

Fe-SiO₂ 颗粒膜的磁性和隧道磁电阻效应

席力, 张宗芝, 王建波, 薛德胜, 李发伸, 李成贤, 葛世慧
(兰州大学 教育部应用磁学开放实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 采用射频共溅射方法制备了不同金属体积分数 f_V 的 Fe-SiO₂ 颗粒膜, 利用 X 射线衍射、透射电镜、Mössbauer 效应和振动样品磁强计详细研究了薄膜的结构、磁性及磁电阻效应。结果表明: f_V 为 0.33 时, 得到磁电阻最大值 -3.3%。Fe_{0.33}(SiO₂)_{0.67} 样品在室温下表现出超顺磁性, 对该样品的变温 Mössbauer 谱研究表明: 颗粒的尺寸分布满足对数正态分布。探讨了 TMR 与 Fe 的依赖关系。

关键词: 隧道磁电阻; 颗粒膜; Mössbauer 效应

中图分类号: O484.4+3

文献标识码: A

文章编号: 1006-7086(2001)02-0072-05

THE MAGNETIC PROPERTIES AND TUNNELING MAGNETO-RESISTANCE EFFECT IN Fe-SiO₂ GRANULAR FILMS

XI Li, ZHANG Zong-zhi, WANG Jian-bo, XUE De-sheng, LI Fa-shen, LI Cheng-xian, GE Shi-hui
(Applied Magnetism Key Laboratory of State Education Ministry, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Fe-SiO₂ granular films with various fraction of metal volume f_V were prepared by rf co-sputtering method. X-ray diffraction, transmission electron microscopy, Mössbauer spectroscopy, vibrating sample magnetometer and resistivity measurements were used to investigate the structure, magnetic properties and tunneling magnetoresistance (TMR). It was found that the TMR reached a maximum of 3.3% at $f_V = 0.33$ and the film appeared superparamagnetism at room temperature. The results of Mössbauer spectra recorded at various temperatures indicated that the size distribution of granule followed the lognormal distribution. The metal Fe composition dependent of TMR in Fe-SiO₂ films was also discussed.

Key words: tunneling magneto-resistance; granular films; Mössbauer spectroscopy

1 引言

自从在 Fe/Cr 多层膜中发现巨磁电阻 GMR 以来^[1], 人们对 GMR 效应的研究得到了高度的重视。相继在金属多层膜、金属三明治薄膜和金属颗粒膜中都发现了 GMR 效应, 它来源于材料对电子的自旋相关散射^[2-4]。在此之后, 在由磁性金属-氧化物-磁性金属组成的三明治隧道结中也发现了磁电阻效应, 其机理与前面有所不同, 是自旋相关的隧道效应^[5], 习惯上称之为隧道磁电阻效应(TMR)。这种 TMR 效应在磁性传感器和磁性随机存储器中有着广阔的应用前景。近年来, 分散在氧化物介质里的磁性颗粒所形成的颗粒薄膜中也观察到了这种 TMR 效应^[6-8]。而 TMR 的大小与薄膜的微结构(颗粒大小、形状和尺寸分布)密切相关。本文利用变温 Mössbauer 谱研究了 Fe-SiO₂ 颗粒膜的磁性和尺寸分布。并且探讨了 Fe-SiO₂ 膜中 TMR 与 Fe 含量的依赖关系。

收稿日期: 2000-9-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971023)。

作者简介: 席力(1973-), 男, 陕西省勉县人, 博士生, 主要从事薄膜技术研究。

2 实验

样品的制备采用射频共溅射方法。设备的本底真空度优于 8.0×10^{-4} Pa。在溅射过程中,基底 Kapton 始终通水冷却。制备了不同 Fe 含量的 Fe-SiO₂ 颗粒样品膜。利用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和振动样品磁强计(VSM)分别测量了样品的微结构和磁性,利用 X 射线能量色散谱确定了薄膜中 Fe、Si、O 原子的含量,利用金属 Fe 和 SiO₂ 的块体的密度确定了薄膜中 Fe 的体积分数 f_v 。Mössbauer 试验所需的低温条件由循环制冷机提供。磁电阻的测量采用传统的四端法,电流加在膜面内并且和磁场垂直。TMR 定义为 $\Delta R/R_0$, 其中 R_0 为零外场下的电阻值 ΔR 为在外加磁场下的电阻值与 R_0 之差。

3 结果讨论

图 1 为 Fe-SiO₂ 颗粒膜在不同体积分数 f_v 下的 XRD 图。可看出随着 f_v 的减小 α -Fe(110) 衍射峰变宽,并且峰强变弱。根据谢乐公式和 α -Fe 对应的(110) 衍射峰的线宽计算得到的颗粒尺寸也示于图 1 中,可看出 Fe 颗粒尺寸随 f_v 的降低而变小。图 2 为明场 TEM 照片。可以看出当 $f_v \leq 0.33$ 时,颗粒的平均尺寸为 2.0 nm,彼此间被 SiO₂ 绝缘介质分隔开,而且颗粒大小比较均匀,颗粒的尺寸分布比较窄;当 $f_v > 0.33$,颗粒逐渐长大,并且有部分颗粒连接在一起,对应颗粒的平均直径增大,尺寸分布也变宽。

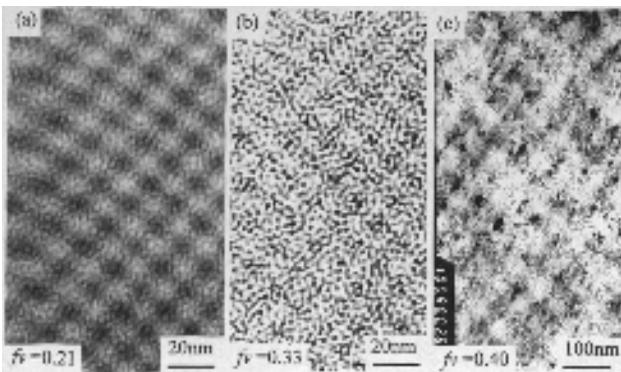


图 2 不同金属体积分数 f_v 的 $\text{Fe}_{f_v}(\text{SiO}_2)_{1-f_v}$ 颗粒膜的明场 TEM 照片

到达 0.38 后, ρ 随 f_v 的进一步增加而缓慢降低。这是因为在金属体积分数很低时 ($f_v = 0.21$) ,Fe 的颗粒较小而且颗粒之间的距离较大,导致电子的隧穿势垒较高,使电子的隧穿几率减小,故 ρ 大而 TMR 较小。随着 f_v 的升高,颗粒逐渐长大,势垒变窄, ρ 降低,而 TMR 增加。在 $f_v > 0.55$ 以后,颗粒进一步长大,并且部分颗粒开始互相连接, ρ 继续减小,但是,部分颗粒相连的短路效应会使电子的隧穿效应降低,故 TMR 开始减小。在 $f_v > 0.33$ 后样品的 TMR 值为零,这是由于此时膜的电导机制已由隧穿型电导转变为金属性电导。TMR 在 $f_v = 0.33$ 时具有最大值,这是和颗粒膜的微结构即颗粒的大小、形状,颗粒的尺寸分布密切相关的^[6,8,9]。所以对该样品做了变温 Mössbauer 谱研究,以获得该膜中的颗粒尺寸分布信息。

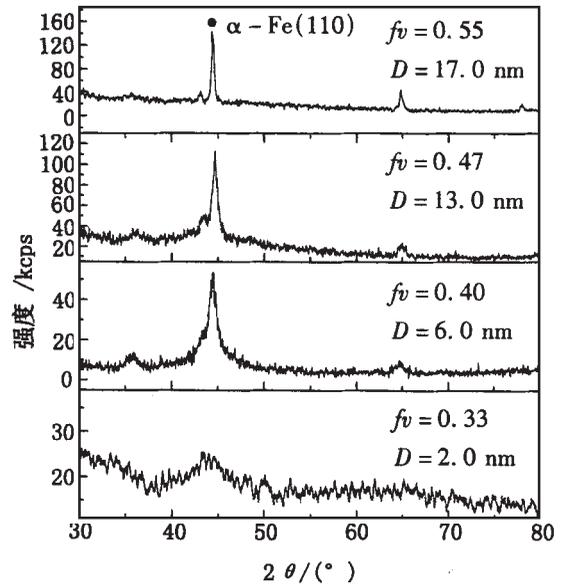


图 1 不同金属体积分数 f_v 的 $\text{Fe}_{f_v}(\text{SiO}_2)_{1-f_v}$ 颗粒膜的 X-ray 衍射谱图

图 3 为 Fe-SiO₂ 膜室温下零场电阻率 ρ 和 TMR 随 f_v 的变化曲线。由图可以看出:随着 f_v 的增加, TMR 逐渐增大,在 $f_v = 0.33$ 时达到最大,随后随 f_v 的增加而逐渐降低;但 ρ 随 f_v 的增加而迅速减小,在 f_v

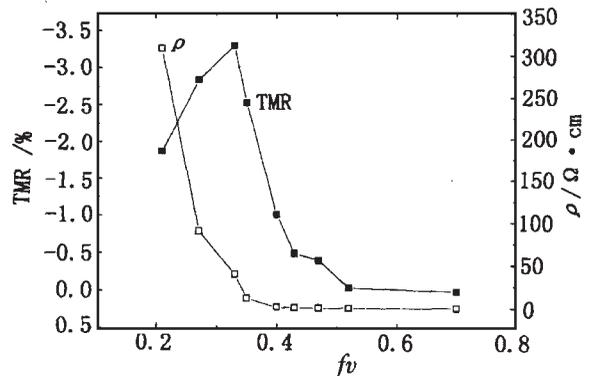


图 3 Fe-SiO₂ 颗粒膜的室温磁电阻随体积分数的变化曲线

由于 $\text{Fe}_{0.33}(\text{SiO}_2)_{0.67}$ 样品中 Fe 颗粒很小 (2.0 nm), 在室温下热扰动能量和颗粒的磁各向异性能可比拟, 使得颗粒磁矩在空间随机分布, 表现出超顺磁性。超顺磁性弛豫时间可用下式表示

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T) \quad (1)$$

式中 K 为磁各向异性能常数; V 为颗粒体积; k_B 为 Boltzmann 常数; T 为温度。由上式可以看出, 颗粒越小, 温度越高, 越容易观察到超顺磁现象。超顺磁性的出现与否, 还与测量仪器的特征时间 τ_E 有关, 如果 τ_E 大于颗粒磁矩的弛豫时间 τ , 这时测得在 τ_E 内磁矩的平均值为零, 所以样品表现出超顺磁性。由 $\tau_E = \tau$ 的临界关系可得到超顺磁性阻截温度 T_B 为

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln(\tau_E/\tau_0)} \quad (2)$$

Mössbauer 谱不仅可以研究材料的磁性, 而且在确定膜的微结构上也是非常有用的。当颗粒处于超顺磁状态时, 其弛豫过程和磁化过程依赖于磁性颗粒的尺寸和周围环境的温度, 通过分析变温 Mössbauer 谱图可以得到颗粒大小及其分布信息。图 4 为 $\text{Fe}_{0.33}(\text{SiO}_2)_{0.67}$ 的变温 Mössbauer 谱图。样品的厚度为 $0.82 \mu\text{m}$ 。从谱图上可以看出, 室温下的谱图为顺磁性的单峰, 有很少量的磁分裂, 随测量温度 T 的降低, 顺磁性的单峰逐渐展宽, 表明超顺磁成分逐渐减少, 铁磁性成分逐渐增强, 这说明在一定温度下, 某些大颗粒的超顺磁性已被截止, 表现为铁磁性, 而某些较小的颗粒却仍处于超顺磁状态。所以谱图的展宽是由于颗粒的尺寸存在分布。对谱线进行拟合, 得到的超顺磁性与铁磁性所占的谱线面积随温度的变化曲线示于图 5(a) 中。习惯上认为超顺磁和铁磁性子谱面积各占一半时的温度为超顺磁性的截止温度 T_B , 由图得 $T_B = 217 \text{ K}$ 。根据式 (2), 代入颗粒直径 $D = 2.0 \text{ nm}$ 及 $\tau_0 = 1.4 \times 10^{-13} \text{ s}$ 、 $\tau_E = 2.5 \times 10^{-8} \text{ s}$, 计算出阻截温度为 217 K 时的磁各向异性能常数 $K = 8.6 \times 10^7 \text{ J/cm}^3$, 它比块状 Fe 的磁晶各向异性能密度 ($K_1 = 1 \times 10^2 \text{ J/cm}^3$) 大两个数量级, 很可能来自于表面或应力各向异性。假设 K 不随颗粒尺寸变化, 则根据 K 值, 由式 (2) 计算得不同阻截温度下的颗粒尺寸。因为某一温度区间内的超顺磁性相所占的比例, 也就表示落在该温度区间的某个尺寸颗粒所占的比例。由此根据不同温度区间内超顺磁相所占的比例^[10], 得到颗粒尺寸分布的直方图, 如图 5(b) 所示。对得到的直方图进行拟合, 发现颗粒的尺寸分布满足对数正态分布 $f(D)$, 假定颗粒是球形的, 直径为 D , 则分布函数为

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} D \ln \sigma} \exp\left(-\frac{(\ln D - \ln \bar{D})^2}{2(\ln \sigma)^2}\right) \quad (3)$$

式中 \bar{D} 为颗粒尺寸的最可几分布; σ 为偏差。拟合得到的标准方差 $\sigma = 1.27$, $\bar{D} = 2.2 \text{ nm}$, 与 XRD 和 TEM 的结果比较一致。

$\text{Fe}_{0.33}(\text{SiO}_2)_{0.67}$ 样品的室温磁滞回线如图 6(a) 中点线所示。回线表现出超顺磁性的特征, 即没有剩磁和矫顽力。它可以采用 Langevin 函数来拟合。假定颗粒尺寸均匀, 处于超顺磁态颗粒膜的磁化强度可以表示为

$$M = f_v M_s L(a) = f_v M_s \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T} - \frac{k_B T}{\mu H}\right) \quad (4)$$

式中 f_v 为磁性颗粒的体积分数; M_s 为磁性金属的饱和磁化强度; $\mu = M_s V$ 是体积为 V 的单个颗粒的磁矩。由于在实际的颗粒膜系统中, 颗粒尺寸不可能相同, 存在着分布, 这一点已从 TEM 和 Mössbauer 谱上

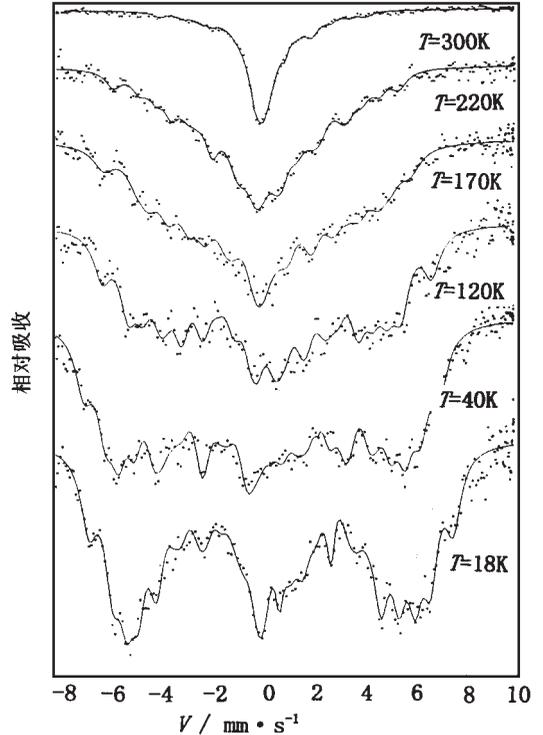


图 4 $\text{Fe}_{0.33}(\text{SiO}_2)_{0.67}$ 颗粒膜的变温 Mössbauer 谱图

观察到。因此,在有尺寸分布的实际系统中,磁化强度为

$$M = f \bar{v} M_s \int_0^{\infty} L(\psi) f(\psi) \psi dv \quad (5)$$

利用式(5)对 Fe_{0.33}(SiO₂)_{0.67} 的磁化曲线进行的拟合如图 6(a) 中实线所示,拟合线与测量点重合的很好。拟合得到的 $\sigma = 1.22$, $\bar{D} = 2.4$ nm, 与 TEM 和 XRD 结果比较一致。图 6(b) 给出了该样品的颗粒尺寸分布曲线。

Inoue^[11]从理论上推得颗粒膜的隧道磁电阻的表达式为

$$TMR = -P^2 m^2 \quad (6)$$

式中 $m = M / M_s$ 为相对磁化强度; P 为极化率。根据式(3)、式(5)和式(6),可以对样品的 TMR 曲线进行拟合。

图 7 为 Fe_{0.33}(SiO₂)_{0.67} 样品的室温磁电阻曲线,实线为拟

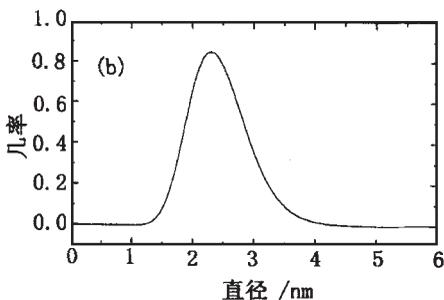
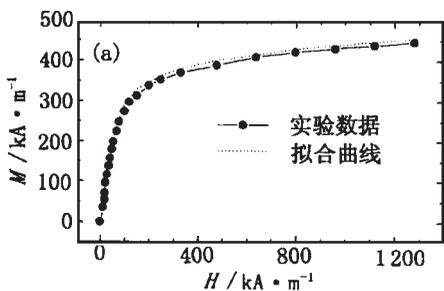


图 6 (a) 室温磁化曲线及拟合曲线;
(b) $\bar{D} = 2.4$ nm, $\sigma = 1.22$ 的对数正态分布曲线。

合线,圆点表示测量的实验点,理论曲线与实验曲线符合得很好。这进一步说明了颗粒的尺寸分布满足对数正态分布,也说明了来自于自旋相关隧道效应的 TMR 与相对磁化强度之间存在平方依赖关系。

4 结论

通过对 Fe-SiO₂ 颗粒膜隧道磁电阻效应的研究,可以得到当体积分数为 0.33 时得到了室温下最大的 TMR 值 - 3.3%。Fe_{0.33}(SiO₂)_{0.67} 样品在室温下表现出超顺磁性特征。对该样品的变温 Mössbauer 谱研究表明,颗粒尺寸分布满足对数正态分布。磁化曲线和磁电阻可以用该分布作到很好的拟合。最后探讨了 TMR 对铁磁性金属成分的依赖关系。

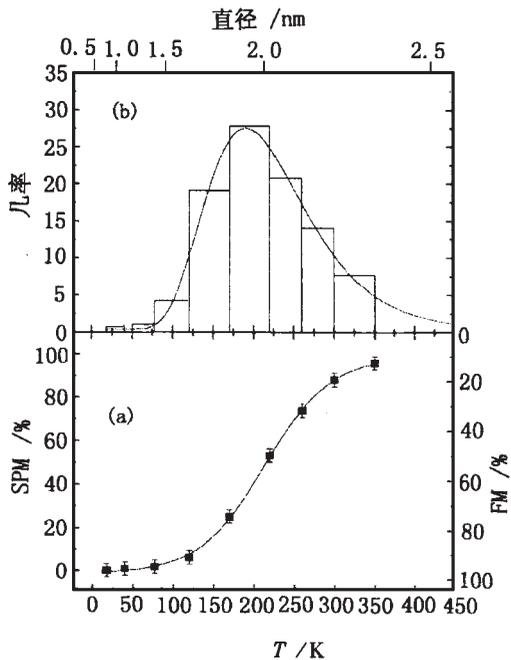


图 5 (a) 超顺磁性(SPM)和铁磁性(FM)的相对面积随温度的变化曲线;(b)颗粒尺寸分布直方图和对数正态分布拟合曲线。

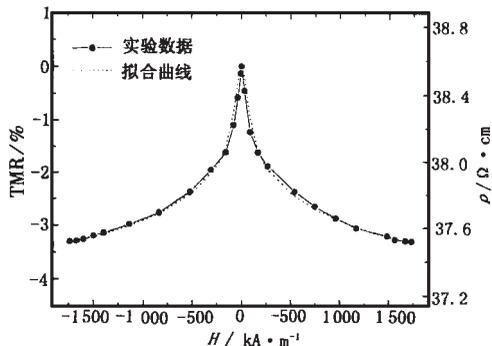


图 7 Fe_{0.33}(SiO₂)_{0.67} 颗粒膜的室温磁电阻曲线

参考文献：

- [1] BAIBICH M N, BROTO J M, FERT A, *et al.* Giant magnetoresistance of(001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices[J]. Phys Rev Lett, 1988, 61: 2472 ~ 2475.
- [2] MOSCA D H, PETROFF F, FERT A, *et al.* Oscillatory interlayer coupling and giant magnetoresistance in Co/Cu multilayers [J]. J Magn Magn Mater, 1991, 94: L1 ~ L5.
- [3] DIENY B, SPERIOSU V S, METIN S, *et al.* Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures[J]. J Appl Phys, 1991, 69: 4774 ~ 4779.
- [4] XIAO J Q, JIANG J S, CHIEN C L. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems[J]. Phys Rev Lett, 1992, 68: 3749 ~ 3752.
- [5] MIYAZAKI T, YEZUKA N. Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction[J]. J Magn Magn Mater, 1995, 139: L231 ~ L234.
- [6] FUJIMORI H, MITANI S, OHNUMA S. Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films[J]. Mater Sci Eng, 1995, B31: 219 ~ 233.
- [7] HONDA S, OKADA T, NAWATE M. Tunneling giant magnetoresistance in heterogeneous Fe-SiO₂ granular films[J]. Phys Rev B, 1997, 56: 14566 ~ 14573.
- [8] FUJIMORI H, MITANI S, OHNUMA S. Tunnel-type GMR in Co-Al-O insulated granular system-its oxygen concentration dependence[J]. J Magn Magn Mater, 1996, 156: 311 ~ 314.
- [9] YAKUSHIJI K, MITANI S, TAKANASHI K, *et al.* Composition dependence of particle size distribution and giant magnetoresistance in Co-Al-O granular films[J], J Magn Magn Mater, 2000, 212: 75 ~ 81.
- [10] KUNDIG W, BOMMEL H, CONSTABARIS G, *et al.* Some properties of supported small α -Fe₂O₃ particles determined with the mossbauer effect[J]. Phys Rev, 1996, 142: 327 ~ 333.
- [11] INOUE J, MAEKAWA S. Theory of tunneling magnetoresistance in granular magnetic films[J]. Phys Rev B, 1996, 53: R11927 ~ R11929.

~~~~~

(上接第 67 页)

## 参考文献：

- [1] 李旺奎. 真空计量标准的国际比对[J]. 真空与低温, 1983, 2(2): 15.
- [2] 李旺奎. 西德 PTB 的真空计量[J]. 真空与低温, 1988, 7(4): 39.
- [3] 张涤新, 吕时良, 李旺奎, 等. 恒压式微流量计的研制[J]. 真空与低温, 1994, 13(4): 201.
- [4] 张涤新, 李得天, 张建军, 等. 正压漏孔校准装置[J]. 真空科学与技术, 2001, 21(1): 55.
- [5] 达道安, 李旺奎. 空间真空技术[M]. 北京: 宇航出版社, 1995.