

文章编号: 1000-324X(2006)03-0741-06

## 半金属 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 薄膜的制备工艺探索

唐晓莉, 张怀武, 苏 桦, 钟智勇  
(电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都 610054)

**摘 要:** 半金属材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是一种新型的功能自旋电子材料, 由于其具有百分之百的自旋极化率而备受关注. 但由于铁元素存在多种价态的氧化物, 使得制备单一成分的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  非常困难, 因而本文着重对磁控反应溅射制备单一成分的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜进行了研究, 探索了晶化温度对薄膜结构的影响, 并通过引入缓冲层 Ta 对其性能进行改善, 得到了反应溅射制备半金属  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的最优条件. 另外, 通过对所制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜磁电阻效应的测试, 发现多晶  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有同单晶  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜类似的负磁电阻效应, 因此有望将其应用到自旋电子器件中.

**关 键 词:** 半金属材料; 自旋电子材料;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜

**中图分类号:** O 482   **文献标识码:** A

### 1 引言

半金属材料作为一种新型的自旋材料, 由于其具有百分之百的自旋极化率, 在众多的自旋电子器件上都有着巨大的应用潜力, 因而越来越受到国际上的广泛关注<sup>[1~3]</sup>. 其半金属性主要是由其特殊的能带结构所决定的, 表现为自旋方向的电子呈现金属的导电性, 而另一自旋方向的电子呈现半导体或绝缘特性<sup>[4]</sup>. 在这种材料中导电电子的自旋将朝同一方向, 因而具有百分之百的极化率. 目前, 通过能带计算及实验, 发现的半金属材料主要有  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ <sup>[5]</sup>、 $\text{NiMnSb}$ <sup>[6]</sup>、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ <sup>[7]</sup>、 $\text{CrO}_2$ <sup>[8]</sup>、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[9,10]</sup> 等. 由于  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $T_c=360\text{K}$ )、 $\text{CrO}_2$  ( $T_c=395\text{K}$ ) 等的居里温度较低, 不宜制备室温下使用的自旋电子器件, 而使具有较高居里温度的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $T_c=858\text{K}$ ) 薄膜成了实用性半金属材料的首选而备受关注<sup>[11]</sup>.

成分单一的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的制备是目前对该半金属研究的一个核心问题. 在目前发表的有关研究论文中, 主要是采用不同的制备方法制备成分单一的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  单晶薄膜, 比如: 分子束外延 (MBE)<sup>[2]</sup>、反应离子束沉积 (IBD)<sup>[12]</sup>、激光分子束沉积 (PLD)<sup>[13]</sup>、外场辅助射频溅射 (RF)<sup>[1]</sup>, 并对其磁性能、结构特性进行研究. 由于单晶薄膜制备对基片及制备条件要求较高, 在本研究中主要选用较为简单的磁控反应溅射法来制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜, 通过引入缓冲层及优化退火温度, 寻找制备单一成分  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的最佳条件, 以期将其应用于自旋电子器件的制备中.

收稿日期: 2005-04-28, 收到修改稿日期: 2005-09-30

基金项目: 国家自然科学基金 (90306015); 电子科技大学校青年基金

作者简介: 唐晓莉 (1977-), 女, 博士研究生, 讲师. E-mail: tangtang1227@163.com

## 2 实验

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜样品的制备选用纯度为 99.999% 的 Fe 靶, 在氩气及氧气的混合气体中进行磁控反应溅射, 然后将薄膜置于真空红外快速退火炉中进行快速退火后处理, 使其晶化形成多晶  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . 为使各样品具有可比性, 其厚度均控制在 150nm. 由于在不同的溅射功率、气氛条件下, Fe 的多种氧化物如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、FeO 会与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  同时生成, 另相的存在会大大降低半金属  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的极化率. 因而, 制备成分单一的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜是将其运用于自旋电子器件中的一个关键问题. 在制备单一成分  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的过程中, 为减少实验的难度, 采用固定氩气和氧气的流量 (为 100sccm 和 1sccm), 仅改变溅射功率来进行样品制备.

## 3 结果和讨论

### 3.1 溅射功率对薄膜成分的影响

由于 Fe 的不同氧化物具有不同的颜色:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  呈黄褐色, 而  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、FeO 呈黑色, 因而从颜色上可对样品的成分进行粗略的分辨<sup>[14]</sup>. 当溅射功率为 50、100、150W 时, 薄膜均呈现黄褐色, 因而初步判断其主要成分为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 随着溅射功率的升高, 当功率上升为 175W 时, 制备的薄膜样品在黄褐色中出现了黑色的区域, 将该薄膜在 300°C 下退火, 并进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, 如图 1 所示, 可见该薄膜为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的混合物.

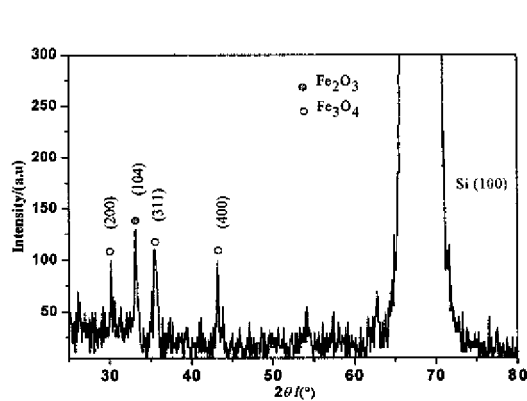


图 1 175W 溅射功率下薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD pattern of iron oxide films sputtered under 175W

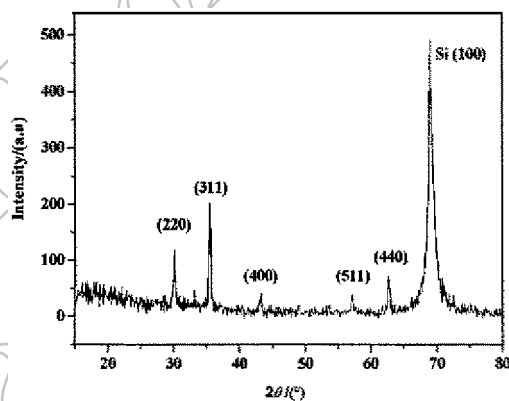


图 2 200W 溅射功率下  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD pattern of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  films sputtered under 200W

随着溅射功率升高到 200W, 薄膜样品完全呈现黑色, 同样将其进行 300°C 退火处理后进行 XRD 分析, 如图 2 所示, 可见此时生成的薄膜为单一的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  而没有另相的存在. 因而, 200W 的溅射功率是在氩气和氧气流量控制为 100 和 1sccm 时  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  生成的最佳条件.

### 3.2 缓冲层 Ta 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 薄膜结构的影响

当薄膜直接镀制在 Si 基片上, 由于磁性粒子与 Si 原子的直接接触会在界面处生成硅化物而影响薄膜的性能, 因而在上述实验中均运用 Ta 作为缓冲层. 为了研究 Ta 缓冲层的引入对薄膜性能的影响, 我们制备了两个系列的样品进行对比, 一是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜直接镀制在 Si 基片上, 二是将薄膜镀制在 Ta 缓冲层上. 薄膜的制备均采用 200W 的最佳溅射功率和

300°C 的退火温度. 图 3 为该两个系列样品的 XRD 对比图.

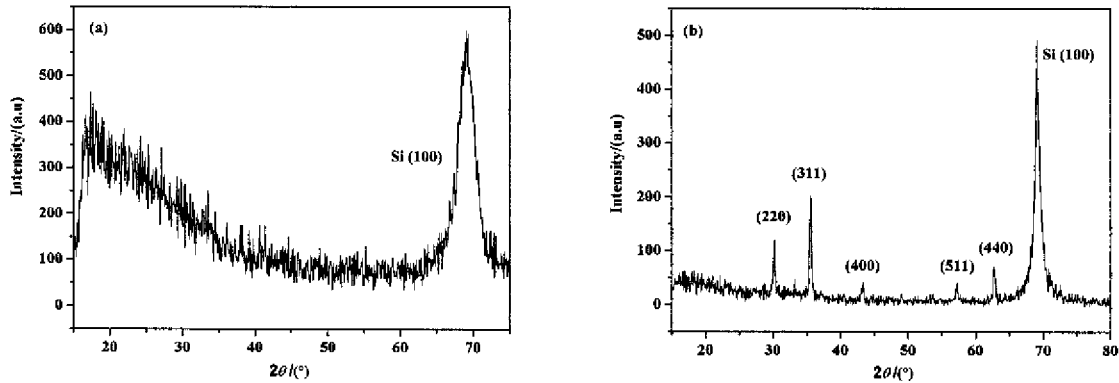


图 3 (a) 无缓冲层 (b) 有 Ta 缓冲层 150nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the 150nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  films (a) without and (b) with Ta buffer layer

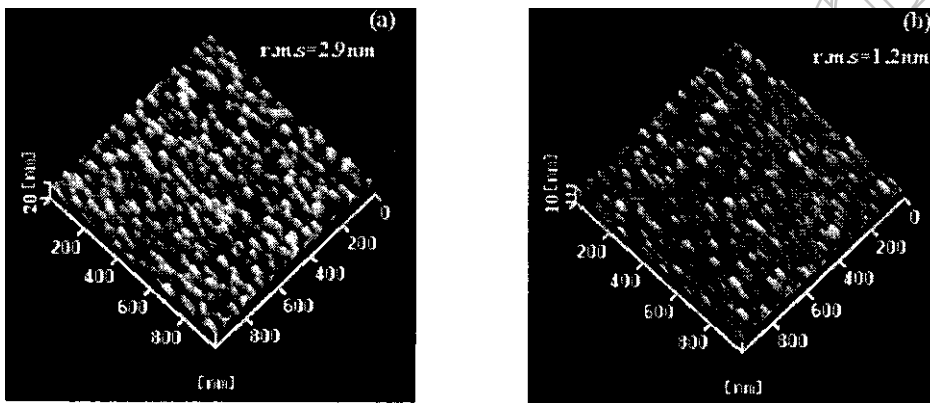


图 4 (a) 无缓冲层 (b) 有 Ta 缓冲层 150nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  AFM 图

Fig. 4 AFM images for 150nm polycrystalline  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  films (a) without and (b) with Ta buffer layer

从图 3(b) 中可见, 当薄膜沉积在 Ta 缓冲层上时, 所有 X 射线衍射的峰与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的尖晶石结构一致. 但是, 当薄膜直接沉积在 Si 基片上时, 如图 3(a) 所示,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的衍射峰强度大大降低, 并且有很多衍射峰消失, 更明显的是在  $20^\circ$  附近出现了一个非晶包, 预示着非晶相的出现. 该非晶相的存在主要有两个原因: 一是在薄膜沉积过程中, 由于溅射功率较高, Fe 离子及氧离子可能在基片处同 Si 原子发生反应, 生成类似金属 - $\text{SiO}_2$  的非晶颗粒; 另外, 在退火过程中, 高的温度也可能促使磁性粒子进一步向基片扩散, 增加这种金属 - $\text{SiO}_2$  非晶颗粒的含量. 因此, 在 XRD 图谱中, 探测到了非晶相的存在. 同时, 我们还利用原子力显微镜 (AFM) 对两个系列的样品的表面形貌进行了观察, 如图 4 所示.

从原子力显微镜对薄膜表面粗糙度的分析中可以明显的看到, 缓冲层的引入大大降低了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜表面的粗糙度. 对于多层薄膜器件来说, 表面粗糙度的降低有利于提高器件的整体性能, 这也说明在较高功率下制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜以及在将其应用于自旋电子器件中时, 适当的缓冲层是必不可少的.

### 3.3 退火温度对成膜的影响

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的制备过程中, 除溅射功率、缓冲层外, 退火温度也是影响薄膜结构的一个

关键因素. 实验中主要通过改变样品的退火温度, 寻找多晶  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜晶化的最佳温度. 薄膜样品的制备均采用前述的最佳条件, 退火温度从  $200^\circ\text{C}$  变化到  $400^\circ\text{C}$ , 对不同退火温度下的样品进行 XRD 分析, 如图 5 所示.

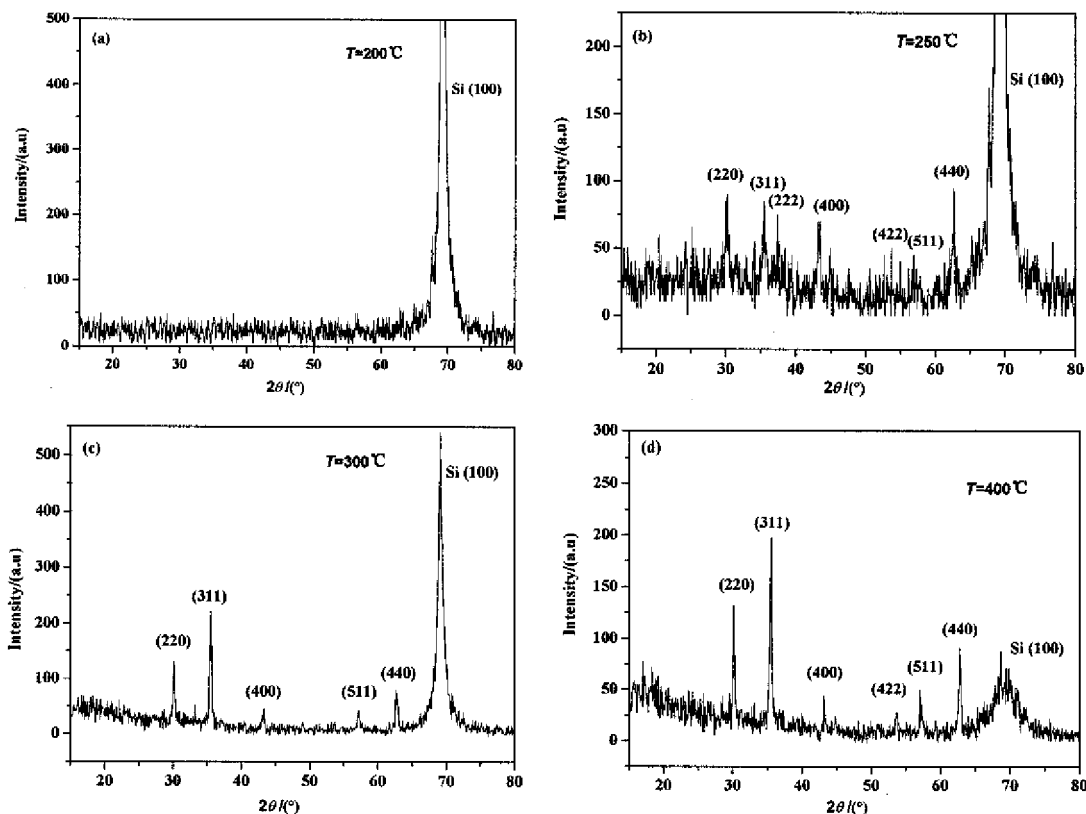


图 5 150nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜不同退火温度的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the 150nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  films annealed at different temperatures

(a)  $T=200^\circ\text{C}$ ; (b)  $T=250^\circ\text{C}$ ; (c)  $T=300^\circ\text{C}$ ; (d)  $T=400^\circ\text{C}$

从薄膜样品 XRD 图谱上可见,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜在  $> 250^\circ\text{C}$  的情况下才开始晶化. 当退火温度为  $250^\circ\text{C}$  时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的许多衍射峰都有出现, 并且各峰的强度较弱, 说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜才开始晶化; 但当温度上升到  $300^\circ\text{C}$  时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶粒取向已经很明显, 说明晶化完全; 若继续升高温度到  $400^\circ\text{C}$ , 从图谱上看,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的各衍射峰与  $300^\circ\text{C}$  时基本一致. 但图 5(c) 和 (d) 上最大的不同反应在基片 Si(100) 的衍射峰上. 图 5(d) 中, Si(100) 峰的强度受到了强烈的抑制, 分析其原因, 主要由于退火温度的升高, 做为缓冲层的 Ta, 不能有效抑制薄膜中的 Fe 离子、氧离子透过其向基片扩散而形成硅化物, 该硅化物的形成大大抑制了 Si 衍射峰的强度. 因此, 通过以上的分析可见较高的退火温度并不有助于薄膜的生长,  $300^\circ\text{C}$  是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜生成晶化的最佳条件.

### 3.4 多晶 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁电阻效应测试

通过溅射功率、缓冲层以及退火温度的研究, 我们找到了多晶  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜生成的最佳条件: 溅射功率 200W, 氩气、氧气的流量控制在 100 和 1sccm, 退火温度选择  $300^\circ\text{C}$ . 对于该条件下制备的样品, 其磁电阻 (magnetoresistance, 简称为 MR) 效应如图 6 所示, MR 定义

为  $MR = (\rho_H - \rho_0) / \rho_0$  ( $\rho_H$ : 外磁场作用下电阻值;  $\rho_0$ : 无外场作用下电阻值).

从图上可见, 多晶  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜同单晶  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜一样呈现负磁电阻效应, 这是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜最明显的一个特性<sup>[15]</sup>, 主要是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是一种少数自旋方向电子导电所形成的. 因而, 多晶  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜可同单晶  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜一样用于自旋电子器件的制备中.

#### 4 结论

利用简单的直流磁控溅射制备了性能优良的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜. 从实验中发现溅射功率、退火温度是影响  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  结构及属性的重要原因, 在制备过程中添加 Ta 作为缓冲层可有效地降低薄膜表面的粗糙度及薄膜与基片间离子的扩散, 利于自旋电子器件的制备. 另外, 研究中还发现多晶  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有同单晶  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  类似的负磁电阻特性, 因此有望将多晶  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜应用到自旋电子器件中.

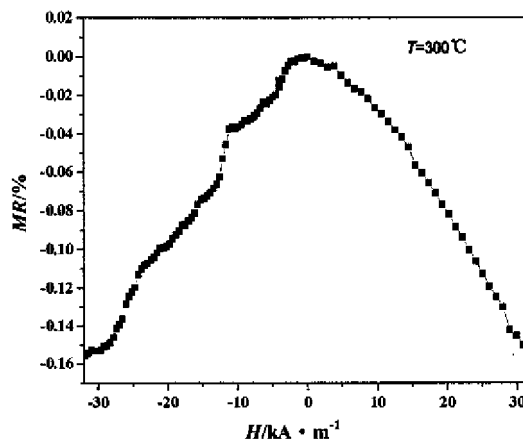


图6 室温下 150nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜磁电阻测试图  
Fig. 6 MR measured at room temperature for 150nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  film

#### 参考文献

- [1] Hong J P, Lee S B, Jung Y W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**: 1590–1592.
- [2] Kim Wochul, Kenji Kawaguchi, Naoto Koshizaki, et al. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**: 8032–8034.
- [3] Takahashi H, Soeya S, Hayakawa J, et al. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**: 8029–8031.
- [4] de Groot R A, Mueller F M, van Engen P G, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **50**: 2024–2027.
- [5] Warren E Pickett, David J Singh. *Phys. Rev. B*, 1996, **53**: 1146–1160.
- [6] Gardelis S, Androulakis J, Migiakis P, et al. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**: 8063–8068.
- [7] Yin H Q, Zhou J-S, Dass R, et al. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**: 6761–6763.
- [8] Coey J M D, Venkatesan M. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**: 8345–8350.
- [9] Eerenstein W, Palstra T T M, Saxena S S, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**: 247204.
- [10] Jain S, Adeyeye A O, Dai D Y. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**: 7237–7239.
- [11] Liu Hui, Jiang E Y, Bai H L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **83**: 3531–3533.
- [12] Lai Chih-Huang, Huang Po-Hsiang, Wang Yu-Jen, et al. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**: 7222–7224.
- [13] Kleint, C A, Semmelhack H C, Lorenz, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1995, **140–144**: 725–726.
- [14] Peng Yingguo, Park Chandro, David E Laughlin. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**: 7957–7959.
- [15] Hu G, Suzuki Y. *Phys. Rev. Letts.*, 2002, **89**: 276601(1)–276601(4).

## Preparation of Half-metallic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Films

TANG Xiao-Li, ZHANG Huai-Wu, SU Hua, ZHONG Zhi-Yong

(Institute of Micro-electronics and Solid-state Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

**Abstract:** Half-metallic magnetic material Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is a new kind of spintronics material, which can provide 100% spin polarization. The Fe element has many electronic valences, so the pure Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is difficult to prepare. Therefore, in this paper we mainly focused on finding the optimal way to fabricate pure Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> film. Half-metallic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films grown on Si (100) substrates were prepared by DC magnetron reactive sputtering. The annealing temperatures were investigated carefully, and the polycrystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films fabricated on Ta buffer layer shown better properties than the film directly sputtering on Si substrate. The optimum condition for the formation of polycrystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> under DC magnetron reactive sputtering was found. The negative magnetoresistance of polycrystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was also tested, and showed a very weak saturation trend as the single-crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films.

**Key words** half-metallic material; spintronic material; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin film

Journal of Inorganic Materials  
Materials