

Co-SiO₂ 颗粒膜的巨磁电阻效应*

徐庆宇 倪 刚 谷坤明 桑 海 陈 浩 陆 钧 都有为

(南京大学固体微结构国家重点实验室,南京 210093)

(1998 年 12 月 2 日收到;1999 年 3 月 9 日收到修改稿)

采用离子束溅射方法在玻璃基片上制备了一系列的 Co-SiO₂ 颗粒膜样品,并对样品的巨磁电阻效应进行了研究.在 Co₃₅(SiO₂)₆₅ 体积百分比颗粒膜样品中,观测到室温下近 4% 的巨磁电阻效应.研究了不同基片温度对巨磁电阻效应的影响并发现,随着基片温度的升高样品的巨磁电阻效应下降.根据样品的电阻率-温度关系曲线分析,在铁磁金属-非磁绝缘介质颗粒膜中,除了电子自旋相关隧穿效应外,可能还存在其他的导电机制.

PACC: 7215G; 7220M; 7340G

1 引 言

纳米磁性颗粒膜是两种不相互溶材料的混合物薄膜,其中磁性金属以纳米颗粒的形式嵌入非磁介质中.非磁介质可以是金属,也可以是绝缘介质.对纳米金属颗粒膜电子输运性质的实验和理论研究始于 20 年前^[1,2].但直到在 Fe/Cr 和 Co/Cu^[3,4]多层膜中发现了巨磁电阻效应,特别是在对铁磁隧道结巨磁电阻效应的深入研究以后,才推动了铁磁金属-非磁绝缘介质颗粒膜的巨磁电阻效应的研究向广度和深度方面发展.近来对 Co-Al-O^[5],Co-Si-O^[6],Ni-Si-O^[6],Fe-Mg-O^[7],Fe-Hf-O^[8],Fe-Mg-F^[9]等纳米颗粒膜系统的巨磁电阻效应相继开展了深入系统的研究工作.

在铁磁金属-非磁绝缘介质颗粒膜中,铁磁金属的体积百分比(χ_V)对膜的性质有重要影响^[6,10]. χ_V 存在一个临界值 χ_p (渗流阈值),对应于铁磁金属颗粒刚刚相互连接成网状结构.当 $\chi_V < \chi_p$ 时,铁磁金属膜呈现绝缘性质.各金属颗粒之间相互绝缘,颗粒之间通过隧穿导电.这时薄膜由于相互绝缘的铁磁颗粒间的电子自旋相关隧穿产生巨磁电阻效应.当 $\chi_V > \chi_p$ 时,铁磁金属膜呈现金属性质.各金属颗粒之间相互连通成网状,薄膜呈现出各向异性磁电阻效应.我们系统研究了 Co-SiO₂ 颗粒膜的巨磁电阻效应,并研究了巨磁电阻效应与基片温度(T_s)的关系、伏安特性曲线以及样品电阻率和温度的关系.在 Co₃₅(SiO₂)₆₅ 薄膜中发现了室温下将近

4% 的巨磁电阻效应.我们认为在铁磁-绝缘颗粒膜中自旋相关隧穿可能并不是产生巨磁电阻效应的唯一机制,可能存在更为复杂的导电机制.

2 样品制备与测量

Co-SiO₂ 颗粒膜由北京燕山科学仪器开发公司生产的 LJ-3 型多靶离子束溅射镀膜机制备,真空室与一考夫曼(Kauffman)枪相连通,真空室的真空度为 4.4×10^{-4} Pa.溅射气压为 2.0×10^{-2} Pa,氩气的纯度为 99.99%.氩原子被电离后加速到 1.2 keV,轰击真空室中的靶材.靶与入射离子束成 45°角.玻璃基片放在获得最大沉积率的方向,以获得均匀的薄膜.靶与枪和基片的距离都是 15 cm.样品制备使用复合靶.复合靶通过将纯 SiO₂ 片贴在纯 Co 靶上,并调整贴在 Co 靶上的 SiO₂ 片的数量和位置来控制 Co-SiO₂ 薄膜的成分.样品的成分含量通过 X 射线能谱仪 EDAX9100 测量得到.样品的电阻由四端法测量.测量电流由 Keithley 精密电流源输出,电压由 Keithley 纳伏表测量.在所有电阻的测量中,电流都沿膜面方向.

3 实验结果与讨论

一系列改变组分的 Co-SiO₂ 薄膜样品室温下沉积在玻璃基片上,膜厚大约为 200 nm.样品电阻率 ρ 和 Co 体积百分比 χ_V 的关系如图 1 所示.从图中可以清晰地看到,当 Co 的体积百分比在 42.63% 以下

*国家自然科学基金(批准号:1989031014),纳米材料科学攀登项目(批准号:NMS-07)和江苏省自然科学基金(批准号:BK97039)资助的课题.

时样品的电阻率随 χ_V 下降而急剧增大. Gerber 等^[6]研究了 Co-SiO₂ 颗粒膜的巨磁电阻效应. 通过测量样品的 GMR- χ_V 关系曲线, 根据磁电阻效应在 $\chi_V > \chi_p$ 时是各向异性磁电阻效应, 而在 $\chi_V < \chi_p$ 时

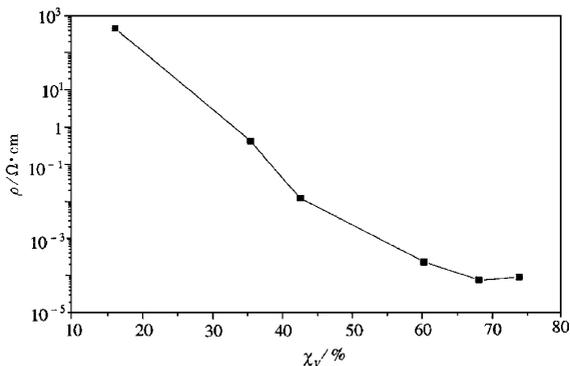


图 1 电阻率与 Co 体积百分含量 χ_V 的关系

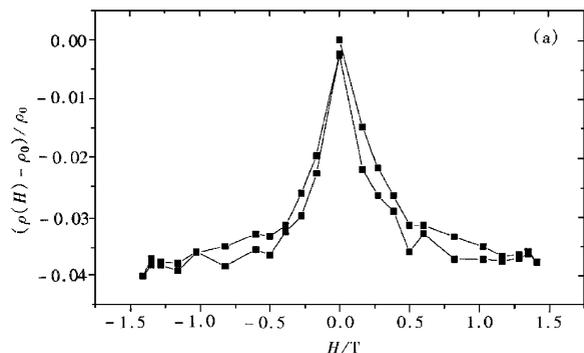
是巨磁电阻效应, 得出 Co-SiO₂ 颗粒膜的临界体积百分比 $\chi_p \approx 48\%$. 但是样品中 Co 体积百分比在 χ_p 附近时巨磁电阻效应并非最大. 当 $35\% < \chi_V < 45\%$ 时, Co-SiO₂ 颗粒膜样品呈现出较大的巨磁电阻效应. 对于 Co₃₅(SiO₂)₆₅ 颗粒膜样品, Co 的体积百分比 χ_V 显然已经低于临界体积百分比 χ_p . 该样品表现出较大的巨磁电阻效应(见图 2), 这与 Gerber 等的研究结果相符合.

图 2 为在室温下溅射的 Co₃₅(SiO₂)₆₅ 颗粒膜的磁电阻曲线. 磁电阻率 $\Delta\rho/\rho$ 由

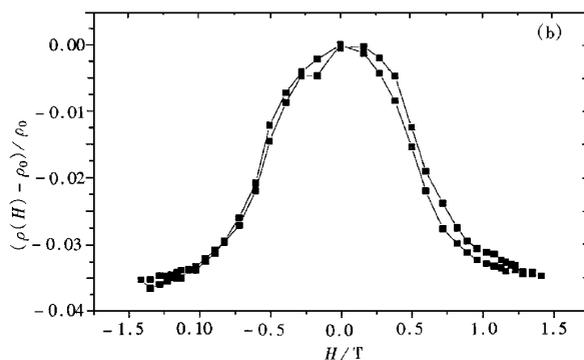
$$\Delta\rho/\rho = [\rho(H)] - \rho_0 \quad (1)$$

计算, 其中 ρ_0 和 $[\rho(H)]$ 分别为零场下和外场 H 下样品的电阻率. 图 2(a) 外加磁场平行于膜面和电流. 图 2(b) 外加磁场垂直于膜面和电流. Chien^[10]认为巨磁电阻效应、各向异性磁电阻效应和正常磁电阻效应的区别不是它们的数值大小, 而是巨磁电阻效应的各向同性. 从图 2 清晰地看出, 在室温下这两种情况的巨磁电阻效应都大约为 4%, 这显示了颗粒膜巨磁电阻效应的各向同性. 但这两种情况下 $R-H$ 曲线存在差异, 并不像 Chien 所认为的颗粒膜中, $\rho_{\perp} \approx \rho_{\parallel} = \rho_T$ (其中, ρ_{\perp} 表示外加磁场垂直于膜面和电流所测得的样品电阻率, ρ_{\parallel} 表示外加磁场平行于膜面和电流所测得的电阻率, ρ_T 对应于外加磁场平行于膜面而垂直于电流的情况). 在此, ρ_{\perp} 与 ρ_{\parallel} 的差异主要是由于溅射薄膜中 Co 颗粒并非球型, 而是扁平状. 这导致 Co 颗粒退磁因子沿不同方向存在差异, 沿膜面方向易磁化而垂直膜面方向难磁化. 图 3(a) 是外加磁场平行于膜面时的磁滞回线, 图 3(b) 是外加磁场垂直于膜面时的磁滞回线. 从磁滞回线上可以清晰地看出由于溅射薄膜引起的 Co 颗粒形状各向异性而产生的磁各向异性.

图 3(b) 是外加磁场垂直于膜面时的磁滞回线. 从磁滞回线上可以清晰地看出由于溅射薄膜引起的 Co 颗粒形状各向异性而产生的磁各向异性.



(a) 外场 H 平行于膜面和电流

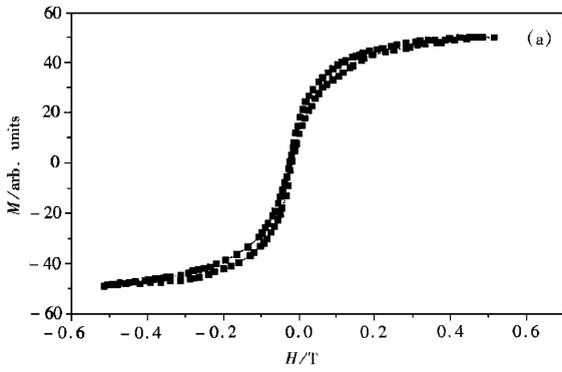


(b) 外场垂直于膜面和电流

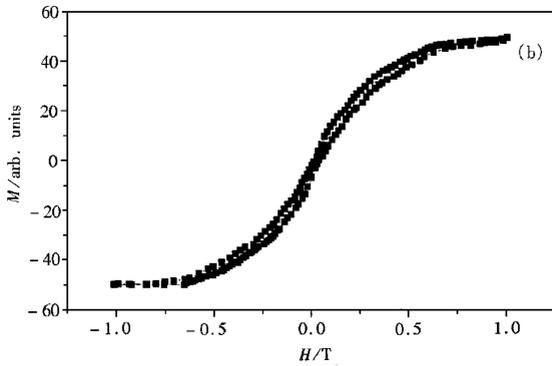
图 2 Co₃₅(SiO₂)₆₅ 颗粒膜的 $R-H$ 曲线

图 4 是 Co₃₅(SiO₂)₆₅ 颗粒膜的巨磁电阻效应随基片温度 T_s 变化的曲线. 图 4(a) 为外加磁场平行于膜面和电流, 图 4(b) 为外加磁场垂直于膜面和电流. 从图 4 中看出 Co₃₅(SiO₂)₆₅ 颗粒膜的巨磁电阻效应随基片温度 T_s 的升高而下降, 不存在一个最佳温度. 这不同于铁磁金属-非磁金属介质颗粒膜系统的巨磁电阻效应与退火温度的关系. 对于铁磁金属-非磁金属介质颗粒膜, 巨磁电阻效应主要来自与电子在颗粒界面的自旋相关散射. 退火有助于颗粒膜更好的相分离, 界面更清晰, 使巨磁电阻效应提高^[11]. 对于铁磁金属-非磁绝缘介质颗粒膜, 磁电阻机制与铁磁金属-非磁金属介质颗粒膜不同, 界面散射并不是主要的.

Sheng 等^[11]首先研究了金属-绝缘介质颗粒膜系统的电子导电机理. 在金属-绝缘介质颗粒膜中, 电子可以通过隧穿在金属颗粒之间传导. 隧穿电导率 σ 正比于 $\exp\{-\chi(2\pi/h)(2m\phi)^{1/2}s\}$, 其中 h 是普朗克常数, m 是电子有效质量, s 是势垒的宽度.

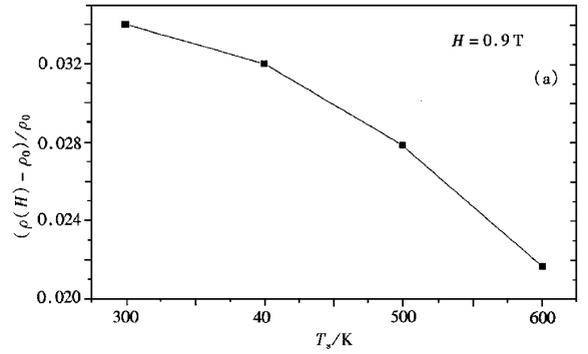


(a) 外场 H 平行于膜面和电流

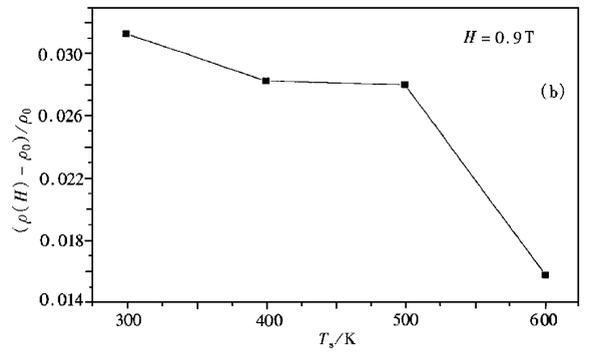


(b) 外场垂直于膜面和电流

图 3 $\text{Co}_{35}(\text{SiO}_2)_{65}$ 颗粒膜的磁滞回线



(a) 外场 H 平行于膜面和电流



(b) 外场垂直于膜面和电流

图 4 $\text{Co}_{35}(\text{SiO}_2)_{65}$ 颗粒膜的巨磁电阻效应与溅射基片温度 T_s 的关系

这对三明治隧道结也同样适用, ρ 不随温度变化. 在颗粒膜系统中, 我们还必须考虑到金属颗粒可能带电荷, 而不是电中性的. 这是由于金属颗粒的尺寸大约为 2—4 nm, 电子在颗粒间的隧穿导致颗粒电中性的破坏, 使得颗粒间的库仑能增加. Sheng 等考虑被增加的库仑能激活的电子由于热运动而导致隧穿. 隧穿概率正比于 $\exp\{E_C/2k_B T\}$, 其中 E_C 是由于颗粒之间的电子隧穿而增加的库仑能, T 是绝对温度. 在金属-绝缘介质颗粒膜样品中考虑到以上影响后应导致电阻率 ρ 随温度 T 变化. Sheng 等计算了这两种概率得到最终结果:

$$\rho = \rho_0 \exp\{\chi C/k_B\}^{1/2} T^{-1/2}, \quad (2)$$

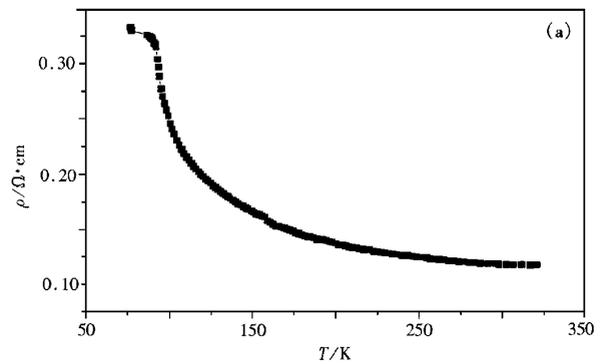
其中 $C = (2\pi/h \chi 2m\phi)^{1/2} e E_C$, 被称作隧穿激活能.

(2) 式可以改变形式为

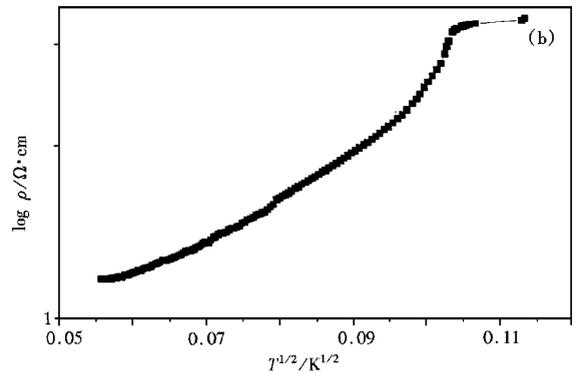
$$\log \rho = \chi C/k_B^{1/2} T^{-1/2} + \text{const}. \quad (3)$$

(3) 式给出了金属-绝缘介质颗粒膜的电阻率 ρ 的对数与 $T^{-1/2}$ 成线性关系. Mitani 等^[5] 在 Co-Al-O 颗粒膜中证明了这个关系.

为了研究铁磁金属-非磁绝缘介质颗粒膜的巨磁电阻效应产生的机制, 我们测量了 $\text{Co}_{35}(\text{SiO}_2)_{65}$ 颗粒膜的电阻率与温度的关系曲线. 图 5(a) 是 $\text{Co}_{35}(\text{SiO}_2)_{65}$ 颗粒膜的电阻率-温度关系曲线, 根据



(a) $\rho-T$



(b) $\log \rho-T^{-1/2}$

图 5 $\text{Co}_{35}(\text{SiO}_2)_{65}$ 颗粒膜的电阻率与温度关系曲线

(3) 式 $\log \rho$ 应与 $T^{-1/2}$ 成线性关系, 图 5(b) 是 $\log \rho$ 与 $T^{-1/2}$ 的关系曲线, 并没有显出 $\log \rho$ 与 $T^{-1/2}$ 成线性的关系。

考虑到其他可能的导电机制带来的电阻率对温度的依赖关系, 应该还有在非晶半导体中 $\log \rho$ 与 $T^{-1/4}$ 成线性关系, 在晶体半导体中 $\log \rho$ 与 T^{-1} 成线性关系^[5]。但是通过对数据的拟合我们样品测量得到的 $\log \rho$ 与 T 都不满足这两种关系。Ohnuma 等^[12]研究了 Co-Al-O 系统的微结构, 他发现退火后的样品中, Co 颗粒表面有一层 CoO。在 Co₃₅(SiO₂)₆₅ 颗粒膜中, Co 的还原性大于 Si 的还原性, 因而 Co 颗粒表面的 Co 可能将置换出 SiO₂ 中的 Si。这样在 Co 颗粒表面可能包有一层 CoO, 而颗粒间的 SiO₂ 则变成 Si 和 SiO₂ 的混合物。这样情况下 Co 颗粒间不再是纯绝缘体, 还存在半导体, 这导致电子在两 Co 颗粒间不仅通过隧穿导电, 可能还有半导体导电机制。

4 结 论

制备了一系列的 Co-SiO₂ 颗粒膜样品, 研究了 ρ 和 χ_V 关系。在 Co₃₅(SiO₂)₆₅ 颗粒膜中观察到室温下近 4% 的巨磁电阻效应。通过对 Co₃₅(SiO₂)₆₅ 颗粒膜巨磁电阻效应与基片温度 T_s 的关系和电阻率与

温度的关系的研究, 我们认为在铁磁金属-非磁绝缘介质颗粒膜系统中, 除了颗粒间的电子自旋相关隧穿效应外, 可能还有其他的导电机制。这有待进一步的实验研究。

- [1] J. I. Gittleman, Y. Goldstein, S. Bozowski, *Phys. Rev. Lett.*, **B5** (1972), 3609.
- [2] J. S. Helman, B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.*, **37** (1976), 1429.
- [3] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, C. H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.*, **57** (1986), 2442.
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988), 2472.
- [5] S. Mitani, H. Fujimori, S. Ohnuma, *J. Magn. Magn. Mater.*, **165** (1997), 141.
- [6] A. Gerber, A. Milner, B. Groisman, M. Karpovsky, A. Gladkikh, *Phys. Rev.*, **B55** (1997), 6446.
- [7] S. Mitani, Y. Shintani, H. Fujimori, Abstract of E-MRS 1996 Spring Meeting, P. E-37.
- [8] Y. Hayakawa, N. Hasegawa, A. Makino, S. Mitani, H. Fujimori, *J. Magn. Magn. Mater.*, **154** (1996), 175.
- [9] T. Furubayashi, I. Nakatani, *J. Appl. Phys.*, **79** (1996), 6258.
- [10] C. L. Chien, *J. Appl. Phys.*, **69** (1991), 5267.
- [11] Ping Sheng, B. Abeles, Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.*, **31** (1973), 44.
- [12] M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, S. Mitani, J. G. Ha, H. Fujimori, *Nanostructure Materials*, **12** (1999), 573.

GIANT MAGNETORESISTANCE OF Co-SiO₂ NANO-GRANULAR FILMS*

XU QING-YU NI GANG GU KUN-MING SANG HAI CHEN HAO LU JUN DU YOU-WEI

(National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093)

(Received 2 December 1998; revised manuscript received 9 March 1999)

ABSTRACT

The heterogeneous Co_x(SiO₂)_{1-x} thin granular films have been fabricated on glass substrates by the ion-beam co-sputtering technique at different temperatures. The films with 200 nm thickness consist of granules (cobalt) embedded in nonmagnetic matrix (SiO₂). A giant magnetoresistance (GMR) ratio of about 4% at room temperature has been observed for $x = 35\%$ (volume fraction). The GMR ratio of samples decreased while increasing the substrate temperature (T_s). By studying the $V-I$ curve and $\rho-T$ curve of the Co₃₅(SiO₂)₆₅ sample, we conclude that besides the spin-dependant tunneling, there may exist another mechanism resulting in the GMR effect of the ferromagnet-insulator nano-granular film, which needs further study.

PACC: 7215G; 7220M; 7340G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 1989031014) and by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK97039).