

添加 ZnO、MgO 或 NiO 於 Fe_3O_4 燒結鐵氧磁體的磁阻研究

計畫編號：NSC 89-2216-E-002-054

執行期限：89/8/1 - 90/7/31

主持人：郭博成 台灣大學材料研究所 教授

計畫參與人員：蔣振勘、周呈祥、張益榮 台灣大學材料研究所

一、中文摘要

分別添加不同比例之 ZnO、MgO、NiO 於 Fe_3O_4 鐵氧磁體，經過研磨、壓製成生胚後，於 1100°C 之氮氣氛圍下燒結 9 小時後，會形成 Fe_3O_4 混合非磁性 Zn-Ferrite 及磁性 Mg-Ferrite、Ni-Ferrite 之結構。結果顯示， Fe_3O_4 混合具磁性之 Mg-Ferrite 及 Ni-Ferrite 結構的樣品中，所觀察到的磁阻值約比形成 Fe_3O_4 混合非磁性 Zn-Ferrite 結構之樣品高出 0.5~1% 左右。此外，添加 7.44 at. % NiO 於 Fe_3O_4 ，經 1100 °C 烧結 9 小時之樣品，於室溫、外加 8.8 T 磁場下可得到 7.31% 之磁阻值。由樣品之 Log R-T^{-1/2} 曲線及 I-V 曲線之量測結果得知， Fe_3O_4 混合 Zn-Ferrite、Mg-Ferrite 及 Ni-Ferrite 結構的樣品中，其磁阻效應均為具有穿遂效應之穿遂型磁阻 (TMR)。

關鍵詞：磁阻， Fe_3O_4 ，穿遂效應

Abstract

Various percentages of ZnO, MgO and NiO powders are mixed separately with Fe_3O_4 powder then sintered at 1100 °C in Ar atmosphere for 9 hours. From X-ray diffraction analysis, it is found that the sintered samples are mixed phases of Fe_3O_4 + Zn-Ferrite, Fe_3O_4 + Mg-Ferrite, and Fe_3O_4 + Ni-Ferrite respectively. The sintered sample with 7.44% NiO powder mixed with Fe_3O_4 powder has the highest MR value. Its MR value is about 7.31 % at room temperature with applied magnetic field of 8.8 kOe. From the observation of Log R-T^{-1/2} and I-V curves we suggest that the magneto-transport properties of sintered (Fe_3O_4)-(Zn-Ferrite),

(Fe_3O_4)-(Mg-Ferrite), and (Fe_3O_4)-(Ni-Ferrite) are all spin-dependent tunneling mechanism.

Keyword : magnetoresistances, Fe_3O_4 , tunneling effect

二、計畫緣由與目的

磁鐵礦 (Magnetite) 是人們所最熟知的鐵氧磁體，它具有半導體性質，電阻係數約為 10^{-3} ~ 10^{-2} Ω·cm。自從 Magnetite 的 Verway Transition 被發現以來便有大量的相關報告在過去 50 年來陸續被提出，但有關 Magnetite 的磁阻研究報告卻只有少數幾篇 [1-6]。最早有關 Magnetite 薄膜磁阻的研究則是 Feng 等人 [3] 提出的，在他們的研究中發現 Magnetite 薄膜於溫度 130 °K、2.3 T 之外加磁場下有 7.5% 之磁阻值。最近 Coey 等人 [6] 比較了室溫下 Magnetite 薄膜、compacted powder 及單晶之磁阻。發現 Magnetite 薄膜及 compacted powder 在室溫 0.5 T 下之外加磁場時，分別有 1.7% 及 1.2% 的磁阻，而單晶則無磁阻現象。1998 年 Li 等人 [7] 則提出了 trilayer junction 之結構，但是根據該研究結果， Fe_3O_4 在室溫下之磁阻值皆小於 2%，一直無法提升，且僅限於薄膜材料。

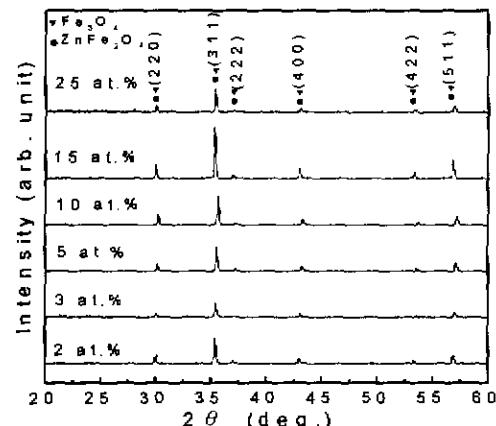
本研究將探討不同添加物對 Fe_3O_4 烧結體之磁阻的影響，希望藉由改變添加物種類及添加量，來提升 Fe_3O_4 塊材在室溫下之磁阻值。

三、實驗方法

本實驗所採用之起始粉末為 Fe_3O_4 、 NiO 、 MgO 及 ZnO 。以 Fe_3O_4 為主體，依不同原子百分比，分別添加 NiO 、 MgO 、 ZnO 等氧化物，添加量依次為 2 at.%、3 at.%、5 at.%、10 at.%、15 at.% 及 25 at.%。粉末經研磨混合後形成 $(\text{ZnO})_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$ 、 $(\text{MgO})_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$ 以及 $(\text{NiO})_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$ 等混合物，然後將混合好之粉末置於模具中，以油壓機壓塊成型，成型壓力為 53393lb/in²，成型好之生胚置入燒結爐中燒結。燒結過程中通入保護氣體 (Ar gas)，以免 Fe_3O_4 氧化為 Fe_2O_3 。燒結溫度為 1100°C，燒結時間為 9 小時（扣除升、降溫時間不計）。燒結試片之結構是以 X-Ray 繞射加以分析，定量分析是採用化學滴定法及 EDS、電性量測則採用四點量測法。

四、結果與討論

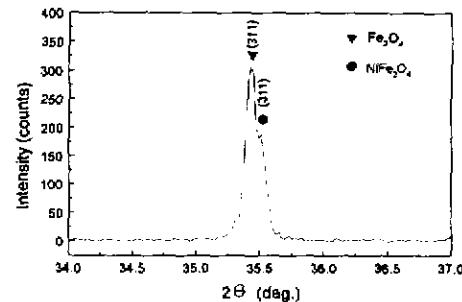
圖一為添加 2~25 at.% ZnO 粉末於 Fe_3O_4 粉末中燒結後，樣品之 X-ray 繞射圖。由圖一可看出，燒結後的樣品主要成分仍為 Fe_3O_4 ，且在添加量約 5 at.% 以



圖一、添加不同量之 ZnO 粉末於 Fe_3O_4 粉末中，經 1100°C，9 小時燒結後之 XRD 繞射圖。

上時之 diffraction pattern 有與 Fe_3O_4 繞射峰非常接近之 peaks 出現，經比對後發現 $\text{Zn}-\text{Ferrite}$ 之繞射峰位置均與 Fe_3O_4

各繞射峰位置非常相近，幾乎重疊。至於 Mg 及 $\text{Ni}-\text{Ferrite}$ 之結果亦同；由此可知，最初混合於 Fe_3O_4 粉末中之氧化物已和部分 Fe_3O_4 反應形成 Mg 、 Ni 及 $\text{Zn}-\text{Ferrite}$ 相。在 ZnO 、 MgO 及 NiO 粉末的添加量為 2 及 3 at.% 時不易分辨其差異性，一直到添加量達 5 at.% 以上時才可由 X-ray 測出 Mg 、 Ni 及 $\text{Zn}-\text{Ferrite}$ 相之存在，且需於特定角度放大才看得出來，如圖二所示。由此，我們可知添加 ZnO 、 MgO 及 NiO



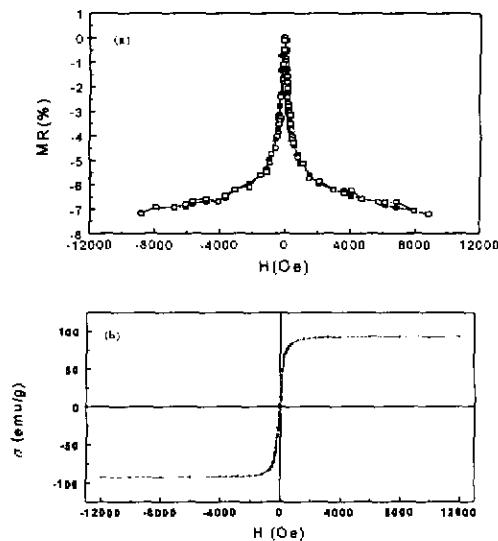
圖二、添加 15 at.% NiO 粉末於 Fe_3O_4 粉末中經 1100°C，9 小時燒結後之樣品之特定角度 XRD 繞射圖。

粉末於 Fe_3O_4 中燒結後會有 Zn 、 Mg 及 $\text{Ni}-\text{Ferrite}$ 相的形成。添加第二種氧化物的 Fe_3O_4 燒結樣品中之 Zn 、 Mg 及 Ni 的含量，用 EDS 來分析之結果如表一所示。為求精確起見，以下將以 EDS 之分析結果代表添加物之量。圖三即為 NiO 含量 7.44 at.% 之樣品的磁阻量測曲線，外加磁場 $H = 8800$ Oe。

表一、粉末添加量與燒結後之樣品中的添加物含量(at.%)對照表

添加量	ZnO		MgO		NiO	
	添加量	實測值	添加量	實測值	添加量	實測值
2	2.94	2	2.79	2	2.84	
3	3.34	3	3.62	3	3.91	
5	6.03	5	6.19	5	7.44	
10	12.03	10	11.67	10	11.82	
15	17.86	15	17.56	15	17.82	
25	29.15	25	27.49	25	28.34	

圖中磁阻 MR 之定義為 $MR(\%) = (R_H - R_0)/R_H$ ，其中 R_H 為外加磁場下之電阻， R_0 為無外加磁場下之電阻。由圖三(a)可看出此樣品在室溫之磁阻值為 7.31%，另外由圖三(b)中之磁滯曲線可看出其 H_c 值非常小，約 10~15 Oe 左右。一般文獻中敘述最大磁阻值會出現在 H_c 值附近之現象，在圖三中較難看出，僅約略可以看出最大值是出現在 $H = 100$ e 附近。

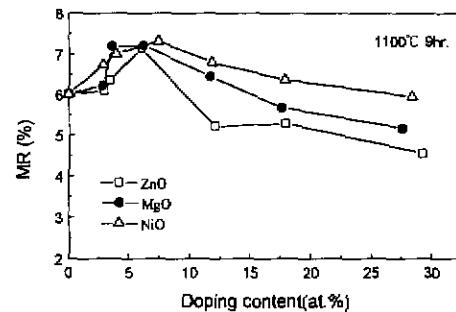


圖三、在 1100°C 烧結 9 小時之 NiO 含量為 7.44 at.% 的樣品之 (a) 室溫下磁阻值與外加磁場的關係 (b) 室溫下樣品之 M-H loop。

圖四為燒結後添加物含量和磁阻的關係，由圖可看出，在此燒結條件下，未添加之 Fe_3O_4 樣品在室溫下之磁阻值約為 6%。我們以滴定法分析樣品之 2 優價鐵含量後，推測出樣品中除 Fe_3O_4 外尚有少量 FeO 存在，含量約為 3.26 at.%。此結果應與樣品在缺氧的環境下燒結有關，即樣品並不是完全純的 Fe_3O_4 ，雖然我們並未在 X-ray 繞射圖中觀察到有其他相之繞射峰存在。當添加物含量介於 0~7 at.% 時，磁阻值會隨添加量之增加而增加，三種添加物之結果類似，大約在添加量為 6~7 at.% 時有一最高磁阻值，添加物含量大於 7 at.% 後，三種添加物之樣品的磁阻值均有下降之趨勢。

由 X-ray 繞射分析得知樣品在燒結後

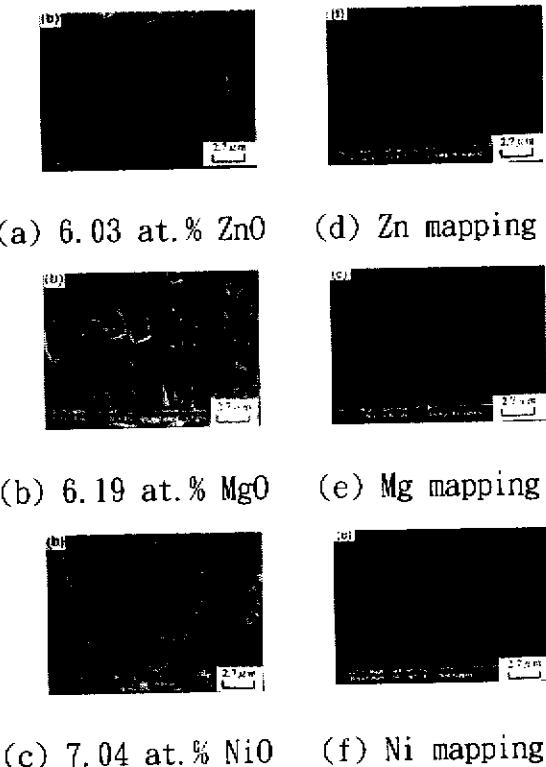
已有 Zn 、 Mg 及 Ni -Ferrite 的形成。這些 Ferrite 電阻係數都很高 (Zn 、 Mg 和 Ni -Ferrite 在室溫下之電阻係數分別為 10^2 、 10^6 及 $10^7 \Omega\cdot\text{cm}$)，是很好之絕緣材料。而添加不同量 MgO 及 NiO 烧結後之樣品的磁阻值則比添加 ZnO 者高出約 0.5~1%，其主要原因為燒結後所生成的 Ferrite 相之磁性質不同之故： Mg 及 Ni -Ferrite 為 Inverse spinel 結構，具有淨磁矩，在室溫下之飽和磁化量分別為 $120 \text{ emu}/\text{cm}^3$ 及 $270 \text{ emu}/\text{cm}^3$ ，而 Zn -Ferrite 在室溫下則不具磁性。當加上外加磁場時 Mg 及 Ni -Ferrite 之磁 Zn -Ferrite 則可視為一般的氧化物絕緣體，故其磁阻值和其他二者有所差別。



圖四、添加不同量的 ZnO 、 MgO 及 NiO 粉末於 Fe_3O_4 粉末中，經 1100°C 烧結 9 小時後，其磁阻和添加物含量之關係圖。

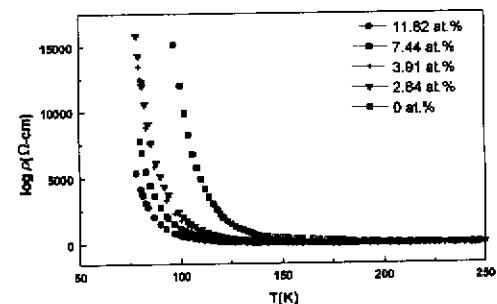
經化學滴定 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 離子含量比後，推測所有樣品中均有少量 FeO 存在，但我們在 X-ray 繞射圖中並未觀察到有 FeO 之繞射峰存在，這表示應有部分兩價鐵 Fe^{2+} 存在於 Zn 、 Mg 及 Ni -Ferrite 中，形成 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 、 $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 或 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 相，而不是形成 FeO ，且在對樣品做元素之分佈分析 (mapping) 結果亦可得到應證。圖五即為添加各種添加物之燒結樣品的 SEM 相片及添加元素之分佈，在樣品的晶粒中均可觀察到添加元素之亮點，這代表添加元素是均勻的分佈於晶粒中。所以我們相信樣品中除了有 Zn 、 Mg 及 Ni -Ferrite 相形成外，尚有部分兩價鐵混合於 Zn 、 Mg 及 Ni -Ferrite 中形成 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 、 $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 及 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 等相，但也有可能

是 Zn、Mg、Ni 等元素混合於 Fe_3O_4 中形成 $\text{Zn}_{\delta}\cdot\text{Fe}_{3+\delta}\text{O}_4$ 、 $\text{Mg}_{\delta}\cdot\text{Fe}_{3+\delta}\text{O}_4$ 、 $\text{Ni}_{\delta}\cdot\text{Fe}_{3+\delta}\text{O}_4$ 等相，不過其中之 X 及 δ 值為多少則無法判定。

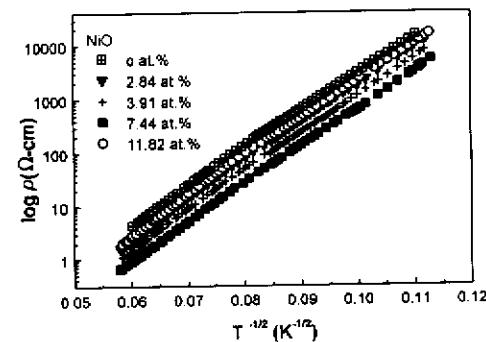


圖五、添加物含量分別為 (a) 6.03 at.% ZnO(b)6.19 at.% MgO(c)7.44 at.% NiO 之 SEM 照片。(d)、(e)、(f) 則分別為其 Zn、Mg 及 Ni 元素之 mapping 照片。

圖六為 1100 °C 烧結 9 小時後之不同 NiO 含量之樣品的電阻係數($\log \rho$)和溫度(T)之關係圖，顯示電阻係數與溫度呈反比的關係，電阻係數隨溫度降低由緩慢至急速增加，低溫下之電阻係數比室溫大好幾個級數，為方便觀察起見，可將縱軸改為對數座標，如圖七所示。依 P. Sheng 等人[8]研究指出，在以絕緣體為介質之顆粒系統中若電子是利用穿透方式傳導，則其電阻係數與溫度之關係是呈 $\log \rho$ 正比於 $T^{-1/2}$ 之線性關係，因此我們可以判定此樣品符合 P. Sheng 等人[8]之論述，即電子是在磁性顆粒間以穿隧方式傳導，其磁阻形成機制是屬於穿隧型之磁阻。



圖六、1100 °C 烧結 9 小時後之不同 NiO 含量樣品的電阻係數($\log \rho$)和溫度(T)之關係。

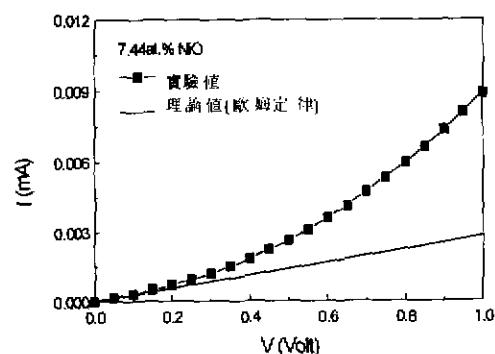


圖七、1100 °C 烧結 9 小時後之不同 NiO 含量樣品的電阻係數($\log \rho$)和溫度($T^{-1/2}$)之關係。

圖八為 1100 °C 烧結 9 小時後之 NiO 含量 7.44 at.% 之樣品的 I-V Curve。Platt 等人[9]曾指出，若樣品中的電子是以穿隧過絕緣物質方式傳導，則其導電形式絕非一般歐姆定律 ($V=IR$) 之線性關係，而是非線性關係，此現象表示樣品之電子傳導方式已由金屬性傳導改變成電子藉由穿隧或熱 hopping 方式產生電子流穿過絕緣介質。由圖八中之實驗曲線於 0.1 ~ 0.3V 之範圍時逐漸偏離歐姆定律之直線，可證實添加 NiO 之樣品應具有穿隧效應之導電機制，而添加 ZnO 及 MgO 之樣品的結果亦同。

若電子之傳導是以穿隧方式由一磁性顆粒通過絕緣體而至另一磁性顆粒，則在穿隧過程中，電子易受兩磁性顆粒磁化方

向不同及中間傳遞過程之熱效應影響，使穿隧電導率（Tunneling conductance）降低，此時磁阻值便會下降。但若絕緣介質具有磁性，可在電子平均自由徑之長度內加入此磁性絕緣體來固定電子之自旋方向。當我們加上外加磁場，絕緣介質之磁矩方向將會遵循外加磁場方向而排列，這會確保電子於顆粒系統穿隧過程中保持其特定自旋方向之可能性，此時磁性絕緣體就像是一種電子自旋過濾器一樣[10]，可過濾掉自旋向上或自旋向下之電子，故在飽和磁場下穿隧電流之自旋極化增加，穿隧電導率（Tunneling conductance）亦會增加，進而提高其磁阻值。此現象亦可在 Y. H. Hwang 等人[11]之研究中發現，他們觀察到，當結構形成 Pb-Ferrite 包圍住 Fe 顆粒時，磁阻值便有大幅度之增加。此現象即可解釋，為何在添加 MgO 及 NiO 後磁阻值會提升而添加 ZnO 之磁阻值均小於添加 MgO 及 NiO 之磁阻值的現象。一旦絕緣體之體積百分比提高後，磁性顆粒濃度將變低，絕緣體所佔體積會變大，即電子在穿隧過程中因穿隧距離變長，且由於絕緣體的高電阻係數之關係，絕緣體之屏障（barrier）將提高，而使電子不



圖八、經過 1100°C 烧結 9 小時後 NiO 含量為 7.44 at.% 之樣品的 I-V 曲線圖。

易保持其自旋方向，導致磁阻值在絕緣體含量較多時會下降，如圖四所示。

五、結論

本實驗探討了 Fe_3O_4 分別混合 Zn-Ferrite、Mg-Ferrite 及 Ni-Ferrite 結構的燒結樣品之磁阻效應。其室溫下之磁阻值大約介於 4~7 % 間，實驗結果顯示，添加 NiO 及 MgO 烧結後的樣品，所測得之磁阻值明顯比添加 ZnO 者高出 0.5~1 % 左右，可知少量之 Mg-Ferrite 及 Ni-Ferrite 等磁性絕緣體的存在對 Fe_3O_4 之磁阻值有提升的效果。

由樣品之電阻係數和溫度之關係以及 I-V Curve 之非線性關係可知，本實驗之樣品均具有穿遂之電子傳導效應。

六、參考文獻

- [1] C. A. Domenicall, Phys. Rev. v78,n4 (1950) 458
- [2] A. V. Zalesskii, Sov. Phys. -Crystallogr. 6 (1961) 180
- [3] J. S-Y Feng, R. D. Pashley and M. A. Nicolet, J. Phys. C vol 8 (1975) 1010
- [4] V. V. Gridin, G. R. Hearne, J. M. Honig, Phys. Rev. B 53 (1996) 15518
- [5] G. Q. Gong, A. Gupta, G. Xiao, W. Qian, and V. P. Dravid, Phys. Rev. B 56(1997) 5096
- [6] J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, Li. Alcells, F. F. Putris, and F.T. Parker, Appl. Phys. Lett. V 72 no.6 (1998) 734
- [7] X. W. Li, A. Gupta, G. Xiao and W. Qian and V. P. Dravid, Appl. Phys. Lett. (1998) 3282
- [8] Ping Sheng, B. Abeles, Y. Arie, Phys. Rev. Lett., V.31, no.1,(1973) 44
- [9] C. L. Platt, B. Dieny, and A. E. Berkowitz, J. Appl. Phys. 81 (1997) 5523
- [10] Ching-Ray Chang and Sui-Ping Chen, Chin. J. Phys., vol 36 (1998) 85
- [11] Y. H. Huang, Jen-Hwa Hsu, J. W. Chen, and Ching-Ray Chang, Appl. Phys. Lett., vol. 72 (1998) 2171