

研究快讯

纳米结构 $Zn_xFe_{3-x}O_4-\alpha-Fe_2O_3$ 多晶材料中的巨隧道磁电阻效应

都有为 陈 鹏 朱建民 邢定钰

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室 物理系, 南京 210093)

(2001 年 8 月 28 日收到)

在具有纳米绝缘层的多晶锌铁氧体体系中, 当晶界为 $\alpha-Fe_2O_3$ 纳米量级 (6—7nm) 的绝缘层时, 则构成 $(Zn_xFe_{3-x}O_4)-\alpha-Fe_2O_3$ 非均匀体, 高分辨电子显微镜已证实了这种微结构, 该体系在 0.5T 磁场、4.2K 温度下, 磁电阻效应可达 1280%, 300℃ 下为 158%.

关键词: 隧道磁电阻效应, 锌铁氧体, 纳米结构

PACC: 7340G, 7550G, 7590

1975 年, Julliere^[1]对 Fe/Ge/Co 三明治结构磁性隧道结的输运性质进行了开创性的研究工作. 4.2K 温度下隧道磁电阻效应 (TMR) 可达 14%, 但室温下其值甚低, 继后的研究工作并未取得任何进展. 1988 年, 在多层膜巨磁电阻效应研究热潮的影响下, 1994 年取得了重大的突破, Fe/Al₂O₃/Fe, CoFe/Al₂O₃/Co 磁隧道结的磁电阻效应在室温下分别可达 (16—18)%, 其磁场灵敏度分别为 80%—50%/mT, 远大于多层膜、颗粒膜^[2,3]. 从而为磁随机存储器 (MRAM) 等应用提供了很好的纳米结构材料, 理论表明磁隧道结的磁电阻效应, 在不考虑自旋反转时, 与自旋极化率 (P) 的平方成正比例, 一些磁性材料的 P 值列于表 1.

表 1 一些磁性材料的 P 值

A 金属 ^[4]						
材料	Ni	Co	Fe	Ni ₈₀ Fe ₂₀	Co ₅₀ Fe ₅₀	Co ₈₄ Fe ₁₆
P/%	33	45	44	48	51	49
B 氧化物						
材料	CrO ₂	Fe ₃ O ₄	La _{0.61} Sr _{0.23} MnO ₃			
P/%	(90 ± 3.6) ^[5]	40 ^[6]	72 ^[7]			

由表 1 可见, 磁性氧化物的 P 值可大于金属磁性材料. 从理论上考虑, 半金属材料具有高自旋极化率, P 值最高为 1, 由其构成的隧道结可获得高 TMR, 促使人们对 Fe₃O₄, CrO₂, Tl₂Mn₂O₇, Sr₂FeMoO₆ 等一系列化合物开展了磁电阻效应的研究工作. 在这些化合物中, 尽管在低温可获得较大的磁电阻效应, 但随温度的升高, 磁电阻效应显著地下降, 多数室温值低于 2%, 10 余年来均未取得新的进展, 至今仅 Sr₂FeMoO₆ 多晶体中发现室温 TMR 值可达 11.5%^[8], 见表 2.

鉴于隧道磁电阻效应具有巨大的应用背景, 探索室温巨隧道磁电阻效应的新材料, 成为颇受重视的研究热点. 我们在 Zn_{0.41}Fe_{2.59}O₄ 多晶铁氧体中发现了隧道型的巨磁电阻效应, 室温 TMR 值可高达 158%, 4.2K 温度下为 1280%^[9].

Fe₃O₄ 为尖晶石型结构的铁氧体, 亚铁磁有序态, 二价铁离子处于八面体座, 居里温度为 858K, 其中二价铁离子可被二价锌离子所置换, 生成锌铁氧体. 随锌离子置换量的增加, 居里温度下降, 磁晶各向异性减小. 对单相的 Zn_{0.41}Fe_{2.59}O₄ 样品, 实测居里

表 2 磁性氧化物隧道结的 TMR 值

F/I/F	LSMO/CaTiO ₃ /LSMO ^[10]	CrO ₂ /Cr ₂ O ₃ 粒状 ^[11]	Sr ₂ FeMnO ₆ 多晶的 ^[12]
TMR/(RT)	1	0.1	11.5
TMR/(LT)	450 (14K)	100 (5K)	45 (4.2K)

温度为 318K, 伏安曲线呈线性关系, 符合欧姆定律, 室温电阻率约为 $10\Omega\cdot\text{cm}$, 室温磁电阻效应 (MR) 为 1.6%. 然而对 $(\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4)_{0.89}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{0.11}$ 二相复合体系, 由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为反铁磁有序的绝缘体, 电阻率约为 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 量级, 处于晶界, 这时呈现隧道型的输运性质, 伏安曲线呈非线性关系, 电阻率大于单相 $\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4$ 多晶体, 显示出巨大的磁电阻效应, 见图 1.

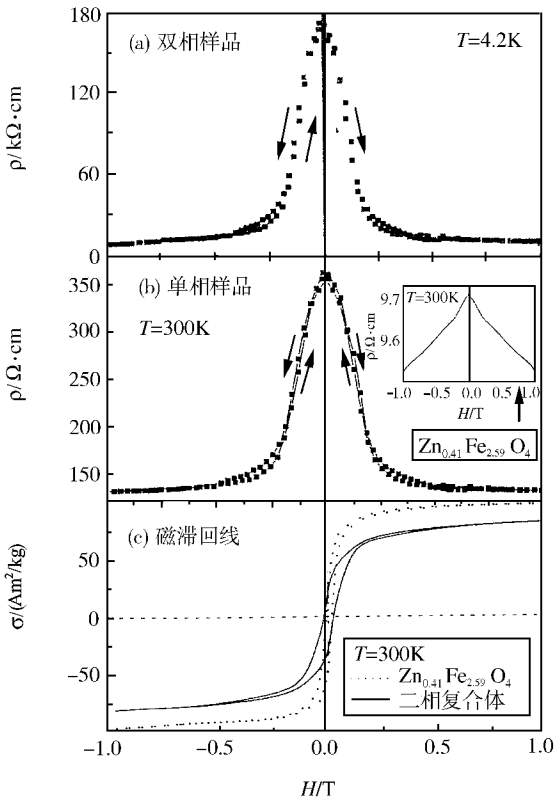


图 1 $(\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4)_{0.89}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{0.11}$ 二相复合体与单相 $\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4$ 多晶体 (内插图) 的磁电阻效应

为了进一步证实 $(\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4)_{0.89}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{0.11}$ 二相复合体的微结构, 我们用 TEM 与 HRTEM 研究了其显微结构, 根据晶格间距确定晶粒为 $(\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4)$ 组成, 晶界为 $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ 组成 $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ 绝缘层的厚度约为 6—7nm. $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ 为反铁磁有序材料, 如处于晶界, 必然与亚铁磁性的 $(\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4)$ 产生交换耦合, 为此将 $(\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4)_{0.89}/(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{0.11}$ 二相复合体置于外磁场中, 将试样加热高于 $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ 的奈耳温度 (958K), 然后在磁场中冷却, 室温测量磁滞回线与磁电阻曲线, 见图 2. 显而易见, 经过磁场热处理后的磁滞回线与磁电阻曲线均有明显的位移, 从而证实了反铁磁耦合的存在, 该

实验结果又无可辩驳地表明了反铁磁 $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ 相存在于晶界. 此外交换偏置场 $H_{\text{ex}} \sim 1/M_F t_F$, M_F , t_F 分别代表磁性体的饱和磁化强度与厚度. 明显的 H_{ex} 值意味着 $(\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4)$ 晶粒尺寸不致于过大, 根据 TEM 图估计, 晶粒尺寸约为 200—300nm.

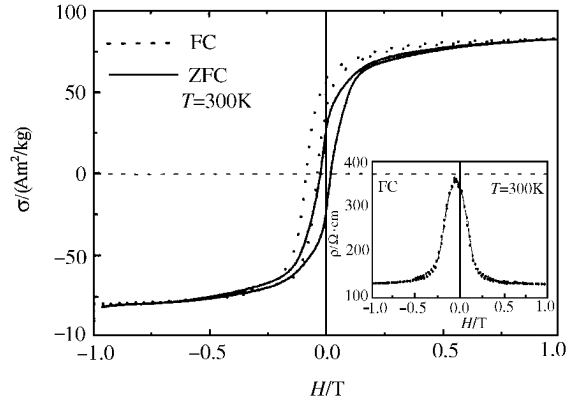


图 2 $(\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4)_{0.89}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{0.11}$ 二相复合体中磁场冷却 (FC) 与无磁场冷却 (ZFC) 二者磁滞回线的对比 (内插图) 为磁场冷却后的磁电阻曲线的位移

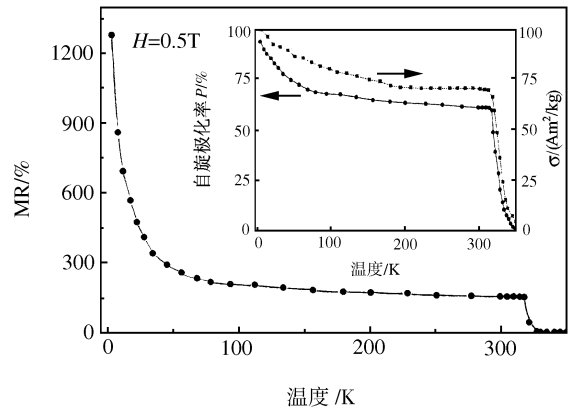


图 3 $(\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4)_{0.89}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{0.11}$ 二相复合体的磁电阻效应随温度的变化

$(\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4)_{0.89}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{0.11}$ 二相复合体的饱和磁化强度与磁电阻效应随温度的变化见图 3. 内插图对比饱和磁化强度 (σ) , 自旋极化率 (P) 随温度变化的曲线, 自旋极化率 (P) 是根据 Julliere 的公式估算而得. 由图 3 可见该样品在低温具有很高的磁电阻效应, 可能关联于库仑阻塞效应^[13]. 当温度超过 50K 后, 在相当宽的温区内, 磁电阻效应几乎不随温度变化, 这在实用上十分重要.

本文首次在尖晶石型结构的铁氧体中发现在较低的磁场下可获得巨大的隧道磁电阻效应. 4.2K 温度下高达 1280%, 甚至在室温下尚可保持 158%, 室

温附近磁电阻效应对温度不灵敏. 为基础研究与应 化率的新材料体系.
用基础研究提供了一类值得进一步研究的高自旋极

- [1] M. Julliere , *Phys. Lett.* , **54**(1975) , 225 .
 [2] T. Myazaki , L. R. Kinder , *J. Magn. Magn. Mater.* , **139**
(1995) L231 ; **151**(1995) , 403 .
 [3] J. S. Moodera *et al.* , *Phys. Rev. Lett.* , **74**(1995) , 3273 ; *J. Appl. Phys.* , **79**(1996) , 4724 .
 [4] J. S. Moodera , G. Mathon , *J. Magn. Magn. Mater.* , **200**
(1999) , 24 .
 [5] R. J. Soulen *et al.* , *Science* , **282**(1998) , 85 .
 [6] A. Gupta , J. Z. Sun , *J. Magn. Magn. Mater.* , **200**(1999) , 24 .
 [7] D. C. Worledge *et al.* , *Appl. Phys. Lett.* , **76**(2000) , 900 .
 [8] K. L. Kobayashi *et al.* , *Nature* , **395**(1998) , 677 .
 [9] P. Chen , D. Y. Xing , Y. W. Du , J. M. Zhu , D. Feng , *Phys. Rev. Lett.* , **87**(2001) , 107202-1-4 .
 [10] J. O 'Donnell *et al.* , *Appl. Phys. Lett.* , **76**(2000) , 1914 .
 [11] J. M. D. Coey *et al.* , *Phys. Rev. Lett.* , **80**(1988) , 382 .
 [12] K. I. Kobayashi *et al.* , *Nature* , **395**(1998) , 677 .
 [13] D. L. Peng *et al.* , *Phys. Rev.* , **B60**(1999) , 2093 .

GIANT TUNNELING MAGNETORESISTANCE IN NANOSTRUCTURED $Zn_xFe_{3-x}O_4-\alpha-Fe_2O_3$ POLYCRYSTALLINE MATERIAL

DU YOU-WEI CHEN PENG ZHU JIAN-MIN XING DING-YU

(State Key Laboratory of Solid State Microstructures , Department of Physics , Nanjing University , Nanjing 210093 , China)

(Received 28 August 2001)

ABSTRACT

Giant tunneling magnetoresistance effect (TMR) as large as 1280% at 4.2K and 158% at 300K was observed in $Zn_{0.41}Fe_{2.59}O_4-\alpha-Fe_2O_3$ polycrystalline sample. The $Zn_{0.41}Fe_{2.59}O_4$ grains are separated by insulating $\alpha-Fe_2O_3$ thin layer boundaries . The pattern of nanostructure has been verified by TEM and HREM and the thickness of $\alpha-Fe_2O_3$ boundary is about 6-7nm. The huge TMR is attributed to the high spin-polarization of $Zn_{0.41}Fe_{2.59}O_4$ grains and insulating antiferromagnetic $\alpha-Fe_2O_3$ thin layer. The $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ferrite is a new type half-metallic material with a huge TMR at room temperature is interesting to further study in future.

Keywords : tunneling magnetoresistance effect , zinc ferrite , nanostructure

PACC : 7340G , 7550G , 7590