

# 高電阻-溫度係數含錳氧化物薄膜之結構與傳輸特性之研究

蔣慶有、王立民；陳昭翰

E-mail: 9608187@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

本實驗使用射頻磁控濺鍍法(RF magnetron sputtering)成功地在SrTiO<sub>3</sub>(001)基座上成長出高品質鏽錳錳氧La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub>/鏽鈣錳氧La<sub>0.75</sub>Ca<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO/LCMO)多層薄膜，再以光學微影術(Lithography)、以及離子蝕刻將樣品蝕刻成20 μm微橋寬度用於測量四點量測之圖形，接著在圖形的電極上，鍍上一層包覆住電極側面的金屬，探討其在多層結構下之電阻的溫度係數(Temperature coefficient of resistance, TCR)、及金屬-絕緣體相變溫度(metal-insulator transition temperature, TP)的影響。在鏽錳錳氧/鏽鈣錳氧(LSMO/LCMO)多層薄膜結構上，發現其有著比混合態薄膜高之金屬-絕緣體相變溫度與電阻的溫度係數。於是進一步研究不同通氧退火溫度對最大TCR值(TCRMAX)及TP的影響。對於LSMO厚度為50 Å、LCMO厚度為100 Å交互堆疊八次之後的樣品(50 Å /100 Å)<sub>8</sub>，在800 °C通氧退火後，其TP由271.6 K升到282.5 K，且TCRMAX由7.5 %K<sup>-1</sup>提昇到11.1 %K<sup>-1</sup>。最後，利用載流子密度崩陷(current-carrier-density-collapse)模型，推導出TCRMAX與雙極化子結合能(bipolaron binding energy,  $E_b$ )的關係，預期當  $E_b$  越低時，其TCRMAX值則會越高。

關鍵詞：多層膜；射頻磁控濺鍍；電阻的溫度係數；金屬-絕緣體相變溫度；載子崩潰模型；雙極化子

## 目錄

封面內頁 簽名頁 授權書 . . . . .	iii
. . . iv 英文摘要 . . . . .	v
. . . . .	vi
目錄 . . . . .	vii
. . . . .	x
. . . . .	xiv
第一章 緒論 1.1紅外線偵測器與其原理 . . . . .	1
1.2具高TCR之含錳氧化物材料研究發展現況 . . . . .	3
1.2.1超巨磁阻材料簡介 . . . . .	4
1.2.2改變摻雜比例之介紹 . . . . .	6
1.2.3 CMR薄膜摻雜Ag及通氧退火之介紹 . . . . .	8
1.2.4 薄膜應力效應介紹 . . . . .	12
1.3研就動機及目的 . . . . .	13
第二章 理論基礎 2.1 磁性物質的發展 . . . . .	15
2.1.1 磁性理論 . . . . .	15
2.1.2 磁阻現象 . . . . .	18
2.1.3超巨磁阻(CMR) . . . . .	19
2.2 CMR材料之電阻傳輸機制 . . . . .	21
2.2.1極化子之傳輸機制 . . . . .	21
2.2.2載子崩潰模型 . . . . .	21
2.3 La <sub>1-x</sub> A MnO <sub>3</sub> (A=Ca, Sr) 之物理特性 . . . . .	24
2.4 應力效應 . . . . .	25
2.4.1應力種類 . . . . .	25
2.4.2超晶格 . . . . .	26
2.4.3超晶格樣品分析 . . . . .	27
2.5 TCR與雜訊對熱輻射偵測器靈敏度之影響 . . . . .	30
第三章 實驗方法與儀器設備 3.1 前言 . . . . .	32
3.2樣品製作：靶材製作 . . . . .	33
3.2.1固態燒結法 . . . . .	33
3.2.2靶材製作流程敘述 . . . . .	33
3.3樣品製作：薄膜製程 . . . . .	37
3.3.1第一部份：薄膜成長 . . . . .	37
3.3.2第二部份：薄膜圖形製作 . . . . .	40
3.4 實驗儀器 . . . . .	43
3.4.1薄膜濺鍍系統 . . . . .	43
3.4.2 Ar <sup>+</sup> 離子蝕刻 . . . . .	46
3.4.3薄膜厚度量測 . . . . .	48
3.4.4高溫爐管 . . . . .	49
3.4.5 X-ray繞射分析儀 . . . . .	51
3.4.6掃描式電子顯微鏡(SEM) . . . . .	52
3.4.7成分分析儀(EDS) . . . . .	53
3.4.8電阻率量測 . . . . .	55
3.4.9電阻率-溫度之微分與TCR之計算 . . . . .	58
第四章 結果與討論 4.1樣品結構與成分分析 . . . . .	59
4.1.1 X-ray繞射分析 . . . . .	59
4.1.2能量散佈X-ray光譜分析(EDS) . . . . .	65
4.2電阻的溫度係數(TCR)分析 . . . . .	66
4.2.1多層薄膜與混合薄膜之比較 . . . . .	66
4.2.2薄膜成長溫度之比較 . . . . .	69
4.2.3多層膜不同厚度比例比較 . . . . .	71
4.3通氧退火分析 . . . . .	74
4.3.1不同退火溫度比較 . . . . .	74
4.3.2 800 °C通氧退火下不同厚度比例比較 . . . . .	78
4.4 磁性分析 . . . . .	83
4.5雙極化子結合能( $E_b$ )對TCR值影響之討論 . . . . .	84
第五章 結論 . . . . .	88
參考文獻 . . . . .	90

參考文獻

- [1] 鐘富昭, 8501/8502 系列應用設計. 全華科技 [2] 盧正興、陳昭綾, 單晶片微電腦應用. 高立圖書 [3] 李鴻鵬, 8051/8051 原理與應用, 全華科技 [4] 盧明智、盧鵬任, 感測器應用與線路分析, 全華科技 [5] G. Urban, A. Tachimovicz, F. Kohl, H. Kuttner, F. Olcaytug, and H. Kamper, *Sensors and Actuators*, A21-23, pp.650-654(1992) [6] C. M. Travers, A. Jahanzeb, D. P. Butler, and Z. Celik-Butler, *J. Microelectromech. Syst.* 6, 271 (1997) [7] A. P. Gruzdeva, V. Yu. Zerov, O. P. Konovalova, Yu. V. Kulikov, V. G. Malyarov, I. A. Khrebtov, and I. I. [8] C. Marshall, N. Butler, R. Blackwell, R. Murphy, and T. Breen, *Proc. SPIE* 2746, 23 (1996).
- [9] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono, *Appl. Phys. Lett.* 63, 1990 (1993) [10] R. von Helmlot, J. Weckerg, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* 71, 2331 (1993).
- [11] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science* 264, 413 (1994).
- [12] R. Shreekala, M. Rajeswari, S. P. Pai, S. E. Lofland, V. Smolyaninova, K. Ghosh, S. B. Ogale, S. M. Bhagat, M. J. Downes, R. L. Greene, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2857 (1999).
- [13] Chen, A. Goyal, M. Rajeswari, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan, R. Shreekala, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2535 (1997).
- [14] A. Barman and G. Koren, *Appl. Phys. Lett.* 77, 1674 (2000).
- [15] Alvydas Lisauskas, S. I. Khartsev, and Alex Grishin, *Appl. Phys. Lett.* 77, 756 (2000) [16] S. Y. Wu, W. -H. Li, K. C. Lee, T. H. Meen, and H. D. Yang, 79, p6571-6573 (1996) [17] "Cu Spin Rotation in  $Tl(BaSr)PrCu_2O_7$ " W. -H. Li, Y. F. Lin, S. Y. Wu, K. C. Lee, J. W. Lynn, and H. C. Ku *Journal of Applied Physics*, 79, p6568-6570(1996) [18] "Crystal Structure, Superconductivity, and Magnetic Order in  $TbSr_2Cu_2.7Mo_0.3O_7$ " W. -H. Li, W. Y. Chuang, S. Y. Wu, and K. C. Lee *Japan Joint Seminar on Crystallography* p65-76 (1996) [19] W. -H. Li, S. Y. Wu, K. C. Lee, J. W. Lynn, R. S. Liu, J. B. Wu, and C. Y. Huang, *Journal of Applied Physics*, 85, p5588-5590 (1999) [20] L. M. Wang, H. C. Yang, and H. E. Horng, "Electrical transport and carrier density collapse in doped manganite thin films", *Physical Review B* 64, 224423 (2001) [21] P. R. Broussard, S. B. Qadri, V. M. Browning, and V. C. Cestone, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2535 (1997) [22] Alvydas Lisauskas, S. I. Khartsev, and Alex Grishina, *Appl. Phys. Lett.* 77, 5 (2000) [23] A. Goyal, M. Rajeswari, R. Shreekala, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, T. Boettcher, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* 71, 27 (1997) [24] M. Rajeswari, R. Shreekala, A. Goyal, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, K. Ghosh, R. P. Sharma, R. L. Greene, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* 73, 18 (1998) [25] R. Shreekala, M. Rajeswari, S. P. Pai, S. E. Lofland, V. Smolyaninova, K. Ghosh, S. B. Ogale, S. M. Bhagat, M. J. Downes, R. L. Greene, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* 74, 19 (1999) [26] A. Barman and G. Koren, *Appl. Phys. Lett.* 77, 11 (2000) [27] Whaley, "Soshin Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*", 1964, p. 3.
- [28] Charles Kittel, "Introduction to Solid State Physics 4th ed.", John Wiley & Sons, New York, 2000, Chap. 14-15, 1996.
- [29] B.D. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials", Addison-Wesley, Massachusetts, 1972, p. 85.
- [30] Robert C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials Principles and Applications* (John Wiley & Sons, New York, 2000) [31] J. Baszynski, T. Tolinski, B. Idzikowski, D.M. Tobbens, A. Hoser, J. Baszynski et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 345 (2002) 210 – 213 "Structural effects of grinding on  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  ceramic studied by neutron diffraction" [32] C. Zener, *Phys. Rev.* 82 403(1951) [33] A. S. and A. M. Bratkovsky, *Phys. Rev. Lett.* 82, 141 (1999) [34] Guo-meng Zhao, V. Smolyaninova, W. Prellier, and H. Keller, *Phys. Rev. Lett.* 84, 6086 (2000) [35] G. J. Snyder, R. Hiskes, S. DiCarolis, M. R. Beasley, and T. H. Ge, *Phys. Rev. B* 53, 14 434 (1996).
- [36] T. Akimoto, Y. Moritomo, and A. Nakamura, *Phys. Rev. Lett.* 85, 3914 (2000) [37] L. Mechin, F. Yang, J.-M. Routoure, and D. Robbes, *J. Appl. Phys. Lett.* 93, 8062 (2003) [38] Alvydas Lisauskas, S. I. Khartsev, and Alex Grishin, *Appl. Phys. Lett.* 77, 756 (2000) [39] C. Marshall, N. Butler, R. Blackwell, R. Murphy, and T. Breen, *Proc. SPIE* 2746, 23 (1996) [40] 大葉大學, 吳智淵, 95年碩士論文