

溅射氧化铁薄膜的 Hall 效应

尤 广 建 余 梅
(北京大学物理系)

罗 惠 临

(Department of Electrical & Computer Engineering, University
of California, San Diego, USA)

1987 年 10 月 16 日收到

在磁场垂直于薄膜表面,磁感应强度 B 由 0—1.4T 变化的条件下,测量了溅射氧化铁薄膜的 Hall 效应. 从实验数据得到了 Fe_3O_4 薄膜和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜的寻常 Hall 系数 R_0 和非常 Hall 系数 R_s . 计算出这两种薄膜的 Hall 迁移率 μ_H 分别是 2.35 和 1.56 cm²/V·s. 这个结果适合于大极化子导电机制的条件 ($\mu \geq 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). 对于非常 Hall 效应,应用 Berger 的侧向跳跃模型进行了比较. 观察到了这两种薄膜具有负的磁阻.

引 言

研究快速的记录方法和探索高密度的记录材料,是近年来各国热衷的研究课题之一^[1,2]. 由于氧化铁薄膜自身的一些特性,它有很大的可能被做成高密度的磁记录介质^[3,4],因而引起了人们的广泛注意. 我们对氧化铁薄膜已经做了多方面的研究,测量了它的电学、磁学和磁光的性能^[5-7],特别是对氧化铁薄膜的矫顽力随温度的变化关系,做了比较系统的研究^[8]. 作为这种研究工作的一个自然的引伸,是测量氧化铁薄膜的 Hall 效应. 这样,可以使我们对于氧化铁薄膜的研究,深入到了解它的微观的导电机制和电子动力学过程.

从另一方面看,自从 1879 年发现 Hall 效应^[9], 1880 年发现铁的非常 Hall 效应^[10]以来,已经过去一百多年. 人们对于金属与合金的 Hall 效应,对多种半导体材料的 Hall 效应,做了大量的研究工作,并且提出了许多理论模型^[11,12]. 然而从已经发表的文献来看,对氧化铁这种亚铁磁性材料的 Hall 效应的研究却很少. 我们对氧化铁薄膜的 Hall 效应的研究,多少可以弥补一点这方面研究工作的不足.

实 验 与 结 果

Fe_3O_4 薄膜是用铁靶射频溅射制备的,详细的制备条件与制备方法已在文献[5]介绍. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜是将 Fe_3O_4 薄膜在空气中加热到 340°C 氧化/h 得到的^[8].

Hall 电压和电阻率是用 Van der Pauw^[13] 四探针方法测量的. 测量设备是自己设

计建立的,并且用计算机控制. 测量用的样品,面积是 $3 \times 3 \text{ mm}^2$, 薄膜厚约 200nm. 测 Hall 电压时,用 2mA 的电流;测电阻率时,用 1mA 的电流. 应用的磁场垂直于薄膜表面,磁感应强度 B 由 0 增加到 1.4T. 每次测量时,由计算机控制,四探针轮流变换八次位置,

表 1 Fe_3O_4 薄膜的实验数据

B (T)	M (10^3 A/m)	$\mu_0 M$ (T)	$-\rho_H$ ($10^{-8} \Omega \text{ m}$)	$\rho(B)$ ($10^{-8} \Omega \text{ m}$)	$-\Delta\rho/\rho$ (%)	$-\theta_H$ (min)
0	0	0	0	6.160	0	0
0.104	82	0.1031	1.000			0.56
0.188	146	0.1835	1.775	6.158	0.032	0.99
0.285	217	0.2728	2.450			1.37
0.370	277	0.3482	3.150	6.156	0.065	1.76
0.455	324	0.4073	3.550			1.98
0.545	360	0.4525	3.950	6.154	0.097	2.20
0.640	385	0.4839	4.575			2.55
0.730	406	0.5103	5.000	6.151	0.146	2.79
0.810	416	0.5229	5.275			2.94
0.900	425	0.5342	5.488	6.147	0.211	3.06
0.990	433	0.5443	5.638			3.14
1.070	438	0.5506	5.838	6.142	0.292	3.26
1.140	441	0.5543	5.940			3.31
1.210	444	0.5581	5.965	6.135	0.406	3.33
1.270	446	0.5606	6.0125			3.35
1.330	447	0.5619	6.075			3.39
1.400	448	0.5631	6.175	6.120	0.649	3.44

表 2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜的实验数据

B (T)	M (10^3 A/m)	$\mu_0 M$ (T)	$-\rho_H$ ($10^{-7} \Omega \text{ m}$)	$\rho(B)$ ($10^{-3} \Omega \text{ m}$)	$-\Delta\rho/\rho$ (%)	$-\theta_H$ (min)
0	0	0	0	2.530	0	0
0.104	56	0.0704	1.060			0.14
0.188	105	0.1320	1.678			0.23
0.285	161	0.2024	2.514	2.529	0.040	0.34
0.370	203	0.2552	3.722			0.51
0.455	240	0.3017	4.452	2.528	0.079	0.60
0.545	270	0.3394	5.194			0.71
0.640	296	0.3721	5.617	2.527	0.119	0.76
0.730	317	0.3985	5.829			0.79
0.810	325	0.4085	6.359	2.526	0.158	0.86
0.900	329	0.4136	6.889			0.94
0.990	333	0.4186	7.631	2.525	0.198	1.04
1.070	336	0.4224	7.843			1.07
1.140	338	0.4249	8.055	2.523	0.277	1.09
1.210	340	0.4274	8.267			1.12
1.270	341	0.4286	8.479	2.522	0.316	1.15
1.330	341	0.4286	8.691			1.18
1.400	341	0.4286	9.115	2.5205	0.375	1.24

测量的结果是八次测量的平均值, 全部测量在室温下进行。

表 1 和表 2 分别给出了对 Fe_3O_4 薄膜和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜的测量结果。第 1 列数据是应用的磁场, 由于磁场方向垂直于薄膜表面, 薄膜内部的磁感应强度 B 等于应用的 B 值。第 2 列是用振动样品磁强计 (VSM) 测量的磁化强度 M 的数据, 测量时计算机显示的数值是用 Gauss 单位, 表中已换算为 IS 单位。为了计算方便, 第 3 列给出了 $\mu_0 M$ 的数值, 其中 μ_0 是真空磁导率。第 4 列是 Hall 电阻率的负值 $-\rho_H$ 。实际测得的 Hall 电阻率 ρ_H 全是负值, 为了表示方便, 列出的是 $-\rho_H$ 的数值。还要说明的是, 由四探针法实际测量的是 Hall 电压 V_H , 然后由公式 $\rho_H = V_H t / I$, 计算出 ρ_H 值, t 是薄膜厚度, I 是所用电流。第 5 列给出的是外加磁场时测得的电阻率 $\rho(B)$ 。第 6 列是纵向磁阻的负值 $-\Delta\rho/\rho$, 其中 $\Delta\rho = \rho(B) - \rho(0)$, $\rho(0) = \rho$ 是未加磁场时测得的电阻率, 即表中第 1 行的数值。由第 5 列的数据可以看到, 所有的 $\rho(B)$ 小于 $\rho(0)$, $\Delta\rho < 0$, 实测的磁阻 $\Delta\rho/\rho$ 全是负值。第 7 列是 Hall 角 $\theta_H = \arctan(\rho_H/\rho)$ 的负值 $-\theta_H$ 。

讨 论

氧化铁是亚铁磁性材料, Hall 电阻率表示为

$$\rho_H = R_0 B + R_s \mu_0 M. \quad (1)$$

在文献中, Hall 电阻率的表达式多种多样, 这里用的是标准的 IS 单位制的表达式^[12a]。式中 R_0 是寻常 Hall 系数; R_s 是非常 Hall 系数, 也叫自发 Hall 系数。按照 (1) 式, 用最小二乘法处理表 1 和表 2 中的数据, 得到了两种氧化铁薄膜的 R_0 值和 R_s 值:

$$\begin{aligned} \text{Fe}_3\text{O}_4 \quad & \begin{cases} R_0 = -1.449 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{A}\cdot\text{s}, \\ R_s = -7.567 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{A}\cdot\text{s}; \end{cases} \\ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \quad & \begin{cases} R_0 = -3.966 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{A}\cdot\text{s}, \\ R_s = -8.199 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{A}\cdot\text{s}. \end{cases} \end{aligned}$$

从 (1) 式中直接得到的 Hall 系数的单位是 $\Omega\text{m}/\text{T}$, 但在 IS 制中 Hall 系数的单位用 $\text{m}^3/\text{A}\cdot\text{s}$ 表示, 二者的量纲和数值大小都相等。在 Gauss 单位制中, Hall 系数的单位是 $\Omega\text{cm}/\text{G}$, 其数值是 IS 单位的百分之一。

图 1 和图 2 分别给出了 Fe_3O_4 薄膜和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜 Hall 电阻率与磁场的依赖关系。曲线是将得到的 R_0 和 R_s 的数值代入 (1) 式计算的结果; 点是实验测量的结果。从这两个图看到, 按 (1) 式计算的结果与实验测量结果符合很好, 说明 (1) 式适用于氧化铁薄膜的情况, 得到的 Hall 系数是可信的。

(1) 式等号右边第 1 项正比于磁感应强度 B , 是寻常 Hall 电阻率, 它是与作用于载荷子上的 Lorentz 力直接相关。因此, 寻常 Hall 系数 R_0 表示为

$$R_0 = \frac{r}{ne}. \quad (2)$$

这里 n 是载荷子浓度; e 是载荷子电荷, 由于 $R_0 < 0$, 属于电子导电类型, e 等于电子电量; r 是 Hall 系数因子。如果已知 r , 就可以由 (2) 式得到载荷子浓度 n ; 并进一步由电导率 σ 值求得迁移率 $\mu(\sigma = ne\mu)$ 。如果不知 r , 通常定义 Hall 迁移率 μ_H 为

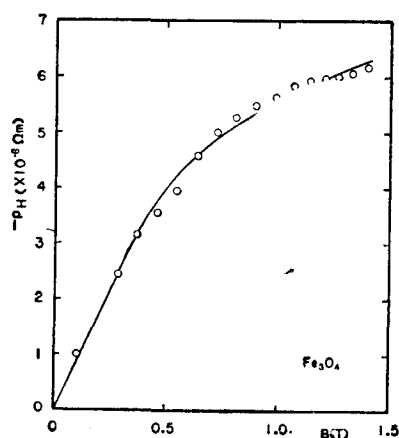


图 1

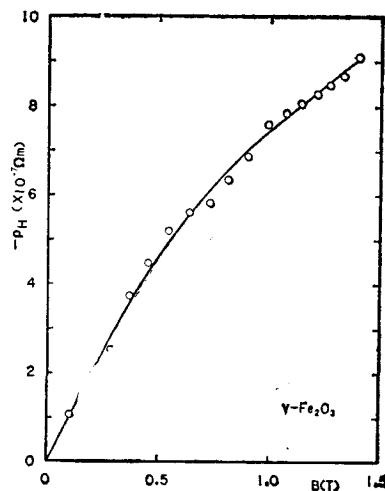


图 2

表 3 Fe_3O_4 薄膜和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜的性能数据

样 品	D (kg/m^3)	N ($1/\text{m}^3$)	σ ($1/\Omega\text{m}$)	μ_H ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	n^* (elec/mol)
Fe_3O_4	5.238×10^3	1.36×10^{24}	1.623×10^4	2.35×10^{-4}	3.17×10^{-2}
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	4.903×10^3	1.85×10^{24}	3.953×10^4	1.56×10^{-4}	8.52×10^{-4}

$$\mu_H = \sigma R_0. \quad (3)$$

显然, Hall 迁移率 μ_H 是迁移率 μ 的 r 倍,

$$\mu_H = r\mu. \quad (4)$$

除此之外,还可以由 R_0 值求得每个分子参与导电的有效电子数 $n^{*[12b]}$:

$$n^* = -\frac{1}{N e R_0}. \quad (5)$$

这里 N 是单位体积的分子数,由测得的材料密度 D 推算。表 3 给出了 Fe_3O_4 薄膜和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜的性能数据。其中密度 D 的值是由 x 射线分析得到的;电导率 σ 是由表 1 和表 2 中第 5 列第 1 行 $\rho(0)$ 的数值换算的; μ_H 和 n^* 的值是分别由 (3) 式和 (5) 式计算的。

表 3 提供的数据,对了解氧化铁薄膜的导电机制是有意义的。从表 3 中看到, Fe_3O_4 薄膜和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜的 n^* 值是与它们的电导率 σ 的数值相适应的,说明所得到的 R_0 值是合理的。 Fe_3O_4 薄膜的 n^* 值是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 n^* 值的 37 倍,这是因为 Fe_3O_4 薄膜中存在 Fe^{2+} 离子之故。 Fe^{2+} 离子在热激励或其它条件影响下,比较容易放出一个电子成为 Fe^{3+} 离子,放出的电子参加巡回,贡献于导电。

这里特别应该注意的是,表 3 中给出的 Hall 迁移率 μ_H 的数值,它们既远小于一般非极化半导体的迁移率 ($> 10^2 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)^[14],又远大于小极化子半导体的迁移率 ($<< 0.1$

$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})^{[15]}$, 而恰与大极化子模型所估计的迁移率的值 ($\geq 1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 即 $10^{-4}\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s})^{[15]}$ 相适合。这里应该指出, 我们提供的是 Hall 迁移率 μ_H 的数据。由(4)式可知, μ_H 是迁移率 μ 的 r 倍。对于金属与半导体的大量研究工作表明, $0.5 \leq r < 2$, 而且对大多数材料, $r \approx 1^{[12c,d,e,f]}$ 。然而, 不同导电机制引起迁移率的差别, 是数量级的差别。因此, 我们得到的 Fe_3O_4 薄膜和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜的 Hall 迁移率 μ_H 分别是 2.35 和 $1.56\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 恰好适合于大极化子导电机制的迁移率的条件, 这是一个有意义的结果。

(1)式中等号右边第2项正比于磁化强度, 是非常 Hall 效应, 它反映了物质的自身磁性。在铁磁性金属与合金中, 非常 Hall 系数 R_s 比寻常 Hall 系数 R_0 至少大一个数量级^[12b], 即 $R_s/R_0 > 10$ 。我们得到的结果, 对于 Fe_3O_4 薄膜, $R_s/R_0 = 5.2$; 对于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜, $R_s/R_0 = 2.1$ 。由此看来, R_s 与 R_0 的比值, 反映了物质铁磁性的强弱。

关于非常 Hall 效应的微观机制, 至今并无统一完整的理论。在许多理论模型中, 最有代表性的是斜向散射 (skew scattering) 和侧向跳跃 (side jump)。Smit^[16] 提出的斜向散射模型是经典效应, 适合于低温条件下的杂质散射。本文是室温下的实验结果, 无法应用他的理论。Berger^[17] 提出的侧向跳跃模型是量子效应, 被认为是解释铁磁材料的非常 Hall 系数的较好模型。他认为, 晶体内的电子被杂质或声子散射, 由于自旋轨道相互作用, 使电子波函数发生局部畸变, 生成了局域的电导率, 因而散射后的电子轨迹, 产生了一个横向位移 Δy 。这个 Δy 与非常 Hall 电导率 γ_{H_s} 成正比, γ_{H_s} 的定义式为

$$\gamma_{H_s} = \frac{R_s \mu_0 M_s}{\rho^2} \quad (6)$$

Berger 估算, 自由电子每碰撞一次, $\Delta y \approx 3 \times 10^{-16}\text{m}$; 铁单晶的 3d 带电子, $\Delta y \approx 8 \times 10^{-12}\text{m}^{[17]}$ 。

按照 Berger 给出的公式, 从我们的实验数据, 得到以下结果:

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 \quad \gamma_{H_s} = 11.2(Q\text{m})^{-1}, \quad \Delta y \approx 7 \times 10^{-13}\text{m};$$

$$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \quad \gamma_{H_s} = 5.49 \times 10^{-2}(Q\text{m})^{-1}, \quad \Delta y \approx 1 \times 10^{-14}\text{m}.$$

将我们的结果与 Berger 对铁单晶的估算比较, 对于 Fe_3O_4 薄膜, Δy 小一个数量级; 对于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜, Δy 小近三个数量级。这可能是反映了氧化铁中巡回电子与晶格离子的自旋轨道相互作用比铁单晶的这种相互作用要弱得多。

图 3 给出了 Fe_3O_4 薄膜和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜的磁阻随磁场变化的关系曲线, 是由表 1 和表 2 中提供的测量数据画的。我们实测的磁阻全是负值。当外加磁场小于 0.6T 时, 磁阻相对于 B 几乎是线性关系, 而且 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的两条线是重合的。当外加磁场大于 0.6T , 两条线不再是线性的, 而且 Fe_3O_4 薄膜磁阻的变化比 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜快得多。关于氧化铁薄膜的负磁阻和随磁场变化的关系, 目前我们还不能解释。

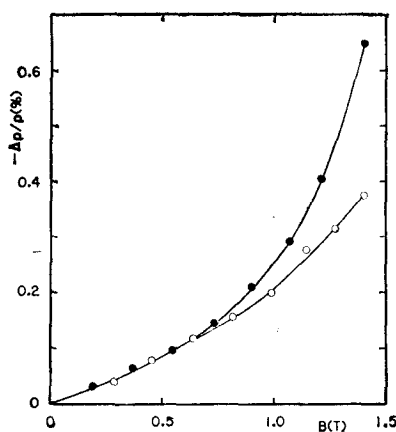


图 3

● 为 Fe_3O_4 ; ○ 为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

实验所用的 Fe_3O_4 薄膜是周增均制备的,在此向他表示感谢。

- [1] Proceedings of SPIE, Vol. 529, "Third International Conference on Optical Mass Data Storage", Ed. Robert A. Sprague, (1985).
- [2] M. H. Kryder, *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 3913.
- [3] S. Yoshii, Magnetic Thin Films for High Density Digital Recording, in "Ferrites-Proceedings of the ICF3", Ed. H. Watanabe, S. Iida and M. Sugimoto, CAPJ, Tokyo, (1982), p. 579.
- [4] Y. Hoshi, M. Matsuoka & M. Naoe, *IEEE Trans.*, **MAG-21**(1985), 1459.
- [5] Zeng-Jun Zhou, Yu Mei, Lie Chen & H. L. Luo, *IEEE Trans.*, **MAG-22**(1986), 597.
- [6] Yu Mei, Zeng-Jun Zhou & H. L. Luo, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 4388.
- [7] Guang-Jian You, D. P. Winters, Zeng-Jun Zhou, Yu Mei & H. L. Luo, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 3819.
- [8] 余梅、尤广建、周增均、罗惠临, *物理学报*, **36**(1987), 562.
- [9] E. H. Hall, *Am. J. Math.*, **2**(1879), 287.
- [10] E. H. Hall, *Phil. Mag.*, **10**(1880), 301.
- [11] C. M. Hurd, *The Hall Effect in Metals and Alloys*, Plenum Press, New York-London, (1972).
- [12] C. L. Chien & C. R. Westgate, *The Hall Effect and Its Applications*, Plenum Press, New York-London, (1980);
 - a. R. C. O'Handley, *Hall Effect Formulae and Units*, p. 417;
 - b. L. Berger & G. Bergmann, *The Hall Effect of Ferromagnets*, p. 55;
 - c. C. M. Hurd, "Pressing Electricity": A Hundred Years of Hall Effect in Crystalline Metals and Alloys, p. 1;
 - d. Donald Long & O. N. Tufte, *The Hall Effect in Heavily Doped Semiconductors*, p. 339;
 - e. A. C. Beer, *Hall Effect and the Beauty and Challenges of Science*, p. 299;
 - f. R. S. Allgaier, *Some General Input-output Rules Governing Hall Coefficient Behavior*, p. 375.
- [13] L. J. Van der Pauw, *Philips Res. Rep.*, **13**(1958), 1.
- [14] A.J. 德克尔, *固体物理学*, 科学出版社, 北京, (1965), 360 页.
- [15] R. Metselaar & P. K. Larsen, *Electrical Properties of Yttrium Iron Garnet*, in "Physics of Magnetic Garnets", Ed. A. Paoletti, Società Italiana Di Fisica, Bologna (Italy), (1978), p. 417.
- [16] J. Smith, *Physica*, **24**(1958), 39.
- [17] L. Berger, *Phys. Rev.*, **B2**(1970), 4559.

THE HALL EFFECT IN RF-SPUTTERED IRON OXIDE THIN FILMS

YOU GUANG-JIAN YU MEI

(Department of Physics, Peking University)

LUO HUI-LIN (H. L. LUO)

(Department of Electrical & Computer Engineering University
of California, San Diego, La Jolla, CA 92093, USA)

ABSTRACT

Hall effect measurements were carried out on rf-sputtered Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films in magnetic field up to 1.4 T applied perpendicular to the film plane. Their ordinary and extraordinary coefficients are determined from the experimental data. The calculated values of the Hall mobilities for these two films are 2.35 and 1.56 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ respectively, which are larger than 1 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, suggesting the occurrence of large polaron scattering. The extraordinary Hall effects were compared by using Berger side-jumping model. The negative magnetic resistivity is also observed for these two films.