

文章编号: 1001-4322(2009)12-1819-05

Fe₃O₄/MgO(100)薄膜的激光分子束 外延与磁电学性能^{*}

曹林洪^{1,2}, 吴卫东¹, 唐永建¹, 葛芳芳¹, 白 黎¹, 王学敏¹

(1. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900; 2. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘 要: 采用激光分子束外延方法,以烧结 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为靶材,在 MgO(100)基底上制备了 Fe₃O₄ 薄膜。通过反射高能电子衍射原位观察了薄膜生长前后的表面结构,结果表明所生长的 Fe₃O₄ 薄膜表面平整。经显微激光拉曼光谱和 X 光电子能谱分析证实所得薄膜表面成分为纯相 Fe₃O₄。磁电学性能采用多功能物性系统测量,结果表明:当温度降至 100 K 附近时,薄膜电阻率有较大增加,Verwey 相转变的范围变宽而且不明显,说明反向晶粒边界的存在;在 $7\,160\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 的磁场下,室温磁电阻达到 -6.9% ,在 80 和 150 K 温度下磁电阻分别达到 -10.5% 和 -16.1% ;薄膜的室温饱和磁化强度约为 $260\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$,其矫顽磁场约为 $202\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

关键词: 薄膜; 半金属; 激光分子束; 外延; 矫顽磁场

中图分类号: TM277.4

文献标志码: A

随着激光惯性约束聚变(ICF)研究的深入,基于强辐射源靶对特殊微结构靶的需求,研制具有特殊微结构和电子结构的固体薄膜靶对于增强辐射强度和产生新的辐射现象是非常有意义的^[1-3]。因此,有必要开展具有自旋极化特性的 2 维薄膜的研究。半金属材料作为一种新型的自旋材料,具有 100% 的自旋极化率,因而越来越受到广泛关注^[4]。目前,通过能带计算及实验发现的半金属材料主要有 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, NiMnSb , $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, CrO_2 , Fe_3O_4 等^[5-6]。由于 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($T_C=360\text{ K}$), CrO_2 ($T_C=395\text{ K}$) 等的居里温度较低,使具有较高居里温度的 Fe₃O₄ ($T_C=858\text{ K}$) 薄膜成了实用性半金属材料的首选而备受关注。

Fe₃O₄ 是立方反尖晶石结构,晶格常数为 $a=0.8398\text{ nm}$ 。结构中 1/3 的 Fe 离子位于 4 个氧离子形成的四面体中心,称为 A 位,剩下的 2/3 的 Fe 离子位于 6 个氧离子形成的八面体的中心,称为 B 位。Fe₃O₄ 晶胞由 32 个 O²⁻ 密堆积构成,这些离子形成 64 个 A 位,32 个 B 位。只有 1/2 的 B 位由 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 离子占据,A 位的 1/8 由 Fe³⁺ 离子占据,其它为空位。

最近,许多研究工作集中于不同结构形式的 Fe₃O₄ 材料的磁电阻效应,其中包括单晶块体、外延薄膜、多晶薄膜、粉末以及隧道结等;制备方法主要包括分子束外延^[7]、脉冲激光沉积^[8] 以及磁控溅射^[9] 等。国内采用磁控溅射方法制备 Fe₃O₄ 薄膜的报道较多,但采用激光分子束外延(L-MBE)方法的报道还比较少。激光分子束外延结合了分子束外延和脉冲激光沉积(PLD)的优点^[10]。本文采用 L-MBE 方法,以烧结 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为靶材,在 MgO(100)单晶基底上制备了 Fe₃O₄ 薄膜,通过反射高能电子衍射(RHEED)原位观察了薄膜生长前后的表面结构,并测定了薄膜的组分和磁电性能。

1 实验方法

由于所用 MgO(100)基片为商家真空包装,因此使用前直接开封使用,不用清洗。靶材是采用质量分数为 99.9% 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末经热压烧结制得的陶瓷靶材,其直径为 50.8 mm,厚度为 3 mm,为保证靶材被均匀烧蚀,靶材以 5 r/min 的转速旋转。靶材烧蚀光源采用 KrF 准分子激光器(波长为 248 nm)所产生脉冲激光,靶面能量密度约为 $1.8\text{ J}/\text{cm}^2$,频率保持为 2 Hz,衬底距靶材约 5.5 cm。PLD 工作室背景真空度为 $4\times 10^{-8}\text{ Pa}$,沉积真空维持在 $3\times 10^{-7}\text{ Pa}$,沉积温度 723 K,沉积时间为 90 min,沉积结束后在真空中自然冷却,最后获得所需的 Fe₃O₄ 薄膜样品。

反射高能电子衍射原位观察了薄膜生长前后的表面结构,RHEED 的电子能量 25 keV,束流 $0.1\text{ }\mu\text{A}$,入射

^{*} 收稿日期:2009-05-23; 修订日期:2009-09-05

基金项目:等离子体物理国家级重点实验室基金项目(9140C680240903)

作者简介:曹林洪(1971—),男,博士后,主要从事薄膜物理研究; hyclh@yeah.net。

通信作者:吴卫东, wuweidongding@163.com。

角 $1^\circ \sim 3^\circ$; 薄膜样品的成分通过 X 光电子能谱(XPS)和拉曼光谱测定, XPS 在 VG-MK-II 型电子能谱仪上进行, 拉曼光谱在英国 Renishaw 公司生产的 InVia 型显微激光拉曼光谱仪上进行, 激发光波长为 Ar^+ 激光的 514.5 nm, 激发功率为 20 mW, 聚焦后垂直样品表面入射, 测试在室温下进行, 扫描范围为 $100 \sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$, 测试精度为 1 cm^{-1} ; 采用 Alpha-step500 型表面台阶测试仪测试薄膜厚度, 薄膜厚度大约 100 nm; 磁学性质和电学性质测量均由多功能物性系统 PPMS-9T (Quantum Design) 完成。

2 实验结果与讨论

2.1 Fe_3O_4 薄膜的反射高能电子衍射图谱

在 RHEED 中, 由于高能电子束以几乎平行于样品表面的一极小的角度掠入射, 所以入射电子的垂直动量很小, 使与表面垂直的倒易杆(表面 2 维结构引起倒易点拉长成倒易杆)相切于 Ewald 球, 这就导致得到的衍射花样呈平行的条纹状, 从样品表面出来的反射束反映的是表面原子排列的特征, 因此衍射花样对表面粗糙度很敏感, 若表面有微小凸起, 则入射电子会穿透它们, 形成透射-反射衍射, 产生的花样是一些点斑状而不是条纹状, 这就类似于电子打到块状样品体内或电子打到样品表面较深层时的衍射情况^[11-12]。因此要想得到清晰条纹花样就要求样品表面的平整度很高。因此, 在薄膜生长过程中, 随着表面平整化, RHEED 衍射图形会由点逐渐变成线。图 1(a) 为 $\text{MgO}(100)$ 基片表面的 RHEED 衍射花样; 图 1(b) 为在 $\text{MgO}(100)$ 基片上生长的 Fe_3O_4 薄膜表面的 RHEED 衍射花样。从图 1(a) 中可以看出, $\text{MgO}(100)$ 基片表面的 RHEED 衍射花样主要由亮的衍射斑点和短的衍射条纹构成, 说明该基片表面有微小突起, 平整度不够高; 但在该基片上生长 Fe_3O_4 薄膜后, 其表面的 RHEED 衍射花样为相间的衍射条纹, 说明所生长的 Fe_3O_4 薄膜的表面较平整。 Fe_3O_4 薄膜的条纹间距为 $\text{MgO}(100)$ 基片衍射斑点垂直方向间距的一半, 这主要是由于 Fe_3O_4 的晶格常数(0.839 8 nm)约为 MgO (0.413 nm)的 2 倍, 而且二者失配度很小(约 -1.6%)。

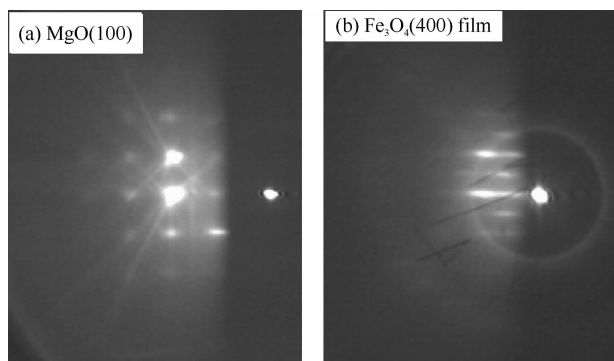


Fig. 1 RHEED patterns

图 1 RHEED 图谱

2.2 Fe_3O_4 薄膜的光电子能谱

为了确定样品的成份, 我们对样品进行了 XPS 分析。图 2 为薄膜中 Fe 元素的 XPS 图谱。由于自旋-轨道耦合, $\text{Fe}2\text{p}$ 能级分裂成 $2\text{p}_{1/2}$ 和 $2\text{p}_{3/2}$ 两个子能级, 这两个子能级的 XPS 特征谱线共同反映了物质中 Fe 元素的化合态。图 2 所示薄膜样品的 XPS 图谱与 Fe_3O_4 的标准图谱几乎相同, 其 711 eV 和 724 eV 处两个峰分别对应 Fe_3O_4 中 Fe 的 $2\text{p}_{1/2}$ 和 $2\text{p}_{3/2}$ 结合能。在标准图谱中, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 Fe_3O_4 中 Fe 的结合能非常接近, 因此很难通过峰位来判断, 但是在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 XPS 标准谱中, 718 eV 附近有一个伴峰, 因此可以通过这个伴峰的出现与否判断 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相是否存在^[13-14]。如图 2 所示, 718 eV 处标志 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 存在的伴峰没有出现, 这就证实了我们所制备的薄膜为单相 Fe_3O_4 。

2.3 Fe_3O_4 薄膜的激光显微拉曼光谱

由于 Fe_3O_4 与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的振动频率不同, 因此也可以通过激光显微拉曼图谱来区分二者。为了进一步佐证样品中不含有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相, 我们对样品进行了激光显微拉曼光谱分析。众所周知, 室温下 Fe_3O_4 原始单胞包含 14 个原子, 而且根据群论可推测在布里渊区中心存在 42 种振动模式^[15-16]。 A_{1g} 振动模为高频振动模, 出现在 690 cm^{-1} 处, 该振动模对应的是氧原子沿 $\text{Fe}-\text{O}$ 键的对称伸长。 E_g 振动模为氧原子相对于铁原子的对称弯曲, 出现在 410 cm^{-1} 处, T_{2g} 振动模出现在 $T_{2g,1} = 193\text{ cm}^{-1}$, $T_{2g,2} = 540\text{ cm}^{-1}$, $T_{2g,3} = 300\text{ cm}^{-1}$, 其中 $T_{2g,1}$ 为整个 Fe_3O_4 的平动, $T_{2g,2}$ 为铁和氧原子的非对称伸长, $T_{2g,3}$ 为 $\text{Fe}-\text{O}$ 键扭曲伸长。图 3 为 Fe_3O_4 薄膜的激光显微拉曼光谱图谱, 该薄膜中出现了 Fe_3O_4 的 A_{1g} , $T_{2g,1}$, $T_{2g,3}$ 振动模对应的峰, 通过比较发现, 这几个振动模的相对强度和激光显微拉曼标准谱一致, 只是相对于标准谱的位置有微小的频率移动, 出现频率微小移动的原因是激光的热效应和仪器本身的不确定度^[6]。尽管在实验过程中所用激光的功率只有不到 5 mW, 但是因为光斑只作用在几 μm 的范围内, 所以温度升高还是不可避免的, 而温度升高反映到光谱上面就是出现几个波数

的频率移动。激光显微拉曼光谱分析进一步确定了所制备的样品是纯相多晶薄膜。

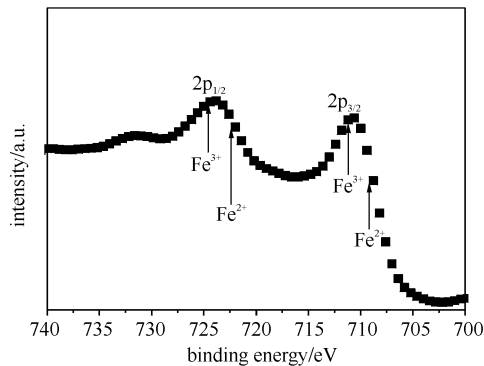


Fig. 2 XPS spectrum of Fe_3O_4 thin films

图 2 Fe_3O_4 薄膜的 XPS 图谱

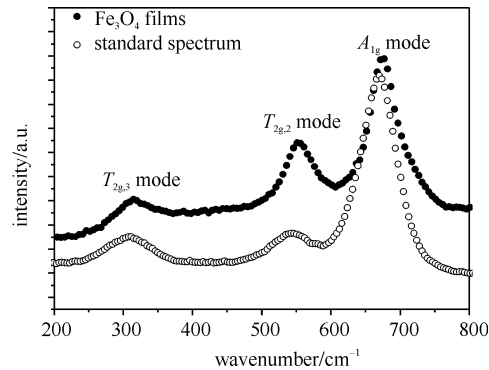


Fig. 3 Raman spectra of Fe_3O_4 thin films

图 3 Fe_3O_4 薄膜的显微激光拉曼光谱图谱

2.4 Fe_3O_4 薄膜的磁电学性质

2.4.1 Fe_3O_4 薄膜的电阻率

Fe_3O_4 薄膜的电阻率最为明显的特点是随着温度的降低电阻率逐渐升高,表现出负的电阻率温度系数。当温度降至 120 K 附近时,单晶 Fe_3O_4 薄膜会经历一个半导体到绝缘的相变,被称为 Verwey 相变。在相变温度(T_v)以下,晶体结构发生轻微扭曲,由立方晶系转变成单斜晶系,电学性质发生突变,电阻率突然增大两个数量级。图 4 为 Fe_3O_4 薄膜的电阻率随温度变化曲线(ρT)。当温度降至 100 K 附近时,薄膜电阻率有较大增加,Verwey 相转变的范围变宽而且不明显。有研究表明^[14], T_v 对 Fe_3O_4 的化学计量比极其敏感,轻微的化学计量比失配即可引起 T_v 的降低。当薄膜的厚度减小到 nm 量级,由于反向晶粒边界(APB)的存在使得 Fe_3O_4 薄膜的电阻率随膜厚的减小而增大,随之 Verwey 转变的范围变宽且不明显^[12]。

2.4.2 Fe_3O_4 薄膜的磁电阻

外加磁场的作用会引起材料电阻的变化,这种效应被称作磁电阻效应。磁电阻效应可以分为本征磁电阻效应和非本征磁电阻效应。本征磁电阻效应是材料的内禀性能,是普遍存在于金属、半导体和绝缘体中的磁电阻,它来自于外磁场对载流子的洛仑兹力,该力导致传导电子的运动在空间发生偏离或产生螺旋运动,从而使电阻升高^[6]。非本征磁电阻效应是由颗粒边界、表面效应等引起的,属于材料的外在性质。 Fe_3O_4 薄膜中的磁电阻效应来源于电子输运过程中自旋相关的隧道效应,即隧穿磁电阻效应,属于非本征磁电阻效应。这种磁电阻效应取决于材料的自旋极化率和隧穿势垒的宽度,在自旋方向得以保持的自旋相关长度以内,势垒越高,磁电阻效应越显著。图 5 是 Fe_3O_4 薄膜在不同温度(80, 150 和 300 K)下的磁电阻曲线,磁场垂直于膜面。在这里我们定义磁电阻为^[14]

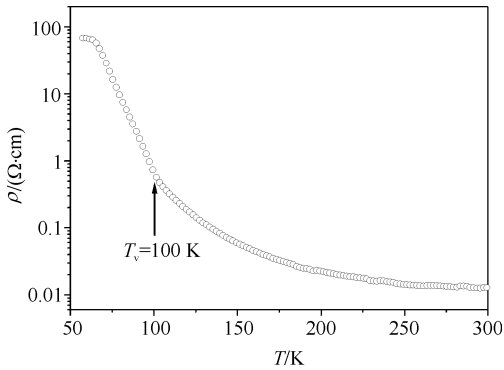


Fig. 4 Resistivity as a function of temperature for Fe_3O_4 thin films

图 4 Fe_3O_4 薄膜的电阻率随温度的变化曲线

$$M_R = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \times 100\%$$

(1)

式中: M_R 为磁电阻; $R(H)$ 和 $R(0)$ 分别是有外加磁场和零磁场下的电阻值。在 $7160 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场下,室温(300 K)磁电阻达到 -6.9% ,在 80 和 150 K 温度下磁电阻分别达到 -10.5% 和 -16.1% 。正负向磁场下的磁电阻不对称,而且正向磁场下的磁电阻大于负向磁场下的磁电阻,这可能与样品测试方式有关。

2.4.3 Fe_3O_4 薄膜的磁性

图 6 为 300 和 25 K 测得的 Fe_3O_4 薄膜的磁滞回线。薄膜的磁化强度随外加磁场的升高而迅速增大,但随磁场继续增加,磁化强度缓慢下降。300 K 时磁滞回线在外加磁场为 $398 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 附近时达到饱和,其饱和磁化强度约为 $260 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$,远低于体材料的饱和磁化强度($471 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$),这是因为反相晶粒边界(APBs)的存在,会减小薄膜的饱和磁化强度^[14, 17]。从图中可以看出,300 K 时薄膜的矫顽场为 $202 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$,温度降至

25 K 时矫顽场增大到 $278\text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 。这是因为在 T_v 以下,晶体结构由高对称度的立方晶系转变为低对称度的单斜晶系,有研究表明,较低的晶格对称度可以导致矫顽场的增大。

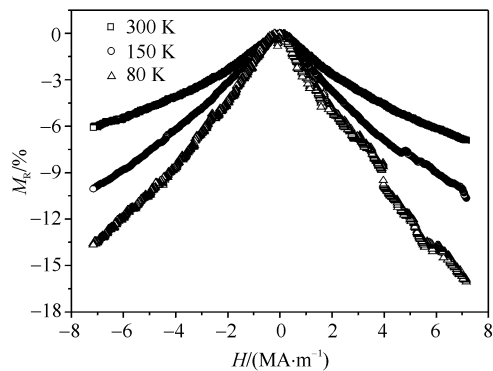


Fig. 5 Field dependence of magnetoresistance of Fe_3O_4 thin films at different temperatures

图 5 Fe_3O_4 薄膜在不同温度下的磁电阻曲线

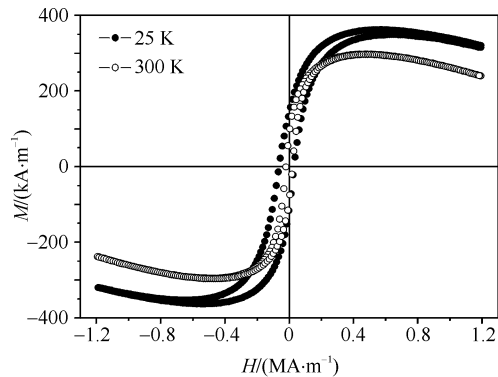


Fig. 6 Hysteresis loops of Fe_3O_4 films

图 6 Fe_3O_4 薄膜的磁滞回线

3 结 论

本文采用脉冲激光沉积方法,以烧结 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为靶材,在 $\text{MgO}(100)$ 基底上制备了 Fe_3O_4 薄膜。通过反射高能电子衍射原位观察了薄膜生长前后的表面结构,结果表明所生长的 Fe_3O_4 薄膜表面较平整。经显微激光拉曼光谱和 XPS 分析证实所得薄膜为 Fe_3O_4 纯相多晶薄膜。磁学性质和电学性质分析表明:当温度降至 100 K 附近时,薄膜电阻率有较大增加,Verwey 相转变的范围变宽而且不明显;在 $7\,160\text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场下,室温磁电阻达到 -6.9% ,在 80 和 150 K 温度下磁电阻分别达到 -10.5% 和 -16.1% ;薄膜的室温饱和磁化强度约为 $260\text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$,远远低于块体值($471\text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$)而且其矫顽磁场约为 $202\text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

参考文献:

[1] 王光昶,郑志坚,杨则金,等. 飞秒激光固体靶相互作用中超热电子的输运特性[J]. 强激光与粒子束,2008,**20**(3):391-395. (Wang Guangchang, Zheng Zhijian, Yang Zejin, et al. Characteristic of hot electron transport in femtosecond laser interaction with solid targets. *High Power Laser and Particle Beams*,2008,**20**(3):391-395)

[2] 唐永建,张林,吴卫东,等. ICF 靶材料和靶制备技术研究进展[J]. 强激光与粒子束,2008,**20**(11):1827-1840. (Tang Yongjian, Zhang Lin, Wu Weidong, et al. Research progress on ICF target materials and target fabrication technology. *High Power Laser and Particle Beams*,2008,**20**(11):1827-1840)

[3] 林华平,吴卫东,何智兵,等. 膜厚对直流磁控溅射 Nb 薄膜微结构的影响[J]. 强激光与粒子束,2008,**20**(3):413-418. (Lin Huaping, Wu Weidong, He Zhibing, et al. Effects of thickness on microstructure and properties of niobium films deposited by DC magnetron sputtering. *High Power Laser and Particle Beams*,2008,**20**(3): 413-418)

[4] Boothman C, Sanchez A M, Dijken S V. Structural, magnetic, and transport properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Si}(111)$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Si}(001)$ [J]. *J Appl Phys*,2007,**101**:123903.

[5] 唐晓莉,张怀武,苏桦,等. 半金属 Fe_3O_4 薄膜的制备工艺探索[J]. 无机材料学报,2006,**21**(3): 741-746. (Tang Xiaoli, Zhang Huaiwu, Su Hua, et al. Preparation of half-metallic Fe_3O_4 films. *Journal of Inorganic Materials*,2006,**21**(3):741-746)

[6] 申俊杰. 多晶薄膜及其复合结构的微观结构、磁性质和输运特性[D]. 天津:天津大学,2006. (Shen Junjie. Microstructure, magnetic and transport properties of polycrystalline Fe_3O_4 films and its composite structure. Tianjin: Tianjin University, 2006)

[7] Lu Y X, Claydon J S, Xu Y B. Epitaxial growth and magnetic properties of half-metallic Fe_3O_4 on $\text{GaAs}(100)$ [J]. *Phys Rev B*,2004,**70**: 233304.

[8] Tiwari S, Prakash R, Choudhary R J, et al. Oriented growth of Fe_3O_4 thin film on crystalline and amorphous substrates by pulsed laser deposition[J]. *J Phys D: Appl Phys*,2007,**40**: 4943-4947.

[9] Peng Yingguo, Park C, Laughlin D E. Fe_3O_4 thin films sputter deposited from iron oxide targets[J]. *J Appl Phys*,2003,**93**(10): 7957-7959.

[10] Yang G Z, Lu H B, Wang H S, et al. Unit-cell by unit cell epitaxial growth of SrTiO_3 and BaTiO_3 thin films by laser molecular beam epitaxy[J]. *Chin Phys Lett*,199,**14**(6):478-480.

[11] 魏贤华,张鹰,李金隆,等. SrTiO_3 同质外延过程中的反射高能电子衍射图案分析[J]. 物理学报,2005,**54**(1):217-220. (Wei Xianhua, Zhang Ying, Li Jinlong, et al. Analysis of reflection high energy electron diffraction pattern during SrTiO_3 homoepitaxy. *Acta Physica Sinica*,2005,**54**(1): 217-220)

- [12] Bollero A, Ziese M, Hohne R, et al. Influence of thickness on microstructural and magnetic properties in Fe_3O_4 thin films produced by PLD[J]. *J Magn Magn Mater*, 2005, **285**: 279-289.
- [13] Yamashita T, Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials[J]. *Appl Surf Sci*, 2008, **254**: 2441-2449.
- [14] Prakash R, Choudhary R J, Sharath C L S, et al. Electrical and magnetic transport properties of Fe_3O_4 thin films on a GaAs(100) substrate[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2007, **19**: **486212**.
- [15] Tiwari S, Choudhary R J, Prakash R, et al. Growth and properties of pulsed laser deposited thin films of Fe_3O_4 on Si substrates of different orientation[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2007, **19**: **176002**.
- [16] Phase D M, Tiwari S, Prakash R, et al. Raman study across Verwey transition of epitaxial Fe_3O_4 thin films on MgO(100) substrate grown by pulsed laser deposition[J]. *J Appl Phys*, 2006, **100**: **123703**.
- [17] Parames M L, Viskadourakis Z, Rogalski M S. Magnetic properties of Fe_3O_4 thin films grown on different substrates by laser ablation[J]. *Appl Surf Sci*, 2007, **253**: 8201-8205.

Magnetic and electrical properties of Fe_3O_4 thin films on MgO(100) substrates by laser molecular beam epitaxy

Cao Linhong^{1,2}, Wu Weidong¹, Tang Yongjian¹, Ge Fangfang¹, Bai Li¹, Wang Xuemin¹

(1. *Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China;*

2. *School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)*

Abstract: Using sintered $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as target, Fe_3O_4 thin films were grown on MgO (100) substrates by laser molecular beam epitaxy. The quality of the films was checked in situ by monitoring reflection high energy electron diffraction patterns during deposition. The results showed that the surface of the films is smooth. Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis confirms the presence of single-phase Fe_3O_4 in the surface of the films, and no other iron oxides exist. The magnetic and electrical properties of the Fe_3O_4 thin films were investigated. The results showed that the resistivity of the Fe_3O_4 thin films increases sharply about 100 K, and the temperature range of Verwey transition broadens unobviously, which implies the existence of the antiphase boundary. At $7\ 160\ \text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ magnetic field, the magnetic resistivity at 300 K is up to -6.9% , and that at 80 K or 150 K is up to -10.5% or -16.1% , respectively. The saturation magnetization is close to $260\ \text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ at a field of $398\ \text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$, and the coercivity is about $202\ \text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$.

Key words: thin films; half-metal; laser molecular beam; epitaxy; coercivity