

# 磁场下合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粉体的隧道磁阻<sup>\*</sup>

王敬平<sup>1)</sup> 孟 健<sup>2)†</sup>

1) 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001)

2) 中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理重点实验室, 长春 130022)

(2007 年 4 月 4 日收到, 2007 年 6 月 20 日收到修改稿)

通过在半金属  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  合成过程中外加磁场的方法, 改变样品粒子的表面结晶状态和晶格缺陷, 研究了由此引起的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  输运性质的变化. 合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉体的主要导电机理均为自旋极化隧穿和高阶跃迁导电, 电阻随温度升高成指数降低, 电阻与电压显示了非线性相关性, 磁阻与磁场的关系为蝴蝶形, 是典型的隧道磁阻特征. 与没有外加磁场时合成的样品比较, 外加磁场合成的样品显示了更低的电阻和更高的磁阻. 由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有高的居里温度, 引起  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉体的磁阻随温度升高而降低缓慢.

关键词: 磁阻, 隧穿, 表面, 晶格缺陷

PACC: 7530V

## 1. 引 言

最近几年, 起源于自旋极化的隧道磁阻吸引了科学家们极大的兴趣<sup>[1-5]</sup>. 虽然隧道磁阻在低温下显示了高的低场磁阻, 但随着温度的升高, 隧道磁阻率迅速降低<sup>[1-3, 6]</sup>, 当温度为室温时, 隧道磁阻率降低到 1% 以下, 甚至为零. 因此, 室温的低隧道磁阻率严重限制了隧道磁阻在室温下的实际应用, 提高室温下的隧道磁阻率已经成了众多科研团体的研究目标之一. 研究发现, 铁磁体自旋极化率随温度升高而降低是隧穿磁阻随温度升高而降低的原因之一, 故使用高的磁转变温度的铁磁体有望获得室温下高的低场隧穿磁阻. 广泛研究的半金属铁磁体中,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  和  $\text{CrO}_2$  具有较低的磁转变温度, 分别为 390 和 396 K,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  具有较高的磁转变温度, 分别为 860 和 421 K. 但  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  对水特别敏感, 易吸湿, 所以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有更加广阔的研究前景. 但在大量的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  多晶薄膜及粉末体的研究中, 并没有获得预期的高隧道磁阻率<sup>[7-9]</sup>. 一个重要的原因是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  自旋极化率的丢失, 样品的自旋极化率与样品的表面态及晶格缺陷相关. 已经有研究报道, 合成过程中外加磁场将引起磁性材料结晶度的

变化<sup>[10]</sup>. 本实验前期工作研究了在合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  时, 外加磁场对样品的表面态和晶格缺陷产生的影响<sup>[11]</sup>. 本文主要研究提高了结晶度的样品的低场隧道磁阻.

## 2. 实 验

样品的合成采用了在碱性溶液中结晶的方法, 详细过程见文献 [11]. 原料为分析纯的  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$  和三乙胺 (TEA). 首先, 制备  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$  和 TEA 的混合溶液, 然后, 将澄清的混合液分成两份, 一份以  $7^\circ\text{C}/\text{min}$  的加热速度加热至  $100^\circ\text{C}$ , 然后转移至烘箱中恒温 4 h. 另一份也以  $7^\circ\text{C}/\text{min}$  的加热速度加热至  $100^\circ\text{C}$ , 然后于 0.2 T 磁场下于  $100^\circ\text{C}$  恒温 4 h. 在加热的过程中,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  结晶. 过滤黑色的产物, 用去离子水洗涤. 最后, 将粉末在  $75^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ar}_2$  气氛下干燥. 样品 1 为合成过程中没有外加磁场的样品, 样品 2 为外加磁场为 0.2 T 时合成样品. 样品平均粒度约为 75 nm, 相成分分析及晶体结晶状态分析见文献 [11]. 在本实验中, 将样品 1 和样品 2 分别在  $1.5 \times 10^8 \text{ N/m}^2$  的压力下冷压成片, 用四电极法测试样品 1 和样品 2 的输运性质, 研究隧穿磁阻的变化. 用振动样品磁强计

\* 国家自然科学基金(批准号: 20331030)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jmeng@ciac.jl.cn

VSM7300(Lake shore)提供磁场并进行温度控制.

### 3. 结果和讨论

图 1 显示了样品 1 和样品 2 的电阻随温度的变化曲线.由图 1 可见,随着温度的升高,电阻呈指数降低.在铁磁金属粒子粉末体中,通过粒子晶界的粒

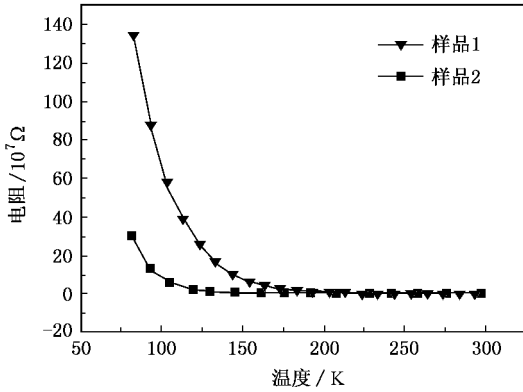


图 1 样品 1 和样品 2 的电阻随温度的变化关系

子间自旋极化隧穿是导电的主要原因.隧穿电导与温度之间的关系为<sup>[3, 12, 13]</sup>

$$G_{\text{SDT}} = G_0(1 + P^2 m^2) \exp[-(\Delta/T)^2], \quad (1)$$

其中,  $P$  为粒子的自旋极化率,  $m = M/M_s$  是铁磁粒子的相对磁化强度,  $M$  为一定磁场下的磁化强度,  $M_s$  为饱和磁化强度,  $G_0$  是常数,  $\Delta$  正比于库仑充电能和势垒厚度.随着温度的升高,粒子间自旋极化隧穿电导不再是唯一重要的导电方式,另外的导电机理也开始显示重要的作用. Glazman 等人<sup>[14]</sup>提出,经 Xu 等人<sup>[15]</sup>证实,随着温度的升高,与自旋无关的高阶非弹性跃迁电导  $G_{\text{SI}}$  变得不容忽视.  $G_{\text{SI}}$  遵循指数定律,因此,总的电导可以表示为

$$G = G_{\text{SDT}} + G_{\text{SI}} = C_1 \exp[-(\Delta/T)^2] + C_2 T^\gamma, \quad (2)$$

其中,  $C_1$  和  $C_2$  是常数,  $\gamma = N - [2(N + 1)]$ ,  $N$  为多步跃迁过程中的步数.粉末体中特殊的导电机理决定了电阻随温度升高呈指数降低.从图 1 还可以发现,样品 1 和样品 2 的电阻非常高,电阻不可能是高度自旋极化的半金属铁磁体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的本征电阻.样品 1 的电阻明显低于样品 2,这是由于合成过程中,外加磁场使样品 2 比样品 1 有更少的阳离子空位,有更完美的结晶表面,从而产生了更低的电阻;而在样品 1 的粒子表面,结晶无序引起了高的隧穿势垒,导致了更高的电阻.

在磁性隧道结中,在低电压时,样品的电阻符合欧姆定律,当电压升高,样品的电阻不再符合欧姆定律,电流与电压呈现抛物线型关系,表示为<sup>[16]</sup>

$$I = GV + cV^3, \quad (3)$$

偏压也将引起与自旋无关的高阶跃迁电导,表示为<sup>[15]</sup>

$$G = \sigma_0 + \sigma_1 V^{1.33} + \sigma_2 V^{2.5} + \sigma_3 V^{3.6}, \quad (4)$$

即

$$I = \sigma_0 V + \sigma_1 V^{2.33} + \sigma_2 V^{3.5} + \sigma_3 V^{4.6}, \quad (5)$$

在铁磁金属绝缘体颗粒体系中,当粒子很小时,由于任意点接触的电势降很小,  $I$  与  $V$  线性相关.但当粒子较大,或在低温下,库仑阻塞区时,  $I-V$  曲线不再符合欧姆定律<sup>[17]</sup>.图 2 为室温下,样品 2 的  $I-V$  曲线图.分别用接触电导的特征方程,微小粒子体系的  $I-V$  方程,高阶跃迁电导方程,及共同作用的方程进行拟合.从拟合的结果发现,在样品 2 中,粒子较粗时的非线性相关的接触电导和高阶跃迁电导是电导的主要机理.

图 3 为室温下,样品 1 和样品 2 的隧穿磁阻、 $-(M/M_s)$  与磁场的关系.磁阻率定义为  $MR = (R_H - R_0)/R_0 \times 100\%$ , 其中  $R_H$  为高磁场时的电阻.  $MR$  与  $H$  的关系曲线为蝴蝶形,显示了两个双峰,峰的位置分别对应两个样品的矫顽力的位置,是隧穿磁阻的典型特征.样品的磁阻来源于铁磁金属颗粒之间的自旋极化隧穿.根据  $MR = (R_H - R_0)/R_0$ , 经推导,得到  $MR = -P^2 m^2 / (1 + P^2 m^2)$ .当  $P$  很小时,满足  $MR \approx -P^2 m^2$ , 即仅当  $P$  很小时,  $MR$  与  $m^2$  成正比,反之,当  $P$  越大,  $MR$  与  $m^2$  越不满足正比关系.从图 3 可以发现,样品 1 的  $MR$  与  $m^2$  比样品 2 的更好地满足线性关系,因此,一定程度上可以说明样品 2 比样品 1 有更高的自旋极化率.根据公式  $MR = -P^2 m^2 / (1 + P^2 m^2)$ , 在  $m$  很小时,  $MR \approx -P^2 m^2$ , 由  $MR$  及  $m^2$  的值,也可近似计算获得样品 1 和样品 2 的自旋极化率  $P$  约分别为 0.5 和 0.8, 与前面分析的样品 2 比样品 1 有更高的自旋极化率结果相一致.

对于磁性隧道结,随着温度的升高,其隧穿磁阻总是降低. Shang 等<sup>[18]</sup>首先研究发现,在磁性隧道结中,隧穿电阻的温度依赖性远远超过了具有同样势垒层的非磁性隧道结中的隧穿电阻对温度的依赖性. Shang 等用一个唯象模型解释了这一研究结果.他们认为,与粒子表面的磁化强度随温度变化一样,温度升高,自旋波激发引起了隧穿电子自旋极化率

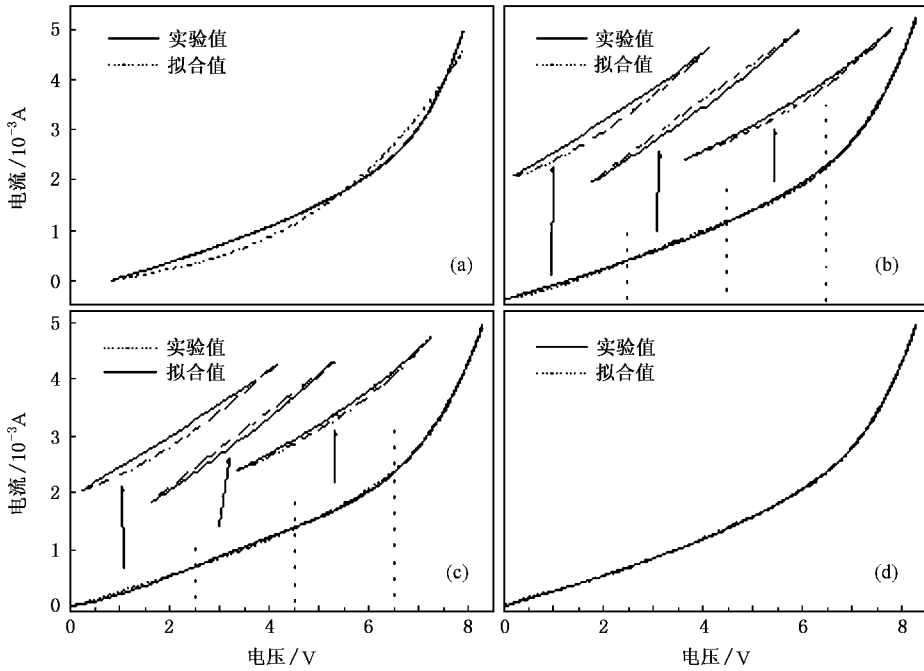


图 2 样品 2 的  $I-V$  曲线及拟合曲线 拟合方程 (a)  $I = k_1 V + k_2 V^3$  (b)  $I = s_0 V + s_1 V^{233} + s_2 V^{35} + s_3 V^{46}$  ; (c)  $I = k\epsilon_0 \epsilon \exp(\epsilon_0/\epsilon) + s_0 V + s_1 V^{233} + s_2 V^{35} + s_3 V^{46}$  (d)  $I = s_0 V + s_1 V^{233} + s_2 V^{35} + s_3 V^{46} + k_1 V + k_2 V^3$

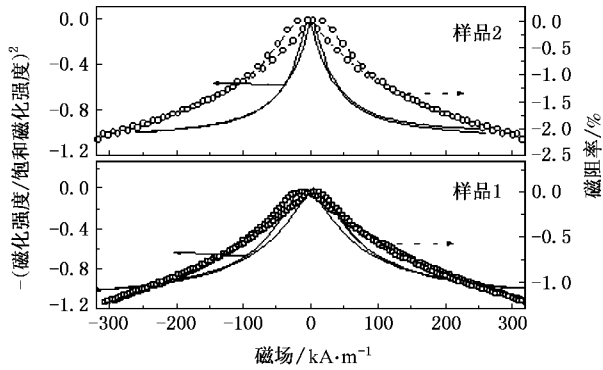


图 3 室温下样品 1 和样品 2 的隧穿磁阻—— $(M/M_s)^2$  与磁场的关系

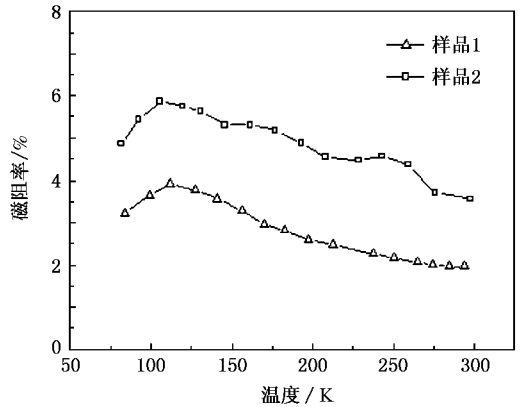


图 4 1 T 磁场下 样品 1 和样品 2 的隧穿磁阻与温度的关系

的降低.因此 粒子表面的磁化强度和隧穿电子自旋极化率均与温度具有相同的依赖关系,即  $M(T) = M(0)(1 - \alpha T^{3/2})$ .对于磁性隧道结,随着温度的升高 粒子表面的磁化强度和隧穿电子自旋极化率的降低必然引起其隧穿磁阻降低.然而,在本实验中,令人惊奇的发现,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉末体的隧穿磁阻并没有随温度升高而迅速降低.图 4 显示了 1 T 磁场下,两个样品的隧穿磁阻随温度的变化关系,由图 4 可以观察到,从 80 K 到室温,样品 1 的隧穿磁阻仅仅发生了 1.3% 的改变,样品 2 的隧穿磁阻也仅仅发生

了 1.1% 的变化.这是由于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 具有高的磁转变温度,其磁转变温度高达 860 K. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的这一性质与常数  $\alpha$  密切相关.自旋波激发对于有高磁转变温度的铁磁体而言,引起磁化强度降低的作用要弱得多.因此,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉末体的隧穿磁阻没有随着温度的升高而发生显著的改变.

除了自旋极化率随温度变化影响隧穿磁阻与温度的关系之外,还有很多因素影响隧穿磁阻与温度的关系.与自旋无关的电导  $G_{SI}$  是不容忽视的.事实上,样品的导电机理是自旋极化隧穿电导和自旋无

关电导的共同作用,隧穿磁阻为  $TMR = (R_{SDT,H} - R_{SDT,0}) / (R_{SDT,0} + R_{SI})$ <sup>[15]</sup>. 低温时,  $R_{SI}$  太高,以至于被低电阻态的  $R_{SDT}$  短路,故对隧穿磁阻不产生影响. 随着温度的升高,  $R_{SI}$  降低,与  $R_{SDT}$  并存,引起隧穿磁阻降低. 自旋无关电导主要来源于高阶非弹性跃迁. 1988年, Glazman 和 Matveev<sup>[14]</sup> 提出了高阶非弹性跃迁. 在 1995年,这一理论被 Xu, Ephron 和 Beasley<sup>[15]</sup> 所证实. 除此之外,还必须强调,另外一些导电过程也对自旋无关电导作出贡献,如 Vedyayev 等<sup>[19]</sup> 提出的势垒中磁不纯引起的自旋跃迁散射. 有助于这一过程的电子随着温度的升高而增加. 这也解释了自旋无关电导与温度的关系,以及自旋无关电导引起的隧穿磁阻与温度的变化关系.

通过图 3 和图 4,还可以观察到合成时有外加磁场的样品 2 比样品 1 有更高的隧穿磁阻. 样品 2 在  $318.3 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$  磁场下,于 300 K 获得了高达  $-3.2\%$  的隧穿磁阻,高于已经报道的研究结果<sup>[8,9,20]</sup>. 这是因为外加磁场引起两个样品的表面和阳离子空位存在差异. 半金属铁磁体 100% 的自旋极化率仅存在于完美晶体和零温下. 样品的表面态在费米能级上占有很大的比重,当样品不具备完美的晶体结构时,随着表面无序的增加,必将引起少数自旋电子在费米能级上态密度的增加<sup>[21]</sup>,从而引起样品的自旋极化率降低,引起少数自旋电子的电导急剧增加,使得隧穿磁阻率降低. 同时,在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中,阳离子空位能够影响  $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{2+}$  的超交换相互作用,引起自旋极化率的降低. 在本实验中,样品 2 比样品 1 有更少的晶格缺陷,则样品 2 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子必然有更高的自旋极化率,因此样品 2 获得了高

的隧穿磁阻.

在图 4 中,样品 1 和样品 2 的隧穿磁阻与温度的关系曲线还具有一个显著的特征. 在约 120 K,曲线显示了一个峰值. 显然,在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品中,在 120 K 附近,除了前面讨论的自旋相关电导和自旋无关电导之外,存在另外的不容忽视的因素. 这一因素是著名的 Verwey 相变,即  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在约 120 K 时存在不同寻常的金属-绝缘体转变. 在  $T_v \sim 120 \text{ K}$ , 伴随一阶的 Verwey 相变,热力学量的不连续变化引起了高的磁阻值<sup>[22,23]</sup>. 在隧穿磁阻与温度的关系曲线上出现的峰较宽,存在于较宽的温度范围,主要是由于粒子尺寸引起的 Verwey 相变的加宽.

## 4. 结 论

在半金属  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  合成过程中外加磁场,改变了样品粒子的表面结晶状态和晶格缺陷,引起了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末体的电阻降低,磁阻提高. 电阻随温度升高成指数降低,电阻与电压显示了非线性相关性,可通过自旋极化隧穿和高阶跃迁电导进行拟合,磁阻与磁场的关系为蝴蝶形,显示了合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉体的主要导电机理为自旋极化隧穿和高阶跃迁电导. 由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有高的居里温度,导致  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉体的磁阻随温度升高而降低缓慢. 通过改善纳米粒子的结晶状态,获得了提高的低场隧道磁阻. 为了提高  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉体样品中的室温隧穿磁阻,以及改善其场敏感性,制备高结晶度的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  以及控制  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的表面态及形貌是可行的方法.

[1] Coey J M D, Berkowitz A E, Balcells L, Putris F F 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 3815

[2] Dai J B, Tang J K 2001 *Phys. Rev. B* **63** 054434

[3] Inoue J, Maekawa S 1996 *Phys. Rev. B* **53** R11927

[4] Nie Y, Sui Y, Song X D, Wang X J, Cheng J G, Qian Z N, Su W H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3038 (in Chinese) [聂颖、隋郁、宋秀丹、王先杰、程金光、千正男、苏文辉 2006 物理学报 **55** 3038]

[5] Li Q, He Q, Wang H D, Yang J H, Du J H, Fang M H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6113 (in Chinese) [李琦、贺青、王杭栋、杨金虎、杜建华、方明虎 2006 物理学报 **55** 6113]

[6] Balcells L, Carrillo A E, Martinez B, Fontcuberta J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 4014

[7] Coey J M D, Berkowitz A E, Balcells L, Putris F F, Parker F T 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 734

[8] Tang J K, Wang K Y, Zhou W L 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 7690

[9] Liu K, Zhao L, Klavins P, Frank E, Osterloh, Hiratsatsu H 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7951

[10] Wang J, Chen Q W, Che S 2004 *J. Mag. Mag. Mater.* **280** 281

[11] Wang J P, Liu J F, Lu M F, Meng J 2006 *IEEE Rev.* **1** 213

[12] Mitani S, Takahashi S, Takanashi K, Yakushiji K, Maekawa S, Fujimori H 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 2799

[13] Zhu T, Wang J 1999 *Phys. Rev. B* **60** 11918

[14] Glazman L I, Matveev K A 1998 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **94** 332 [1988 *Sov. Phys. JETP* **67** 1276]

[15] Xu Y, Ephron D, Beasley M R 1995 *Phys. Rev. B* **52** 2843

- [ 16 ] Simmons John G 1963 *J. Appl. Phys.* **34** 1793
- [ 17 ] Coey J M D , Versluijs J J , Venkatesan M 2002 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **35** 2457
- [ 18 ] Shang C H , Nowak J , Jansen R , Moodera J S 1998 *Phys. Rev. B* **58** R2917
- [ 19 ] Vedyayev A , Bagrets D , Bagrets A , Dieny B 2001 *Phys. Rev. B* **63** 064429
- [ 20 ] Dowben P A , Skomski R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7948
- [ 21 ] Uiberacker C , Levy P M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 169904
- [ 22 ] Gridin V V , Hearne G R , Honig J M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 15518
- [ 23 ] Gong G Q , Gupta A , Xiao G , Qian W , Dravid V P 1996 *Phys. Rev. B* **56** 5096

## Tunneling magnetoresistance of $\text{Fe}_3\text{O}_4$ compacts prepared in magnetic field<sup>\*</sup>

Wang Jing-Ping<sup>1)†</sup> Meng Jian<sup>2)†</sup>

<sup>1)†</sup> College of Materials Science and Chemical Engineering , Harbin Engineering University , Harbin 150001 , China )

<sup>2)†</sup> Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics , Changchun Institute of Applied Chemistry , Chinese Academy of Sciences , Changchun 130022 , China )

( Received 4 April 2007 ; revised manuscript received 20 June 2007 )

### Abstract

The magnetite particles were prepared in magnetic field in order to improve the surface crystallinity and reduce the lattice defects of particles. The magnetotransport properties of as-prepared magnetite compact were investigated and compared with that prepared without magnetic field. Spin polarization tunneling and high order hopping conductance were the main conduct mechanisms. The resistance decreased almost exponentially with increasing temperature , and was noncollinearity dependent on the voltage. Magnetoresistance vs magnetic field curves were butterfly-like , which was characteristic of tunneling magnetoresistance. The results showed that the sample prepared in magnetic field had lower resistance and higher magnetoresistance , maybe due to the particles having better crystallinity in the surface and less lattice defect. Magnetoresistance of both samples decreased slowly with increasing temperature.

**Keywords :** magnetoresistance , tunneling , surface , defect

**PACC :** 7530V

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 20331030 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : jmeng@ciac.jl.cn