

Fe₃O₄ 薄膜的电输运及光诱导特性研究*

罗炳成 陈长乐[†] 谢 廉

(西北工业大学凝聚态物质与结构陕西省重点实验室, 西安 710029)

(2010年3月29日收到; 2010年5月31日收到修改稿)

用脉冲激光沉积法在(111)Si衬底上成功制备了高度择优取向的 Fe₃O₄ 薄膜. 电阻-温度关系表明 Fe₃O₄ 薄膜的 Verwey 转变(T_V) 约在 122 K, 低温段($T < T_V$) 输运特征满足 Mott 变程跳跃模型, 高温段($T > T_V$) 为小极化子输运. 激光作用下的光电导实验发现, 在整个温区表现为光致电阻率减小, 而且低温段的电阻变化率比高温段要大很多. 分析认为 Fe₃O₄ 薄膜的光致电阻率变化主要与激光激发 t_{2g} 电子的转移有关.

关键词: Fe₃O₄ 薄膜, 小极化子, 光诱导特性

PACS: 73.50.-h, 75.30.-m, 73.50.Pz

1. 引言

近年来, 具有高自旋极化率的半金属磁性材料(如 CrO₂, Fe₃O₄, La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, NiMnSb) 由于其新型的能带结构和广泛的应用价值, 引起了人们极大的兴趣, 成为自旋电子学领域中最活跃的研究之一^[1-5]. 半金属磁性材料的新颖之处在于具有两个不同的自旋子能带, 一种自旋取向的电子的能带结构呈现金属性, 电子具有金属导电特性, 另一种自旋取向的电子的能带结构呈现绝缘性或半导体性, 电子具有局域化特征. 在所有的半金属材料中, Fe₃O₄ 由于它的高居里温度($T_c \sim 858$ K) 和室温下高的自旋极化率, 成为了自旋电子器件中半金属材料的首选而备受关注^[6]; 此外 Fe₃O₄ 因电荷有序诱导出铁电性, 同时具有亚铁磁性而成为多铁性材料中的一员^[7].

Fe₃O₄ 为立方反尖晶石结构, 1/3 的 Fe 离子(Fe³⁺) 位于 4 个氧离子形成的四面体中心, 称为 A 位, 2/3 的 Fe 离子(其中 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 个数比为 1:1) 位于 8 个氧离子形成的八面体中心, 称为 B 位. 室温下 B 位 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 之间的电子跳跃是 Fe₃O₄ 高电导的原因. 约在 121 K, 电子跳跃被冻结, Fe₃O₄ 的电阻随温度降低迅速增大, 发生金属-绝缘转变, 此温度为 Fe₃O₄ 的 Verwey 转变温度(T_V), Fe³⁺ 和

Fe²⁺ 从一个无序状态转变为有序状态, 并伴随立方相到单斜相的结构转变, 此时 B 位中的电荷完全有序^[8]. 这种奇特的物理特征引起了研究者极大的兴趣, 不过研究工作主要在 MgO 单晶基片上生长 Fe₃O₄ 薄膜及相邻晶粒间自旋取向相反对其性质的影响^[9-11], 对在 Si 上生长的 Fe₃O₄ 薄膜研究较少. Margulies 等^[12] 在 Si(100) 用反应溅射法生长了 Fe₃O₄ 薄膜并发现其 Verwey 转变温度($T_V = 104$ K) 比体材料低. Tang 等^[13] 用脉冲激光法在 Si(001) 生长的 Fe₃O₄ 薄膜 Verwey 转变温度为 120 K, 但是没有观察到饱和的磁化曲线. Jain 等^[14] 研究了在 Si(001) 上以 Cu, Ta, Ti, SiO₂ 为缓冲层的 Fe₃O₄ 薄膜, 发现其 Verwey 转变温度在 65—155.5 K 之间. Tiwari 等^[15] 在 Si(100), Si(110), Si(111) 上生长了高度择优的 Fe₃O₄ 薄膜并研究了它们的磁性. 在 Si 上生长 Fe₃O₄ 薄膜主要关注如何控制生长出优质的薄膜和研究它的磁性及输运特征, 对其激光诱导特性研究极少, 而激光不仅能影响材料的电荷系统, 而且会影响其自旋系统. 因此我们在 Si(111) 上生长出高度择优取向的 Fe₃O₄ 薄膜并研究无激光和激光作用下的输运性质.

2. 实验过程

用脉冲激光沉积法(PLD)在 Si(111) 基片上制

* 国家自然科学基金(批准号:60171034,61078057)和西北工业大学基础研究基金(批准号:NPU-FFR-JC200821,JC201048)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: chencl@nwpu.edu.cn

备了 Fe_3O_4 薄膜,所用靶材为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 激光由 KrF 准分子激光器提供 (波长为 248 nm,脉冲宽度为 20 ns,频率为 5 Hz,能量为 2 J/cm^2). 采用标准工艺对 Si 基片进行清洗处理. 沉积过程中保持气压在 $4 \times 10^{-4}\text{ Pa}$,基片温度为 $470\text{ }^\circ\text{C}$,基片和靶材之间相距 5 cm,并以 10 r/min 自转. 沉积结束后在相同的条件下以 $3\text{ }^\circ\text{C/min}$ 冷却到室温,得到黑色的薄膜. 由 SpecEI-2000-VIS 型椭圆光谱仪测得薄膜厚度约为 160 nm. 采用日本理学 D/max2400 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha, \lambda = 1.54056\text{ \AA}$) 分析薄膜的晶体结构;用美国 PE 公司 PHI-5400 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析元素价态;在 55—300 K 范围内测量薄膜的电输运和光诱导性质,测试装置详情见我们以前发表的文章^[16,17].

3. 结果与讨论

3.1. 材料分析

图 1(a) 为样品的 X 射线衍射 (XRD) 图,除了基片和薄膜的峰外没有看见明显的杂峰,说明 PLD 法制备的薄膜是沿着 (111) 方向高度择优生长的晶态膜. 由于 Fe_3O_4 ($a = 0.839\text{ nm}$) 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($a = 0.835\text{ nm}$) 的晶体结构相近,因此 XRD 图谱不能完全确定薄膜为 Fe_3O_4 ,需要 XPS 进一步判定. 因自旋-轨道耦合,Fe 2p 能级会分裂成 Fe 2p_{3/2} 能级和 Fe 2p_{1/2} 能级,这两个子能级的 XPS 谱线特征反映了材料中 Fe 元素的化合价^[18]. 薄膜中 Fe 元素的 XPS 图谱如图 1(b) 所示,其中峰位 710.8 和 724.2 eV 分别对应 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2},与 Fe_3O_4 的 XPS 标准谱几乎一样,虽然依靠 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 的峰位不能确定薄膜中是否有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,但是在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 XPS 标准谱中,718 eV 处有一个 Fe 2p_{3/2} 的卫星峰,而我们的薄膜 XPS 图谱中并没有发现相应的卫星峰,说明薄膜中 Fe 为 +2 价和 +3 价的混合,即薄膜中没有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[19].

3.2. 电阻率-温度特性

薄膜的电阻-温度曲线如图 2(a) 所示,随着温度的降低,电阻率在 122 K 附近开始增大,即发生 Verwey 转变,然而薄膜的 Verwey 转变不明显,那是由于薄膜生长过程中,因对称性约束使得相邻的岛状颗粒合并时会形成反向的自旋取向,从而强烈影响电子散射的结果^[20]. 一般认为 Fe_3O_4 薄膜的输运

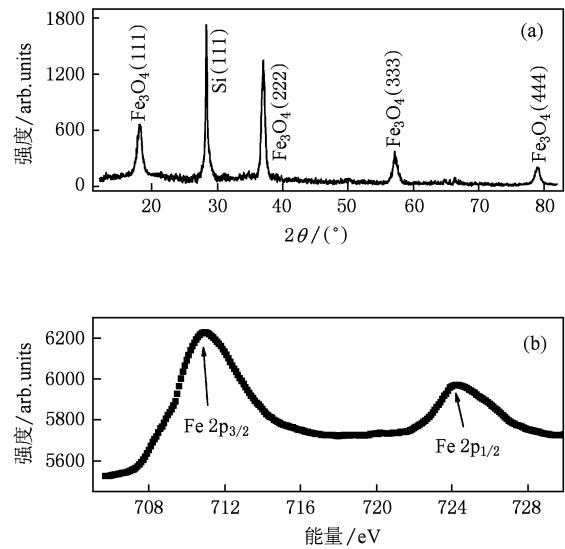


图 1 (a) 薄膜的 XRD 图谱, (b) 薄膜中 Fe 元素的 XPS 图谱

性质与热激活有关. 当温度 $T < T_v$, 电荷完全有序, 电子被局域化, 但是强的最近邻库仑相互作用导致能带分裂, 电输运表现为绝缘体特征, 可以用 Mott 变程跳跃模型^[21] 描述

$$\rho = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/4}], \quad (1)$$

其中 T_0 为 Mott 特征温度, 与局域化长度 ξ 有关 [$kT_0 = 24/(\pi N(E_F)\xi^3)$, $N(E_F)$ 为费米面处的态密度, k 为玻耳兹曼常数]. 利用 (1) 式拟合 $T < T_v$ 的实验数据如图 2(b) 所示, 特征温度 $T_0 = 2.094 \times 10^8\text{ K}$, 与单晶 MgO 基片上外延的 Fe_3O_4 薄膜结果一致^[22].

当温度大于 T_v , 强电子-声子相互作用形成小极化子. Ihle 和 Lorenz^[23] 认为, 在温度大于 T_v 的一个范围内, Fe_3O_4 中强的最近邻库仑相互作用导致的能带分裂依然存在和小极化子之间的相互作用形成电荷短程有序, 此时在费米面形成一个窄的能带, 传导满足 Arrhenius 模式或小极化子能带模型^[24]

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT), \quad (2)$$

其中 E_a 为激活能, 与能隙或迁移率边有关. 当温度进一步升高, 电子所携带的声子数增多, 将导致小极化子的有效质量增大和带宽减小. 到一定温度以上, 小极化子的能带宽度将小于其能量不确定度, 这时能态不再是系统的定态, 小极化子的能带图像将失效. 此时的小极化子基本上局域粒子, 它只能依靠热声子激活从一个格点向另一个格点做跳跃运动, 与晶格缺陷运动相似, 是一种无规则运动, 并伴随热声子的产生和消灭, 即传导满足小极化子跃迁模型^[21]

$$\rho/T^{3/2} = A \exp(W_p/kT), \quad (3)$$

其中 W_p 为小极化子跃迁能,与小极化子形成能和电子转移积分有关.利用(2)和(3)式拟合 $T_V < T$ 的实验数据发现, $T = 200$ K 是两个模型的分界点,因

此利用(2)式拟合 $T_V < T < 200$ K 和(3)式拟合 200 K $< T$ 的实验数据分别如图 2(c), (d) 所示,得到 $E_a = 57.75$ meV, $W_p = 50.31$ meV,与 Ramos 等^[24]报道的结果一致.

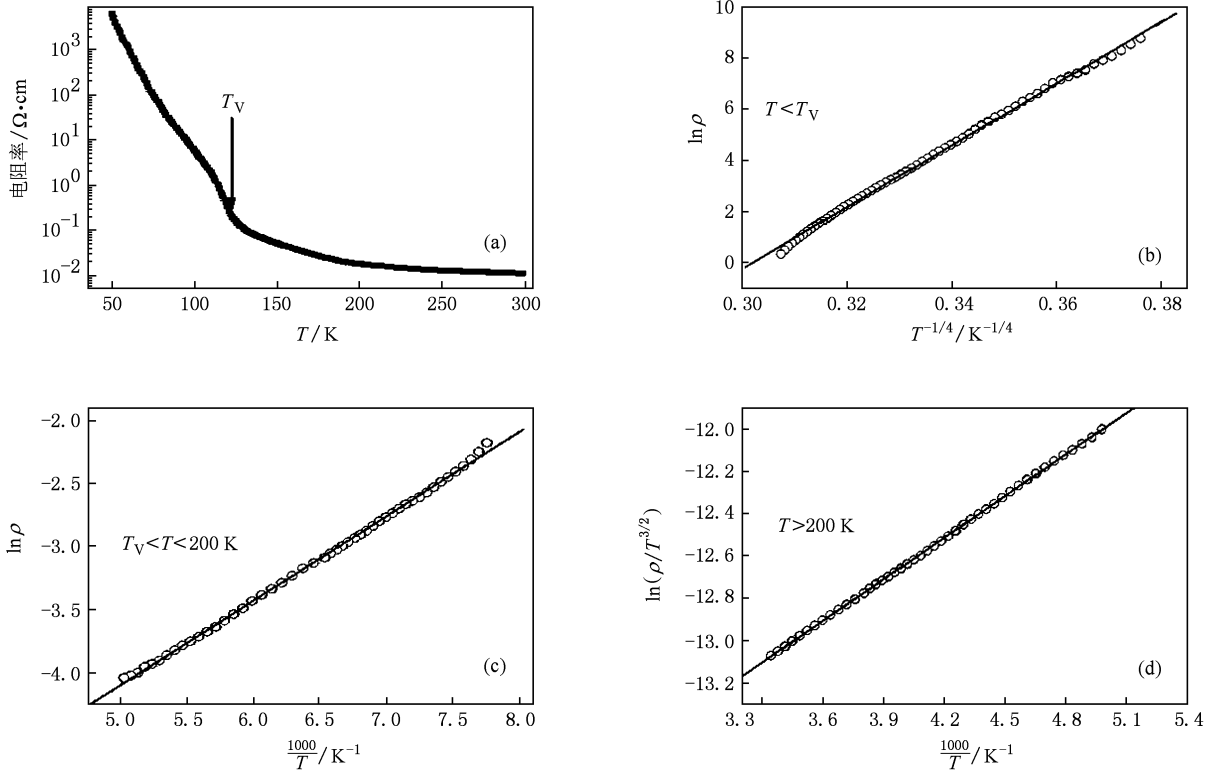


图 2 (a) 薄膜的电阻率-温度曲线; (b)–(d) 为不同模型的拟合图,其中(b)为变程跳跃模型, (c)为 Arrhenius 模型, (d)为小极化子跃迁模型

3.3. 激光诱导电阻率变化

在连续激光(波长为 632 nm, 功率密度为 5 mW/mm²)作用下薄膜的电阻率变化定义为 $PR = (\rho_0 - \rho_p)/\rho_0 \times 100\%$, 其中 ρ_p 为激光照射下的电阻率,如图 3 所示. 激光作用下薄膜电阻率降低,并且随着温度的降低,PR 在 T_V 附近开始快速增大,55 K 时可以达到 31.6%,这与钙钛矿锰氧化物的光致电阻变化值相当^[16,25]. 影响激光诱导电阻率变化的原因有两个:一是相邻两晶粒间自旋相互作用是反铁磁耦合的^[19],当激光作用在薄膜上时,会诱导相邻晶粒的自旋取向夹角减小,使得电子穿过晶粒边界时受到的散射概率变小,即电阻率降低;二是激光诱导载流子产生,使得体系中电子结构发生改变,其中 Fe 离子的电子结构如图 3 中内插图所示^[26]. Fe 离子无论处在四面体还是八面体中,均会因为晶体场的作用导致 3d 电子劈裂成三重简并的 t_{2g} 电子

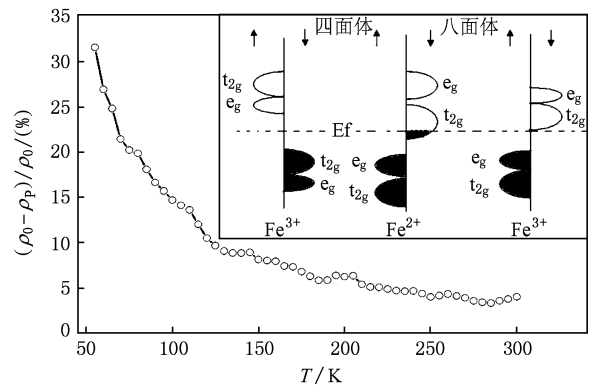


图 3 薄膜的光致电阻率变化率随温度变化的曲线 内插图为 Fe 的电子结构示意图

和二重简并的 e_g 电子. Park 等^[27]研究 Fe_3O_4 的光导发现, t_{2g} 电子可以在 $Fe^{3+}(A) \rightarrow Fe^{2+}(B)$ 之间转移,对应光子能量为 1.9 eV. 而本实验中所用激光的能量约为 1.96 eV,完全可以激发 t_{2g} 电子在 $Fe^{3+}(A) \rightarrow$

$\text{Fe}^{2+}(B)$ 转移,这样就增加了传导的电子数目,从而电阻率降低.不过温度高于 T_V 时,电导主要由电子在 $\text{Fe}^{3+}(B) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(B)$ 之间的跳跃贡献,电荷为短程有序,此时激光作用就仅增加传导的电子数目,而在温度低于 T_V 时,电子在 $\text{Fe}^{3+}(B) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(B)$ 之间的跳跃被冻结,电荷为长程有序,此时激光作用不仅增加传导的电子数目,而且还会破坏电荷的长程有序,因此电阻率变化相比温度高于 T_V 时有更大的提高.为了进一步说明激光对薄膜运输的影响,我们用脉冲激光(波长为 248 nm, 能量密度为 2 mJ/mm^2 , 脉宽为 20 ns)作用在薄膜上,用泰克示

波器 MSO4054 探测其光伏响应信号.因为当紫外光照射时,会在反铁磁耦合的晶粒间界面感生出电子-空穴非平衡载流子,从而诱导出光生电压信号.图 4 (a)–(c) 给出 80, 125 和 300 K 的光伏响应,图 4 (d) 为其放大图.我们发现,在整个温区除了 T_V 附近 ($\pm 10 \text{ K}$) 的光伏响应信号峰值稍小和半峰全宽稍大外,其余温度的光伏响应信号几乎相同,说明远离 T_V 温区的非平衡载流子寿命相同和晶粒间边界对光诱导电阻率变化的影响在整个温区几乎相同.因此第二个原因才是导致薄膜光致电阻率变化的主要原因.

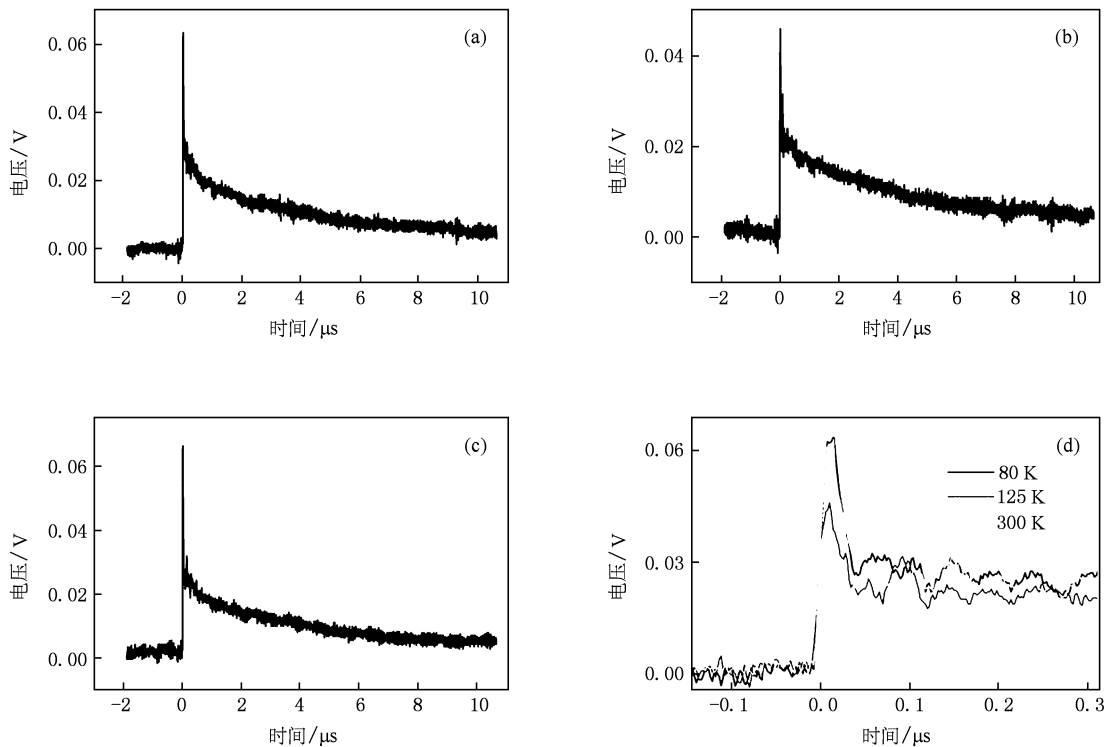


图 4 不同温度下薄膜的光响应曲线 (a) 80 K, (b) 125 K, (c) 300 K, (d) 局部放大图

4. 结 论

以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为靶材,在 Si(111) 基片上用 PLD 法成功制备出高度择优取向的 Fe_3O_4 薄膜,研究了薄膜的运输性质和光诱导性质.观察到 Fe_3O_4 薄膜的 Verwey 转变温度 (T_V) 约为 122 K,低温段 ($T < T_V$) 其运输特征满足 Mott 变程跳跃模型,高温段 ($T > T_V$) 为

小极化子运输.连续激光作用下的光电导实验发现,在整个温区表现为光致电阻率减小,55 K 可以达到 31.6%,而且低温段的电阻率变化率比高温段要明显.同时紫外脉冲激光的光响应实验发现低温段和高温段的响应信号大小和上升时间几乎相同.分析认为 Fe_3O_4 薄膜的光致电阻率变化虽然受到相邻晶粒间反铁磁耦合的影响,不过主要与激光激发 Fe 3d t_{2g} 电子在 A 位和 B 位之间的转移有关.

- [1] Zutic I, Fabian J, Sarma S D 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [2] Dowben P A, Skomski R 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 7453
- [3] Ren S K, Zhang F M, Du Y W 2004 *Progress in Physics* **24** 381
[任尚坤、张凤鸣、都有为 2004 物理学进展 **24** 381]
- [4] Li D F, Shi J R 2009 *Chin. Phys. B* **18** 282
- [5] Zheng K H, Liu Z, Liu J, Hu L J, Wang D W, Chen C Y, Sun L F 2010 *Chin. Phys. B* **19** 026101
- [6] Fomin M, Pentcheva R, Dadkov Yu S, Sperlich M, Vyalikh D V, Scheffler M, Rudiger U, Guntherodt G 2005 *Phys. Rev. B* **72** 104436
- [7] Alexe M, Ziese M, Hesse D, Esquinazi P, Yamauchi K, Fukushima T, Picozzi S, Gosele U 2009 *Adv. Mater.* **21** 4452
- [8] Cheng Y H, Liu H, Li H B, Zheng R K, Ringer S P 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 215004
- [9] Eerenstein W, Palstra T T M, Saxena S S, Hibma T 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 247204
- [10] Kim-Ngan N T H, Balogh A G, Meyer J D, Brotz J, Zajac M, Slezak T, Korecki J 2009 *Surf. Sci.* **603** 1175
- [11] Arora S K, Wu H C, Choudhary R J, Shvets I V, Mryasov O N, Yao H Z, Ching W Y 2008 *Phys. Rev. B* **77** 134443
- [12] Margulies D T, Parker F T, Spada F E, Goldman R S, Li J, Sinclair R, Berkowitz A E 1996 *Phys. Rev. B* **53** 9175
- [13] Tang J K, Wang K Y, Zhou W L 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 7690
- [14] Jain S, Adeyeye A O, Boothroyd C B 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 093713
- [15] Tiwari S, Choudhary R J, Ran P, Phase D M 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 176002; Shailja T, Ram P, Choudhary R J, Phase D M 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 4943
- [16] Wang S L, Chen C L, Wang Y L, Jin K X, Wang Y C, Ren R, Song Z M, Yuan X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 587 (in Chinese)
[汪世林、陈长乐、王跃龙、金克新、王永仓、任 韧、宋宙模、袁 孝 2004 物理学报 **53** 587]
- [17] Yan Z J, Yuan X, Gao G M, Luo B C, Jin K X, Chen C L 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 1397
- [18] Yamashita T, Hayes P 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 2441
- [19] Liu H, Jiang E Y, Zheng R K, Bai H L 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 8003
- [20] Bollero A, Ziese M, Hohne R, Semmelhack H C, Kohler U, Seter A, Esquinazi P 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **285** 279
- [21] Ziese M, Sritiwarawong C 1998 *Phys. Rev. B* **58** 11519
- [22] Gong G Q, Gupta A, Xiao G, Qian W, Dravid V P 1997 *Phys. Rev. B* **56** 5096
- [23] Ihle D, Lorenz B 1986 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19** 5239
- [24] Ramos R, Arora S K, Shvets I V 2008 *Phys. Rev. B* **78** 214402
- [25] Tang J, Chen C L, Jin K X, Zhao S G 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1166 (in Chinese)[唐 晶、陈长乐、金克新、赵省贵 2008 物理学报 **57** 1166]
- [26] Fontijn W F J, van der Zaag P J, Devillers M A C, Brabers V A M, Metselaar R 1997 *Phys. Rev. B* **56** 5432
- [27] Park S K, Ishikawa T, Tokura Y 1998 *Phys. Rev. B* **58** 3717

Electrical transport and photo-induced properties in Fe₃O₄ film*

Luo Bing-Cheng Chen Chang-Le[†] Xie Lian

(Key Laboratory of Condensed Matter Structural and Properties of Shaanxi Province, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710029, China)

(Received 29 March 2010; revised manuscript received 31 May 2010)

Abstract

Highly oriented Fe₃O₄ film was fabricated on Si (111) substrate by pulsed laser deposition. The resistivity-temperature curve shows that the Verwey transition point is about 122 K, and the electrical transport mechanism agrees with Mott variable-range hopping model and the small polaron model for temperatures below T_v and above T_v , respectively. The laser irradiation results in the decrease of the resistivity of the film in the whole temperature range were measured, which is attributed to the intersite transitions of Fe 3d t_{2g} electrons.

Keywords: Fe₃O₄ film, small polaron, photo-induced properties

PACS: 73.50.-h, 75.30.-m, 73.50.Pz

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60171034, 61078057) and Fundamental Research Foundation of Northwestern Polytechnical University, China (Grant Nos. NPU-FFR-JC200821, JC201048).

[†] Corresponding author. E-mail: chencl@nwpu.edu.cn