

纳米 $\text{Fe-In}_2\text{O}_3$ 颗粒膜的磁性和巨磁电阻效应

张 林 刘宜华 黄宝歆

(山东大学物理与微电子学院, 济南 250100. E-mail: zlem@jn-public.sd.cninfo.net)

摘要 采用射频溅射法制备了纳米“铁磁金属-半导体基体” $\text{Fe-In}_2\text{O}_3$ 颗粒膜, 研究了 $\text{Fe}_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ 颗粒膜样品的磁性和巨磁电阻效应. 实验结果表明: 当 Fe 体积百分比为 35% 时, 颗粒膜样品的室温磁电阻变化率 $\Delta\rho/\rho_0$ 数值达到 4.5%. $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的磁电阻变化率 $\Delta\rho/\rho_0$ 随温度 ($T = 1.5 \sim 300 \text{ K}$) 的变化关系表明: 当温度低于 10 K 时, $\Delta\rho/\rho_0$ 数值随温度的下降而迅速增大, 在温度 $T = 2 \text{ K}$ 时 $\Delta\rho/\rho_0$ 达到 85%. 通过研究颗粒膜低场磁化率 $\chi(T)$ 温度关系和不同温度下的磁滞回线, 证实当温度降低到临界温度 $T_p = 10 \text{ K}$ 时, 颗粒膜中结构变化导致磁化状态发生“铁磁态-类自旋玻璃态”转变. $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的磁电阻变化率 $\Delta\rho/\rho_0$ 在温度低于 10 K 时的迅速增大, 可能是由于纳米“铁磁金属-半导体基体” $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品处于“类自旋玻璃态”时存在特殊的导电机制所造成的.

关键词 颗粒膜 磁性 巨磁电阻效应 结构 超顺磁性

纳米金属复合颗粒膜的研究越来越受到人们的重视, 近几年来在其结构和磁性、磁输运特性等方面的研究已取得许多重要成果^[1~5]. 纳米金属复合颗粒膜是指具有纳米尺寸的金属颗粒嵌埋于某种薄膜基体中所形成的复合材料体系. 到目前为止, 所研究的纳米磁性颗粒膜主要为 2 种类型: 即“铁磁金属-非磁金属基体”颗粒膜(如 Fe-Cu, Co-Cu 金属颗粒膜^[4]), 和“铁磁金属-非磁绝缘体基体”颗粒膜(如 Fe- Al_2O_3 , Co- SiO_2 颗粒膜等^[2,3]), 而对纳米“铁磁金属-半导体基体”颗粒膜研究不多. 我们利用射频溅射法成功地制备了纳米“铁磁金属-半导体基体” $\text{Fe}_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ 颗粒膜. In_2O_3 是一种可见光透明的宽禁带半导体材料, 将纳米 Fe 颗粒均匀地嵌埋于 In_2O_3 半导体基体中, 磁性 Fe 颗粒之间的相互作用及磁性 Fe 颗粒和 In_2O_3 半导体基体之间的相互作用, 将会对颗粒膜的磁性、电子输运特性及光学特性等产生巨大的影响, 从而使纳米“铁磁金属-半导体基体” $\text{Fe}_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ 颗粒膜不但具有深入的理论研究意义, 而且在信息技术和功能材料等领域具有广阔的应用前景. 本文报道了 $\text{Fe}_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ 颗粒膜的磁性和巨磁电阻效应的研究. 系统地研究了 $\text{Fe}_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ 颗粒膜样品的巨磁电阻效应随 Fe 体积百分比的变化关系, 实验结果表明: Fe 体积百分比为 35% 的 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的室温巨磁电阻效应最大, 达到 4.5%. $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的磁电阻变化率 $\Delta\rho/\rho_0$ 随温度 ($T = 1.5 \sim 300 \text{ K}$) 的变化关系显示: 当温度低于 10 K 时, $\Delta\rho/\rho_0$ 数值随温度的下降而迅速增大, 在温度 $T = 2 \text{ K}$ 时 $\Delta\rho/\rho_0$

数值达到 85%, 大大超过电子自旋相关隧穿理论的预期值^[2]. 显然, 上述实验结果反映出: “铁磁金属-半导体基体” $\text{Fe}_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ 颗粒膜体系的低温磁电阻特性, 可能是与“铁磁金属-非磁绝缘体基体”颗粒膜通常的电子自旋相关隧穿效应所不同的导电机制在起作用^[1~3]. 我们通过深入系统地研究这种新型颗粒膜的结构和磁特性随温度的变化关系, 初步探讨分析认为: 纳米“铁磁金属-半导体基体” $\text{Fe}_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ 颗粒膜的低温下巨磁电阻效应与颗粒膜结构相变所导致的特殊导电机制有关.

1 实验方法

采用射频溅射法制备纳米“铁磁金属-半导体基体” $\text{Fe}_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ 颗粒膜, 其中 x 为铁的体积分数. 用纯度为 99.9% 的条形 Fe 片和 In_2O_3 (纯度为 99.9%) 烧结体镶嵌组成溅射用靶, 通过改变两者的面积比, 即可改变颗粒膜中 Fe 的体积分数. 样品基片为 0.2 mm 厚的玻璃片. 样品台通水冷却. 溅射气体为氩气, 在溅射过程中氩气压控制在 0.7 Pa; 溅射功率为 200 W, 溅射速率为 0.15 nm/s, 颗粒膜样品厚度约为 500 nm.

样品的结构和颗粒膜中 Fe 颗粒的形态特征由 X 射线衍射(XRD)、电子衍射和透射电子显微镜(TEM)分析确定; 用能散 X 射线谱(EDAX)分析组元成分. 应用超导量子干涉器件磁强计(SQUID)测量样品在温度 $T = 5 \sim 295 \text{ K}$ 范围内的低场磁化率 $\chi(T)$ 曲线和高场 $M(H)$ 磁化曲线; 应用振动样品磁强计(VSM)测量室温 $M(H)$ 磁化曲线. 测量时外磁场方向平行于样

品膜面。样品的零场电阻及磁电阻采用标准的四探针法在 1.5~300 K 温度范围内测量。

2 实验结果与讨论

图 1(a)是室温下测得的 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的磁电阻变化率随磁场的变化关系曲线(测量时磁场平行于膜面), 磁电阻变化率 $\Delta\rho/\rho_0=(\rho_H-\rho_0)/\rho_0$, 其中 ρ_0 和 ρ_H 分别为零场下和外场 H 下样品的电阻率。从图中可以看到: 在磁场 $H=8\times10^5\text{ A/m}$ 时, 室温磁电阻变化率 $\Delta\rho/\rho_0$ 数值可达 4.5%。测量结果表明: 无论测量时磁场方向平行或垂直于电流方向, 磁电阻磁场关系曲线是相同的, 说明 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的巨磁电阻效应是各向同性的, 这与其他类型颗粒膜的磁电阻效应特点是相同的^[2,3]。

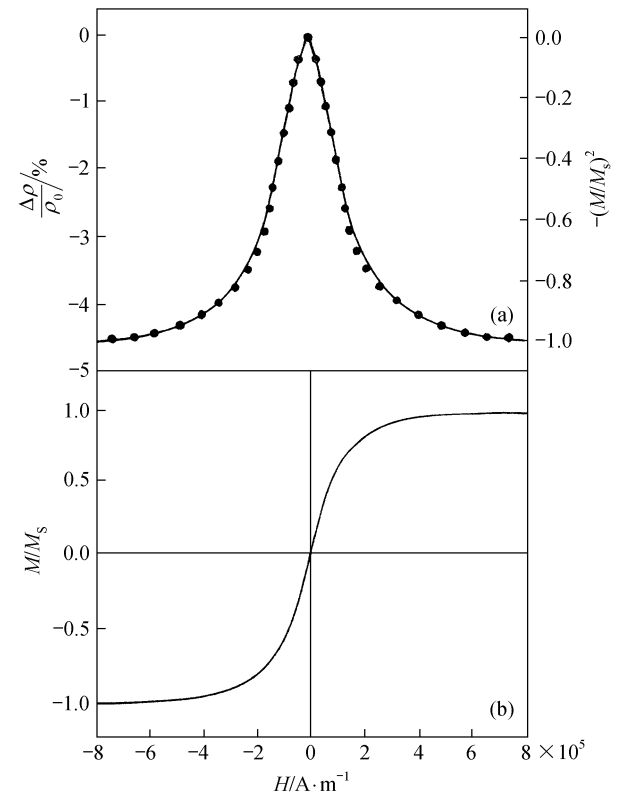


图 1 (a) 室温下 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的磁电阻变化率 $\Delta\rho/\rho_0$ 随外磁场 H 的变化关系曲线(圆点为 $\Delta\rho/\rho_0$ 实验结果; 实线为 $-(M/M_s)^2$ 理论拟合结果); (b) 室温下 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的 $M-H$ 磁化曲线

图 1(b)是室温下测得的 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的磁化曲线。显然, 这是典型的超顺磁性特征曲线, 可以用 Langevin 函数描述:

$$M = M_s [\coth(\mu H / k_B T) - k_B T / \mu H], \tag{1}$$

对于颗粒膜而言, 磁电阻变化率数值正比于 $(M/M_s)^2$, 即满足以下关系^[2,6]:

$$\Delta\rho/\rho_0 \propto -(M/M_s)^2. \tag{2}$$

图 1(a)对上式进行了拟合检验。图 1(a)中实线表示从图 1(b)中的磁化曲线计算得到的 $-(M/M_s)^2$, 可以看到它与 $\Delta\rho/\rho_0$ 实验值符合得很好。

测量了 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的磁电阻变化率 $\Delta\rho/\rho_0$ 随温度 ($T=1.5\sim300\text{ K}$, $H=16\times10^5\text{ A/m}$) 的变化关系(如图 2 所示), 结果表明: 在温度 $T=10\sim300\text{ K}$ 范围内, $\Delta\rho/\rho_0$ 数值变化不大; 当温度降低到 10 K 以下时, 磁电阻变化率 $\Delta\rho/\rho_0$ 数值迅速增大, 当温度 $T=2\text{ K}$ 时, $\Delta\rho/\rho_0$ 数值最大达到 85%, 大大超过“铁磁金属-非磁绝缘体基体”颗粒膜的低温磁电阻变化率数值(根据文献[1,2]报道: 在对 Co-Al-O 颗粒膜和 $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒膜巨磁电阻效应的研究中, 观察到当温度 $T=4.2\text{ K}$ 时 $\Delta\rho/\rho_0$ 数值最高, 约 26%)。

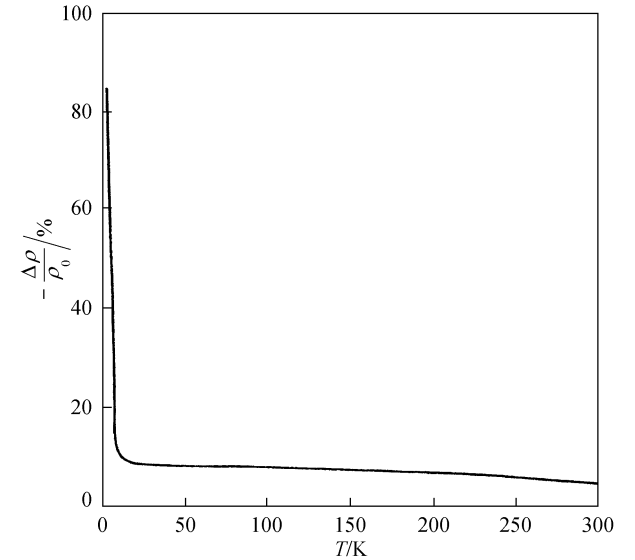


图 2 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的磁电阻变化率 $\Delta\rho/\rho_0$ 随温度的变化关系 ($H=16\times10^5\text{ A/m}$)

由 XRD 谱和电子衍射分析确定: 在室温下, $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品中基体 In_2O_3 为非晶态结构, Fe 颗粒为 $\alpha\text{-Fe}(\text{bcc})$ 结构。利用 Langevin 函数对 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的超顺磁性磁化曲线进行拟合计算, 确定颗粒膜中 Fe 颗粒的平均直径约为 5 nm。由透射电子显微镜(TEM)观测, 近似球形的纳米 Fe 颗粒均匀地分布嵌埋在 In_2O_3 非晶态基体中(见文献[5]中 TEM 照片), 由 TEM 直接观测的纳米 Fe 颗粒的尺寸与利用 Langevin 函数对超顺磁性磁化曲线进

行拟合计算得到的 Fe 颗粒尺寸相一致.

为了分析当温度低于 10 K 时巨磁电阻效应迅速增大的原因, 我们深入研究了 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的磁特性温度关系. 测量了 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的低场磁化率 χ 与温度 ($T = 5\sim 295\text{ K}$) 的关系曲线(图 3). 图 3 中零场冷却(ZFC)是指: 外磁场 $H = 0$ 下, 将样品冷却至 5 K, 然后在 $H = 3980\text{ A/m}$ 下进行测量; 场冷却(FC)是指: 外加磁场 $H = 3980\text{ A/m}$ 下, 将样品自 295 K 冷却至 5 K 进行测量. 由图 3 可以看到: $\chi(T)$ 曲线可以分为 3 个温区研究, 即 295~50 K,

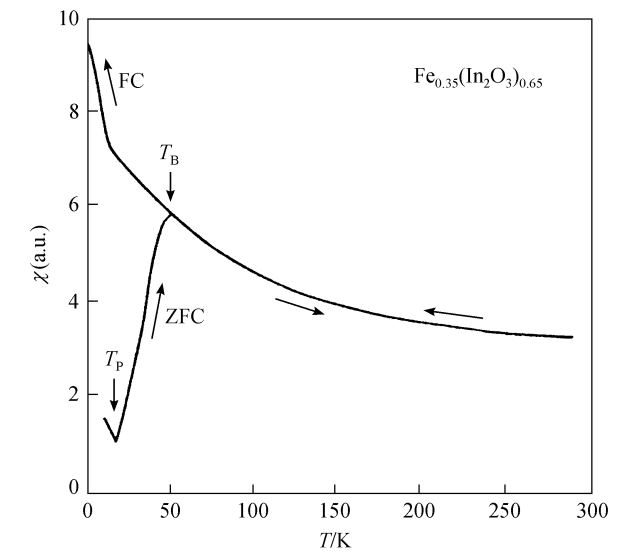


图 3 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的低场磁化率 $\chi(T)$ 温度关系曲线 ($H = 3980\text{ A/m}$) (ZFC 为零场冷却, FC 为场冷却)

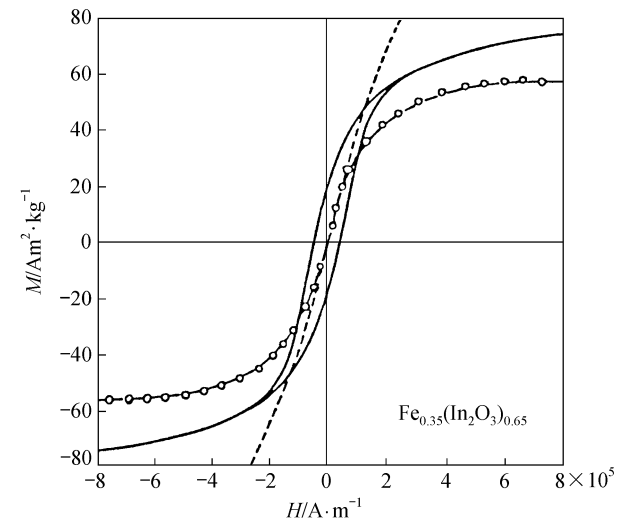


图 4 不同温度下 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的磁滞回线
实线为 $T = 20\text{ K}$, 圆圈曲线为 $T = 100\text{ K}$, 虚线为 $T = 5\text{ K}$

50~10 K 和 10 K 以下. 在每个温区内选定的一个温度(即 5, 20, 100 K)下测量了样品的磁滞回线, 其结果如图 4 所示. 图 3 结果表明: 在 295~50 K 温区 FC 曲线和 ZFC 曲线是重合可逆的, 在 50 K 以下 FC 曲线和 ZFC 曲线表现为不可逆的. 而由图 4 可以看到: 温度 $T = 100\text{ K}$ 下磁滞回线是无磁滞的超顺磁曲线(与室温下测量的超顺磁性曲线一致), 这表明 50~295 K 温区内 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜是处于超顺磁性状态; 温度 $T = 20\text{ K}$ 时的磁滞回线为铁磁性的. 所以, 在 $T = 10\sim 295\text{ K}$ 的温度范围内, 低场磁化率 $\chi(T)$ 温度关系显示出 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜中纳米 Fe 颗粒的磁性弛豫效应(magnetic relaxation effect)(在截止温度 T_B 以下为铁磁性状态, 在 T_B 以上为超顺磁性状态)^[7], $T_B = 50\text{ K}$ 为由超顺磁性向铁磁性转变的有效截止温度(blocking temperature).

在图 3 中还可看到: 当温度 $T_p = 10\text{ K}$ 时, 在 ZFC 曲线上 χ 出现一极小拐点变化, 而 FC 曲线上 χ 也相应变化较大. 图 4 表明: 温度 $T = 5\text{ K}$ 时样品的磁滞回线表现出“类自旋玻璃态”特性^[8,9], 而温度 $T = 20\text{ K}$ 时的磁滞回线为铁磁性的. 这样便证实: 在图 3 中 $T_p = 10\text{ K}$ 的曲线拐点处, 颗粒膜由铁磁态转变为类自旋玻璃态, $T_p = 10\text{ K}$ 为其转变温度. 显然, 温度 $T_p = 10\text{ K}$ 时 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜由铁磁态转变为“类自旋玻璃态”, 揭示出此时颗粒膜的结构发生了某种特殊的低温相变. 我们分析导致颗粒膜结构变化的可能原因是: 在纳米 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜中, 平均尺寸约为 5 nm 的 Fe 颗粒均匀嵌埋在非晶态半导体 In_2O_3 基体中, Fe 颗粒之间存在一定的间接相互作用^[4]. 此外, 还可能有少量的 Fe 原子无规地分散在 In_2O_3 基体中. 随着温度的下降, 原子热运动能降低, 处于无规分布的 Fe 原子会由于交换作用而耦合形成大小不同的小原子团. 这些小原子团在低于一定的温度时可能与纳米 Fe 颗粒形成反铁磁耦合. 随着温度降低, Fe 颗粒(及原子团)之间的反铁磁间接相互作用、磁偶极相互作用以及 RKKY 相互作用^[7], 和 Fe 颗粒(及原子团)内部的铁磁直接交换作用等各种相互作用之间展开激烈的竞争. 当温度降低到某一临界温度 T_p 时, 各种相互作用竞争的结果可导致纳米 Fe 颗粒原来的晶态结构和铁磁有序态被破坏——即颗粒膜结构发生了极低温下的特殊相变, 导致了 $T_p = 10\text{ K}$ 时 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜的“铁磁态-类自旋玻璃态”转变(这种磁性转变形式与显示某些含 Fe 稀释

合金的低温下铁磁-自旋玻璃“重入性转变”(reentrance)的磁化率温度关系^[10]是不同的).

Wright 证实^[11]: 纳米级厚度纯 Fe 薄膜在温度 $T = 10\text{ K}$ 左右发生非晶态-晶态相结构转变, 相变时 Fe 膜的电阻率突变约两个数量级. 我们测量了 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的电阻率 $\rho(T)$ 温度关系曲线, 结果表明: 当温度 $T \leq 10\text{ K}$ 时, 电阻率 ρ 突然增大两个数量级, 这也间接证实了上述的颗粒膜结构相变过程. 极低温下的“铁磁态-类自旋玻璃态”转变现象未曾在“铁磁金属-非磁绝缘体基体”颗粒膜(例如 Fe-SiO_2 颗粒膜: 在温度 $T = 2\text{ K}$ 时仍表现为铁磁性, 具有非常高的矫顽力 H_C 和剩磁 M_r ^[12])中观测到. 这表明嵌埋于半导体薄膜基体中的纳米金属 Fe 颗粒在低温下存在特殊、复杂的相互作用, 这些相互作用决定了纳米“铁磁金属-半导体基体” $\text{Fe}_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ 颗粒膜在低温下的结构和磁特性.

显然, 上述 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的结构和磁特性随温度变化关系的研究结果表明: 当温度低于 10 K 时, $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的磁电阻变化率数值迅速增大, 是与温度 $T = 10\text{ K}$ 时颗粒膜样品的结构变化有关的. 当温度 $T = 2\text{ K}$ 时, $\Delta\rho/\rho_0$ 数值达到 85%, 这样大的低温巨磁电阻效应可能是纳米“铁磁金属-半导体基体” $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品处于“类自旋玻璃态”时存在特殊的导电机制所造成的.

3 结论

对采用射频溅射法制备的纳米“铁磁金属-半导体基体” $\text{Fe}_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ 颗粒膜的磁性和巨磁电阻效应进行了研究:

(i) $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的室温巨磁电阻效应为 4.5%; 磁电阻变化率 $\Delta\rho/\rho_0$ 随温度($T = 1.5 \sim 300\text{ K}$)的变化关系表明: 当温度低于 10 K 时, $\Delta\rho/\rho_0$ 数值随温度的下降而迅速增大, 在温度 $T = 2\text{ K}$ 时达到 85%.

(ii) 根据 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜低场磁化率 $\chi(T)$ 温度关系和不同温度下的磁滞回线研究证实: 在 $T = 10 \sim 295\text{ K}$ 的温度范围内, 低场磁化率 $\chi(T)$ 温度关系显示出 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜中纳米 Fe 颗粒的磁性弛豫效应, 由超顺磁性向铁磁性转变的有效截止温度 $T_B = 50\text{ K}$. 当温度降低到临界温度 $T_P = 10\text{ K}$ 时, 颗粒膜的结构发生了特殊的低温相变, 导致 $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜由铁磁态转变为“类自旋玻璃态”. 纳米“铁

磁金属-半导体基体” $\text{Fe}_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ 颗粒膜在低温下的结构和磁特性与嵌埋在半导体基体中的纳米金属 Fe 颗粒间的特殊相互作用密切相关.

(iii) $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品的磁电阻变化率 $\Delta\rho/\rho_0$ 数值在温度低于 10 K 时的迅速增大, 可能是由于纳米“铁磁金属-半导体基体” $\text{Fe}_{0.35}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.65}$ 颗粒膜样品处于“类自旋玻璃态”时存在特殊的导电机制所造成的.

致谢 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 59981004).

参 考 文 献

1 Mitani S, Takahashi S, Takanashi K, et al. Enhanced magneto-resistance in insulating granular systems: evidence for higher-order tunneling. *Phys Rev Lett*, 1998, 81(13): 2799~2802

2 朱涛, 王荫君. $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒膜的隧道巨磁电阻效应. *物理学报*, 1999, 48(4): 763~768

3 徐庆宇, 倪刚, 谷坤明, 等. Co-SiO_2 颗粒膜的巨磁电阻效应. *物理学报*, 2000, 49(1): 128~131

4 彭初兵, 张胜, 刘尊孝, 等. Fe-Cu 和 Fe-Ag 金属颗粒膜的磁性. *物理学报*, 1995, 44(4): 653~659

5 张连生, 张林, 张汝贞, 等. $\text{Fe}_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ 磁性颗粒膜的微结构与磁性. *金属学报*, 1998, 34(10): 1095~1098

6 都有为. 纳米材料中的巨磁电阻效应. *物理学进展*, 1997, 17(2): 180~200

7 Xiao G, Liou S H, Levy A, et al. Magnetic relaxation in $\text{Fe-(SiO}_2)$ granular films. *Phys Rev B*, 1986, 34(11): 7573~7577

8 Knitter R W, Kouvel J S. Field-induced magnetic transition in a Cu-Mn spin-glass alloy. *J Magn Magn Mater*, 1980, 21: 316~319

9 Konno T J, Ogawa N, Wakoh K, et al. Structure and magnetic properties of Fe/EuO granular films. *Mater Sci Eng A*, 1996, 217: 331~335

10 郭贻诚, 王震西. 非晶态物理学. 北京: 科学出版社, 1984. 427~433

11 Wright J G. Amorphous transition metal films. *IEEE Trans Magn*, 1976, 12(2): 95~102

12 Xiao G, Chien C L. Giant magnetic coercivity and percolation effects in granular $\text{Fe-(SiO}_2)$ solids. *Appl Phys Lett*, 1987, 51(16): 1280~1282

(2002-03-28 收稿, 2002-07-16 收修改稿)