

成型压力对 CrO_2 低温输运性质的影响^{*}

聂颖^{1,2)} 隋郁^{1)†} 宋秀丹¹⁾ 王先杰¹⁾ 程金光¹⁾ 千正男¹⁾ 苏文辉^{1)†}

1) 哈尔滨工业大学物理系凝聚态科学与技术研究中心, 哈尔滨 150080)

2) 辽宁工程技术大学基础科学部, 阜新 123000)

(2005 年 11 月 15 日收到, 2006 年 1 月 10 日收到修改稿)

本文研究了压力对 CrO_2 样品低温磁输运性质的影响. 样品的 X 射线衍射结果表明 (110) 峰的相对强度随压力的增加而增大, 说明压力对 CrO_2 针状纳米颗粒有取向的作用. 低温时 CrO_2 样品的电阻和磁阻均随压力的增加而减少. 实验结果表明, 低温下样品的电导呈现出典型的晶粒间隧穿特征, 其 Δ 值随着压力和磁场的增加而减小, 并且 Δ 随磁场的变化幅度与成型压力有关, 成型压力越高, Δ 随磁场的变化越小. 这些变化可以归因为压力对晶粒间隧穿势垒的调制.

关键词: 磁阻, 压力, 隧穿, 势垒厚度

PACC: 7530V, 9410D

1. 引 言

由于 CrO_2 是传统的磁记录材料, 近年来自旋电子学的发展使它引起了人们更大的研究兴趣. 能带结构计算表明^[1], CrO_2 是最简单的铁磁性半金属氧化物, 具有两个不同的自旋子能带, 其中自旋向上(多数自旋)子能带具有金属性, 而自旋向下(少数自旋)子能带具有绝缘性, 从而产生自旋完全极化的传导电子^[2]. 自旋极化光发射实验^[3]、真空隧穿测量^[4]和超导点接触实验^[5]也已经证实 CrO_2 在已知的各种体系中具有最高的自旋极化率, 接近 100%, 因此可能会产生很大的磁电阻(R_M)^[6]. 另外, CrO_2 的居里温度高达 395K, 这使得 CrO_2 成为可工作在室温的自旋电子学器件的理想材料.

已有的研究表明, 单晶 CrO_2 的 R_M 值很小, 而多晶 CrO_2 薄膜, CrO_2 粉末和 $\text{CrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合体系在低温下表现出很高的 R_M 值^[7-9]. 这些体系的 R_M 效应来源于自旋极化的电子通过晶粒间势垒的隧穿, 因此晶粒间势垒的状态对材料的 R_M 效应有着非常重要的影响. 而压力可以有效地调节晶界状态, 改变势垒的厚度, 从而影响到体系的 R_M 效应. 本文利用不同压力使 CrO_2 样品成型, 通过对所得样品的形貌

和电磁学性质的分析, 研究压力对 CrO_2 低温磁输运性质的影响.

2. 实 验

CrO_2 粉末是由美国微磁公司(Micro-Magnetics Ins.)生产的, 长度大约为 400nm, 轴径比为 9:1 的针状颗粒. 将 CrO_2 粉末分别在 0.5GPa, 1.2GPa 和 2GPa 的轴向压力下压成圆片状样品. 样品的 X 射线衍射谱(XRD)是利用英国 Bede 公司生产的 D¹ 型 X 射线衍射仪测得的, 采用的是 Cu 靶 $K\alpha$ 射线; 利用 HITACHI S-4700 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌. 样品电磁输运性质的测量是采用标准的四端法利用美国 Quantum Design 公司生产的物理性质测量系统(PPMS)完成的.

3. 结果和讨论

图 1 为不同成型压力得到的样品的 XRD 谱图. 由图可以看出随着成型压力升高 (110) 晶面衍射峰相对增强 (002) 晶面衍射峰在成型压力为 1.2GPa, 2GPa 的样品的衍射谱图中已经消失. 这与 Dai 等人得到的场致排列的 CrO_2 样品的 XRD 谱^[10]类似.

* 国家自然科学基金项目(批准号:10304004)资助的课题.

† 通讯联系人 E-mail: suiyu@hit.edu.cn

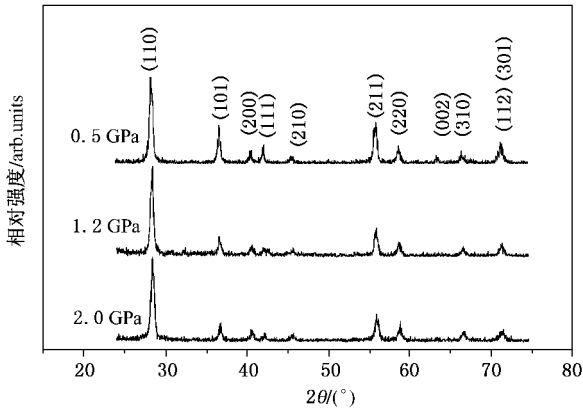


图1 样品的X射线衍射谱图

CrO_2 经磁场排列后,颗粒的 c 轴沿磁场的方向取向,各向异性增强,所以 XRD 谱峰相对强度发生变化.对于我们的样品,压力起到了与磁场相似的作用.在压力作用下, CrO_2 颗粒的 c 轴沿垂直于压力的方向取向, CrO_2 颗粒趋向于平行分布.这是由 CrO_2 颗粒是针状颗粒的独特形状决定的,高压使 c 轴与压

力方向接近的颗粒转向 c 轴与压力垂直的方向.

通常利用 Lotgering 因子 $f = (p - p_0) / (1 - p_0)$ 来衡量取向的程度^[11] 其中 $p = \sum I_{(110)} / \sum I_{(hkl)}$, p_0 为结晶各向同性(即随机取向)的样品的 p 值,本文中 p_0 是根据 JCPDS 卡片 No. 71-0869 上的衍射峰的强度计算的.根据 XRD 谱图中衍射峰的强度,可以得到 0.5GPa、1.2GPa、2GPa 样品的 f 值分别为 0.1707、0.2873、0.3318.样品的 f 值随成型压力的提高而增大,说明压力有使颗粒取向的作用.但 3 个样品的 f 值都不高,因为压力毕竟不同于磁场,高压并不能使颗粒完全平行排列,只能使颗粒大致取向.

图 2 是 3 个样品相同放大倍数的 SEM 照片.从这 3 个图中可以清楚地看到 0.5GPa 样品颗粒排列最杂乱,1.2GPa、2GPa 样品的颗粒排列要整齐些,多数颗粒的 c 轴取向大致相同.而且,2GPa 的样品在取向的同时,颗粒排列更加密集,大孔洞变少,颗粒变短.也就是说在较高的压力下,样品会发生部分碎化以减小孔洞、增加密度.

图3给出了不同压力下样品的电阻率和电导随

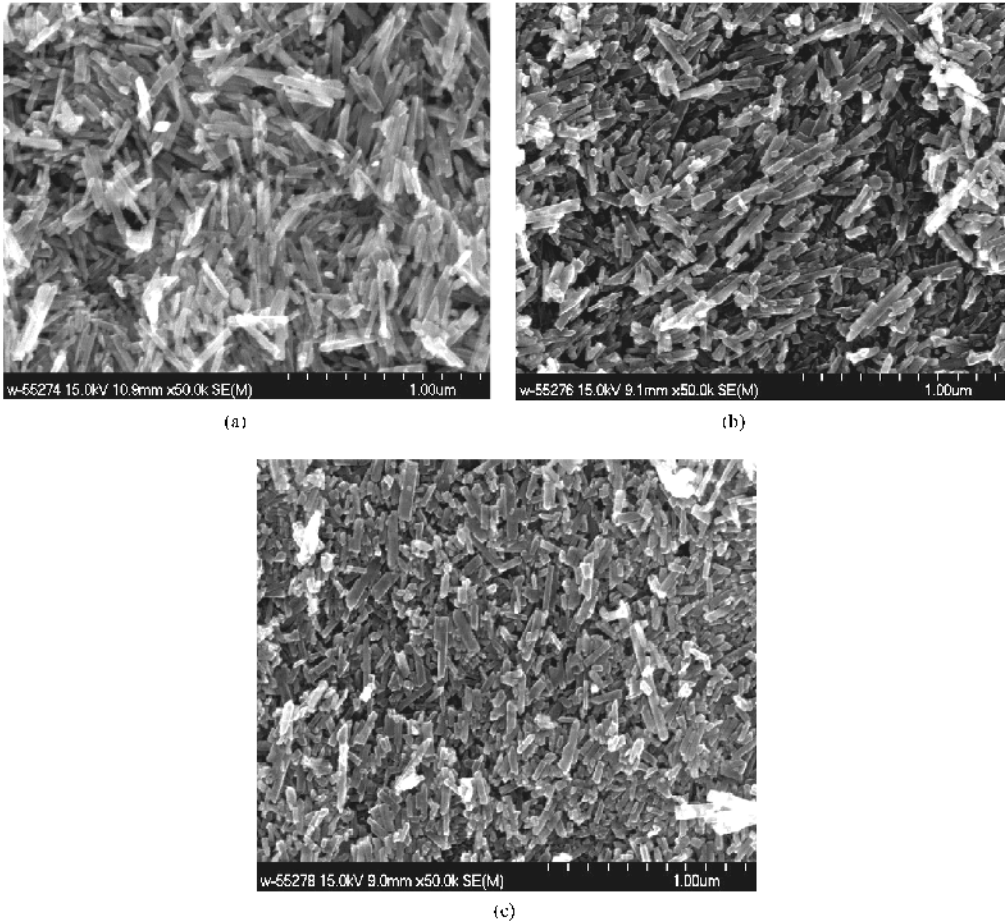


图2 不同压力成型样品的 SEM 照片 (a) 0.5GPa (b) 1.2GPa (c) 2.0GPa

温度的变化关系.从图 3(a)中可以看出 3 个样品的电阻率均随着温度的升高而降低,显示出半导体的温度特性.随着成型压力的升高,样品电阻率明显降低,这显然是压力改变了样品的晶界状态,降低了晶界电阻所致.图 3(b)是零场下归一化电导的对数 $\ln G$ 和 $1/T^{1/2}$ 的关系曲线.很明显,在低温下 ($T <$

50K) $\ln G$ 和 $1/T^{1/2}$ 成线性关系,呈现出典型的晶粒间隧穿的特征.在高温时 ($T > 50K$), $\ln G$ 和 $1/T^{1/2}$ 不再满足线性关系,说明高温时电导主要不是来源于自旋相关的隧穿电导,而是来源于自旋无关的非弹性跳跃的贡献^[12].

通常,晶粒间与自旋相关的隧穿电导与温度的

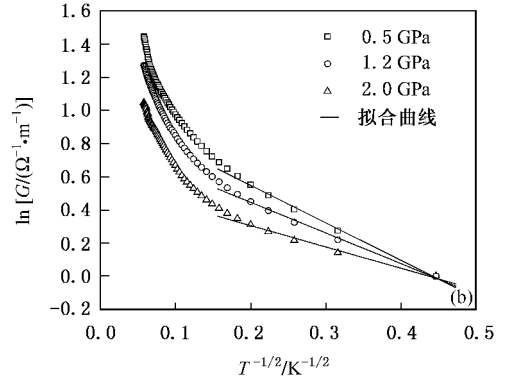
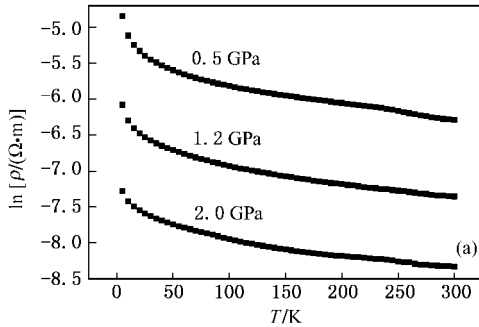


图 3 零场下样品的电阻(a)和电导(b)随温度的变化关系

关系可以描述为^[13-16]

$$G = G_0(1 + P^2 m^2) \exp[-(\Delta/T)^2], \quad (1)$$

其中, P 为自旋极化率, $m = M/M_s$ 为相对磁化强度, M_s 为饱和磁化强度; G_0 是常数, Δ 与势垒层的库仑阻塞能和势垒层厚度成正比,它可由 $\ln G - 1/T^{1/2}$ 变化关系中线性部分的斜率确定.通过对不同压力和磁场下样品的 $\ln G - 1/T^{1/2}$ 关系曲线进行拟合得到的 Δ 值列于表 1 中,其中 Δ_0 , Δ_L , Δ_H 分别表示磁场

为零场、低场(0.6T)和高场(4T)时得到的结果.从表中可以看出,对于不同压力成型的样品,随着压力的增加, Δ 值逐渐减小,说明压力的增加使晶粒间隧穿势垒厚度变小.由前面的讨论可知,随着压力升高, CrO_2 针状纳米颗粒趋向于平行分布,同时颗粒间堆积更加紧密.因此,较高的压力使 CrO_2 样品的颗粒间距缩短,从而降低了以颗粒边界为主的晶粒间隧穿势垒的厚度.

表 1 Δ 值随压力的变化

压力	Δ_0/K	Δ_L/K	Δ_H/K	$(\Delta_0 - \Delta_L)/\text{K}$	$(\Delta_0 - \Delta_H)/\text{K}$
0.5GPa	2.305	1.973	1.766	0.332	0.539
1.2GPa	1.896	1.715	1.528	0.181	0.368
2GPa	1.339	1.210	1.062	0.129	0.277

从表 1 中还可以看出 $\Delta_0 - \Delta_L$ 和 $\Delta_0 - \Delta_H$ 的值有两个特点:(1) 这些值都是正的,说明随着磁场的增加, Δ 逐渐地减小,这意味着磁场的增加使势垒厚度减少. Δ 随外加磁场的增加而减小是电子在半导体颗粒间隧穿的特征,磁场的增加使半导体铁磁颗粒的磁矩趋向平行排列,自旋相关散射迅速下降,电阻变小,所以 Δ 减小^[17].(2) 这些值随着压力的增加而减小,也就是说,成型压力越高, Δ 随磁场的变化越小.正是这个特点决定了样品的磁阻随压力的变化规律.

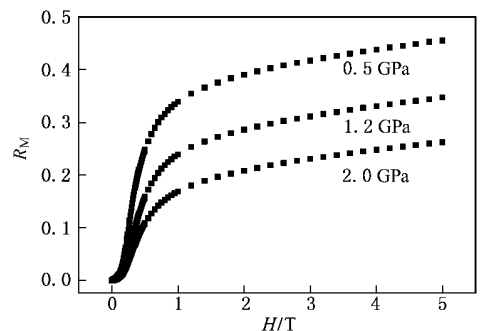


图 4 5K 时样品的 R_M 随磁场的变化关系

图 4 为 5K 时不同压力样品的 R_M 随磁场的变

化关系.这里, R_M 定义为 $R_M = [\rho(0, T) - \rho(H, T)] / \rho(0, T)$

$T)$ 的 $\rho(H, T)$. 其中 $\rho(0, T)$ 是磁场为零时的电阻率, $\rho(H, T)$ 是磁场为 H 时的电阻率. 由图可以看出低温时随着压力的升高磁阻明显降低.

利用(1)式可得

$$R_M = (1 + P^2 m_H^2) \exp[(\Delta_0/T)^2 - (\Delta'/T)^2] - 1, \quad (2)$$

式中 m_H 为磁场为 H 时的相对磁化强度, Δ_0 为磁场为 0 时的 Δ 值, Δ' 为磁场为 H 时的 Δ 值. 由(2)式可知低温时某一温度下样品的 R_M 与 P , m_H 以及 $(\Delta_0)^2$ 和 $(\Delta')^2$ 的差值有关.

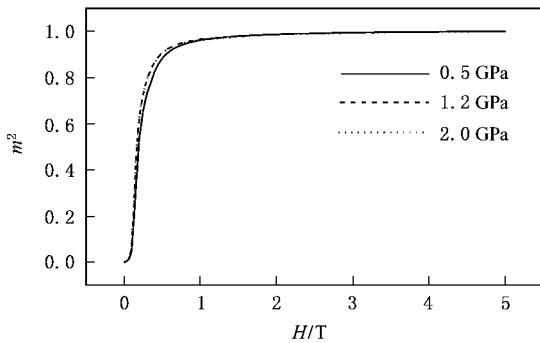


图 5 10K 时样品的 m^2 和磁场的关系

图 5 给出了 10K 时 0.5GPa, 1.2GPa, 2GPa 样品的相对磁化强度的平方 m^2 和磁场的关系. 从图中可以看到 CrO₂ 样品的 m^2 随磁场的增加而迅速增加, 并且 3 个样品的 m^2 随磁场的变化相同, 与成型压力无关. 因此 3 个样品的 R_M 的差别只能是由 $(\Delta_0)^2 - (\Delta')^2$ 引起的. 由表 1 可知 Δ 随着磁场的增加而减小, 并且减小量随压力的提高而减小, 所以 $(\Delta_0)^2 - (\Delta')^2$ 随成型压力的提高而减小, 从而使 R_M 随着压力的升高而降低. 由图 4 可以看到在 3 个样品中 0.5GPa 样品的 R_M 最大, 接近 50%, 这一 R_M

值对于 CrO₂ 粉末样品来说是比较高的, 说明 0.5GPa 样品的势垒厚度处于一个相对合适的值上. 继续增加压力, 势垒厚度的继续减小就会使颗粒间产生直接耦合或由“桔皮 (orange peel) 效应产生铁磁耦合, 从而降低 TMR 效应^[18].

为了提高 CrO₂ 样品的 R_M , 人们采用了很多办法, 比如对 CrO₂ 样品进行球磨^[19]、退火^[12]、用 Cr₂O₃ 稀释^[20]、掺杂 TiO₂^[21]等, 这些办法的实质都是调整 CrO₂ 颗粒间绝缘层的厚度. 绝缘势垒的厚度对隧道磁电阻有很大的影响, 太厚会使自旋散射增加, 太薄会产生直接耦合, 都会使 TMR 降低, 合适的绝缘势垒的厚度是获得高 R_M 的关键. 由上面的讨论可以看出压力也可以用来调整绝缘势垒的厚度, 如果在上述改善 R_M 方法的基础上再加入压力的调整可能使 R_M 有更大的提高.

4. 结 论

本文讨论了成型压力对 CrO₂ 低温磁输运性质的影响. 不同压力成型的 CrO₂ 样品的 X 射线谱图和 SEM 照片说明压力的作用使 CrO₂ 针状纳米颗粒趋向于平行分布, 使其排列整齐. 磁输运测试结果表明, 低温时 CrO₂ 样品的电导主要是来源于自旋相关的隧穿电导的贡献. 随着压力的增加, 势垒厚度变小, Δ 值减小, 从而影响自旋极化电子通过势垒的隧穿过程. Δ 的减小导致电阻随压力的增加而减小. Δ 随压力变化的同时也随着磁场的增加而减小, 并且减小量随成型压力的提高而减小, 从而引起磁阻随着压力的升高而降低, 说明成型压力对样品的电阻、磁阻均有明显的调制作用.

[1] Schwarz K 1986 *J. Phys. F: Met. Phys.* **16** L211
 [2] Lewis S P, Allen P B, Sasaki T 1997 *Phys. Rev. B* **55** 10253
 [3] Kämper K P, Schmitt W, Güntherodt G, Gambino R J, Ruf R 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 2788
 [4] Wiesendanger R, Güntherodt H J, Güntherodt G, Gambino R J, Ruf R 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 247
 [5] Ilwang H J, Cheong S W 1997 *Science* **278** 1607
 [6] Julliere M 1975 *Phys. Lett. A* **54** 225
 [7] Coey J M D 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 5576
 [8] Manoharan. S S, Elefant D, Julliere M, Goodenough J B 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 984

[9] Manoharan S S, Sahu R K, Elefant D, Schneider C M 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 7923
 [10] Dai J B, Tang J K 2001 *Phys. Rev. B* **63** 054434
 [11] Lotgering F K 1959 *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9** 113
 [12] Dai J B, Tang J K 2001 *Phys. Rev. B* **63** 064410
 [13] Inoue J, Maekawa S 1996 *Phys. Rev. B* **53** R11927
 [14] Mitani S, Takahashi S, Takahashi K, Yakushiji K, Maekawa S, Fujimouri H 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 2799
 [15] Zhu T, Wang J 1999 *Phys. Rev. B* **60** 11918
 [16] Ju S, Li Z Y 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 5218
 [17] Xi L, Ge S H, Yang X L, Li C X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 260 (in

- Chinese] 席 力、葛世慧、杨啸林、李成贤 2004 物理学报 **53** 260]
- [18] Du J , Chen J , Guan X S , Pan M H , Long J G , Zhang W , Lu M , Zhai H R , Hu A 1999 *Acta Phys. Sin.* **48S** S236 (in Chinese] 杜 军、陈 景、关小山、潘明虎、龙建国、张 维、鹿 牧、翟宏 如、胡 安 1999 物理学报 **48S** S236]
- [19] Wang K Y , Spinu L , He J , Zhou W , Wang W , Tang J 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8204
- [20] Coey J M D , Berkowitz A E , Balcells L I , Putris F F 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 3815
- [21] Chen Y J , Yu X , Cai T Y and Li Z Y 2003 *Materials Letters* 58 262

Influence of the compacting pressure on the transport properties of CrO_2 at low temperatures^{*}

Nie Ying^{1,2)} Sui Yu^{1)†} Song Xiu-Dan¹⁾ Wang Xian-Jie¹⁾ Cheng Jin-Guang¹⁾ Qian Zheng-Nan¹⁾ Su Wen-Hui¹⁾

1) Center for Condensed Matter Science and Technology (CCMST), Department of Physics , Harbin Institute of Technology , Harbin 150080 , China)

2) Department of Basic Science , Liaoning Technical University , Fuxin 123000 , China)

(Received 15 November 2005 ; revised manuscript received 10 January 2006)

Abstract

The influence of pressure on the magnetotransport properties of CrO_2 samples at low temperatures has been studied in this paper. The X-ray diffraction patterns of the samples show that the relative intensity of (110) peak increases with increasing pressure , which implies that pressure has the orientation effect on the CrO_2 needle-shaped nanoparticles. At low temperatures , the resistance and magnetoresistance of CrO_2 samples decrease with the increase of pressure. The experimental results suggest that at low temperatures , the conductance of the sample shows the typical characteristic of intergranular tunneling. Δ decreases with increasing pressure and magnetic field ; and furthermore , the range of change of Δ with the magnetic field is related to the compacting pressure. The higher the compacting pressure , the smaller the variation of Δ with the magnetic field. These changes can be attributed to the adjustment of pressure on the intergranular tunnel barrier.

Keywords : magnetoresistance , pressure , tunneling , barrier thickness

PACC : 7530V , 9410D

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10304004).

† Corresponding author. E-mail : suiyu@hit.edu.cn