

# Fabrications and Characteristics of Step-Edge Tunneling Magnetoresistance Arrays

連栓興、王立民

E-mail: 9419748@mail.dyu.edu.tw

## ABSTRACT

The major work of this thesis is to fabricate tunneling devices on high-angle step-edge substrates, and study the influence of temperature and shape on the characteristics of tunneling devices. This thesis includes three main parts: 1. Growth and characteristics of diamond-like carbon thin film—growth diamond-like carbon thin film by magnetron sputtering under room temperature, and annealing in high vacuum to increase the hardness. 2. Fabrication of high-angle step-edge—utilize diamond-like carbon thin film to fabricate high quality and high-angle step-edge substrates. 3. Fabrication of tunneling magnetoresistance devices—change the shape to generate the magnetic anisotropy for increasing the tunneling magnetoresistance. The results show that the etching rate of diamond-like carbon thin film was slowdown after annealing at 700 C and 105 torr pressure for 3 hours. We also fabricated the step angle higher than 50 successfully by reactive ion etching. We fabricated the tunneling devices on these high-angle step-edge substrates and changed the shape to increase the magnetic anisotropy between grain boundaries for increasing the tunneling magnetoresistance. For the sample with 1:10 shape ratio, the variation rate of magnetoresistance is above 5% and the spin polarization is above 30%.

Keywords : LSMO、TMR、DLC thin film、and Step-edge.

## Table of Contents

封面內頁 簽名頁 授權書 . . . . .	iii 中文摘要 . . . . .
iv 英文摘要 . . . . .	v 誌謝 . . . . .
vi 目錄 . . . . .	vii 圖目錄 . . . . .
x 表目錄 . . . . .	xiii 第
第一章 序論 1.1 前言 . . . . .	1 1.2 研究背景 . . . . .
1.2 1.3 研究目的與方法 . . . . .	3 1.4 相關材料與穿隧元件技術 . . . . . 4 1.4.1
龐磁阻材料-鈣鈦礦氧化物的介紹 . . . . .	4 1.4.2 類鑽石薄膜的介紹 . . . . . 6 1.4.3 穿隧接面的介紹 . . . . .
7 第二章 理論基礎 2.1 磁阻的介紹 . . . . .	11 2.1.1 穿隧磁阻 . . . . .
11 2.2 自旋極化率之計算 . . . . .	13 2.3 磁異向性 . . . . .
14 2.4 電阻-磁場關係圖形探討 . . . . .	17 2.5 穿隧障壘之計算 . . . . .
19 第三章 理論基礎 3.1 真空鍍膜系統與離子蝕刻系統 . . . . .	21 3.2 黃光微影製程 . . . . .
25 3.3 反應式離子蝕刻 . . . . .	28 3.4 薄膜分析 . . . . .
29 3.5 原子力顯微鏡 . . . . .	30 3.6 薄膜測厚儀 . . . . .
31 3.7 拉曼光譜的介紹 . . . . .	33 第四章 實驗步驟與方法 4.1 類鑽石薄膜的磊晶成長 . . . . .
35 4.2 高角度階梯的製作 . . . . .	38 4.3 鑽鋨錳氧薄膜的成長與形貌圖型的製作 . . . . . 41 4.3.1 鑽鋨錳氧薄膜的成長 . . . . . 41 4.3.2 形貌之製作 . . . . . 41
第五章 數據分析與討論 5.1 DLC薄膜的成長與退火處理之研究 . . . . .	46 5.1.1 室溫成長DLC薄膜之AFM表面影像與拉曼光譜 . . . . . 46 5.1.2 高真空熱退火處理之DLC薄膜的AFM表面影像與拉曼光譜 . . . . . 47 5.1.3 退火溫對蝕刻速率之影響 . . . . . 51 5.2 高角度階梯的製作 . . . . .
52 5.3 利用形貌造成磁阻改變之探討 . . . . .	55 5.3.1 鑽鋨錳氧薄膜的結構分析 . . . . .
55 5.3.2 階梯式LSMO穿隧元件之電阻率與溫度變化關係 . . . . .	56 5.3.3 磁阻與外加磁場之變化關係 . . . . . 57 5.3.4 不同溫度各樣品的磁阻綜合比較 . . . . . 58 5.3.5 不同方式製作階梯之穿隧磁阻比較 . . . . .
59 5.3.6 不同形貌對穿隧磁阻之影響 . . . . .	62 5.3.7 溫度效應對穿隧磁阻之影響 . . . . . 65 5.3.8 穿隧障壘與厚度之討論 . . . . . 71 第六章 結論 . . . . . 74 參考文獻 . . . . .
75 圖目錄 圖1-1 穿隧位障波函數示意圖 . . . . .	8
圖1-2 不同的穿隧接面 . . . . .	9 圖2-1 電子狀態密度之示意圖 . . . . .
13 圖2-2 軸較長的橢球體 . . . . .	16 圖2-3 形貌構想圖 . . . . .
16 圖2-4 R-H關係圖之butterfly特性曲線 . . . . .	17 圖2-5 WKB穿隧能障示意圖 . . . . .
19 圖2-6 穿隧障壘Vbi與RjA之關係圖 . . . . .	20 圖3-1 本實驗磊晶與蝕刻製程系

統之實體照片圖	22	圖3-2 本實驗磊晶與蝕刻製程系統之示意圖	23
薄膜的濺鍍腔體	23	圖3-3 DLC與LSMO薄	24
的步驟	25	圖3-4 離子束蝕刻系統內部架構圖	24
本實驗所使用之RIE系統示意圖	28	圖3-5 黃光製程	27
圖3-6 本實驗所使用之曝光機台	28	圖3-7 本	29
圖3-8 (a) 為本實驗所用之XRD系統 (b) 為內部裝置圖	30	圖3-9 布拉格晶格繞射示意圖	30
圖3-10 為AFM原理的簡單示意圖	31	圖3-11 -Step量測的示意圖	32
	34	圖3-12 DLC薄膜的拉曼光普分析圖	32
圖4-1 第一階段流程圖	34	圖4-2 量測DLC薄膜蝕刻速率的方法	36
圖4-3 利用lift off方式製作階梯	37	圖4-4 利用RIE方式製作階梯	39
圖4-5 蝕刻角度示意圖	40	圖4-6 穿隧磁阻陣列示意圖	41
圖4-7 樣品光罩圖	42	圖4-8 成長LSMO前	43
後之示意圖	43	圖4-9 實際樣品圖	44
薄膜之Raman光譜分析圖	43	圖5-1 DLC薄	44
不同溫度高真空熱退火後的Raman光譜圖	47	圖5-2 利用AFM量測之DLC薄膜表面圖	47
圖5-4 不同溫度高真空熱退火後的AFM量測圖	49	圖5-3	47
圖5-5 退火溫度對I (D) / I (G) 比例的關係圖	51	圖5-6 退火溫度對蝕刻速率之關係圖	50
圖5-7 利用lift-off方式製作的階梯	52	圖5-8 利用RIE方式製作的階梯	53
圖5-9 舉離示意圖	53	圖5-10 利用RIE製作階梯示意圖	54
圖5-11 LSMO薄膜的X光繞射圖	54	圖5-12 無外加磁場下，1：10形貌各	55
樣品電阻率與溫度的關係圖	54	圖5-13 低溫低外加磁場下L10	56
、LF10、RIE10磁阻變化率與外加磁場關係圖	55	圖5-14 5 K LF10與RIE10	58
磁阻變化率與外加磁場的關係圖	55	圖5-15 5 K時LF01與RIE01磁	59
阻變化率與外加磁場的關係圖	56	圖5-16 1：10形貌下，不同溫度	60
與MRmax間的關係圖	61	圖5-17 1：1形貌下，不同溫度與MRmax間的關係圖	62
、LF03、LF01的磁阻變化率與外加磁場之關係圖	61	圖5-18 5 K下LF10	62
時RIE01、RIE10的磁阻變化率與外加磁場之關係圖	62	圖5-19 5 K	63
LF01、LF03、LF10不同溫度間 MRmax的比較圖	64	圖5-20	63
圖5-22 各樣品於不同溫度下之最大磁阻圖	65	圖5-21 RIE01、RIE10不同溫度間 MRmax的比較圖	64
圖5-24 RIE01、RIE10之TMR與溫度關係圖	68	圖5-23 LF01、LF03、LF10之TMR與溫度關係圖	66
溫度的關係圖	68	圖5-25 LF01、LF03、LF10之自旋極化率與	68
圖5-26 RIE01、RIE10之自旋極化率與溫度的關係圖	69	圖5-27 LF01、LF03、LF10穿隧	70
障壘與溫度間的關係圖	71	圖5-28 RIE01、RIE10穿隧障壘與溫度間的關係圖	71
圖5-29 LF01、LF03、LF10穿隧厚度與溫度間的關係圖	72	圖5-29 LF01、LF03	72
、LF10穿隧厚度與溫度間的關係圖	73	圖5-30 RIE01、RIE10穿隧厚度與溫度間的關係圖	73
表2-1 推測LSMO微米線在R-H圖各位置磁矩之變化	18	表目錄	73
表4-1 DLC薄膜磊晶成長之條件	36	表4-2 高真空熱退火之條件	37
表4-3 RIE蝕刻條件	36	表4-4 不同溫度各樣品MRmax之比較表	58

## REFERENCES

- [1] C. Kwon, Q. X. Jia, Y. Fan, M. F. Hundley, D. W. Reagor, J. Y. Coulter, and D. E. Peterson, *Appl. Phys. Lett.* 72, 486(1998).
- [2] S. P. Isaac, N. D. Mathur, J. E. Evetts, and M. G. Blamire, *Appl. Phys. Lett.* 72, 2038(1998).
- [3] X. W. Li, A. Gupta, Gang Xiao and G. Q. Gong, *Appl. Phys. Lett.* 71, 1124(1997); K. Hamaya, T. Taniyama, and Y. Yamazaki, *J. Appl. Phys.* 89, 6320(2001).
- [4] M. Ziese, G. Heydon, R. Hohne, P. Esquinazi, and J. Dienelt, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1481(1999).
- [5] Takeshi Obata, Takashi Manako, Yuichi Shimakawa, and Yoshimi Kubo, *Appl. Phys. Lett.* 74, 290(1999); Moon-Ho Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd, and M. G. Blamire, *Phys. Rev. B* 61, 14905(2000).
- [6] J. B. Philipp, C. Hofener, S. Thienhaus, J. Klein, L. Alff, and R. Gross, *Phys. Rev. B* 62, R9248(2000).
- [7] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthelemy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaitre, and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* 82, 233(2003).
- [8] F. Guinea, *Phys. Rev. B* 58, 9212(1998).
- [9] Pin Lyu, D. Y. Xing, and Jinming Dongee, *Phys. Rev. B* 60, 4235(1999).
- [10] H. Itoh, T. Ohsawa, and J. Inoue, *Phys. Rev. Lett.* 84, 2501(2000).
- [11] J. - H. Park, E. Vescovo, H. - J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1953(1998).
- [12] Jagadeesh S. Moodera, Janusz Nowak, and Rene J. M. van de Veerdonk, *Phys. Rev. Lett.* 80, 2941(1998).
- [13] H. Q. Yin, J. - S. Zhou, and J. B. Goodenough, *Appl. Phys. Lett.* 77, 714(2000).
- [14] Y. Moritomo, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 51, 16491(1995).
- [15] Yu Lu, X. W. Li, G. Q. Gong, Gang Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Z. Sun, Y. Y. Wang, and V. P. Dravid, *Phys. Rev. B* 54, 8357(1996); X.

W. Li, Yu Lu, G. Q. Gong, Gang Xiao, A. Gupta, P. Lecoer, J. Z. Sun, Y. Y. Wang, and V. P. Dravid, *J. Appl. Phys.* 81, 5509(1997); F. J. Cadieu, Li Chen, Biao Li, and T. Theodoropoulos, *Appl. Phys. Lett.* 75, 3369(1999). Only the third article showed room temperature MR devices using LSMO polycrystalline films.

[16] J. Z. Sun, W. J. Gallagher, A. C. Callegari, V. Foglietti and R. H. Koch " Improved process for high-T<sub>c</sub> superconducting step-edge junctions ", *Appl. Phys. Lett.* 63, 1561(1993) [17] L.M. Wang et al. / *Thin Solid Films* 457 (2004) 359 – 364 " Effects of step-edge conditions on the magnetoresistance of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> tunneling junctions " .

[18] L.M. Wang et al. / *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, No. 9, 1 May 2004, " Room-temperature tunneling magnetoresistance in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> step-edge junctions " .

[19] C. Zener, *Phys. Rev.* 81, 440 (1951) [20] C. Zener, *Phys. Rev.* 82, 403 (1951) [21] H. A. John and E. Teller, *Proc. R. Soc. London A*, 166.220,(1937) [22] S. Jin, T. H. Tiefel, M. Me Cormak, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen, *Science* 264. 413 (1994) [23] Young Suk Cho, " Magnetoresistance of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> films deposited by RF magnetron co-sputtering ", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 226-230(2001) p.754-756 [24] K. Char, M. S. Colclough, S. M. Garrison, N. Newman, and G. Zaharchuk, " Bi-epitaxial grain boundary junctions in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ", *Appl. Phys. Lett.* 59, 733 ( 1991 ) .

[25] K. Char, M. S. Colclough, L. P. Lee, and G. Zaharchuk, " Extension of bi-epitaxial Josephson junction process to various substrates ", *Appl. Phys. Lett.*, 59, 2177 ( 1991 ) .

[26] Yu. A. Boikov, A. L. Vasiliev, and T. Claeson, " Bi-epitaxial Josephson junctions with high current density based on YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>- films on silicon sapphire ", *J. Appl. Phys.* 77, 1654 ( 1995 ) .

[27] Kiejin Lee and Ienair Iguchi, " Josephson effects in YbaCuO grain boundary junctions on (100) MgO bicrystal substrates ", *Appl. Phys. Lett.* 66, 769 ( 1995 ) .

[28] I. V. Borisenko, P. B. Mozhaev, G. A. Ovsyannikov, K. Y. Constantinian, E. A. Stepanov, " Superconducting current-phase relation in high-T<sub>c</sub> symmetrical bicrystal junction ", *Physica C* 368, 328 ( 2002 ) .

[29] Gensoh Matsubara, Katsumi Eikyu, Masayuki Miyazaki, Hiroshi Kimura, and Yoichi Okabe, " Fabrication of YBCO/PBCO/SrTiO<sub>3</sub>/PBCO/YBCO Layered Structure for Superconducting-Insulator-Superconductor Tunnel-Type Josephson Junction ", *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, L1324 ( 1993 ) .

[30] Toshiyuki Matsui, Takeshi Suzuki, Akihiko Ohi, Hiroshi Kimura, and Kazuo Mukae, " Fabrication of Tunnel Junctions with YBCO/Insulator/YBCO Layered Structure Using (013)-Oriented Films as Base Layer ", *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, L1218 ( 1993 ) .

[31] L. C. Ku, H. M. Cho, J. H. Lu, S. Y. Wang, W. B. Jian, H. C. Yang, and H.E. Horng, " Characteristics of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> step-edge Josephson junctions on MgO substrate ", *Physica C* 229, 320 ( 1994 ) .

[32] 楊鴻昌，物理專文『認識超導量子干涉元件SQUID』，物理雙月刊11卷5期。

[33] 楊鴻昌，超導、超導—應用篇『最敏感的感測元件SQUID及其前瞻性應用』，物理雙月刊24卷5期。

[34] 張慶瑞,中華民國磁性技術協會會訊,第十九期 , 1999,p.5 [35] *Phys. Rev. Lett.* 77, 2041 (1996) [36] M. Julliere, *Phys. Lett.* 54A, 225(1975)

[37] B. D. Cullity, " Introduction to Magnetic Materials ", ADDISON-WESLEY Publishing Company(1972), p. 49.

[38] 許樹恩,吳泰伯,X 光繞射原理與材料結構分析,中國材料科學學會,1993,頁121 [39] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction* (Addison -Wesley, Massachusetts,1977) p.81.

[40] H. Nakazawa, Y. Yamagata, M. Suemitsu, M. Mashita, *Thin Solid Film* 467(2004) 98.

[41] S. Y. Yang, C. H. Chen, H. E. Horng, W. L. Lee and H.C. Yang, " Characteristics of YBCO SQUIDs with Step-edge And Bi-epitaxial Grain Boundaries ", *IEEE. Vol. 9*, 3121, 1999.

[42] K. Hamaya, T. Taniyama, Y.Y amazaki, *J. Appl.Phys.*89 (2001) 6320.

[43] K. Steenbeck, T. Eick, K. Kirsch, and K.O'Donnells " magneto- resistance of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> single crystal films ", *Appl. Phys. Lett.* 71(7),25 August (1997), p. 968-970 [44] S. P. Isaac, N. D. Mathur, J. E. Evetts, and M. G. Blamire Department of Materials Science, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ United Kingdom, " Magnetoresistance of artificial La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> grain boundaries as a function of misorientation angle ", *Applied Physics Letters* Volume 72, Number 16, 20 April (1998),p.2038-2040 [45] J. B. Philipp, L. Alff, A. Marx, and R. Gross, *Phys. Rev. B* 66,224417(2002).

[46] C. H. Shang, J. Nowak, R. Jansen, and J. S. Moodera, *Phys. Rev. B* 58, R2917(1998).