



Amateur Research

Improve the Thermal Stability of the CrO_2 Films

Wuhan University

School of Physics and Technology, 15 Hongyi Class

报告人：陈亦林



研究背景



需要解决
的问题



解决方案



初步成果和
需要改进的地方



参考文献



鸣谢

目录 / CONTENTS



Part 1

研究背景

Background



研究背景

研究背景

随着科学技术的迅速发展，对各种电子设备的性能要求也不断提高，为了适应高密度信息存储，快速读写和自动化传感的需要，磁电阻的研究不断地发展起来。

需要解决的问题

解决方案

初步成果 和一些问题

参考文献

鸣谢

磁电阻（MR）效应

在磁场作用下，某些铁磁体电阻值发生变化的现象

庞磁电阻(CMR)

Colossal Magneto Resistance

巨磁电阻(GMR)

Giant Magneto Resistance

隧道磁电阻(TMR)

Tunnel Magneto Resistance



研究背景

研究背景

需要解决的问题

解决方案

初步成果
和一些问题

参考文献

鸣谢

TMR效应原理

TMR效应是一种与自旋极化输运过程相关的现象。以发现该效应的器件（隧道结，TJ）为例，在铁磁层之间加入绝缘层，在电压之下表现出电阻的“三量子力学效应”，即隧穿率越大，电阻越小。

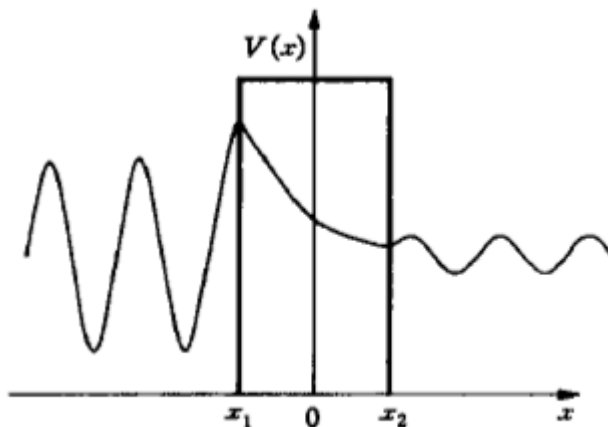
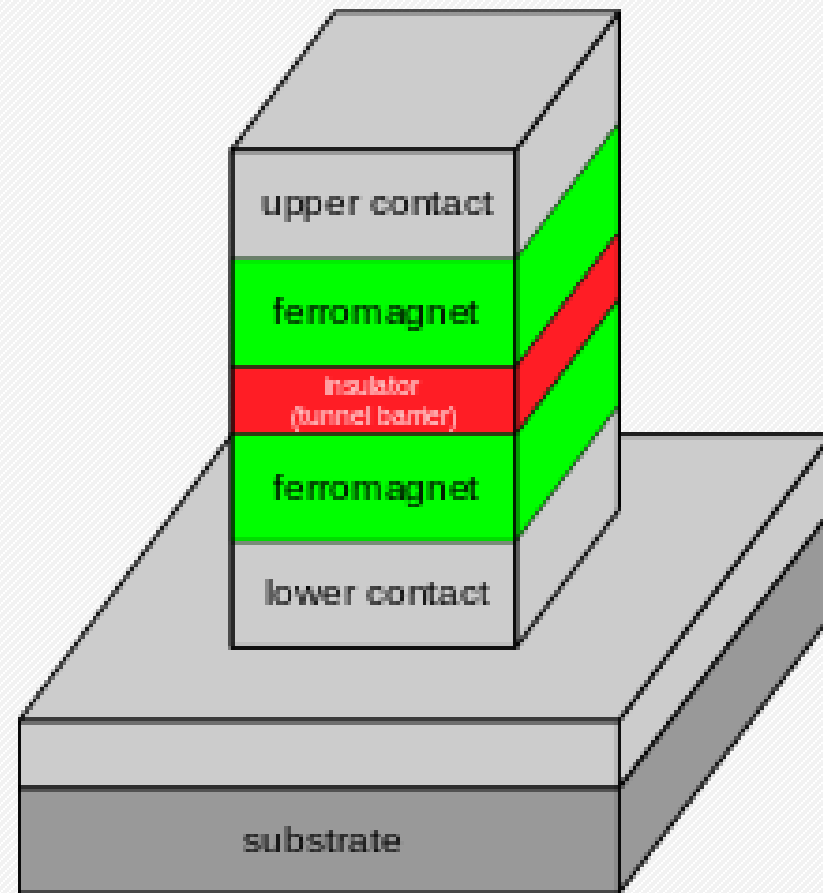


图 1 电子隧穿势垒示意图

TMR效应通俗一点说：铁磁层的磁化方向可以在外磁场的控制下被独立的切换。如果**极化方向平行**，那么电子隧穿过绝缘层的可能性会更大，其宏观表现为**电阻小**；如果**极化方向反平行**，那么电子隧穿过绝缘层的可能性较小，其宏观表现是**电阻极大**。因此，这种结可以在两种电阻状态中切换，即高阻态和低阻态。





研究背景

研究背景

隧道磁电阻值

$$TMR = 2P_1P_3/(1 - P_1P_3)$$

其中， P_1 和 P_3 分别为第一，第三铁磁层的自旋极化率
并且可以看出，这两层**铁磁层的自旋极化率越高，隧道磁电阻越大。**

而寻求**磁电阻值高，饱和磁场小，磁场灵敏度高的**磁阻材料是当前研究工作的重点
因此铁磁层最理想的材料是半金属，因为其自旋极化率理论上达到100%。
而其中**CrO₂**就是一种结构简单的半金属。

鸣谢



需要解决的一些问题

研究背景

需要解决的问题

解决方案

初步成果
和一些问题

参考文献

鸣谢

非磁性层上 生长二氧化铬 非常困难

“三明治型”MR，两边是二氧化铬，中间是非磁性层。晶格匹配的非磁性层很少。

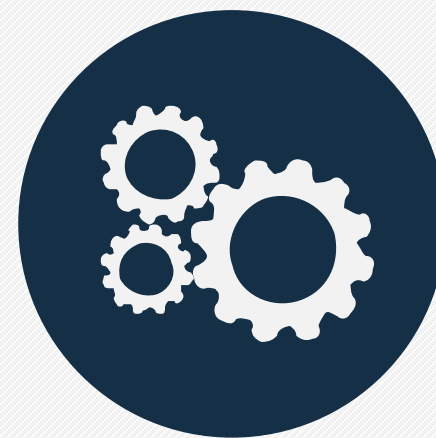
膜很薄时 薄膜厚度很难精准控制

很难控制很薄的薄膜厚度。



热稳定性不高

纯 CrO_2 薄膜只能在390-410°C通过化学气相沉积法（CVD）制备（以 CrO_3 为先导物， TiO_2 为基底），而且很容易有杂相 Cr_2O_3 。因此不仅导致制备困难，并且常温应用条件下，表面缓慢分解，形成绝缘的反铁磁的 Cr_2O_3 层，导致其很难运用到器件中



Part 3

解决方案

Solution



解决方案

研究背景

需要解决的问题

解决方案

初步成果
和一些问题

参考文献

鸣谢

通过掺杂

Ti元素的优点

寻找Ti源

选择TiF₄的优点

希望通过掺杂其他元素来提高二氧化铬的热稳定性

1. TiO₂是一种非常稳定的单晶，与CrO₂的晶格结构具有很高的匹配度。
2. 理论可以通过元素替代提高CrO₂稳定性。

1. 熔点要求：要尽量和纯CrO₂的制备温度范围相近
2. 尽量减少杂相Cr₂O₃的生成

1. 熔点符合要求
2. 实验结果看出热稳定性提高，制备温度范围变宽



解决方案

研究背景

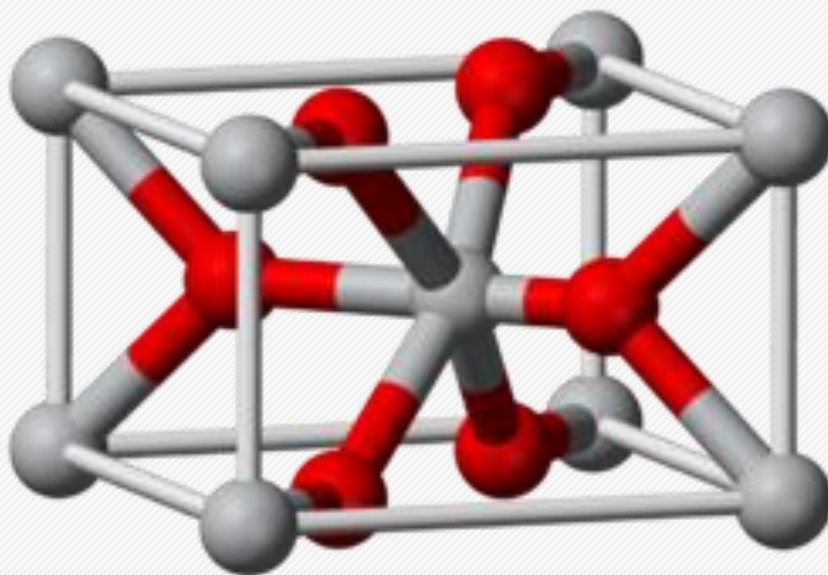
需要解决的问题

解决方案

初步成果
和一些问题

参考文献

鸣谢



TiO_2 , CrO_2 晶格结构



解决方案

研究背景

需要解决的问题

解决方案

初步成果
和一些问题

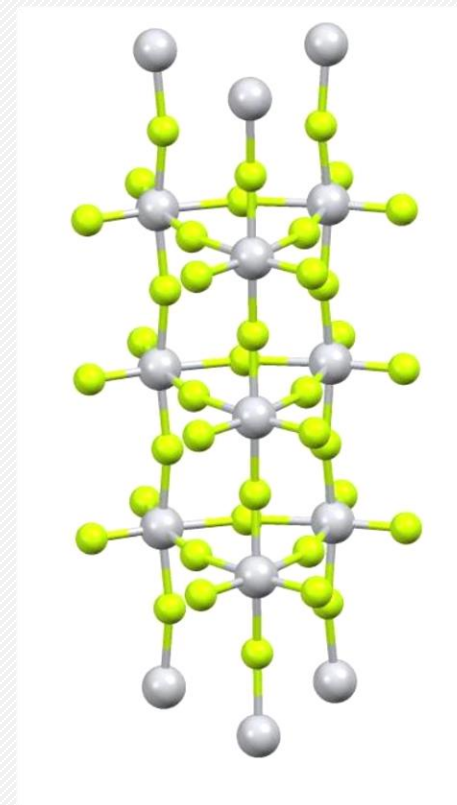
参考文献

鸣谢

四氟化钛 TiF_4

TiF_4 熔点 $377\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CVD温度 390°C 以上)

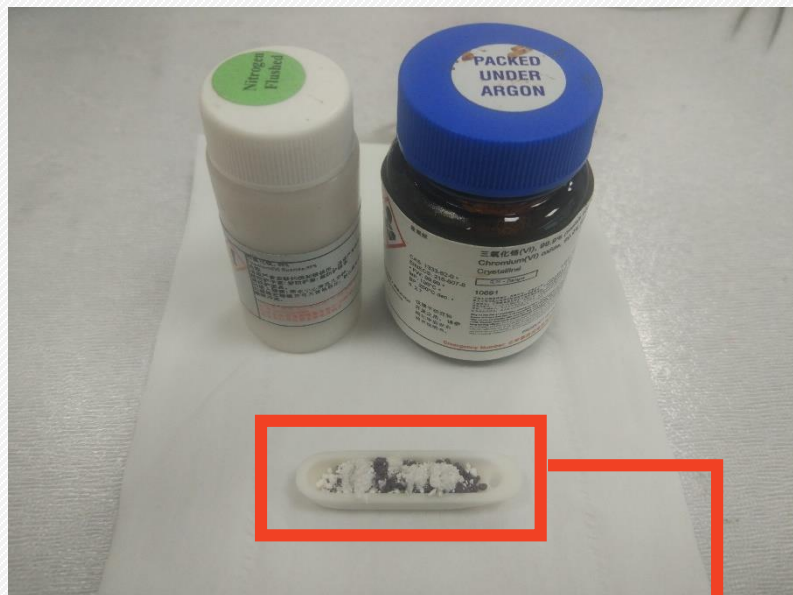
其他的无机钛源的熔点一般很高，常远高于制备条件而有机钛源虽然熔点比较低，但是很容易被三氧化铬（先导物“铬源”）氧化而覆盖在三氧化铬的表面，阻断反应的继续进行。



“钛源” TiF_4 晶格结构

TiF₄

CrO₃



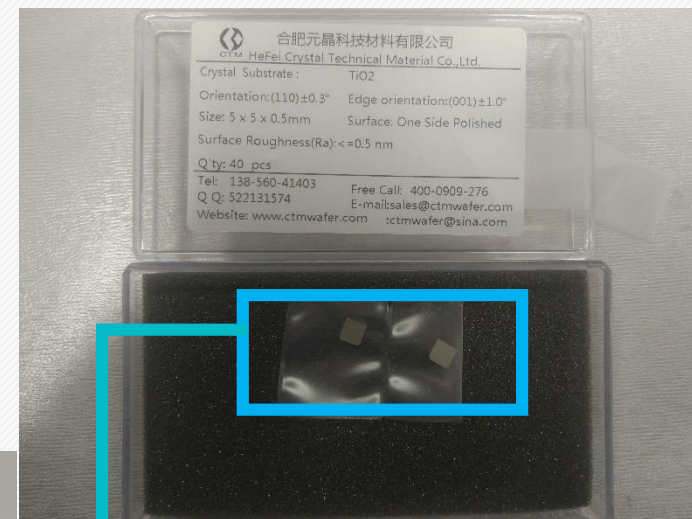
具体流程

化学气相沉积法(CVD) (Chemical Vapor Deposition)



通入O₂ 100ml/min
(流速可调, 并且对
CrO₂生长速度和最终
能否形成薄膜影响很大)

TiO₂基底 (110/100)
可以先用HF处理表面, 更容易
形成薄膜

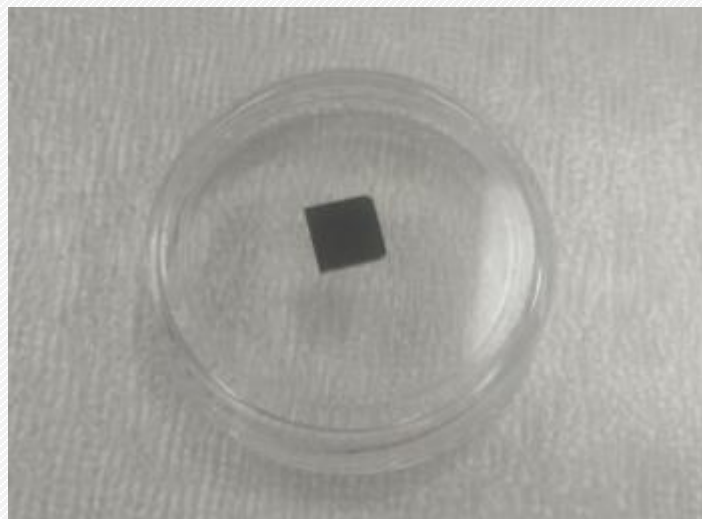


根据需求设置反应时间, 所
示情况下, 一般30min, 掺
杂的CrO₂薄膜可以生长
100nm厚



具体方案

掺杂后的CrO₂薄膜外观



光滑，表面有金属光泽的黑色镜面



Part 4

初步成果 和一些问题

Conclusion&Problem



初步成果

研究背景

需要解决的问题

解决方案

初步成果
和一些问题

参考文献

鸣谢

不同制备温度下样品的X-ray diffraction (XRD) 图

1. 相对于纯 CrO_2 薄膜的制备温度范围 $390\text{--}410^\circ\text{C}$) 掺杂了Ti的 CrO_2 薄膜温度范围变广,并且更加耐受高温热稳定性提高
2. 杂相 Cr_2O_3 出现的温度显著提高,也是样品热稳定性提高的表现

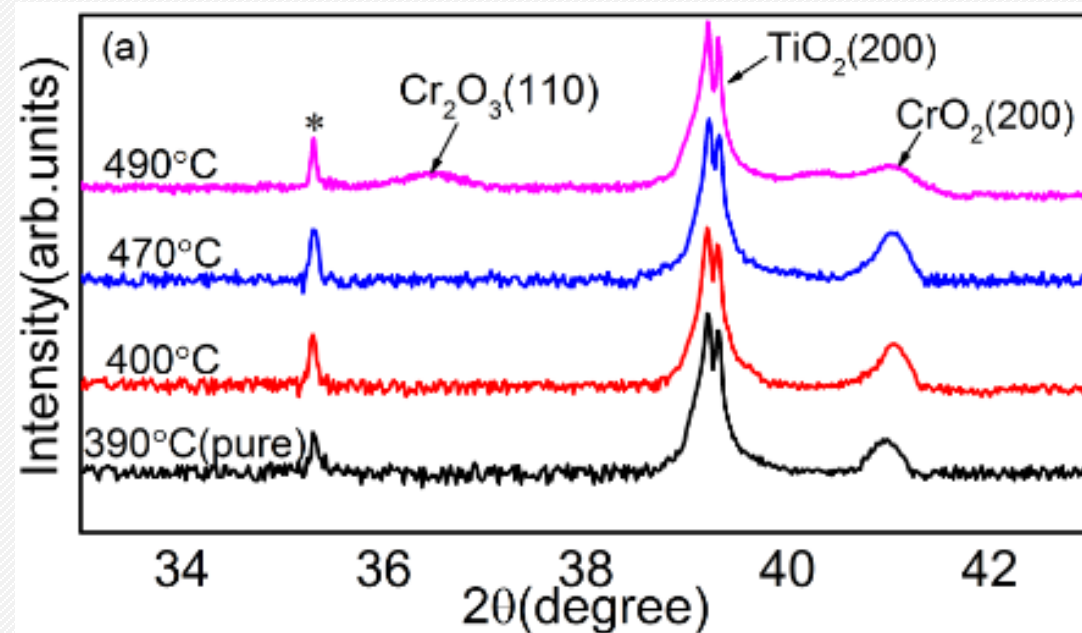


图1 不同实验温度条件下, 掺杂后的 CrO_2 薄膜的XRD图
(以在100方向的 TiO_2 基底上生长为例, 110方向的温度范围大约为 $390\text{--}500^\circ\text{C}$)



初步成果

研究背景

需要解决的问题

解决方案

初步成果
和一些问题

参考文献

鸣谢

样品不同温度退火处理后的XRD图

从右图可以看出，退火温度至510°C仍无杂相出现，退火温度为520°C时，杂相 Cr_2O_3 慢慢出现。当退火温度达到530°C时， CrO_2 完全转化为杂相 Cr_2O_3 。

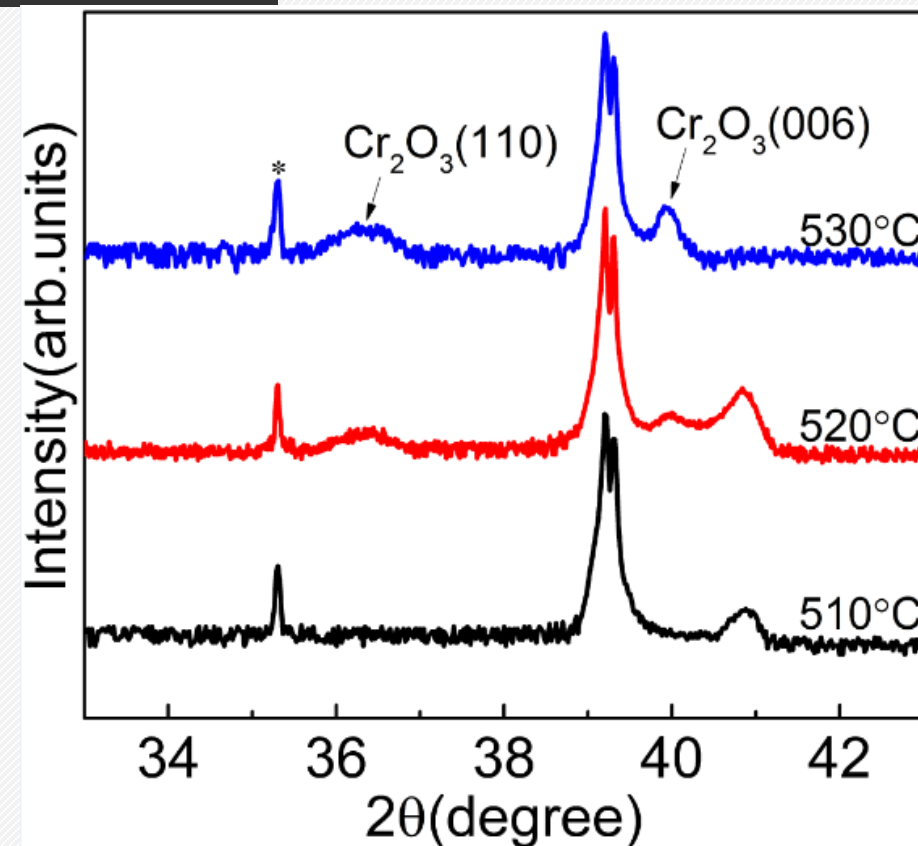


图2 掺杂后的 CrO_2 薄膜
在不同温度下退火处理后，样品的XRD图



基本结论

研究背景

需要解决的问题

解决方案

初步成果
和一些问题

参考文献

鸣谢

1.选择 TiF_4 为钛源，通过化学气相沉积法成功地制备了掺杂Ti的 CrO_2 薄膜。

2.从不同温度下制备和退火的XRD图可以看出，相较于纯 CrO_2 薄膜，掺杂了Ti的 CrO_2 薄膜热稳定性提高，更加耐受高温，制备的温度范围变广，因此初步认为达到了提高 CrO_2 薄膜热稳定性的目的。



亟待解决的一些问题

研究背景

需要解决的问题

解决方案

初步成果
和一些问题

参考文献

鸣谢

1. 掺杂后的薄膜的居里点（铁磁顺磁的相变点的温度）降低，虽然在低掺杂浓度下仍高于室温。
2. 单轴的各向异性降低。



参考文献

研究背景

[1] Q Zhao , JJ Yuan. Preparation and magnetoresistance of thin CrO_2 films [J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2008, (3): 2356-2358.

需要解决的问题

[2] K Schwarz. CrO_2 predicted as a half-metallic ferromagnet [J]. Journal of Physics F Metal Physics, 2000, (16).

解决方案

[3] RS Keizer , ST Goennenwein . A spin triplet supercurrent through the half-metallic ferromagnet CrO_2 [J]. Nature, 2010, (2).

初步成果
和一些问题

参考文献

鸣谢



鸣谢

研究背景

需要解决的问题

解决方案

初步成果
和一些问题

参考文献

鸣谢

感谢熊锐教授和张振华学长一直以来的知道指导和支持！

Thanks

