

用脉冲激光方法在 Si(100) 上沉积的 $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ 颗粒膜及其磁电阻效应*

朱丹丹 章晓中[†] 薛庆忠

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

(2003 年 4 月 7 日收到, 2003 年 5 月 30 日收到修改稿)

利用脉冲激光沉积方法在 Si(100) 上制备了 $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ 颗粒膜, 并研究了其正磁电阻效应. 实验结果表明, 样品在室温下的正磁电阻效应要远远高于低温下的正磁电阻效应; $\text{Co}_{0.02}\text{-C}_{0.98}$ 样品具有最大的室温正磁电阻效应. 在外加磁场 $B = 1 \text{ T}$ 时, 其磁电阻率 $\text{MR} = 22\%$. 随着 Co 含量的增加, $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ 颗粒膜的正磁电阻效应呈减小趋势. 样品的 $\text{MR}-B$ 的曲线与传统的多层膜及颗粒膜结构有很大的不同, 这一现象表明在实验样品中可能存在着一种新的运输机制.

关键词: 正磁电阻效应, $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ 颗粒膜, 脉冲激光沉积

PACC: 7570P, 7360N, 8115I

1. 引 言

磁电子学一直是固体物理中的一个热门话题, 并且有着许多实验的应用价值. 从 1988 年第一次在 Fe/Cr 多层膜^[1]中发现了巨磁电阻(GMR)效应以来, 人们一直致力于 GMR 效应随外界变量的关系研究, 特别是最近几年在颗粒膜^[2-4]中也发现了 GMR 效应后, 磁性微颗粒镶嵌于金属或是绝缘体薄膜中的颗粒膜体系已引起了许多物理学工作者的关注. 随着科学技术的发展, 磁电阻(MR)薄膜越来越显示出其巨大的实用价值和开发意义. 最先得到重视的是 MR 磁头、GMR 传感器和磁敏传感器. 目前, MR 薄膜已成为电子薄膜中的一个重要组成部分. 对于 MR 现象产生机理的研究导致了許多新的理论模型的产生, 如电子自旋相关散射、磁场引起的金属-绝缘体转变、量子干涉效应等, 也使人们更加深入地认识了这种现象的物理本质.

颗粒膜通常采用共溅射或共蒸发方法制备. 颗粒的组成与薄膜的组成互不共溶. 颗粒膜体系的磁学性能取决于许多因素, 如磁性金属的体积百分比、颗粒尺寸、形态以及单个颗粒的磁各向异性、磁性颗

粒之间的相互作用等等. 基体的电子与电子之间的相互作用也是影响颗粒膜体系物理性能的一个重要因素.

本文利用脉冲激光沉积方法在 Si(100) 基片上成功地沉积了一系列的 $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ 颗粒膜, 并对其 MR 以及电导性能与温度的关系作了较为详细的研究. 实验结果表明, 样品具有较大的室温正磁电阻(PMR)效应. 在 $T = 300 \text{ K}$, $B = 1 \text{ T}$ 的条件下, 其 MR 值可高达 22%. 对于 $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}/\text{Si}$ 结构的 PMR 效应的深入研究将有助于人们更深刻地认识 PMR 效应产生的机理, 并可能使 $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ 体系薄膜成为一种有实用价值的磁学量传感器材料.

2. 实验方法

本实验中, $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ 薄膜利用脉冲激光沉积(PLD)方法沉积于 Si(100) 和解理的 NaCl 基片上, 其中 $x = 0.02\text{--}0.30$ (按靶材成分). 实验过程中也在同样的实验条件下制备了纯 C 膜用于与 $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ 薄膜比较. 实验所用设备为 KrF 等离子激光器(Lambda Physics 205, 248 nm). 薄膜在真空镀膜室中沉积, 室内充入 Ar 气, 压强保持在 3 Pa. 激光重复频率控制

* 国家自然科学基金(批准号 50271034)资助的课题.

[†] E-mail: xzzhang@tsinghua.edu.cn Tel: 010-62773999.

在 10 Hz, 单脉冲能量为 300 mJ, 通过焦距为 75 cm 的透镜会聚到靶上. 靶与激光束夹角约为 45° , 激光束在靶材上的束斑大小约为 $0.4 \text{ cm} \times 0.6 \text{ cm}$, 靶基距为 4 cm, 沉积时间为 10 min. 实验中所用基片为 n 型 Si(100), 电阻率为 $0.55\text{--}0.80 \Omega \cdot \text{cm}$, 基片大小约为 $1 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$. 沉积过程中衬底温度保持在 500°C . 靶材为冷压 Co-C 复合靶材, Co 的摩尔含量为 2%—30%, Co 和 C 的纯度高于 99.9%. 不同组分的薄膜分别由不同组分的靶材制备. 实验前, 先将基片依次放入丙酮和酒精中用超声波清洗 10 min, 然后用 HF 酸腐蚀约 10 min. 实验中, 抽真空至 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以后加热基片至所需的温度 (500°C), 然后通入 Ar 气至 3 Pa. 沉积结束后, 薄膜在真空中自然冷却至室温. 膜厚度由扫描电子显微镜 (SEM) 测量, 形貌通过透射电子显微镜 (TEM) 和 SEM 观察确定; 样品的 MR 性能由 SQUID 磁强计测量. 薄膜厚度约在 40—80 nm 不等. 在同样制备条件下, 靶材成分不同, 其薄膜厚度不同.

3. 实验结果及分析

图 1 所示是一系列不同 Co 含量的 $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ 颗粒膜的 TEM 显微图像以及相应的电子衍射图. 图 1 所示的颗粒体系结构由彼此隔离的 Co 的微小团簇混乱分布在无定形的 C 膜中组成. 从图 1 可以看出, $\text{Co}_{0.02}\text{-Co}_{0.98}$ 中 Co 颗粒的尺寸小于 10 nm, 且随着 Co 含量的增加, Co 的颗粒尺寸增加, 同时 C 仍保持无定形. 尽管不同成分的 $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ 薄膜的结构不尽相同, 但是它们都具有颗粒膜的形态.

本实验工作中, 采用四探针方法用 SQUID 磁强计测量了不同温度下样品的 MR 性质. 图 2 给出了 $T = 300 \text{ K}$ (图 2(a)) 和 $T = 5 \text{ K}$ (图 2(b)) 时的 MR 测量结果. MR 定义为 $\Delta\rho/\rho = (\rho(B, T) - \rho(0, T)) / \rho(0, T)$ 其中 $\rho(B, T)$ 和 $\rho(0, T)$ 分别表示在测试温度为 T 时, 外加磁场为 B 以及没有外加磁场情况下的电阻率. 测量结果表明, 室温下样品的 PMR 效应远大于低温下的 MR 效应, 这一现象与传统的 GMR 多层膜以及颗粒膜正好相反. 实验中所制备的 $\text{Co}_{0.02}\text{-Co}_{0.98}/\text{Si}$ 结构在 $B = 1 \text{ T}$ 时 MR 值可达到 22%, $B = 5 \text{ T}$ 时 MR 值可达 45% 且未饱和. 随着 Co 含量的增加, $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}/\text{Si}$ 结构的 MR 值呈降低趋势. 由同样制备及测试条件下的纯 C 膜的 MR 只有 3%, 可以推测 Co 含量对于样品的 MR 性能起着重要的作

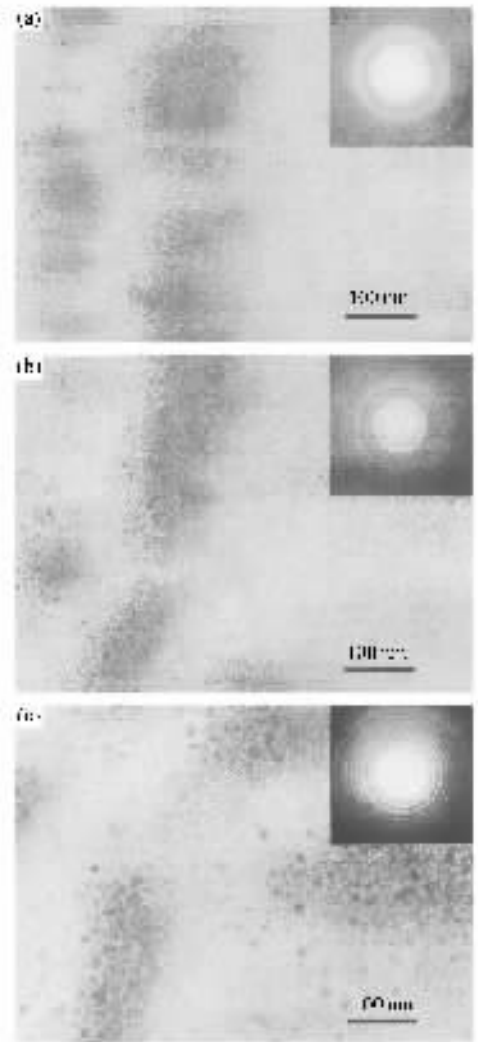


图 1 不同 Co 含量的 $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ 薄膜的 TEM 图像以及相应的电子衍射图样 (a) $x = 0.02$ (b) $x = 0.10$ (c) $x = 0.30$

用. 值得一提的是, 样品的 MR- B 曲线与传统的 GMR 很不相同. 当测试温度 T 为 300 K , $B < 1 \text{ T}$ 时, MR 以正比于 $B^{2/3}$ 增加; 当 $B > 1 \text{ T}$ 时, MR 以正比于 $B^{1/2}$ 增加; 而当 $T = 5 \text{ K}$ 时, MR 以正比于 B^2 增加. 这种 MR 性能作者以前未见报道. 为了弄清 Co 在样品中所起的作用, 本实验应用了 TEM, SEM, 选区电子衍射 (SAD), 能谱 (EDS), 电子能量损失谱 (EELS) 等显微分析技术表征了 $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ 薄膜的结构并研究了薄膜中原子的配位、价态以及成键情况 (这方面的结果将另文发表). 结构研究表明, Co 的加入促进了样品的石墨化, 使得薄膜内部 sp^2/sp^3 的比例以及 C 的长程有序性增加. 这一结果说明, 可能存在一个最佳的 sp^2/sp^3 的比例以及 C 的长程有序性, 使得此时样品的 MR 效应最为显著. 通过实验结果推测, 在文中

所述的实验条件下,很可能 2% Co_0 的加入正好使得样品的结构处于这一最佳值附近.

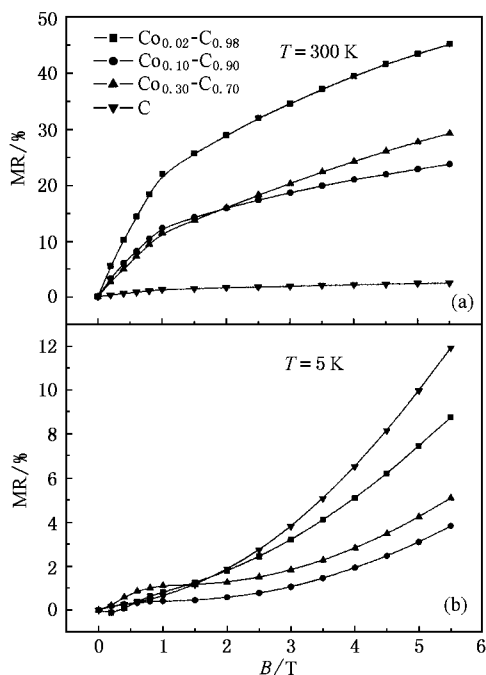


图2 $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}/\text{Si}$ 样品的 MR-B 曲线 (a) $T = 300 \text{ K}$ (b) $T = 5 \text{ K}$

为了弄清楚样品 PMR 效应的起因,在实验中还测量了样品的电阻与温度的关系.图 3(a)为 $\text{Co}_{0.02}\text{-C}_{0.98}$ 样品的测试结果.图 3(b)为 5—400 K 温度范围内,电阻的对数与 $T^{-1/2}$ 的关系曲线.从图中可以看出,当温度高于 345 K 时, R - T 曲线表明样品具有类金属性质;在 345—250 K 的温度区间,电阻 R 随着温度 T 的增加而出现反常的降低;当温度低于 250 K, $\ln R$ 正比于 $T^{-1/2}$ 增加,这一性质与呈绝缘性质颗粒膜的传导性质一致.其他不同 Co_0 含量的薄膜中也存在类似的规律,但是开始转变的温度不同.许多对于颗粒膜的研究表明^[5,6],呈绝缘性质颗粒膜的电子传导性能满足如下的关系: $R = R_0 \exp\left(\sqrt{\frac{T_0}{T}}\right)$.在较低的温度下($T < 250 \text{ K}$),实验数据与理论相符,表明一种包括热激活跳跃^[7]或是相互分离的邻近金属团簇之间的电子隧穿效应^[8,9]的传导机制在本实验样品中起着重要的作用.另外,类比文献[7]提出的无定形半导体理论,变程跳跃导电也作为一种合理的传导机制用于解释观察到的现象.考虑到上述的样品结构,这种解释是合理的.由于无定形碳的电阻率为几个 $\Omega \cdot \text{cm}$,所以实验中制备的样品与处于强绝缘

状态的金属-绝缘体或是金属-半导体颗粒膜的结构类似.以前的研究表明^[10],强无序电子体系电子之间的相互作用将导致在费米面产生一个异常的电子态密度降低.因为 $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ 颗粒膜由彼此分散的纳米尺度的小团簇组成,所以,低温下量子尺寸效应在样品的传导行为中起着重要的作用.这一效应对于低温下样品 MR 性能的影响还有待于进一步研究.

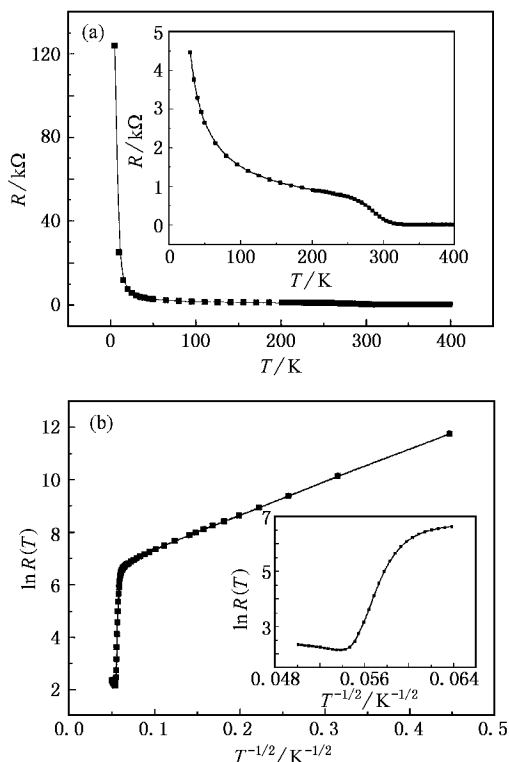


图3 $\text{Co}_{0.02}\text{-C}_{0.98}/\text{Si}$ 样品的电阻与温度的关系曲线(a)和电阻的对数与 $T^{-1/2}$ 的关系曲线(b)

实验中还测量了 $\text{Co}_{0.02}\text{-C}_{0.98}/\text{Si}$ 样品的 MR 与 T 的关系,如图 4 所示.从图 4 可以看到,样品在室温时的 PMR 效应最大,而且在更高的温度下其数值可能更高.到目前为止,尽管在低温和高场的条件下,在许多材料中都发现了明显的 MR 效应,但是在实际应用中,常常需要在室温和较低的磁场中($B < 1 \text{ T}$)工作. $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ 样品中较大的室温低场 PMR 效应使其有可能被应用于磁信息存储领域.

从图 2 可知,在转变温度(250 K)前后样品的 MR 性能不同.这一现象表明低温下的 MR 与室温下的 MR 可能基于不同的机制.对于 $\text{Co}_{0.02}\text{-C}_{0.98}$ 样品,当 $T = 5 \text{ K}$, $B = 1 \text{ T}$ 时,样品的 PMR 效应达到 1.3%;在 30—200 K 的温度范围内, $\text{Co}_{0.02}\text{-C}_{0.98}$ 样品的 MR 非常小且随着温度的升高略有增加;在 250—300 K

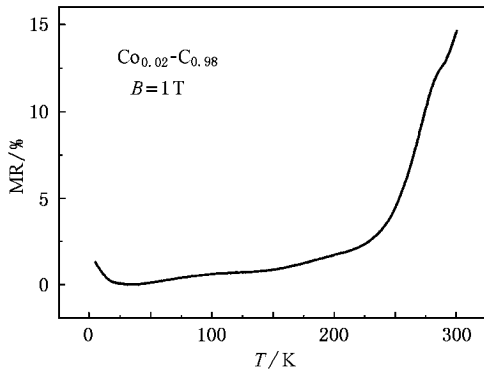


图4 5—300 K 温度范围内 $\text{Co}_{0.02}\text{-Co}_{0.98}/\text{Si}$ 样品的 MR-T 曲线 ($B = 1 \text{ T}$)

的温度范围内可以明显地观察到 MR 的变化(图4)。一般认为,室温下的 PMR 效应主要是基于以下几种机制:温度导致的金属-绝缘体转变^[11]、输运通道的转变^[12,13]、电子局域化^[14]以及自旋相关散射^[15]。本文中样品的电阻在 250 K 附近的突降与沉积在带有 SiO_2 层的 Si 基片上的 Fe_3C 膜^[12]以及金属薄膜^[13]非常类似。文献[12]将这种现象解释为电子输运通道的转变。他们认为,低温下电流主要由上层的薄膜传输,这时薄膜的电阻率要低于 Si 的表面反型层。随着温度的升高,热振动效应加剧,同时导致 Si 的表面反型层中电子的数量增加。在室温下, Si 的表面反型层中的电子气具有较高的电导率,从而传输大部分的电流,因此在传导机制中起着重要的作用。但是,在上述情况下, Si 基片上有一层 SiO_2 而且 MR 与 B^2 成正比关系增加。而本实验中所用的 $\text{Si}(100)$ 经过了 HF 酸腐蚀, Si 表面上的 SiO_2 层已基本除去。用高分辨电子显微镜也不见有明显的 SiO_2 层存在。

但是在 Si 与 $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ 之间很可能存在无定型的 SiC 过渡层,尤其当 Co 含量较低的情况下。因此,室温下的 MR 现象可能是由于温度导致的金属-绝缘体转变引起的。室温时,薄膜的电阻表现出类金属性,而且其电阻数值随外加磁场增加而明显地增大,从而导致较大的 PMR 效应。文献[11]也提出了类似理论来解释在 Ti/Si 样品中观察到的室温 PMR 现象。除此之外,样品的室温 PMR 效应也可能与无定形碳本身有关,因为纯碳膜也具有类似的 MR 效应,只是数值小得多。

总之, $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}/\text{Si}$ 结构是一个非常复杂的电子体系,其特殊的电学及磁学性能表明在样品中可能存在着新的机制,而这一机制需要进一步的实验加以确定和证实。

4. 结 论

利用脉冲激光沉积在 $\text{Si}(100)$ 基片上的 $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ 具有室温 PMR 效应,其中 $\text{Co}_{0.02}\text{-Co}_{0.98}$ 在外场 $B = 1 \text{ T}$ 时的室温 PMR 效应可达到 22%。样品在室温时的 MR 数值远远高于低温时的数值。电阻随着温度发生了异常的变化,这一变化可能是由于温度导致的金属-绝缘体转变。由于样品对于所加磁场的电阻变化响应与类似的结构很不相同,表明某种新的机制在 $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}/\text{Si}$ 结构磁场下的电传导过程中起着很大的作用。 $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ 颗粒膜以及无定形碳的 MR 本质也是值得研究的问题。同时,薄膜厚度以及钴含量对样品 MR 性质以及其电导性能的影响还需要作进一步的研究。

[1] Baibich M N, Brato J M, Fert A *et al* 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2472
 [2] Berkowitz A E, Mitekell J R, Corey M J *et al* 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 3745
 [3] Xiao J Q, Jiang J S, Chien C L 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 3749
 [4] Milner A 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 475
 [5] Haesendonck C V, Bruynseraede Y 1986 *Phys. Rev. B* **33** 1684
 [6] Deutscher G, Bandyopadhyay B, Chui T *et al* 1980 *Phys. Rev. Lett.* **44** 1150
 [7] Efros A L, Shklovskii B I 1975 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8** L49

[8] Helman J S, Abeles B 1976 *Phys. Rev. Lett.* **37** 1429
 [9] Abeles B, Pinch H L, Gittleman J I 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35** 247
 [10] Shklovskii B I, Efros A L 1984 *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (New York: Springer) p216
 [11] Li M F, Wong K H 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **31** 196
 [12] Tang J, Dai J, Wang K *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8411
 [13] Knobel M, Denaroin J C, Decarvalho H B *et al* 2001 *Phys. Stat. Sol. A* **187** 177
 [14] Bergmann G 1984 *Phys. Rep.* **1** 107
 [15] Chien C L, Xiao J Q, Jiang J S 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 5309

Large magnetoresistance in $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ granular films on Si(100) substrate prepared by pulsed laser deposition *

Zhu Dan-Dan Zhang Xiao-Zhong[†] Xue Qing-Zhong

(Department of Materials Science and Engineering , Key Laboratory of Advanced Materials , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

(Received 7 April 2003 ; revised manuscript received 30 May 2003)

Abstract

A large positive magnetoresistance (MR) has been observed in $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ granular films prepared on Si(100) substrates by pulsed laser deposition (PLD). $\text{Co}_{0.02}\text{-Co}_{0.98}$ sample has the largest room-temperature MR of 22% at the magnetic field $B = 1$ T. It is noted that in the $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}/\text{Si}$ structure , the MR at room-temperature is much larger than that at low temperatures . The room-temperature positive MR of the $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ films has a $B^{2/3}$ dependence when $B < 1$ T and a $B^{1/2}$ dependence when $B > 1$ T. Such magnetotransport properties have never been reported before. It appears that some new mechanisms play important roles in the magnetotransport of the $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ films. Further study on the MR mechanism of the $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}/\text{Si}$ structure will not only shed light on the study of spin electronics and magnetism , but also make possible the application of the $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}/\text{Si}$ in information industry .

Keywords : positive magnetoresistance , $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ films , pulsed laser deposition

PACC : 7570P , 7360N , 8115I

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.50271034).

[†] E-mail : xzzhang@tsinghua.edu.cn Tel 010-62773999.