

特约专栏

高取向 Fe_3O_4 薄膜中织构诱导的自旋输运和磁化动力学

刘 二^{1,2}, 翟 亚², 徐 锋¹

(1. 南京理工大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210094)

(2. 东南大学物理系, 江苏 南京 210089)

摘 要: 多晶材料的性能受到其晶粒群形貌及结构参数如晶粒取向分布函数的严重影响, 这种影响在具有各向异性晶体结构的多晶薄膜以及多晶薄膜的电学性能方面表现得尤为突出, 比较有代表性的例子就是 Fe_3O_4 磁性薄膜。作为一种典型的半金属, Fe_3O_4 由于在费米面处理论上 100% 的自旋极化率以及适中的电阻率, 成为半导体自旋电子学领域的热门材料。针对 Fe_3O_4 薄膜制备中经常出现的(111)取向生长模式, 介绍了 Fe_3O_4 薄膜中织构结构相关的自旋输运及磁化动力学(磁各向异性)性能的研究进展。

关键词: Fe_3O_4 薄膜; 铁磁共振; 磁织构各向异性; 正磁阻效应; 自旋输运

中图分类号: O469 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)09-0625-09

Texture Induced Spin Transport and Magnetic Dynamics in High Oriented Growth Fe_3O_4 Films

LIU Er^{1,2}, ZHAI Ya², XU Feng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(2. Department of Physics, Southeast University, Nanjing 210089, China)

Abstract: The properties of polycrystalline materials are strongly determined by structural and morphological parameters of the grain population such as the orientation distribution function. This effect becomes especially important if the material exhibits an anisotropic crystal structure or in the case of electronic properties of thin films, such as a typical material system—magnetite Fe_3O_4 films. As a typical half metallic material, Fe_3O_4 magnetic films have attracted much attention in semiconductor spintronics due to its appropriate conductivity and theoretically 100% spin polarization at Fermi level. As (111) texture is a common structure in Fe_3O_4 films, the paper introduced the current studies on (111)-textured correlated spin transport and magnetic dynamics (magnetic anisotropy) in Fe_3O_4 films.

Key words: Fe_3O_4 film; ferromagnetic resonance; magneto-texture anisotropy; inverse MR effect; spin transport

1 前 言

随着现代信息科技的高速发展, 对电子器件小型化的要求越来越高, 因而纳米尺度的薄膜材料也逐渐成为构建电子器件的重要组成部分。而薄膜材料的性能受到晶粒群形貌及结构参数如晶粒取向分布函数的影响。作为一种常见的晶粒取向分布函数, 织构(或者择优取向生

长)很大程度上决定着薄膜的诸多性能, 如电导率、磁化动力学等, 并且在这些性能的各向异性方面的影响尤为突出^[1,2], 其中一个比较典型的例子就是 Fe_3O_4 薄膜。

作为当前热门的自旋电子学材料, Fe_3O_4 薄膜具有费米面处理论上 100% 的自旋极化率以及较高的居里温度^[3], 非常适合作为半导体材料的自旋注入源, 进而有希望和当代的信息技术相结合以实现下一代的自旋电子学器件, 如自旋场效应晶体管等^[4,5]。近年来, 国内外科学家在 Fe_3O_4 研究方面投入了大量的精力, 在 Fe_3O_4 中也开发出了各种各样的新效应, 如自旋塞贝克效应^[6]、自旋滤波效应^[7]以及门电压诱导相变等^[8]。相应的研究也催生了种类繁多的 Fe_3O_4 薄膜的制备方法, 如脉冲激光沉积法、磁控溅射法等。上述方法制备的 Fe_3O_4 薄膜经常出

收稿日期: 2017-01-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51601093)

第一作者: 刘 二, 男, 1986 年生, 讲师

通信作者: 徐 锋, 男, 1978 年生, 教授, 博士生导师, Email: xufeng@njut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.09.03

现薄膜法线沿着 $[111]$ 晶轴的择优取向生长模式^[9-12]。而 $[111]$ 晶轴刚好是 Fe_3O_4 磁化易轴方向,因此这种 (111) 织构结构必然会对 Fe_3O_4 薄膜乃至相关自旋电子学器件的性能产生影响。本文基于 (111) 织构的结构特点,重点介绍了一种通过面外角度依赖的铁磁共振手段测定 (111) 织构对 Fe_3O_4 薄膜磁各向异性贡献的理论和实验方法,以及 Fe_3O_4 薄膜中织构结构相关自旋输运性能的最新研究结果。

2 高取向 Fe_3O_4 磁性薄膜

2.1 薄膜的制备工艺

脉冲激光沉积法(PLD)是最为常见的氧化物薄膜制备方法。 Fe_3O_4 薄膜通常沉积在 $\text{Si}(100)$ 基底上。在沉积薄膜前,需要对基底进行清洗。基底为本征硅,无掺杂。切出尺寸为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 硅基底,先后用丙酮、乙醇和去离子水超声清洗 30 min 去除表面的有机及无机物,然后将基底转移到 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 约为 $4:1:1$ 的混合溶液中清洗 30 s 去除基底表面的 SiO_2 层,另外这一步处理还可以使得基底表面更平整。之后用去离子水清洗基底后用氮气吹干。最后将 Si 基底放入PLD主腔,在 $2 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 真空环境下加热基底至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 。然后开始薄膜的沉积过程:实验用靶材为自制的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 靶,激光频率保持为 10 Hz ,能量为 300 mJ ,采用恒能模式,沉积结束后继续在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 10 min ,使得制备的薄膜结构更加稳定。

2.2 结构及成分分析

图1a给出了PLD法制备的厚 50 nm 的样品XRD衍射花样,只有 $\{111\}$ 晶面的衍射峰,表明样品是按 (111) 取向生长的,另外通过将对应的峰位和标准PDF卡片对比,确认样品结构为典型的反尖晶石结构。通过计算得到的晶格常数值为 8.3814 \AA ,也接近 Fe_3O_4 块材的值(8.3967 \AA)^[13]。

图1b给出了样品横截面的亮场TEM照片,从中测得样品的厚度为 50 nm 左右。插图为 Si 衬底的快速傅里叶变换(FFT)花样,表明衬底表面为 (100) 晶面。图1b中亮暗相间的区域代表不同的晶粒,也说明样品为多晶薄膜,这一点可以进一步地通过高分辨透射电镜照片(HRTEM)确认。图1c、1d和1e分别为图1b中标注的C、D和E区域的HRTEM照片。通过分析图1c插图给出的FFT花样,可以测定C区域的二维的晶格条纹近似于沿着 $\langle 110 \rangle$ 晶轴。而D区域的晶格条纹却是一维的,并且远离晶轴。尽管如此,在薄膜法向方向,两个区域内的晶面都属于 (111) 面,也就是说薄膜样品是高度取向的,这点与XRD的分析结果相一致。但是需要强调的是薄膜依然是多晶的,因为在面内区域,每个晶粒的取向确是随机分布的。图1e给出了晶界处,也就是图1b中E区域的HRTEM照片,可以看到二维的晶格条纹和一维的晶格条纹分布在晶界两侧,并且晶界两侧晶粒的 (111) 面是互相平行的。

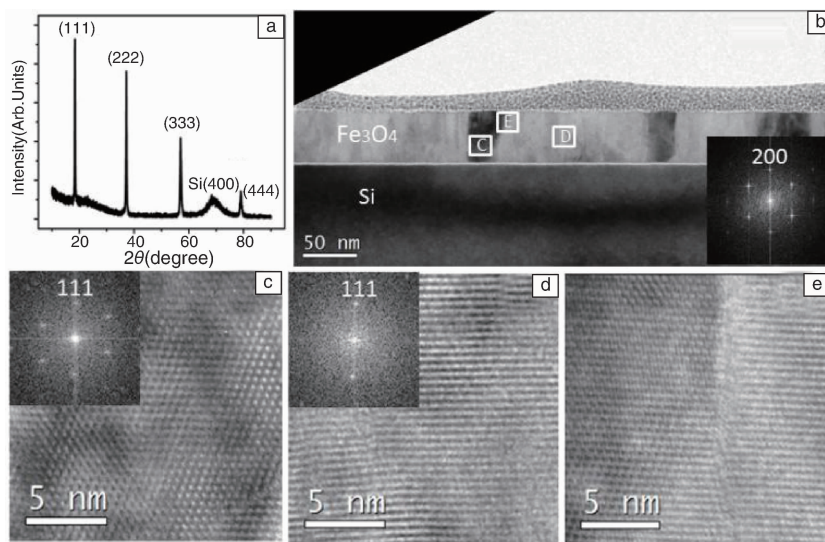


图1 Fe_3O_4 薄膜的结构表征:(a) Fe_3O_4 薄膜的X射线衍射花样;(b)横截面亮场TEM照片;(c)和(d)图1b中C和D区域晶粒的高分辨透射电镜照片,插图为相应的FFT花样;(e)晶界区域高分辨透射电镜照片

Fig. 1 Structural analysis of Fe_3O_4 film: (a) X-ray diffraction pattern of as prepared film; (b) Cross-sectional bright-field TEM image of the film on Si; (c) and (d) High resolution TEM images of different Fe_3O_4 nanograins marked in C and D areas in Fig. 1b and their corresponding fast Fourier transformation (FFT) patterns (the insets); (e) High resolution TEM image of a grain boundary

利用原子力显微镜可以观察薄膜的表面形貌, 如图2所示。图2a显示薄膜的表面由25 nm左右的细小晶粒构成, 而图2b的三维表面形貌照片则证明了薄膜的表面由一系列柱状生长的纳米晶组成, 很像大量长短不一的纳米线团簇在一起, 使得薄膜的表面非常粗糙。

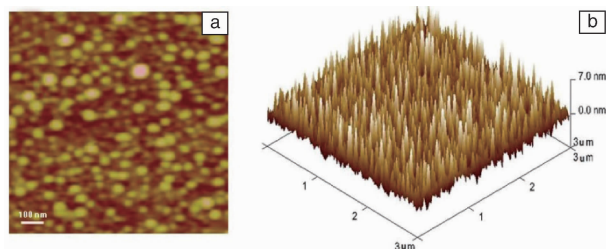


图2 原子力显微镜拍摄的 Fe_3O_4 薄膜的表面形貌照片

(a) 和三维表面形貌照片 (b)

Fig. 2 Surface image of as prepared Fe_3O_4 film (a) and 3D surface plot of as prepared Fe_3O_4 film (b) observed by AFM

薄膜的成分分析可以借助于X射线磁圆二色仪(XMCD)来完成。XMCD是通过计算入射左旋及右旋圆偏正X射线吸收峰的差值得到的^[14-16]。图3给出了室温下样品 $\text{Fe } L_{2,3}$ 边的X射线吸收谱(XAS)以及XMCD谱图。图中亚铁磁多重结构的 $\text{Fe } L_{2,3}$ XAS和XMCD特征谱来源于氧四面体位的 Fe^{3+} 离子以及氧八面体位置的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子^[17], 和 Fe_3O_4 的标准特征谱相吻合。需要指出的是, XMCD谱图也进一步排除了薄膜中可能存在的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相, 因为在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的XMCD特征谱中, 并不存在对应于氧八面体位置的 Fe^{2+} 离子的特征峰^[18,19]。因此XMCD谱图给出了直接的证据表明薄膜样品成分近似于块材 Fe_3O_4 。

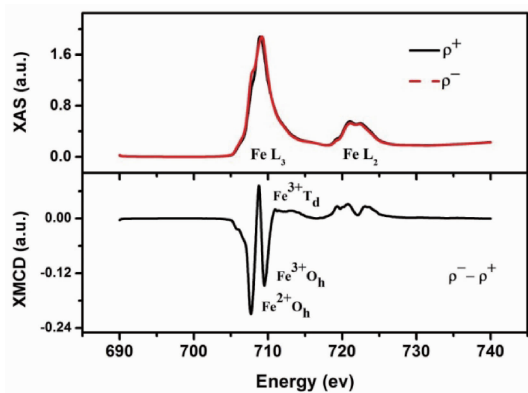


图3 Fe_3O_4 的XAS以及XMCD谱图

Fig. 3 XAS and XMCD spectrum of as prepared Fe_3O_4 film

3 高取向薄膜中的反常正磁阻效应

Fe_3O_4 通常会表现出负磁阻效应, 也就是电阻随着外

加磁场的增加而减小。因为通常情况下对于多晶薄膜或者压片的 Fe_3O_4 颗粒, 其电阻主要由本征电阻和晶界隧穿电阻两部分组成。本征电阻由氧八面体位置上 Fe^{2+} 离子和 Fe^{3+} 之间小极化子的跃迁决定的, 而外加磁场被认为会使得极化带增宽, 从而使得电阻降低, 也就是说本征电阻的磁阻效应应该是负的。至于晶界隧穿效应引起的磁电阻, 类似于巨磁电阻效应, 也是负的。所以通常情况下 Fe_3O_4 多晶薄膜总的磁阻效应应该是负的。尽管如此, Fe_3O_4 的正磁阻效应还是被零星的报道过, 例如在单根 Fe_3O_4 纳米线^[7] 以及一定压强下压片的 Fe_3O_4 粉末样品^[20] 中均发现过正磁阻效应。这种反常效应通常用自旋滤波效应来解释。而最新的研究表明在PLD方法制备的高取向 Fe_3O_4 多晶薄膜中也发现了类似的现象^[21]。

图4a给出了该 Fe_3O_4 薄膜在300 K以及100 K时的磁化曲线。在两个温度下, 样品的饱和场都在5000 Oe左右。300 K时样品的饱和磁化强度(M_s) 约为450 emu/cm³, 稍低于块材 Fe_3O_4 的 M_s (471 emu/cm³)。此时矫顽场为330 Oe, 而100 K时样品矫顽场增加到513 Oe。增加的矫顽场可能跟低温下增强的磁各向异性有关。

薄膜样品的磁输运测量采用四探针法, 电流和磁场均加在薄膜面内, 外加磁场最大为9000 Oe。因为电阻最小值出现在矫顽场处, 所以定义磁电阻 MR 为 $[\rho(H) - \rho(H_c)] / \rho(H_c)$, 其中 $\rho(H)$ 、 $\rho(H_c)$ 分别为外加磁场下和矫顽场下的电阻率。图4b给出了300 K和100 K时的纵向磁电阻(Longitudinal MR , 电流//磁场)和横向磁电阻(Transverse MR , 电流⊥磁场)曲线, 从图中可以看到在300 K和100 K温度下, 样品的磁电阻均为正的, 并且在50000 Oe外场下从1.73%增加到9.45%。尽管测得的磁电阻曲线很反常, 在低场下依然可以用表述晶界隧穿磁电阻行为的关系式: $MR = A (M/M_s)^2$ 进行拟合。其中300 K和100 K时 A 分别取0.002和0.011, 拟合结果见图4和图4d, 在低场下和实验数据符合较好。但是拟合系数 A 为正值, 而通常文献报道的系数均为负值, 这表明说明薄膜中可能存在除了晶界隧穿效应之外其他的传输机制。另外在高场下, 样品的电阻却依然随着磁场的增加而增加, 并且在50000 Oe的磁场下依然没有饱和, 尽管其 $M-H$ 的饱和场只有4600 Oe左右, 这也无法用晶界隧穿效应进行解释。

由于纵向磁阻曲线和横向磁阻曲线均为正值, 所以观察到的反常磁电阻行为无法用各向异性磁电阻现象进行解释。此外, 磁场产生洛伦兹力导致的电阻增强效应(常磁阻效应, ordinary MR)也无法对当前的正磁电阻效应进行解释, 因为只有当 $\omega_c \tau > 0.1$, 洛伦兹力相关的磁阻贡献才可以被观测到, 而对于 Fe_3O_4 , 其 $\omega_c \tau \sim 10^{-5}$, 因此可以排除常磁阻效应的贡献^[22,23]。

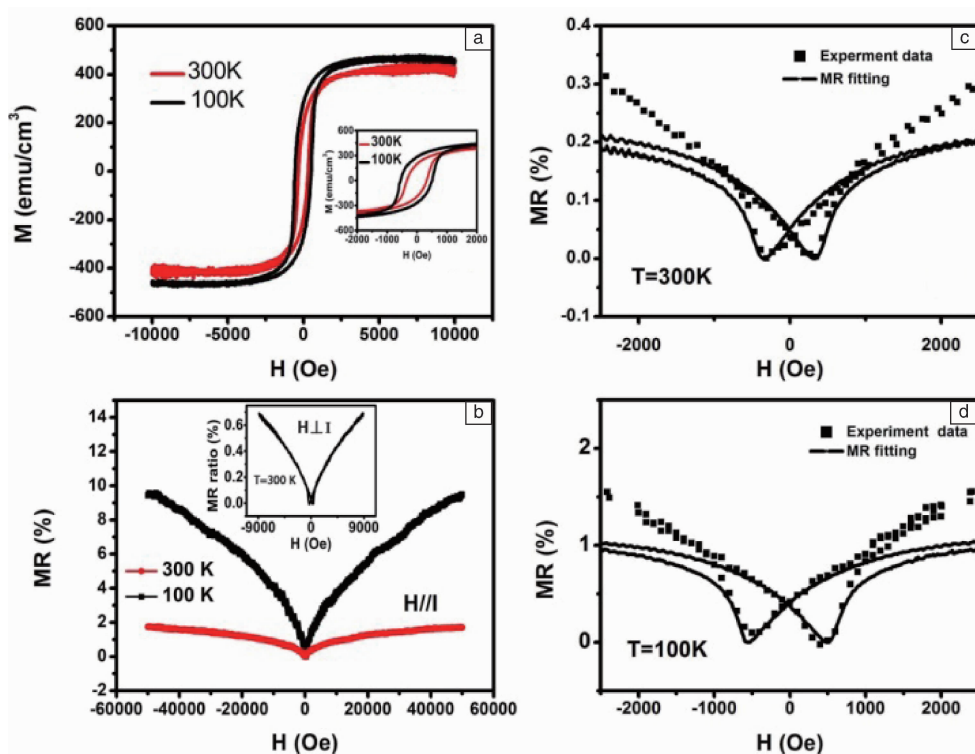


图4 Fe_3O_4 薄膜样品的磁化及磁阻曲线: (a) 300 K 和 100 K 时的磁滞回线(插图为低场下的磁滞回线); (b) 300 K 和 100 K 下的磁阻曲线(插图为磁场与电流垂直时的磁电阻曲线); (c) 和 (d) 300 K 和 100 K 下低场磁阻实验值(点)以及相应的拟合曲线

Fig. 4 $M-H$ and MR curves at different temperature: (a) Magnetization curve at 300 K and 100 K (The insert is the low field $M-H$ curve), (b) Longitudinal MR behavior at 300 K and 100 K, the inset shows the transverse MR at 300 K, (c) and (d) Low field MR data (symbols) and the simulated result (solid line) at 300 K and 100 K, respectively

一种新颖的导电机制被用来解释观察到的反常磁阻现象。由于样品是高度取向生长的,组成薄膜的纳米晶都是垂直于衬底柱状生长的(见图1),并且从其表面形貌(图2)可以观察到纳米晶在薄膜法线方向长短不一,因此可以将薄膜近似看作无数长短不一纳米线的集合体。由于纳米晶长短不一导致样品表面相对粗糙,因此载流子在表面传输遇到较强的散射作用是可以预见的,所以可以认为相对于直接在薄膜表面传输,载流子更有可能先注入线状纳米晶内,然后在膜内部传输(见图5a)。因此输运过程可以近似为线状纳米晶内传输和晶界隧穿/散射的串联电路,于是总电阻可以写成式(1):

$$\frac{1}{\sigma_{\text{total}}} = \frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_i} \quad (1)$$

其中 σ_{total} 、 σ_1 和 σ_i 分别为总电导、线状纳米晶内的电导以及晶界隧穿电导。因此可以得到磁阻 MR 的表达式,如式(2):

$$MR = \frac{\frac{1}{\sigma_{1(H)}} + \frac{1}{\sigma_{i(H)}} - \frac{1}{\sigma_{1(0)}} - \frac{1}{\sigma_{i(0)}}}{\frac{1}{\sigma_{1(0)}} + \frac{1}{\sigma_{i(0)}}} = \frac{\sigma_{1(0)}MR_1 + \sigma_{i(0)}MR_i}{\frac{1}{\sigma_{1(0)}} + \frac{1}{\sigma_{i(0)}}}$$

$$= \frac{\sigma_{i(0)}}{\sigma_{1(0)} + \sigma_{i(0)}}MR_1 + \left(1 - \frac{\sigma_{i(0)}}{\sigma_{1(0)} + \sigma_{i(0)}}\right)MR_i \quad (2)$$

其中 $\sigma_{1(0)}$ 和 $\sigma_{i(0)}$ 为零场时线状纳米晶内的电导和晶界隧穿电导, $\sigma_{1(H)}$ 和 $\sigma_{i(H)}$ 为外加磁场下线状纳米晶内的电导和晶界隧穿电导。 MR_1 和 MR_i 分别为线状纳米晶内自旋滤波效应引起的磁电阻以及晶界隧穿效应导致的磁电阻。纳米线内自旋滤波效应引起的磁电阻,由 Liao 等人^[7]在单根单晶 Fe_3O_4 纳米线内发现,这里可以认为此效应同样适用于高取向 Fe_3O_4 薄膜的线状纳米晶中。由于 Fe_3O_4 具有高的负自旋极化率,在外场下 Fe_3O_4 内的传导电子主要是由自旋向下的电子,但是从电极中注入的电子是非自旋极化的,使得电极中注入的一半电子,也就是自旋向上电子在电极与 Fe_3O_4 界面处经历了强的散射(高阻态)。而零场下无论自旋向上还是自旋向下的电子都可以注入到 Fe_3O_4 纳米晶中(低阻态)。因此由自旋滤波效应导致的磁电阻 MR_1 应该是正的。至于晶界隧穿磁阻 MR_i ,类似于巨磁电阻效应,通常为负的。所以总的磁电阻 MR 的符号取决于式(2)中第一项以及第二项之间的竞争,或者说由 MR_1 、 MR_i 以及它们前面的系数共同决定。于是可以推断,当 $\sigma_{i(0)}$ 足够大时,或者说晶界散射效应引

起的电阻较小时, 总的磁阻就可能是正的。事实上根据样品的 $I-V$ 特性曲线(见图 5b) 计算得到的样品室温下总电阻只有 $0.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$, 比大多数文献报道中的多晶 Fe_3O_4 薄膜^[9,24,25] 的电阻值小 1~3 个数量级。如此小的电阻说明制备的薄膜结晶较好, 晶界散射电阻较低, 从而导致 $\sigma_{i(0)}$ 增大, 磁阻中正分量增加, 负分量减小, 进而导致总的磁电阻为正的。而大多数情况下晶界散射引起的电阻都比较大, 或者说 $\sigma_{i(0)}$ 都比较小, 因此式(2)中的第一项正磁阻分量可以忽略, 这可能是通常多晶 Fe_3O_4 薄膜中只观测到负磁阻现象的原因。

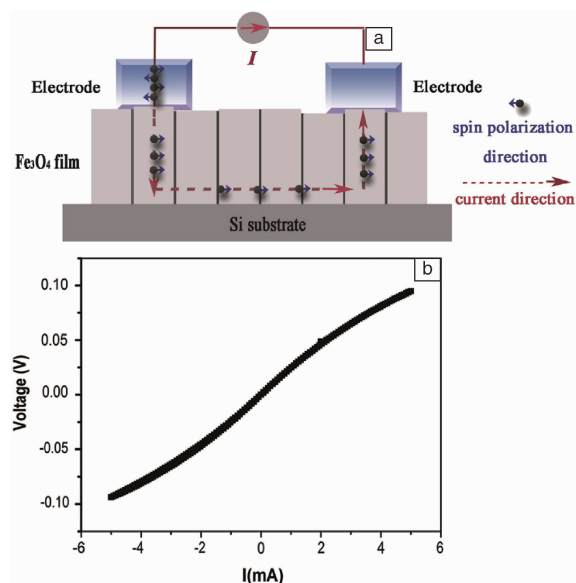


图5 高取向 Fe_3O_4 薄膜载流子面内传导机制示意图(a); 高取向 Fe_3O_4 薄膜的 $I-V$ 特性曲线(b)

Fig. 5 Illustration of proposed conduction mechanism for textured Fe_3O_4 film (a); $I-V$ characterization curve for textured Fe_3O_4 film (b)

4 织构诱导的磁各向异性

4.1 面外铁磁共振测量及理论拟合

作为一种精确测量薄膜体系磁化动力学的手段, 铁磁共振可以基于薄膜体系的自由能密度信息定量给出各种磁各向异性的贡献。对于多晶薄膜而言, 其自由能密度通常由塞曼能、退磁场能以及垂直各向异性能构成。而在单晶薄膜体系中, 由于晶格对称性, 还必须考虑磁晶各向异性能的贡献。类似的, 对于取向生长这种特殊的多晶薄膜体系, 由于其面外方向晶格排布的高度有序性, 织构诱导的磁各向异性能也应该对体系的自由能密度有所贡献。

为了研究织构对薄膜磁各向异性的影响, 对不同厚度 Fe_3O_4 薄膜进行了面外铁磁共振测量(FMR)。图6给出了外磁场沿面外不同角度的所有样品的FMR微分谱

线, 将外磁场沿每个角度的谱线的共振场(即谱线等于0处的磁场大小)读出, 就可以得到共振场与薄膜面外方向的角度依赖关系。这里定义 $\theta_H = 0^\circ$ 为薄膜法线方向, $\theta_H = 90^\circ$ 为薄膜面内。从图6可以看出 $\theta_H = 0^\circ$ 处的共振场随着薄膜厚度的增加向薄膜法线方向偏移, 而 $\theta_H = 90^\circ$ 的共振场却几乎不变。为了得到详细的磁各向异性分布情况, 采用 Smit-Beljers 方法^[26] 对共振场随面外角度变化的实验数据进行了拟合, 并且通过解 Landau-Lifshitz^[27] 方程可以得到共振条件为:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M \sin^2 \theta} \left[\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \theta \partial \varphi} \right)^2 \right] \quad (3)$$

其中 ω 为共振频率, γ 为包含 g 因子的旋磁比。 M 为饱和磁化强度, F 为自由能密度。 θ 为磁化矢量和薄膜法线方向的夹角, φ 为磁化矢量在面内投影相对于面内易轴方向的夹角。这里 M 取块材 Fe_3O_4 的数值, 所以只要给定系统的总自由能密度表达式, 就可以通过式(3)推导出相应磁性参数之间的关系并对 FMR 的数据进行拟合。由于样品是多晶薄膜, 因此首先考虑多晶薄膜的自由能密度表达式:

$$F = -\vec{M} \cdot \vec{H} - 2\pi M^2 \sin^2 \theta + K_{\perp 1} \sin^2 \theta + K_{\perp 2} \sin^4 \theta \quad (4)$$

公式的第一项为塞曼能, 第二项为薄膜退磁场能, 第三项和第四项为薄膜表面垂直各向异性能。其中 $K_{\perp 1}$ 和 $K_{\perp 2}$ 分别为一级及二级垂直各向异性常数。结合式(3)和式(4), 就可以求出共振场 H_{res} 随面外角度的依赖关系以及相应的平衡位置的角度 θ_H 。图7给出了相应的拟合曲线。意外的是所有样品的拟合曲线和实验数值都存在一定的偏差, 而且这种偏差随着膜厚的增加而越发明显。由于膜越厚, 其织构结构就越明显, 这种拟合偏差是由于在系统的自由能公式中没有考虑织构诱导的磁各向异性造成的。尽管如此, 对于立方结构的磁性薄膜, (111) 织构诱导的磁各向异性能目前还没有完整的表达式。

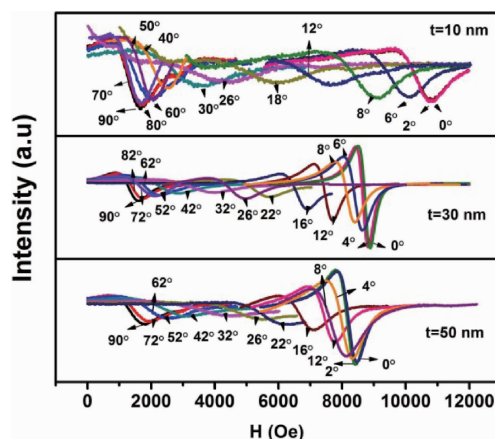


图6 不同厚度 Fe_3O_4 薄膜的面外铁磁共振图谱

Fig. 6 Out-of-plane angular dependence of FMR spectra of Fe_3O_4 films with different thicknesses

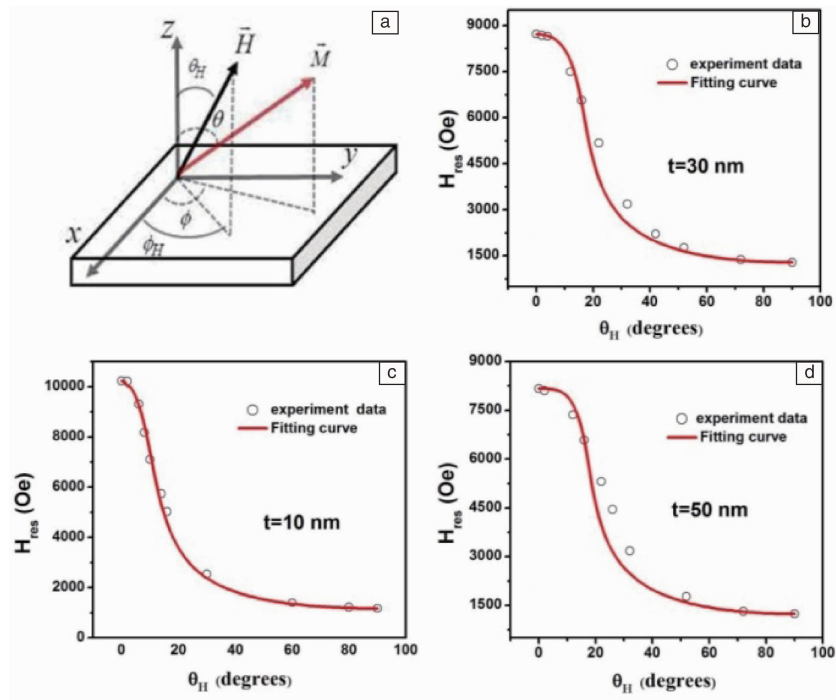


图7 铁磁共振中样品尺寸及磁化平衡位置示意图(a), 10, 30 以及 50 nm 厚度 Fe_3O_4 薄膜的面外不同角度下的共振场数据及相应的拟合曲线(b~d)

Fig. 7 Ferromagnetic resonance; sample geometries and relative orientations of equilibrium magnetization (a), out-of-plane angular dependence of resonance field obtained from measurement (blue circle) and simulation for 10, 30 and 50 nm-thick Fe_3O_4 films (b~d)

4.2 磁织构各向异性及其表达式

根据 TEM 及 XRD 对织构薄膜的结构表征结果, 可以从磁晶各向异性公式中推导出织构诱导的磁各向异性表达式。对于立方结构的薄膜, 其磁晶各向异性能表达式为式(5)^[28]:

$$F_{\text{cub}} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad (5)$$

其中 K_0 为常数项, K_1 和 K_2 分别为一阶和二阶磁晶各向异性常数。 α_1 , α_2 和 α_3 分别为饱和磁化强度矢量 \vec{M} 相对于 3 个立方轴的方向余弦 (图 8b 里的 x , y , z 轴)。

对于 (111) 织构的薄膜, 薄膜法线方向 (z 轴方向) 平行于 (111) 晶面, 而公式 (5) 是建立在 z 轴为 (001) 晶面的基础上, 因此必须先对公式 (5) 进行坐标变换。根据 (111) 织构的薄膜的结构特点, 图 8b 建立了一个新的坐标系 (x' , y' , z')。在新的坐标系中 z' 平行于 $[111]$ 晶轴, x' 平行于 $[1\bar{1}0]$ 晶轴, y' 则处于 $(11\bar{0})$ 面并且垂直于 x' 和 z' 。而新旧两个坐标系的变换矩阵为式(6)^[29]:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (6)$$

于是就得到新旧坐标系中方向余弦的关系式, 如式(7)所示:

$$\begin{cases} \alpha_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\alpha'_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}\alpha'_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}\alpha'_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta\cos\phi \\ \quad + \frac{1}{\sqrt{6}}\sin\theta\sin\phi + \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\theta \\ \alpha_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}\alpha'_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}\alpha'_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}\alpha'_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta\cos\phi \\ \quad + \frac{1}{\sqrt{6}}\sin\theta\sin\phi + \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\theta \\ \alpha_3 = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\alpha'_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}\alpha'_3 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\sin\theta\sin\phi + \frac{1}{\sqrt{3}}\cos\theta \end{cases} \quad (7)$$

其中 α'_1 , α'_2 和 α'_3 分别为饱和磁化强度矢量 \vec{M} 相对于新坐标系中三个坐标轴 x' , y' 和 z' 的方向余弦 (见图 8b)。 θ 为磁化矢量相对于 z' 轴 ($[111]$ 方向) 的夹角。 ϕ 为磁化矢量在面内投影相对于 z' 轴 ($[110]$ 方向) 的夹角。结合公式 (5) 和公式 (7) 并且忽略常数项, 就可以得新坐标系中磁晶各向异性能的表达式, 如式(8):

$$F_{\text{c111}} = \frac{2K_1}{3} \left(-\sin^2\theta + \frac{7}{8}\sin^4\theta + \frac{\sqrt{2}}{2}\sin^2\theta\cos\theta\sin 3\phi \right) + \frac{K_2}{6912} [48\cos 2\theta + 72\cos 4\theta + 48\cos 6\theta - 18\sqrt{2}\cos(33\phi - 2\theta) +$$

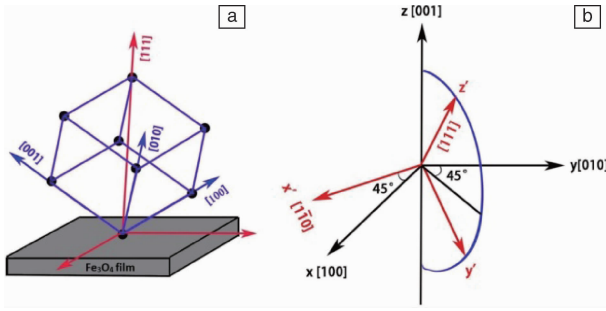


图8 (111) 织构 Fe_3O_4 薄膜晶粒结构示意图(a); 新建立的坐标系(x', y', z') 与旧的坐标系示意图(b), 其中 $x'//[110]$, $z'//[111]$

Fig. 8 Schematic illustration of the (111)-textured Fe_3O_4 film structure (a) and new cubic coordinate system (x', y', z') with $x'//[110]$ and $z'//[111]$ (b)

$$18\sqrt{2}\cos(3\phi + 2\theta) + 24\sqrt{2}\cos(3\phi - 4\theta) - 24\sqrt{2}\cos(3\phi + 4\theta) - 10\sqrt{2}\cos(3\phi - 6\theta) + 10\sqrt{2}\cos(3\phi + 6\theta) + \cos(6\phi + 6\theta) + \cos(6\phi - 6\theta) - 6\cos(6\phi + 4\theta) - 6\cos(6\phi - 4\theta) + 15\cos(6\phi + 2\theta) + 15\cos(6\phi - 2\theta) - 20\cos 6\phi] \quad (8)$$

公式(8)适用于薄膜法线方向为(111)晶面的单晶薄膜, 但是对于(111)织构的多晶薄膜, 在薄膜面内纳米晶的取向是随机分布的, 因此必须对公式(8)中包含 ϕ 的项取平均值, 变换方程如式(9):

$$F_{\text{till}} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} F_{\text{cill}} d\phi = K_{\text{il}} (\cos 2\theta + \frac{7}{4}\cos 4\theta) + K_{\text{l2}} (\cos 2\theta + \frac{3}{2}\cos 4\theta + \cos 6\theta) \quad (9)$$

这里定义 F_{till} 为磁织构各向异性能 (magneto-texture anisotropy energy)。公式(9)中 $K_{\text{il}} = \frac{1}{24}K_1$, $K_{\text{l2}} = \frac{K_2}{144}$ 分别定义为一阶和二阶磁织构各向异性常数。将推导出的磁织构各向异性能加入系统自由能密度表达式, 最终就得到了(111)织构薄膜的总自由能密度表达式, 如式(10):

$$F = -\vec{M} \cdot \vec{H} - 2\pi M^2 \sin^2 \theta + K_{\perp 1} \sin^2 \theta + K_{\text{il}} (\cos 2\theta + \frac{7}{4}\cos 4\theta) + K_{\text{l2}} (\cos 2\theta + \frac{3}{2}\cos 4\theta + \cos 6\theta) \quad (10)$$

在式(10)中, 由于织构各向异性中包含了四次方项, 因此可以略去二阶垂直各向异性能。此时, 考虑平衡条件 $\frac{\partial F}{\partial \theta} = 0$, 得到平衡方程式(11):

$$H[\sin \theta \cos \theta_H - \cos \theta \sin \theta_H \cos(\phi - \phi_H)] - 4\pi M_{\text{eff}} \sin \theta \cos \theta + H_{\text{il}} (2\sin 2\theta + 7\sin 4\theta) + H_{\text{l2}} (2\sin 2\theta + 6\sin 4\theta + 6\sin 6\theta) = 0 \quad (11)$$

其中 $4\pi M_{\text{eff}} = 4\pi M - \frac{2K_{\perp 1}}{M}$ 为有效磁化强度, $H_{\text{il}} = \frac{-K_{\text{il}}}{M}$,

$H_{\text{l2}} = \frac{-K_{\text{l2}}}{M}$ 为织构各向异性场。

当 H 沿薄膜面外, 求解公式(3)得到式(12):

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = [H \cos(\theta - \theta_H) - 4\pi M_{\text{eff}} \cos 2\theta + H_{\text{il}} (4\cos 2\theta + 28\cos 4\theta) + H_{\text{l2}} (4\cos 2\theta + 24\cos 4\theta + 36\cos 6\theta)] \times [H \cos(\theta - \theta_H) - 4\pi M_{\text{eff}} \cos^2 \theta + H_{\text{il}} (16\cos 2\theta + 7\cos 4\theta + 9) + H_{\text{l2}} (14 + 26\cos 2\theta + 18\cos 4\theta + 6\cos 6\theta)] \quad (12)$$

根据式(12)重新计算和拟合了(111)织构的 Fe_3O_4 薄膜共振场 H_{res} 随面外角度 θ_H 的依赖关系曲线, 拟合结果如图9a, 9b和9c中的灰线所示。为了便于比较, 同时给出了用旧的自由能密度公式得到的拟合结果(图9a, 9b和9c中的黑线)。从图9可以看出, 引入了磁织构各向异性能公式之后的拟合结果和实验数据吻合很好, 拟合得到的具体磁性参数值列于表1。图9a~c中插图给出了10~50 nm厚度薄膜的三维表面形貌照片, 其可以很形象地解释易面内变弱的原因。从插图中可以观察到随着薄膜厚度的增加, 柱状生长的纳米晶也越来越明显, 从而诱导易柱长方向(薄膜法线)的各向异性。除此之外, 磁织构各向异性常数都随着薄膜厚度的增加而增加, 表明薄膜的织构结构随着膜厚逐渐增强。另外需要指出的是二阶磁织构各向异性项在拟合的过程中不可或缺, 图9d给出了二阶磁织构各向异性项的极图, 可以看到属于典型的六度对称磁各向异性。

表1 通过拟合 FMR 数据得到的织构 Fe_3O_4 薄膜的磁性参数

Table 1 Magnetic parameters of textured Fe_3O_4 films obtained from the simulation of FMR

	10 nm Fe_3O_4 film	30 nm Fe_3O_4 film	50 nm Fe_3O_4 film
$4\pi M_{\text{eff}}$ (Oe)	7194	6445	6365
$K_{\perp 1}$ (10^4 erg cm^{-3})	-27.9	-9.9	-8.0
K_{il} (10^4 erg cm^{-3})	-0.5	-3.16	-3.38
K_{l2} (10^4 erg cm^{-3})	0.15	0.68	0.84

5 结 语

Fe_3O_4 薄膜由于其优良的特性成为制备新一代半导体自旋电子学器件的理想材料。而薄膜内部的晶粒群形貌及结构参数如晶粒取向分布函数很大程度上决定着薄膜乃至相关器件的诸多性能, 如电导、磁化动力学等, 并且对这些性能的各向异性方面的影响尤为突出。本文针对 Fe_3O_4 薄膜制备中经常出现的(111)取向生长模式, 介绍了一种根据面外变角度铁磁共振实验定量测定这种(111)

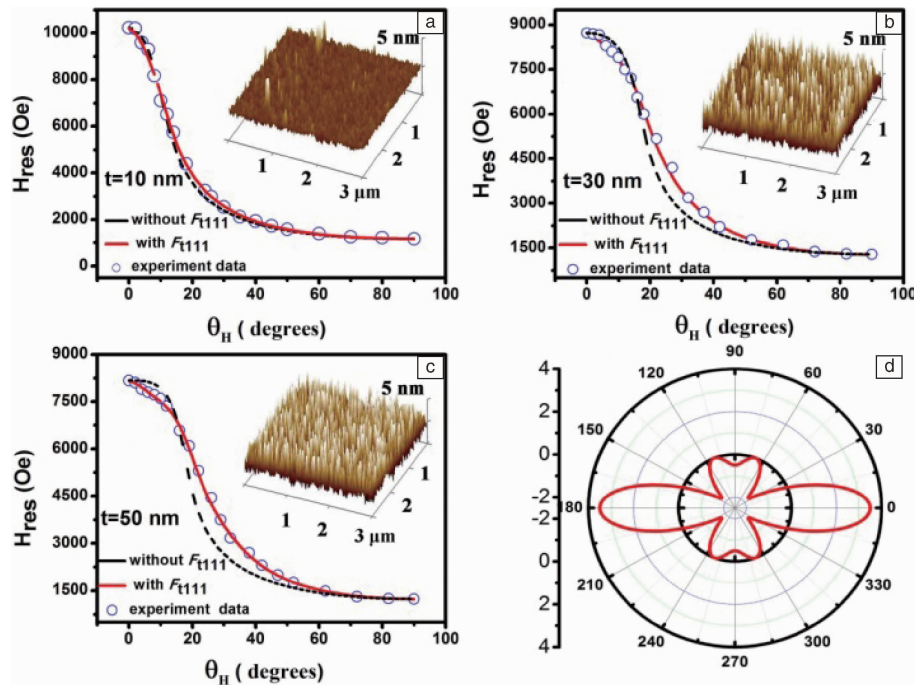


图9 10, 30 以及 50 nm 厚度 Fe_3O_4 薄膜的面外不同角度下的共振场数据及相应的拟合曲线(a~c), 蓝点为测量得到实验值, 虚线为没有引入磁织构各向异性时的拟合曲线, 实线为引入磁织构各向异性后的拟合曲线; 二阶磁织构各向异性项的极图(d)

Fig. 9 Out-of-plane angular dependence of resonance field obtained from measurement (blue circle) and simulation with magneto-texture anisotropy (solid line) and without magneto-texture anisotropy (dashed dot line) for (a) 10 nm, (b) 30 nm and (c) 50 nm-thick Fe_3O_4 films, the corresponding three dimension surface morphologies are shown in the inserts; Polar diagram of the second order magneto-texture anisotropy energy (d)

织构对薄膜磁各向异性贡献的理论和实验方法。通过引入新的物理量——磁织构各向异性可以很好地对传统的多晶薄膜自由能密度公式进行修正, 从而更精确地测定高取向薄膜中的各种磁各向异性。此外, 对织构相关的自旋输运方面的最新研究结果也进行了介绍。

参考文献 References

- [1] Birkholz M, Selle B, Fenske F, et al. *Physical Review B* [J], 2003, 68: 205414.
- [2] Wenk H R, Van H P. *Reports on Progress in Physics* [J], 2004, 67: 1367-1428.
- [3] Zhang Z, Satpathy S. *Physical Review B* [J], 1991, 44: 13319.
- [4] Xu Y B, Ahmad E, Claydon J S, et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [J], 2006, 304: 69-74.
- [5] Hong J P, Lee S B, Jung Y W, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2003, 83: 1590.
- [6] Ramos R, Kikkawa T, Uchida K, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2013, 102: 072413.
- [7] Liao Z M, Li Y D, Xu J, et al. *Nano Letters* [J], 2006, 6: 1087-1091.
- [8] Gooth J, Zierold R, Glusckhe J G, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2013, 102: 073112.
- [9] Lu Z L, Xu M X, Zou W Q, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2007, 91: 102508.
- [10] Choudhary R J, Tiwari S, Phase D M, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2008, 92: 072102.
- [11] Tiwari S, Prakash R, Choudhary R J, et al. *Journal of Physics D: Applied Physics* [J], 2007, 40: 4943-4947.
- [12] Ishikawa M, Tanaka H, Kawai T. *Applied Physics Letters* [J], 2005, 86: 222504.
- [13] Deng H, Li X L, Peng Q, et al. *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2005, 44: 2782-2785.
- [14] Zhang W, Jiang S, Wong P K J, et al. *Journal of Applied Physics* [J], 2014, 115: 17A308.
- [15] Kou Z X, Zhang W, Wang Y K, et al. *Journal of Applied Physics* [J], 2014, 115: 17B524.
- [16] Luo C, Feng Z, Fu Y, et al. *Physical Review B* [J], 2014, 89: 184412.
- [17] Wong P K J, Zhang W, Cui X G, et al. *Physical Review B* [J], 2010, 81: 035419.
- [18] Signorini L, Pasquini L, Boscherini F, et al. *Physical Review B* [J], 2006, 74: 014426.
- [19] Pellegrini E, Hagelstein M, Doyle S, et al. *Physica Status Solidi (b)*

- [J], 1999, 215: 797–801.
- [20] Su N N, Han Y H, Ma Y Z, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2011, 99: 211902.
- [21] Liu E, Zhang W, Zheng J G, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2015, 649: 239–243.
- [22] Sofin R G S, Arora S K, Shvets I V. *Physical Review B* [J], 2011, 83: 134436.
- [23] Ramos R, Arora S K, Shvets I V. *Physical Review B* [J], 2008, 78: 214402.
- [24] Tang J, Wang K Y, Zhou W. *Journal of Applied Physics* [J], 2001, 89: 7690–7692.
- [25] Bollero A, Ziese M, Esquinazi P, et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [J], 2005, 290: 1134–1137.
- [26] Smit J, Beljers H G. *Philips Research Reports* [J], 1955, 10: 133.
- [27] Farle M. *Reports on Progress in Physics* [J], 1998, 61: 755–826.
- [28] Zemen J, Kučera J, Olejník K, et al. *Physical Review B* [J], 2009, 80: 155203.
- [29] Chikazumi S. *Physics of Ferromagnetism (2nd Edition)* [M]. Oxford University Press, 1997: 254–255.

(编辑 惠 琼)

特约专栏



专栏特约编辑徐 锋

徐 锋: 男, 1978年生, 教授, 博导。江苏省杰出青年基金获得者、江苏省青蓝工程中青年学术带头人。主要从事金属磁性功能材料领域的相关研究, 包括高频软磁合金、稀土永磁合金、磁结构相变合金以及自旋输运等。任IEEE协会磁学协会南京分会主席、中国电子学会磁学分会高级会员、江苏省颗粒学会常务理事、南京市硅酸盐协会理事等。先后主持国家自然科学基金项目(面上、青年)3项、江苏省杰出青年基金项目、“973”子专题项目、江苏省产学研前瞻性联合研究项目等。发表和合作发表SCI论文100余篇, 授权发明专利7项。获国家技术发明二等奖1项、



特约撰稿人徐桂舟

省部级科技一等奖2项、第16届中国专利奖优秀奖、2014年中国产学研合作创新成果奖等。

徐桂舟: 女, 1988年生, 博士, 讲师。2015年于中国科学院物理研究所获博士学位, 现为南京理工大学材料科学与工程学院讲师。主要从事基于Heusler和MMX六角磁性合金的半金属性、自旋零能隙半导体、磁斯格明子及相关的磁输运行为研究, 并结合理论计算对材料的电子、磁性结构进行深入的探讨。至今在*Advanced Materials*, *Applied Physics Letters*, *Physical Review B*, *Scientific Reports*等国际学术期刊发表文章30余篇, 被引用100余次。承担国家自然科学基金、江苏省自

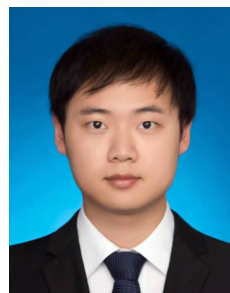


特约撰稿人刘 二

然科学青年基金等多个科研项目, 并承担相关国际期刊和会议的审稿工作。

刘 二: 男, 1986年生, 博士, 讲师。2015年于东南大学物理系获博士学位, 现为南京理工大学材料科学与工程学院讲师。主要从事基于磁性金属、磁性氧化物材料的磁化动力学及相关的磁输运行为研究。迄今在*Scientific Reports*, *Applied Physics Letters*, *Journal of Alloys and Compounds*等期刊发表多篇论文。承担国家自然科学基金、江苏省自然科学基金等多个科研项目, 并承担相关国际期刊和会议的审稿工作。

龚元元: 男, 1987年生, 博士, 讲师。2015年于南京大学获理学博士



特约撰稿人龚元元

学位, 现任南京理工大学材料科学与工程学院讲师。主要从事磁相变合金的研究, 重点研究磁场诱导相变发生的伴随效应, 如磁热效应和磁致应变效应。承担国家自然科学基金1项, 江苏省自然科学基金1项。先后以第一作者身份在*Advanced Materials*, *Acta Materialia*, *Scripta Materialia*等国际重要学术刊物发表多篇文章, 其中SCI收录4篇。

马胜灿: 男, 1972年生, 博士, 江西理工大学教授、博士生导师, 江西理工大学工程研究院稀土磁性材料及器件研究所磁性相变合金方向学术带头人。2011年6月毕业于南京大学物理学院凝聚态物理专业,



特约撰稿人 马胜灿

取得理学博士学位; 2013年9月至2014年8月到台湾国立中正大学物理系做博士后研究, 2016年9月至今在江西理工大学工作。相关工作已经在*Acta Materialia*, *Appl Phys Lett*, *J Appl Phys*, *J Phys D: Appl Phys*, *J Phys: Condens Matter*, *J Alloys Compd*, *Eur Phys J B*等国内外学术刊物上发表SCI论文近50篇, 授权国家发明专利1项; 主持2项国家自然科学基金项目; 多次参加国内外重要学术会议并受邀做报告。具体研究领域: ①相变合金磁相变调控及其功能性质研究; ②新型磁制冷材料研发; ③纳米磁性材料制备及其功能性质研究; ④磁性合金薄膜制备及其功能性质研究。