

强磁靶共溅射法制备具有室温磁电阻特性的 Co-TiO₂ 纳米复合薄膜

陈浩禹, 张亦文, 吴忠, 秦真波, 吴姗姗, 胡文彬

(天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: Co-TiO₂ 纳米复合薄膜作为一种新型自旋电子材料, 由于具有良好的生物相容性, 近年来受到广泛关注。但在制备过程中, 磁性金属 Co 处于氧化气氛, 容易部分氧化, 从而影响薄膜的隧道磁电阻性能。为了抑制磁性金属的氧化, 提高金属态含量, 本研究通过强磁靶共溅射法制备了 Co-TiO₂ 纳米复合薄膜。该方法采用的强磁靶头, 磁场强度高、分布均匀, 可以提高溅射粒子的能量和溅射速率, 降低因高能粒子碰撞而发生氧化的概率。因此强磁靶共溅射法能明显抑制金属 Co 的氧化, 提高纳米复合薄膜的自旋极化率。所制备的 Co-TiO₂ 纳米复合薄膜主要由非晶态的 TiO₂ 基体和分散其中的 Co 颗粒组成。通过调节金属 Co 颗粒尺寸和分布状态, 在电学上实现了金属态向绝缘态转变, 在磁学上实现了铁磁性向超顺磁性转变。Co 含量为 51.3at% 时, Co-TiO₂ 纳米复合薄膜表现为高金属态和高电阻率, 并且实现了高达 8.25% 的室温隧道磁电阻。强磁靶共溅射法使 Co-TiO₂ 纳米复合薄膜的室温磁电阻性能得到了进一步提高, 这对于磁性金属氧化物纳米复合薄膜的研究有着重要的意义。

关键词: 纳米复合薄膜; 强磁靶共溅射法; 室温隧道磁电阻; Co-TiO₂

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Room Temperature Magnetoresistance Property of Co-TiO₂ Nanocomposite Film Prepared by Strong Magnetic Target Co-sputtering

CHEN Haoyu, ZHANG Yiwen, WU Zhong, QIN Zhenbo, WU Shanshan, HU Wenbin

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Co-TiO₂ nanocomposite film is a novel spin electron material with good biocompatibility, attracting worldwide attention in recent years. However, during the preparation process, the magnetic metal is exposed to the oxidizing atmosphere, which tends to form partial oxidation, thus affecting the properties of the tunnel magnetoresistance. In order to inhibit the oxidation of magnetic metal and improve the metal state, Co-TiO₂ nanocomposite films were prepared by strong magnetic target co-sputtering. In this method, the strong magnetic target head has the characteristics of high magnetic field intensity and uniform distribution, which can significantly improve the sputtering particle energy and sputtering rate. This process could reduce the probability of oxidation caused by high energy particle collision during sputtering. Therefore, the method can inhibit the oxidation of metal Co, improve the spin polarizability of nanocomposite films. The Co-TiO₂ nanocomposite film is mainly composed of amorphous TiO₂ matrix and dispersed Co particles. By adjusting the particle size and distribution of Co particles, the electrical properties of the films show

收稿日期: 2020-01-13; 收到修改稿日期: 2020-05-11

基金项目: 天津市自然科学基金(18JCYBJC18000)

Tianjin Natural Science Foundation (18JCYBJC18000)

作者简介: 陈浩禹(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: chenhaoyu@tju.edu.cn

CHEN Haoyu(1994-), male, Master candidate. E-mail: chenhaoyu@tju.edu.cn

通讯作者: 张亦文, 副教授. E-mail: ywzsci@tju.edu.cn

ZHANG Yiwen, associate professor. E-mail: ywzsci@tju.edu.cn

the transition from metal state to insulated state. Moreover, the magnetic properties of the films show the transition from ferromagnetic state to superparamagnetic state. When the Co content is 51.3at%, the Co-TiO₂ nanocomposite films exhibit high metal state and high resistivity, and room temperature tunneling magnetoresistance up to 8.25%. By strong magnetic target co-sputtering, the room temperature magnetoresistance performance is improved in Co-TiO₂ nanocomposite films, which is valuable for the study of magnetic metal-oxide nanocomposite films.

Key words: nanocomposite film; strong magnetic target co-sputtering; room temperature tunneling magnetoresistance; Co-TiO₂

近年来人们在隧道结、多层膜、颗粒膜等复合材料中发现了电子自旋耦合作用,并由此开发了一系列具有良好应用前景的自旋电子器件,其中包括磁性传感器^[1]、自旋纳米振荡器^[2]和自旋逻辑器^[3]等。随着人们对材料中电子运输机制的深入研究,电子自旋器件也逐渐向着集成化、微型化的方向发展^[4-5]。其中,纳米复合薄膜与传统的隧道结相比,具有针孔效应少、不易发生击穿、易制备的特点,因此近年来得到了快速的发展^[6-7]。但现阶段纳米复合薄膜主要由氟化物或氮化物组成^[8-10],生物相容性较差,难以应用于生物、医学等领域,极大限制了纳米复合薄膜的发展。为获得具有磁电阻效应和良好生物相容性的纳米复合薄膜,本研究采用磁控溅射法将 Co 金属和 TiO₂ 陶瓷进行复合。金属 Co 与 Fe、Ni 等磁性金属相比,不易发生氧化,在小颗粒尺寸下可表现出较强磁性。而 TiO₂ 具有良好的生物相容性,在光催化^[11]、生物医学^[12-13]和防腐^[14]等领域得到了广泛应用。根据近年来的报道,在纳米复合薄膜的制备过程中,由于磁性金属和氧化物处在同一溅射腔体内,Co 容易发生部分氧化^[15-16],而 Co 的氧化会降低其磁电阻性能。因此,如何制备高金属态含量的纳米复合薄膜成为目前研究的热点。为了抑制金属 Co 的氧化,本研究采用强磁靶共溅射法,制备具有高室温磁电阻特性的 Co-TiO₂ 纳米复合薄膜。该方法采用的强磁靶靶头,具有磁场强度高、磁场分布均匀的特点,可以显著提高溅射粒子的能量和溅射速率,抑制磁性金属 Co 的氧化,以获得兼具高金属态和良好室温磁电阻的纳米复合薄膜。

1 实验方法

实验前,将溅射腔体内真空度控制在 2×10^{-5} Pa 以下,以减少腔体内残余气体的干扰。金属 Co 靶选用强磁靶直流源溅射,二氧化钛靶选用永磁靶射频源溅射。基底选用晶体取向(100)的单晶硅和高纯石英。实验中,Ar 气流量为 20 sccm,溅射压强为 0.6 Pa。为保证薄膜中成分的均匀性,设定基板自转

速率为 6 r/min。固定 TiO₂ 靶功率为 150 W,改变金属 Co 靶功率。分别设置金属靶功率为 30、50、90 和 110 W,以实现薄膜中 Co 颗粒尺寸和分布状态的调节。

本研究对实验材料的微观结构、组成成分、磁学性能等信息进行系统的表征分析。其中,材料的微观结构通过 X 射线衍射仪(XRD)和透射电子显微镜(TEM)进行表征。元素成分主要通过能谱仪(EDS)和 X 射线光电子能谱(XPS)进行测试。样品的静态磁学性能和磁电阻性能分别选用超导量子干涉仪(SQUID)和综合物性测量系统(PPMS)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

本研究通过 EDS 对薄膜的 Co 含量进行测试。当 Co 靶功率为 30、50、90 和 110 W 时,薄膜中金属 Co 含量对应为 51.3at%、60.8at%、68.7at% 和 71.3at%。从图 1 的 XRD 分析结果可以发现,金属含量的改变可以显著影响薄膜的微观结构。当 Co 含量较低时,薄膜中金属 Co 结晶性较差。在 40°到 50°范围内,对应的 Co 衍射峰并不明显,薄膜主要以非晶态存在。随着金属含量从 51.3at% 增加到 71.3at%,Co 的结晶性不断增强,出现了与钴 hcp 结构对应的(100)、(002)、(101)衍射峰。与此同时,并

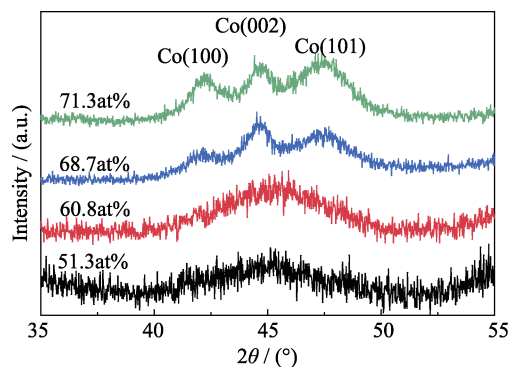


图 1 不同 Co 含量的 Co-TiO₂ 薄膜 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Co-TiO₂ films with different Co contents

没有出现氧化钛的衍射峰, 这说明薄膜中氧化钛可能以非晶态的形式存在^[17]。为了进一步探究薄膜的微观结构以及结晶状态, 对样品的微观形貌及金属态进行了测试。

图 2 是金属含量 71.3at% 时的透射电镜照片。从图 2(a) 中可以看出, 薄膜中金属主要以颗粒为主, 并且存在局部团簇。从图 2(b) 中的高分辨透射电镜照片中可以看出, 薄膜中出现了与 hcp 结构相对应的 (100)、(002)、(101) 晶格条纹, 这与 XRD 中的结果一致。图中晶格条纹周围存在一些非晶态结构, 这表明薄膜主要由非晶态的 TiO₂ 和 hcp 结构的金属 Co 颗粒组成。在之前的工作中^[18], 使用非强磁靶溅射的方法制备了 BaTiO₃-Co 复合薄膜, 在 TEM 中可以观察到明显的 CoO 晶格条纹。对比之下, 强磁靶共溅射法制备的薄膜没有观察到明显的 CoO 晶格条纹, 说明强磁靶共溅射法有助于提高金属态含量。图 2(b) 中存在大量的金属态 Co 颗粒。通过统计发现, Co 颗粒尺寸为 5~9 nm, Co 颗粒之间的距离为 1~2 nm。通过改变薄膜中 Co 金属颗粒的尺寸和分布状况, 有望实现薄膜磁性的调控, 从而在 Co-TiO₂ 纳米复合薄膜中实现室温隧道磁电阻性能。Co 含量相对较高时, 一部分 Co 颗粒以团簇形式存在, 形成了局部导电通路, 会降低薄膜的磁电阻特性; Co 含量相对较低时, Co 颗粒间形成了 TiO₂ 势垒

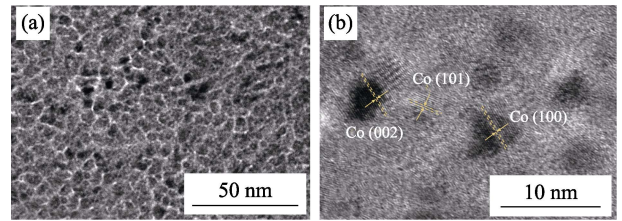


图 2 Co 含量为 71.3at% 的 Co-TiO₂ 薄膜的 TEM 照片(a)和 HRTEM 照片(b)

Fig. 2 TEM morphology (a) and HRTEM morphology (b) of Co-TiO₂ films (Co: 71.3at%)

层, 提高了电子隧穿的概率, 有利于纳米复合薄膜的室温磁电阻性能的提高。

2.2 组成成分

通过 XPS 对薄膜中元素价态进行分析。图 3(a) 为 Co 含量为 51.3at% 时, 薄膜 Ti 元素的 XPS 图谱。图 3(a) 中 463.7 和 458.0 eV 两个电子峰对应 Ti⁴⁺ 的 Ti2p_{1/2} 和 Ti2p_{3/2}^[19], 这表明薄膜中 Ti 元素主要以二氧化钛的形式存在。图 3(b) 为 Co 含量为 51.3at% 时, 薄膜 Co 元素的 XPS 图谱。其中 796.0 和 780.1 eV 对应 Co²⁺ 的 Co2p_{1/2} 和 Co2p_{3/2}^[20], 而 792.3 和 777.3 eV 两个电子峰位分别对应金属 Co 的 Co2p_{1/2} 和 Co2p_{3/2}^[21]。通过面积对比发现, 薄膜中大部分 Co 元素主要以金属颗粒的形式存在, 同时 Co 存在少量氧化, 但比例很小, 因此无法在高分辨透射电子

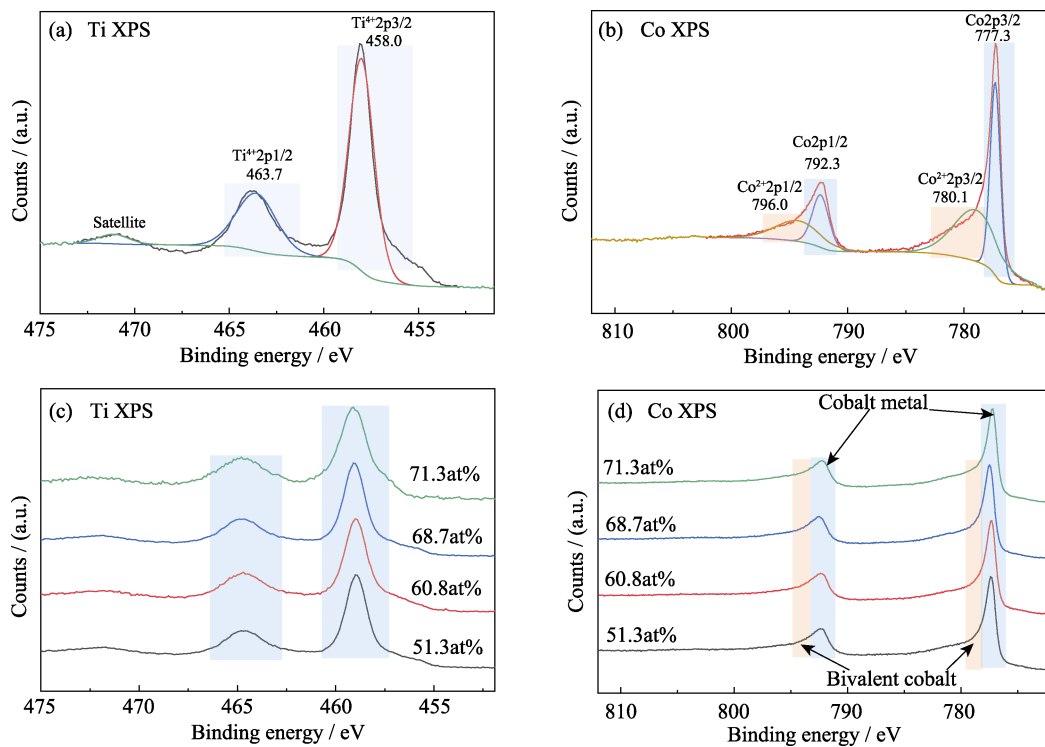


图 3 Co-TiO₂ 薄膜中 Co 含量为 51.3at% 时 Ti(a) 和 Co(b) 高分辨 XPS 图谱; Ti(c) 和 Co(d) 在不同 Co 含量下的 XPS 图谱

Fig. 3 Ti (a) and Co (b) high resolution XPS of Co-TiO₂ films with Co content at 51.3at%, and XPS of Ti (c) and Co (d) with different Co contents

显微镜中观察到。从图 3(c, d) 中发现, 随着 Co 含量的增加, 薄膜中 Ti 元素和 Co 元素的价态变化并不明显。这说明随着 Co 含量的变化, 薄膜中 Co 仍然保持较高的金属态。

为进一步探究强磁靶共溅射法对金属氧化程度的影响, 对比了反应溅射法^[15]和交替溅射法^[16]的 XPS 数据。在 Co 元素的 XPS 数据中, 强磁靶共溅射制备薄膜的 Co^{2+} 含量明显更低, 这进一步说明强磁靶共溅射可以抑制金属氧化。薄膜中 Co 可以保持较高的金属态程度, 这是由于强磁靶增加了 Co 颗粒的溅射能量和提高了溅射速率。同时选择 Co 和 TiO_2 双靶分离的溅射方式, 减少了溅射中颗粒的相互干扰, 进一步降低了因高能粒子碰撞而发生氧化的可能性。因此随着 Co 含量的改变, 金属 Co 始终保持较高的金属态程度, 这对于改善材料磁学和磁电阻性能有十分重要的意义。

2.3 磁学、电学及磁电阻性能

从图 4(a) 中薄膜的磁化曲线可以看出。随着 Co 含量的降低, 薄膜的饱和磁化强度 (M_s) 逐渐从 0.87 T 减小到 0.25 T。剩余磁化强度和薄膜磁化强度的比值, 剩磁比 (M_r/M_s) 也相应从 0.187 快速降低到了 0.014。薄膜中 Co 含量的减少, 使薄膜从铁磁状态逐渐向超顺磁状态转变^[21]。当 Co 含量较高时, 薄膜中金属 Co 颗粒形成了团簇, 表现为铁磁特性。当 Co 含量较低时, 磁性金属 Co 主要以颗粒的形式分布于非晶态的二氧化钛中, 由于磁性金属颗粒尺寸相对较小, 在磁学上表现为超顺磁特性。其中在 Co 含量为 51.3at% 时, 表现为典型的超顺磁状态。

图 4(b) 中随着 Co 含量的降低, 薄膜电阻率从 $7 \times 10^2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 快速升高到 $3 \times 10^5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 薄膜的导电状态从金属态逐渐转变为绝缘态。从上述 XPS 结果可以看出, Co 保持了较高的金属态程度。在低 Co 含量的情况下, 金属 Co 颗粒被 TiO_2 绝缘层充分地分隔, 形成了明显的隧穿势垒层, 使得薄膜导电机制从金属导电机理向电子隧穿导电机理转变。

图 5 为不同 Co 含量下薄膜磁电阻随外磁场变化。在 Co 含量较高时, 磁电阻值仅为 0.045%。随着 Co 含量的降低, 磁电阻快速增加。在 Co 含量为 51.3at% 时, 室温磁电阻最高达到了 8.25%。这与之前的研究结果相比^[15-16], 室温磁电阻性能得到了明显的提升。

通过分析发现, 室温磁电阻性能的提高与 Co 的微观结构、尺寸分布以及氧化状态有着很大的关系。本研究选用强磁靶共溅射法, 抑制了薄膜中磁性金属 Co 的氧化, 使得薄膜在溅射过程中能保有

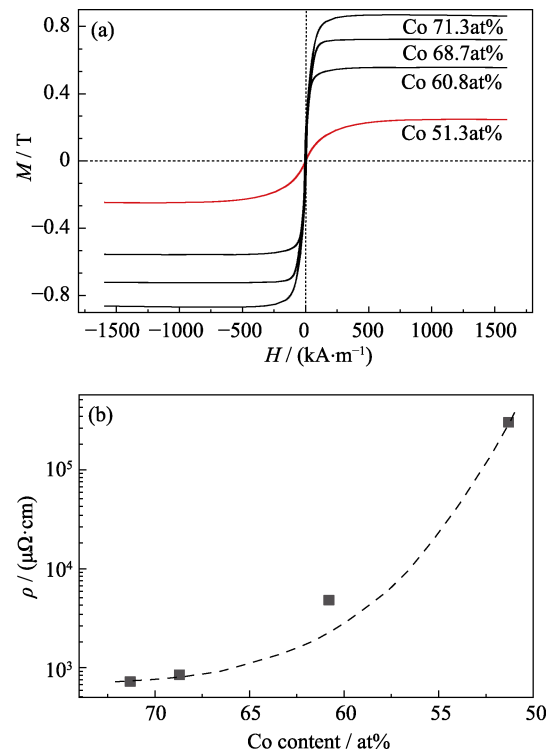


图 4 不同 Co 含量的 Co-TiO₂ 薄膜磁化曲线(a)和电阻率(b) variation rule of Co-TiO₂ films with different Co contents

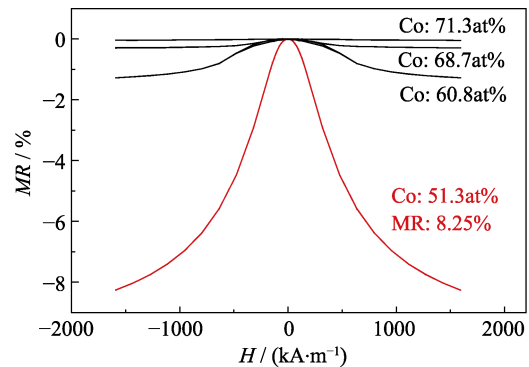


图 5 不同 Co 含量的 Co-TiO₂ 薄膜磁电阻性能 Fig. 5 Magnetoresistive properties of Co-TiO₂ nanocomposite films at different Co contents

较高的金属态。并且通过进一步调节 Co 含量, 改变了薄膜的微观结构和分布状态。在低 Co 含量下, 薄膜中 Co 元素主要以金属颗粒 Co 的形式分布于非晶态的二氧化钛基体中。Co 金属颗粒被 TiO_2 分隔开, 使得薄膜具有高阻值, 同时显示出典型的超顺磁特性。而非晶态 TiO_2 对金属颗粒 Co 的包覆, 也使 Co 颗粒之间形成了明显的隧穿势垒层。电子传输主要依靠电子隧穿^[22], 因此薄膜的室温磁电阻性能得到进一步的提升。结果表明, 强磁靶共溅射法可以有效抑制 Co-TiO₂ 复合薄膜中 Co 的氧化, 进而改善其室温磁电阻性能。

3 结论

本研究采用强磁靶共溅射法制备了 Co-TiO₂ 纳米复合薄膜, 实现了室温磁电阻性能。薄膜主要由非晶态的 TiO₂ 基体和金属 Co 颗粒组成。强磁靶共溅射法可以有效抑制 Co 的氧化, 显著提高 Co 的金属态程度, 并在 Co 颗粒与 TiO₂ 基体之间形成了清晰的相界面。通过调节 Co 颗粒尺寸、分布状态, 实现了 Co-TiO₂ 纳米复合薄膜铁磁性向超顺磁性的转变。在 Co 含量为 51.3at% 时, 同时实现了超顺磁特性及高阻值特性, 并且得到了高达 8.25% 的室温隧道磁电阻。在纳米复合薄膜中, 金属 Co 颗粒被 TiO₂ 分隔开, Co 颗粒之间形成了明显的隧穿势垒层, 主要依靠电子隧穿进行电子传输, 因此薄膜的室温磁电阻性能得到提高。该研究对于进一步提高纳米复合薄膜室温磁电阻性能具有重要意义。

参考文献:

- [1] BUTLER W H, ZHANG X G, SCHULTHESS T C, *et al.* Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches. *Physical Review B*, 2001, **63(5)**: 054416.
- [2] DEAC A M, FUKUSHIMA A, KUBOTA H, *et al.* Bias-driven high-power microwave emission from MgO-based tunnel magnetoresistance devices. *Nature Physics*, 2008, **4(10)**: 803.
- [3] BLACK JR W C, DAS B. Programmable logic using giant-magnetoresistance and spin-dependent tunneling devices. *Journal of Applied Physics*, 2000, **87(9)**: 6674–6679.
- [4] PENG Z L, LI Z Y, HU Q, *et al.* Anisotropic magnetoresistance and size effect of (Ni_{0.81}Fe_{0.19})_{0.66}Cr_{0.34}/Ni_{0.81}Fe_{0.19} thin films. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17(2)**: 321–325.
- [5] DOKUKIN E B, ERHAN R V, ISLAMOV A K, *et al.* Formation of the magnetic fractal structure in Co-SiO₂ granular nanocomposite system at percolation threshold. *Physica Status Solidi*, 2013, **250(8)**: 1656–1662.
- [6] TIAN Y F, YAN S, ZHANG Y P, *et al.* Transformation of electrical transport from variable range hopping to hard gap resistance in Zn_{1-x}Fe_xO_{1-v} magnetic semiconductor films. *Journal of Applied Physics*, 2006, **100(10)**: 103901.
- [7] BHUTTA K M, REISS G. Magnetoresistance and transport properties of CoFeB/MgO granular systems. *Journal of Applied Physics*, 2010, **107(11)**: 113718.
- [8] CAO Y, UMETSU A, KOBAYASHI N, *et al.* Tunable frequency response of tunnel-type magneto-dielectric effect in Co-MgF₂ granular films with different content of Co. *Applied Physics Letters*, 2017, **111(12)**: 122901.
- [9] CAO Y, ZHANG Y W, OHNUMA S, *et al.* Magnetic properties and thermal stability of Co/HfN multilayer films for high-frequency application. *AIP Advances*, 2017, **7(6)**: 065202.
- [10] ZHANG Y, KIJIMA H, KOBAYASHI N, *et al.* Structure and high-frequency soft-magnetic properties of Co-TiN nanocomposite films. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2013, **121(1409)**: 36–39.
- [11] CUI Y T, WANG J S, LI H Y. Study on synthesis *in situ* and photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes array films. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23(6)**: 1259–1262.
- [12] WANG X, LI B, ZHOU L, *et al.* Influence of surface structures on biocompatibility of TiO₂/HA coatings prepared by MAO. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, **215**: 339–345.
- [13] BHATTARAI D P, SHRESTHA S, SHRESTHA B K, *et al.* A controlled surface geometry of polyaniline doped titania nanotubes biointerface for accelerating MC3T3-E1 cells growth in bone tissue engineering. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **350**: 57–68.
- [14] JIANG W, CUI H, SONG Y. Electrochemical corrosion behaviors of titanium covered by various TiO₂ nanotube films in artificial saliva. *Journal of Materials Science*, 2018, **53(21)**: 15130–15141.
- [15] WAN F, AN H, HARUMOTO T, *et al.* Temperature-dependent magnetotransport of Co-Ti-O nanocomposite films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2019, **52(13)**: 135302.
- [16] SONG H Q, MEI L M, YAN S S, *et al.* Microstructure, ferromagnetism, and magnetic transport of Ti_{1-x}Co_xO₂ amorphous magnetic semiconductor. *Journal of Applied Physics*, 2006, **99(12)**: 123903.
- [17] WANG Y, ZHANG H, WANG L, *et al.* Compositional dependence of magnetic and high frequency properties of nanogranular FeCo-TiO₂ films. *Journal of Applied Physics*, 2014, **115(17)**: 17A306.
- [18] ZHANG Y, KOBAYASHI N, OHNUMA S, *et al.* Structure, magnetic and dielectric properties of BaTiO₃-Co multi-layer nano-composite films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, **401**: 925–928.
- [19] KOLLBEK K, SIKORA M, KAPUSTA C, *et al.* X-ray spectroscopic methods in the studies of nonstoichiometric TiO_{2-x} thin films. *Applied Surface Science*, 2013, **281**: 100–104.
- [20] LI J, WANG J, WANG D, *et al.* Band gap engineering of titania film through cobalt regulation for oxidative damage of bacterial respiration and viability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9(33)**: 27475–27490.
- [21] CHANDA A, ROUT K, VASUNDHARA M, *et al.* Structural and magnetic study of undoped and cobalt doped TiO₂ nanoparticles. *RSC Advances*, 2018, **8(20)**: 10939–10947.
- [22] MOTT N F. The Electrical Conductivity of Transition Metals. Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences, 1936, **153(880)**: 699–717.