左右電阻值出現了大幅上升的情形，我們認為此即是 Verwey transition 所導致的結果。但是與 Verwey transition 的正常溫度 120K 略有差異。首先，是由於薄膜與塊材在性質上有所不同。其次，我們所鍍製的薄膜也非是完美的單晶，由前人文獻可知其轉換溫度的準確與否，可視為檢驗薄膜品質的一個標準。這樣的一個情形同樣也反應在其飽和磁化量的數值上，我們最好的數值 391 emu/c.c. 離塊材的 471 emu/c.c. 仍有一段距離。但是我們已可由

此定性的去證明 Fe_3O_4 的存在。

4-3 氧化鐵薄膜在穿隧式磁阻的應用

4-3-1 樣品薄膜結構與製程條件

首先使用以鎳鐵、鈷鐵為主的三層結構，並搭配上使用電漿氧化法的氧化鋁絕緣層，這樣的結構在氧化條件為氧壓 1.26×10^{-1} Torr、功率 100W、氧化時間六分鐘，可以達到 15% 左右。之後在鎳鐵與氧化鋁的介面處，插入大約 10\AA 左右不同氧化鐵的薄膜，氧化鐵的製程以離子槍電流 40mA、電壓 1500V 為主，並使用之前所設定的氧氣流量去製備不同的氧化物，並觀察其性質的變化。

NiFe (150\AA)
Iron oxides (10\AA)
AlO_x (16\AA)
CoFe (250\AA)
SiO_2

圖 4-40 插入氧化鐵後穿隧式磁阻元件之薄膜結構

4-3-2 插入不同氧化鐵之磁阻變化率表現

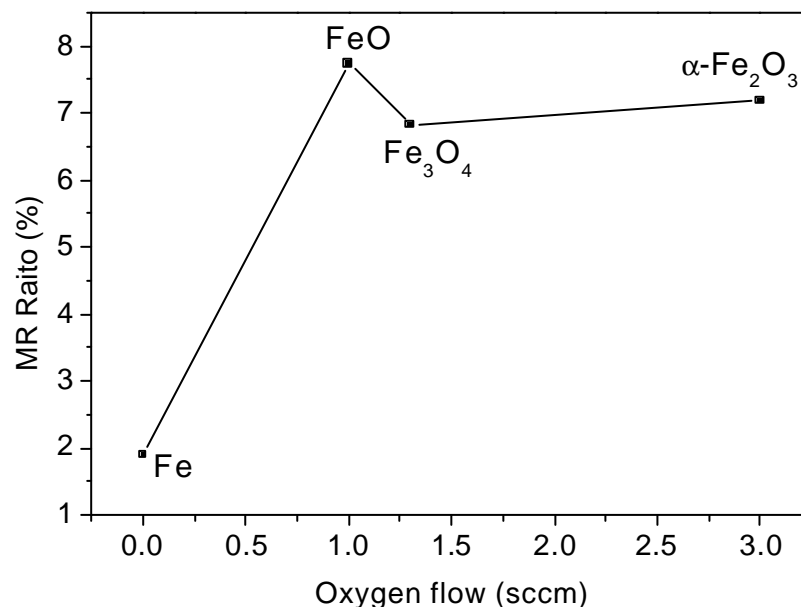


圖 4-41 插入不同氧化鐵其磁阻變化率關係圖
由圖 4-41 可以得到兩點結論：

1. 使用 Fe_3O_4 薄膜的樣品,其磁阻變化率表現並未如預期中的上升。
2. 各個氧化物間的磁阻變化率表現並無太大的差異。

我們做了以下兩個推論

1. 在初成長(initial growth)的時候,其薄膜的氧化情形並不同我們所預期,並非是等化學計量比。
2. 在氧化鋁與氧化鐵之間會有固態反應產生。

另一方面,這樣的行為也解釋了在前人的文獻中,以 Fe_3O_4 作為電極都不能達到很高的磁阻變化率,另一方面也有人認為^[22]這與材料間的複合效應有關,也就是說氧化鋁與 Fe_3O_4 之間未必有很好的搭配效果。

4-3-3 後退火處理

本部分所使用的實驗設備是由實驗室自行組裝的退火爐系統。其真空度約在 $2\sim3\times10^{-4}$ Torr, 使用熱電阻絲的方式加熱,並利用熱耦合電阻絲與溫控器進行溫度的回饋與控制。此次實驗退火時間均為三十分鐘,溫度間隔為 25 ,範圍從 100~200 。

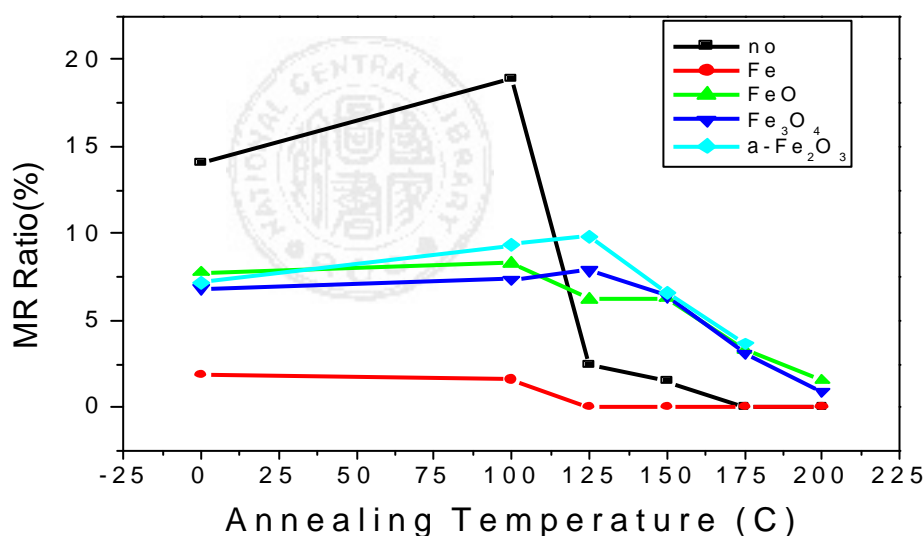


圖 4-42 插入不同氧化鐵其退火溫度與磁阻變化率關係圖

觀察圖 4-42 可得到以下數點結論

1. 基本的三層膜結構擁有最佳的磁阻變化率表現，退火 100 時，磁阻變化率達到 18.9%，但是之後便大幅度的下降。
2. 在介面處插入純鐵的樣品，其磁阻變化率大幅度的下降。推斷是由於鐵原子與氧化鋁搶氧，由電阻值的大幅下降，得知氧化鋁已不足作為一穿隧能障的功用。
3. 在介面處插入各種鐵的氧化物之樣品，在趨勢上則是雷同的，這與各個氧化物的初成長狀態相近有關，這可能解釋了以 Fe_3O_4 作為電極的穿隧式磁阻元件並未有預期的高磁阻變化率表現，因為在其介面位置並非維持在 Fe_3O_4 的狀態，而穿隧式磁阻的表現主要由介面的效應去控制，故無法貢獻出高的磁阻變化率值。此外磁阻變化率並不如預期的高，另一個原因則可能是材料的複合效應所致。值得注意的是其熱穩定性卻有相當的成長，由圖 4-42 可以看到沒有插入氧化鐵之元件在 100 時，磁阻變化率便大幅下降，甚至在 150 時元件便失去其磁阻變化率表現。反觀有插入氧化鐵的元件（無論是何種氧化鐵），即使到 150 仍維持一定的磁阻表現而且持續到 200 依然未喪失其磁阻變化率。

首先針對熱穩定性進行討論。基本結構的穿隧式磁阻元件其磁阻變化率表現對退火溫度的行為，可簡單闡述如下。一開始隨著溫度的上升，這樣的一個熱能可以使得氧與鋁做更緊密的結合，提升了氧化鋁薄膜的緻密程度，其磁阻變化率自然上升。然而當超過一臨界溫度時，氧反而從絕緣層處向周圍擴散，造成氧化鋁薄膜品質下降並影響到周圍鐵磁層的狀態，故磁阻變化率會大幅度的下降。若由此機制來看，其熱穩定性的增加乃是由於氧化鐵層發揮擴散阻絕層(diffusion barrier)的功用，阻擋了氧的擴散行為。但是在沒有插入氧化鐵的原件

中，氧的過度擴散導致能障高度大幅下降，因而失去其穿隧能障的作用。

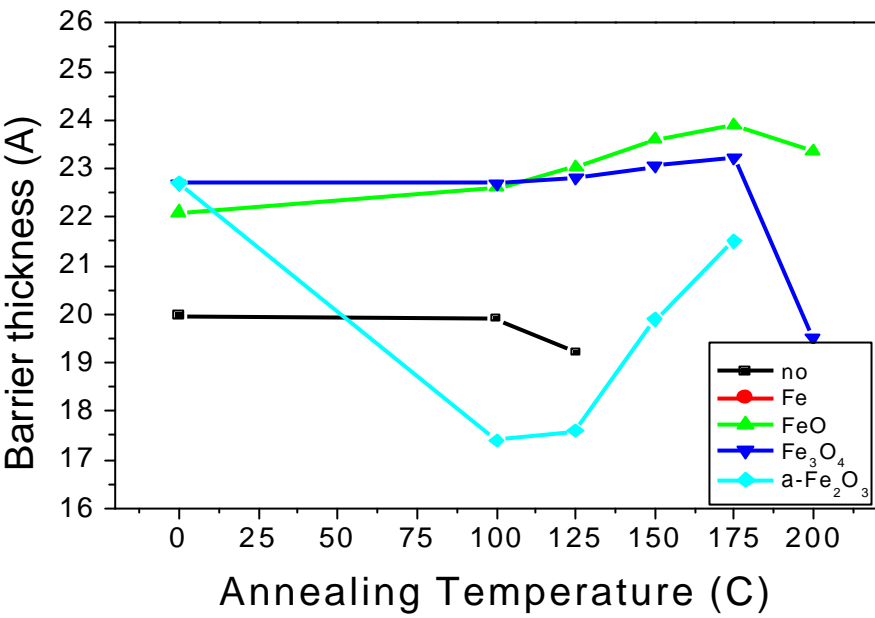


圖 4-43 插入不同氧化鐵其能障厚度與退火溫度關係圖

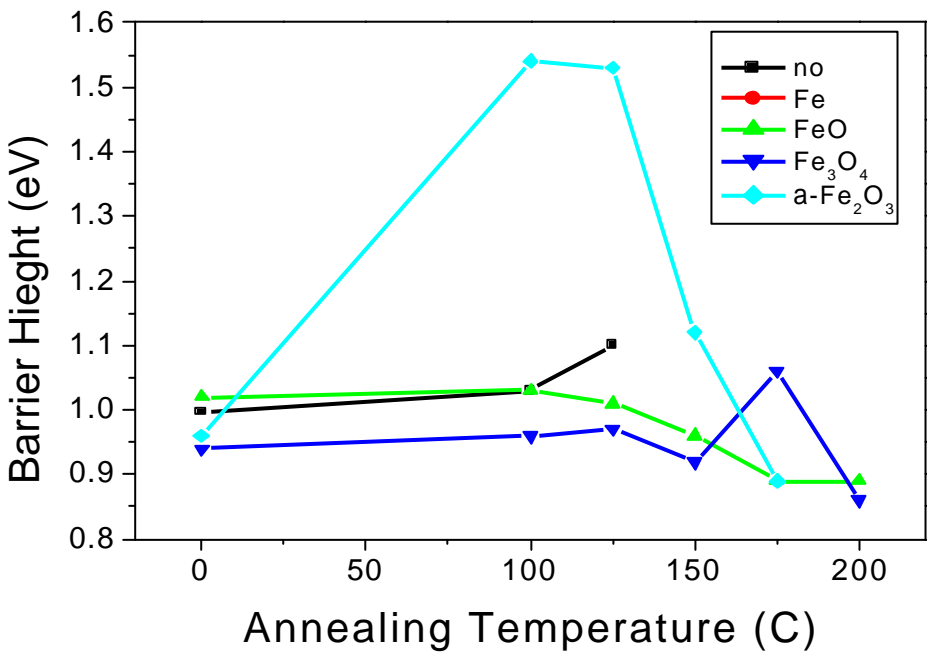


圖 4-44 插入不同氧化鐵其能障高度與退火溫度關係圖

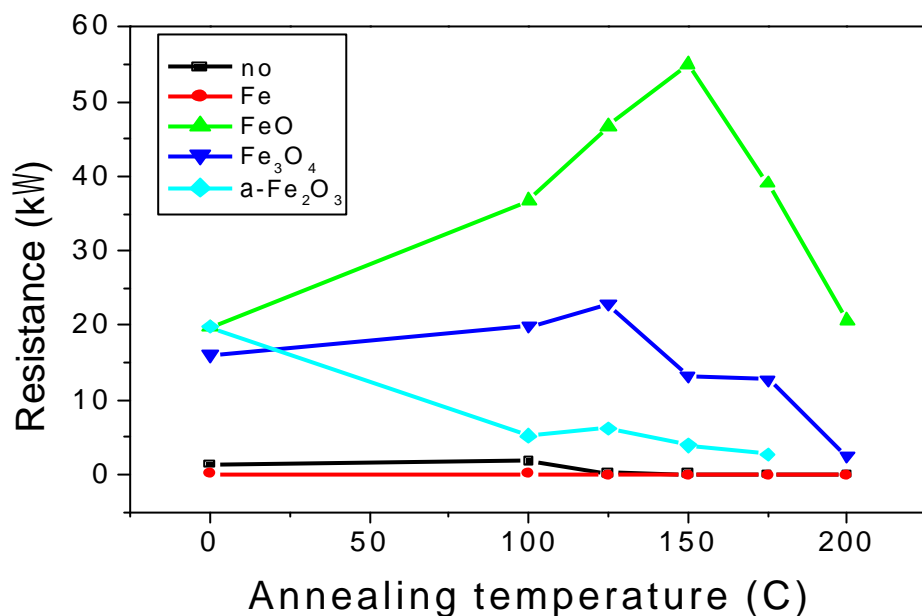


圖 4-45 插入不同氧化鐵其電阻值與退火溫度關係圖

利用四點量測所得的 I-V 曲線，搭配 Simmons model 可以得到能障厚度與能障高度的數值。能障厚度可視為有效氧化鋁的厚度，能障高度則是穿隧能障的強度，在這裡與氧化鋁的緻密程度成正相關。由圖 4-43、44 可以發現到，其變化的情形與上面所描述的機制是相吻合的，也就是說隨著溫度上升而能障高度跟著上升時，代表著氧化鋁薄膜的緻密程度的增加，然而當溫度過高使得絕緣層中的氧產生擴散行為時，則可以看到能障厚度隨之上升，能障高度卻往下掉。

接下對各種氧化物進行探討。首先觀察電阻對退火溫度的圖(圖 4-45)，讓我們先做一個假設，電阻的主要貢獻是由氧化鋁的氧化程度決定，由於氧化鐵的厚度太薄而尚未成相，故在此忽略其在電阻上

的貢獻。由此想法出發，則可推論當元件擁有較大的電阻值則表示鋁被氧化的更加完全，甚至從他處擷取了氧，最大的可能便在氧化鐵薄膜身上。然而，觀察圖 4-45 不同種類的氧化鐵相關曲線，則可發現到隨著三價鐵比例的增多而電阻依序下降的情形，也就是說 FeO 擁有最大的電阻值而 Fe_2O_3 則是最小，也就是說，鋁從 FeO 處獲得更多的氧與之結合，但這樣的情形在 Fe_2O_3 上卻不顯著，我們可由此推論鋁可從二價鐵身上獲得氧，但未必發生在三價鐵上。總而言之，在三種氧化物中以 Fe_2O_3 的穩定性最佳。有趣的是，在初鍍膜時三者的電阻值是接近的，這表示如此的差異必與退火的機制有關，我們會在之後的討論中會再度提到。

其次，則是進一步的利用能障高度與能障厚度來討論絕緣層中氧的擴散機制。氧的擴散會導致兩種結果，其一是氧與鋁擁有更佳的一個結合（能障高度上升），其二則是氧擴散到介面處的鐵磁層（能障厚度上升），當然，這兩個效應也會互相影響。不過，一般而言，在相對低溫時是由前者為主要貢獻，故磁阻變化率上升，而在相對高溫的時候，則是由後者為主要的貢獻，故磁阻變化率下降。

誠如之前所說，三種不同的氧化鐵薄膜便扮演著擴散阻絕層的角色，故能提升熱穩定性。但這卻無法解釋 Fe_2O_3 在能障高度與能障厚度上的獨特表現，於是乎我們綜合之前的說法，再加以推論之，便發現到當溫度上升之時，由於 Fe_2O_3 為最穩定的氧化態，甚至鋁也無法由它身上獲得太多的氧（所以其電阻值是較低的），於是推論三價鐵在介面處搶走了較為寬鬆結合的氧化鋁，如此便能解釋能障厚度的大幅下降，甚至低於沒有插入氧化鐵的樣品。另一方面，由於熱能而導致氧與鋁間的緊密結合，仍然在氧化鋁的中間發生，而且在能障厚度的大幅下降影響下，能障高度上升就更加顯著，對應著近乎 50% 的磁

阻變化率成長，代表此現象並非是模擬上的失誤。隨著溫度上升，仍然會有能障厚度上升的情形，這是由於氧的擴散速度過快之故。

插入金屬鐵時，由於金屬鐵極易與氧結合故會破壞氧化鋁的緻密程度，導致磁阻變化率大幅的下降。而 FeO 與 Fe₃O₄ 的行為則與所預期的相同。

P.P.Freitas^[37]曾提到在穿隧式磁阻元件的介面處加入一層約 10 25Å 左右的鐵後利用電漿氧化之，可以使得樣品在 380 °C 仍有相當高的一個磁阻變化率表現，其所持的理由為 Fe 與 Fe₃O₄ 的生成，補充了電極中極化率的損失。但在本實驗中，並無出現顯著的高磁阻變化率表現，可能原因如下。

1. 樣品未做表面覆蓋的處理，加上退火爐之真空度只有 10^{-4} Torr，故極有可能會有氧原子從外界擴散進來，使得磁阻變化率下降的行為更加顯著。
2. 由於使用 Hard mask 製備樣品，故元件截面積約為 $40000\mu\text{m}^2$ ，這樣一個大的面積，極易產生缺陷。

第五章 結 論

本論文成功的利用離子槍濺鍍系統製備出一系列高品質的氧化鐵薄膜以及穿遂式磁阻元件。

在穿遂式磁阻元件中，最重要的關鍵是在其氧化絕緣層的製備。由於離子槍高能量的特性，得以製備出薄而緻密的氧化鋁薄膜，進一步獲得磁阻變化率高達 20% 之穿遂式磁阻元件。實驗結果顯示，氧化機制與離子槍之電流密度、電壓大小以及作用時間都密切相關。根據進一步由穿透式電子顯微鏡(TEM)所顯露的資訊顯示，仍有 Ar 離子轟擊效應等問題存在，尚有賴更進一步的研究與改進。

本研究中採取反應式濺鍍法製備出一系列氧化鐵薄膜，氧化物的種類隨著通入氧氣的流量呈現明顯的相關性。根據 ESCA 所做 Fe 的價數比例分析驗證 Fe_{1-x}O 薄膜成陶鐵磁性的原因。此外，在室溫下製備出矯頑場 785 Oe、飽和磁化量 391emu/cc 的 Fe_3O_4 類磊晶薄膜，相對於一般論文上指出至少需 250°C 以上的鍍膜溫度，可說是大幅的進步。

最後則將這兩部分的工作進行結合，在穿隧式磁阻之介面處插入約 1 奈米厚度的不同種類之氧化鐵薄膜，其結果顯現有效地提升了元件的熱穩定性，

第六章 Reference

1. L.S. Darken and R.W. Gurry, *J. Am. Chem. Soc.* **67**,1398(1946)
2. C.R.A. Catlow and B.E.F. Fender, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **8**, 3267 (1975)
3. W.L. Roth, *Phys. Rev.* **110**,1333 (1959)
4. 陳恭, 劉伊郎, “氧化鐵 (Fe_3O_4) 薄膜與超晶格”, 物理雙月刊, 二十二卷第六期, P592 (2000)
5. *Ferromagnetic Materials*, edited by E. P. Wohlfarth (North Holland, Amsterdam, 1982), Vol. 3 ,pp.260-268
6. G. Shirane, S.J. Pickart, R. Nathans et al., *J. Phys. Chem. Solids.* **10**, 37 (1959)
7. T. Ruskov, T. Tomov, *Phys. Status Solidi (a)* **37**, 295 (1976)
8. M. Julliere, *Phys. Lett. A* **54**, 225 (1975)
9. Masakiyo Tsunoda, Kazuhiro Nishikawa, Satoshi Ogata, and Migaku Takahashi, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3135 (2002)
10. Freitas PP, Cardoso S, Sousa R, et al., *IEEE T MAGN* **36** (5), 2796-2801 (2000)
11. Tehrani S, Slaughter JM, Chen E, et al., *IEEE T MAGN* **35** (5), 2814-2819 (1999)
12. Girgis E, Schelten J, Gruenberg P, et al., *IEEE T ELECTRON DEV* **47** (4), 697-701 (2000)
13. Introduction to Magnetic Materials, edited by B.D. Cullity, pp.586-587
14. Y. Suzuki, R.B. van Dover et al., *Appl. Phys. Lett.* 68, **714** (1996)
15. D.M. Lind, S.D. Berry, G. Chern, H. Mathias, and L.R. Testardi, *Phys. Rev. B.* **45**, 1838 (1992).

16. Y. K. Kim and M. Oliveria, *J. Appl. Phys.* **75**, 431 (1994)
17. D. T. Margulies, F. T. Parker, F. E. Spada, R. S. Goldman, J. Li, R. Sinclair, and A. E. BerKorwitz, *Phys. Rev. B.* **53**, 9175 (1996).
18. S. B. Ogale et al., *Phys. Rev. B.* **57**, 7823 (1998)
19. G.Q. Gong, A. Gupta, Gang Xiao et al., *Phys. Rev. B.* **56**, 5096 (1998)
20. Sangeeta Kale et al., *Phys. Rev. B.* **64**, 205413-1 (2001)
21. Susumu Soeya, Jun Hayakawa et al., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 823 (2002)
22. Hiroshi Matasuda, Manabu Takeuchi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L387 (2002)
23. Ken-ichi Aoshima and Shan X. Wang, *J. Appl. Phys.* **91**, 7146 (2002)
24. T.S. Chin and N.C. Chiang, *J. Appl. Phys.* **81**, 5250 (1997)
25. D. T. Margulies, F. T. Parker and A. E. BerKorwitz, *J. Appl. Phys.* **75**, 6097 (1994)
26. Jinke Tang, Kai-Ying Wang, and Weilie Zhou, *J. Appl. Phys.* **89**, 7690(2001)
27. J. De Teresa, A. Barthelemy, A. Fert, J. P. Contour et al, *Science.* **286** 507 (1999)
28. M. Sherma, S.X. Wang and J.H. Nickel, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 616 (1999)
29. S. B. Ogale et al., *Mater. Sci. Eng.* **B56**, 134(1998)
30. S. B. Ogale et al., *Appl. Phys. Lett.* **73**, 689 (1998)
31. X.W. Li and A. Gupta et al., *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3282(1998)
32. Y. Suzuki and R.B. van Dover et al., *Appl. Phys. Lett* **68**, 714 (1996)
33. D. T. Margulies and F. T. Parker et al., *Phys. Rev. Lett* **79**, 5162 (1997)
34. G. Hu and Y. Suzuki *Phys. Rev. Lett* **89**, 276601-1 (2002)
35. S. Cardoso, V. Gehanno, R. Ferreira, and P. P. Freitas, *IEEE Trans.*

- Magn.* **35**, 2952-2954 (1999)
36. S. Cardoso, and P. P. Freitas, *Appl. Phys. Lett* **63**, 610 (1996)
 37. Zongzhi Zhang, S. Cardoso, and P. P. Freitas et al., *J. Appl. Phys.* **89**, 6665(2001)
 38. S. F. Alvarado, W. Eib, F. Meier, and D.T. Pierce et al., *Phys. Rev. Lett* **34**, **319** (1975)
 39. Yu. S. Dedkov, U. Rü diger, and G. Gü ntherodt, *Phys. Rev. B.* **65**, 64417 (2002)