

磁性纳米结构中的自旋操控及其应用

苏 刚

当对磁性金属/非磁性金属或绝缘纳米层/磁性金属等组成的磁性多层结构加上电压时,发现通过系统电流的大小受到磁性金属层相对磁化方向的调制。当磁化方向平行时,系统的电阻较小,而当磁化方向反平行时,系统的电阻较大,且两者的相对变化率较大。这种现象就是“巨磁电阻效应(giant magnetoresistance, GMR)”,法国人阿尔贝·费尔(Alert Fert)和德国人彼得·格林贝格尔(Peter Grünberg)被授予了2007年度的诺贝尔物理学奖。一般来说,磁电阻效应是指把一个导体置于外磁场中引起其电阻变化的物理现象。

1856年,William Thomson(即后来的Lord Kelvin)观察到,对于传统的铁磁导体如铁、钴、镍等,当被置于外磁场中时,其磁电阻效应的大小与外加磁场和通过该导体的电流的相对方向有关。当磁场与电流方向平行时,测量发现磁性导体的电阻值较大;当磁场与电流方向垂直时,其电阻值较小。这种现象现在被称为各向异性磁电阻效应(Anisotropic magnetoresistance, AMR),是由电子的自旋-轨道耦合作用引起的。在大多数情况下,AMR效应很小,一般只有1%~4%。虽然AMR效应较弱,但该效应在技术上有着重要的用途,可被用于制造计算机磁盘的读出头和磁场传感器。

1985年,IBM公司利用坡莫合金 $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ 制造出了世界上第一个基于AMR效应的计算机硬盘读出磁头,并使其商业化。该项发明将计算机硬盘读出磁头制造技术向前推进了一大步。在计算机硬盘驱动器中,磁头以固定的高度悬浮在磁记录介质的上方,存储的比特由磁记录介质中的磁畴来确定,磁头通过感知这些磁畴引起的杂散磁场的空间变化来实现信息的读取。过去用于磁带记录的环形磁头由E. Schuller在1933年发明,它是依赖测量通过该环形磁头的磁通来实现信息的读取,但当把环形磁头尺寸减小以提高记录密度时,其灵敏度就受到了限制。而IBM发明的磁头装置是在原来用于写入的环形头的基础上,增加了一个AMR传感器,用来直接感知磁场对磁头中磁化强度取向的影响,从而实现信息的读出,并提高了灵敏度。尽管AMR

效应很弱,前面提到只有百分之几,但可以将计算机硬盘存储密度的增长率从原来每年的25%提高到每年60%。显然,如果能够提高磁电阻效应的比率,则计算机硬盘存储密度还会被大大地提高,这对磁电阻材料的探索工作提出了更高的要求。然而,自Thomson一百多年前的工作以来,磁电阻材料的性能一直无法得到大的改善。因此,到上个世纪八十年代,人们的普遍看法是,基于磁电阻效应的磁性传感器的性能不可能得到很大的改进,要提高硬盘的磁记录密度必须另寻他途。但是,奇迹还是在人们的意料之外出现。

1988年,法国南巴黎大学Albert Fert教授领导的研究小组,在美国《物理评论快报》第61卷第21期上发表了题为“(001)Fe/(001)Cr磁性超晶格的巨磁电阻”的论文,在上述问题上取得了历史性地突破。他们在研究用分子束外延生长的厚度可达60层的铁/铬磁性多层膜(通常由磁性和非磁性金属层交替堆积而成)单晶时,令人惊奇地发现在4.2K的低温下,两个铁磁层之间存在着较强的反铁磁耦合,对于铬层厚度为9Å的磁性多层膜,当外加磁场达到两特斯拉时,发现两个铁磁层之间的反铁磁耦合消失,其磁矩取向变成彼此平行;通过测量铁/铬磁性多层膜的电阻,竟意外地发现外加磁场下的电阻值几乎下降到没有外磁场时的一半,磁电阻的变化率高达50%。

此前早三个月,德国优利希研究中心Peter Grünberg教授领导的研究小组在研究具有层间反铁磁交换作用的铁/铬/铁三层膜结构的电阻时,在室温下发现当两个铁层膜中的磁化方向反平行时,电阻率显著增大;发现当铁层增多时,该效应进一步增强。这个现象与Albert Fert教授领导的研究小组在磁性超晶格中发现的现象完全一致,他们的论文随后发表在美国《物理评论B》1989年39卷第7期上。

上述两个研究组认为,这种现象与前面提到的各向异性磁致电阻效应完全不同,是一种全新的物理现象,其物理根源是来自于磁性导体中传导电子的自旋相关散射。由于其磁致电阻率非常高,因此

Fert 教授等人建议将这种现象称为巨磁电阻效应；Grünberg 教授意识到了该效应在技术上具有广泛应用的可能性，随即申请了专利。事后证明，这两位科学家极具远见。

特别值得一提的是，在 Fert 和 Grünberg 两个小组的工作发表之前，已有至少四个研究小组在不同系统中也观察到了较大的磁致电阻变化现象，但是其中无一个小组指出这是全新的物理现象。因此，诺贝尔奖委员会决定将发现巨磁电阻效应的荣誉归于 Fert 和 Grünberg 两个研究组，也不无道理。

磁性异质结构中传导电子的自旋相关散射是这样产生的。通常在磁性导体中，自旋向上的电子和自旋向下的电子分别占据不同的能带，在费米面附近，两种载流子的占据数目不同，导致剩磁磁矩出现，使磁性导体对外呈现磁性。当两层磁性导体被中间层（非磁性导体层或绝缘体层）分开时，若两个磁性层的磁化强度方向取向相同，则左边磁性层自旋向上和向下的传导电子通过或隧穿中间的非磁层后，分别进入右边磁性层的自旋向上和向下的相应电子能带。在这个过程中，电子受到的散射较少。因此，在磁化强度平行取向情况下的电阻较小；若两个磁性层的磁化强度方向取向相反，则左边磁性层自旋向上和向下的传导电子通过中间层后，由于右边磁性层自旋向上和向下电子能带的占据情况与左边磁性层刚好相反，导致左边的电子在进入右边磁性层时受到强烈地散射，引起系统电阻的增大。因此，这样一个多层磁性异质结构系统电阻的变化就与两个铁磁层自发磁化的相对方向有关。于是，磁性导体中传导电子的自旋相关散射对磁性异质结构中电子的输运行为产生了调制。在忽略了自旋翻转散射效应后，可以近似认为在过渡金属导体中，自旋向上的电子和自旋向下的电子分别在两个互相独立的通道中运动，这被称为“二流体传导模型”，是最早由 N. Mott 教授在 1964 年提出的。这个“二流体传导模型”被用来成功地解释了铁磁金属 Fe, Co, Ni 及其合金的导电行为。

2007 年诺贝尔物理奖颁发公告中指出，巨磁电阻效应的发现立即对大量可能的科技应用打开了大门，尤其对数据存储和磁性传感器技术产生了巨大的影响。现在全世界数以千计的科学家在致力于对磁电子学现象和技术的研究与探索。目前，基于 GMR 效应的磁盘读出头和磁性传感器已经商业化。

这项技术使得我们现在使用的计算机硬盘体积越来越小，容量越来越大。因此，巨磁电阻效应的故事生动地诠释了一个完全出乎人们预料的科学发现如何导致新的技术和商业化的产品。

将 GMR 效应成功应用到磁盘读出头并使其商品化的功臣是 IBM 公司的著名科学家 Stuart Parkin。GMR 效应刚发现的时候，物理学家并不普遍认为该效应在物理上是可能的；同时由于发现该效应的实验是在低温和强磁场下进行的，而且所用的材料是在实验室条件下生长成的，因此人们认为大规模制备这样的材料不可行，实际的应用可能存在困难。Parkin 和他的同事想要立即去重复这两位欧洲科学家的工作，但是订购的价钱昂贵的分子束外延设备还一时无法到货。他们决定不再等待，尝试用以前常规使用的比较快速但不十分精确的硬盘驱动器制造技术——磁控溅射的方法来制作样品。结果令他们惊奇地发现，他们成功了！他们在用溅射的方法制作的磁性多层膜中观察到了 GMR 效应。这样，Parkin 等人不但解决了超出实验室条件可以大规模制作具有 GMR 效应的磁性多层膜的技术，为进一步商业化产品打下了坚实的技术基础，而且这样的制作样品技术使得世界上其他很多实验室也能够制作出磁性超晶格来研究 GMR 效应，极大地推动了人们对 GMR 效应广泛而深入的研究。随后，IBM 公司的 Almaden 研究中心的 Bruce Gurney 及其同事制作出来了基于 GMR 效应的室温、低磁场下用于硬盘驱动器的具有超高灵敏度的传感器。

1997 年，IBM 制造出了世界上第一个基于 GMR 效应的具有自旋阀结构的计算机硬盘读出磁头。从 GMR 效应被发现，一直到第一款商业化的产品，整整经过了十年。IBM 认为，对一般人来说，十年就是十年；而对 IBM 研究来说，十年等于一场革命。一般来说，读出磁头的读的间隙越小，则线密度越高；读出头的宽度越窄，则道密度越高。而基于 GMR 效应的具有自旋阀结构的读出磁头满足了上述条件，使得硬盘的信息存储密度大大提高，从 1996 年的 1Gb/in^2 ，到 1998 年的 6Gb/in^2 ，2000 年的 20Gb/in^2 ，2001 年的 $60\text{--}160\text{Gb/in}^2$ ，再到现在的超过 400Gb/in^2 ，提高的速度非常惊人。这些技术被广泛地应用到计算机、高速移动存储设备、手机、数码相机、ipod、音响、生物探测、航天、军事等领域，对信息技术的快速发展产生了不可估量的影响。

Fert 和 Grünberg 两个研究小组的工作发表以后, 引起了世界各国科学家的极大兴趣和关注, 随后在许多其他物理系统也发现了巨磁电阻效应以及与该效应有关的其他重要物理现象。

一个比较显著的例子是, 巨磁电阻效应的发现极大地推动了人们对磁性金属层和绝缘层交替形成的多层膜结构中磁性隧道效应的深入研究, 由此获得的巨大的隧穿磁电阻 (Tunneling magnetoresistance, TMR) 效应已在基础研究和信息存储技术领域取得了重要进展。基于 TMR 效应的磁性随机存储器已经商业化, 虽然人们预期基于 TMR 效应的技术将会超过 GMR 传感器技术, 但是 GMR 效应的发现和研究为 TMR 效应的突破性进展铺平了道路。

1975 年, 法国学者 M. Jullière 在研究由 Fe-Ge-Co 组成的三明治结构的电子输运行为时发现, 当 Fe 层和 Co 层的磁化方向平行和反平行时, 系统的隧穿磁电导的变化率在 4.2K 时可以达到 14%。他利用“二流体模型”和经典的隧穿理论, 成功地定性解释了隧穿磁电阻率的变化, 并提出了一个著名的公式: $TMR=2P_L P_R/(1-P_L P_R)$, 其中 $P_{L(R)}=(D_{L(R)\uparrow}-D_{L(R)\downarrow})/(D_{L(R)\uparrow}+D_{L(R)\downarrow})$ 是左(右)磁性层的自旋极化率, $D_{L(R)\uparrow,\downarrow}$ 是左(右)磁性层费米面处自旋向上或向下的电子态密度。可以看出, 隧穿磁电阻率与两边铁磁体的自旋极化率的大小密切相关。

1982 年, Jullière 的上述结果被 Maekawa 和 Gäfvert 在 Ni/NiO/FM (Fe, Co, Ni) 隧穿结中所证实。真正突破性的进展发生在 1995 年, 美国 J. S. Moodera 等人在 CoFe/Al₂O₃/Co 隧道结中室温下观察到了高达超过 10% 的 TMR 效应, 并且实验结果可以重复; 同年, 日本 T. Miyazaki 等人在 Fe/Al₂O₃/Fe 隧道结中观察到了类似的结果, 并将其运用到制作基于 TMR 效应的硬盘读出磁头。需要说明的是, 基于 GMR 效应的读出磁头, 通过磁头的电流在中间非磁层的的面内流动, 导致继续缩小磁头尺寸比较困难; 而基于 TMR 效应的磁头, 由于电流垂直流过非磁性的绝缘隧穿层, 在减小器件的尺寸和集成方面具有优势。最近, 由于在制作隧穿结技术上的突破性进展, 特别是可以制造出非常高质量的界面, 使得 TMR 效应比 GMR 效应提高了几个数量级, 例如最近利用 MgO 单晶做为隧穿势垒层, 在 Fe/MgO/Fe 隧穿结中观察到超过 200% 的 TMR 值; 2007 年, 日本的一个研究组在 (Co_xFe_{100-x})₈₀B₂₀/

MgO/(Co_xFe_{100-x})₈₀B₂₀ 膜自旋阀磁性隧道结中, 在 5K 下观察到了 TMR 比值高达 1010%, 在室温下 TMR 比值也达 500%。这样一来, 对 TMR 研究的突破性进展, 使得目前的计算机芯片的尺寸已降到了 100nm 以下。2004 年 9 月, Seagate 技术公司制造出了以 TiO_x 为绝缘层的基于 TMR 效应的具有高灵敏度的计算机硬盘读出头, 磁性隧道结的结构为 Ta/PtMn/CoFe/Ru/CoFe/oxide barrier/CoFe/NiFe/Ta, TMR 值为 10%–20%。现在, 以 MgO 单晶为绝缘层的磁性隧道结也已经被应用到自旋电子学器件上了。

TMR 效应的另一个重要的用途是用于制造磁性随机存储器 (MRAM)。MRAM 与静态随机存储器相比, 具有读写信息快速、非挥发性、稳定性长久、元件尺寸小、操作电压低等优点, 很可能成为纳米电子学中一个“普适的存储记忆元器件”, 使得可在一个芯片上实现数据编码和信息的存储与读写。2006 年, Freescale 公司制造出了具有 4M 比特容量的 MRAM 产品。2007 年, 中科院物理所韩秀峰领导的研究组也制作出了基于 TMR 效应的 MRAM 原型器件。当然, 根据 TMR 效应, 也可以设计出基于单势垒和双势垒磁性隧道结的自旋晶体管。由于人们在 TMR 效应上的一系列突破, 一般认为所有的 GMR 磁头将会被 TMR 磁头所取代。

因此, GMR 和 TMR 效应可被用于制造磁记录存储元件、磁性传感器、磁性读出磁头、磁性随机存取存储器、磁性发光二极管、磁性场效应晶体管等等, 在信息技术、航空、汽车、石油勘探、地震观测、矿井探测等方面具有广阔的用途。

另一方面, 在磁性多层膜中发现的巨磁电阻效应, 促使人们在大块材料中寻找与此有关的效应。结果人们在大块的锰氧化物钙钛矿 T_{1-x}D_xMnO₃ (其中 T 代表了三价镧系阳离子, 如 La, Nd, Pr 等; D 代表了二价的阳离子, 如 Ca, Sr, Ba 等) 材料中, 发现了在外加磁场 (5–12T) 和不加磁场时, 磁致电阻变化率比巨磁电阻效应高几个量级的新现象, 达到了 10⁴, 并发现其中蕴涵着丰富的物理性质。该现象现在被称为庞磁电阻效应 (Colossal magnetoresistance, CMR)。CMR 材料的相图极其复杂, 同时会呈现出几类不同的物理状态, 包括顺磁绝缘态, 顺磁金属态, 倾斜的绝缘态, 铁磁绝缘态, 铁磁金属态, 倾斜的反铁磁绝缘态, 电荷有序绝缘态等。

CMR 效应的出现是由于在这类材料中存在着磁性离子间的双交换作用与晶格畸变导致的 Jahn-Teller 效应（拉伸、压缩、呼吸模）的联合作用，其中电子间的强关联起着很重要的作用。因此，CMR 效应可以看成是电子的电荷有序、自旋有序和轨道有序相互竞争的结果。但由于 CMR 效应需要很高的磁场，在实际应用方面可能尚存在困难，目前还未看到实际应用的曙光。

我们上面谈到了几种磁电阻效应，或许可以统一表述为 XMR，其中 $X=A, G, T, C$ ，似乎可以综合成一门 XMR 学（XMRics）。然而，随着研究工作的快速推进和深入进行，人们发现 XMRics 不能完全反映该领域的进展和全貌。

实际上，对磁性纳米结构中自旋操控的研究极大地推动了凝聚态物理学和信息存储领域的快速发展，逐渐形成了一门新的学科——自旋电子学（Spintronics），即以自旋为基础的电子学。有别于传统的利用了电子电荷自由度的硅基微电子学器件，在自旋电子学器件中，电子的自旋成为信息储存、处理和输运的基本单元。基于电子自旋制造的高密度、高速度、低能耗、多功能、高度集成的新一代微电子器件，可望作为下一代高性能微处理器，在提高计算机运行速度、信息存储能力以及小型化等方面将发挥至关重要的作用，并极大地造福于人类。

在传统的微电子学器件如 MOSFET 中，人们通过调节门电压的大小来控制电子的密度，从而达到对通过该器件电流的控制，最终实现各种器件的功能。显然，这里仅利用了电子的电荷自由度。按照 Gordon Moore 在 1965 年提出的经验定律的预期，每个芯片上的集成电路数目每 18 个月翻一番，价格下降一倍，计算能力相对于时间周期呈指数式上升。这一定律虽然目前依然准确、有效，而且不仅适用于存储器芯片，也适用于计算机的处理能力和磁盘驱动器存储容量的进展，但是这一快速发展也导致芯片上元器件的特征尺寸在急剧下降，正在逼近物理极限。最近，Intel 已成功地制造出了特征尺寸为 45nm 的微处理器，并已经商业化。

一般认为，当元器件的门宽度小于 20nm 时，由于电子的隧穿效应，会引起漏电流，从而导致器件的工作状态失稳。因此，不能一味地通过减小元器件的尺寸来提高计算机的处理能力。另一方面，

随着芯片上集成电路数目的增多，器件的发热问题（可达 $100W/cm^2$ ）也成为影响提高计算机性能的一个重要因素。在这样的情况下，人们开始设想利用电子的另一个非经典自由度——自旋，另寻出路来提高计算机的运算能力。由于自旋相比于电荷来讲，自旋态具有较长的驰豫时间，不易被来自杂质和缺陷等的散射破坏掉，可以较容易进行操控，并且具有低能耗的特点。而 GMR 和 TMR 效应的快速发展，给这种可能性提供了很好的技术基础。自旋电子学的可能应用非常广泛，如高速高密度非挥发记忆元件，可重新装配的逻辑计算元器件，集成的磁光器件，利用自旋态的量子信息和量子计算器件，自旋场效应晶体管，自旋光发射二极管，磁性传感器，等等。从欧盟提出的欧洲纳米电子学技术路线图中，可以看出，除了一些传统的元器件以外，将包括分子电子学和自旋元器件等的新型器件也集成在内。在自旋电子学器件中，信息被储存在自旋向上或向下的状态中，自旋极化的电子在导线中运动的同时，也将携带的信息输送到目的地，然后信息在末端被读取。对自旋电子学器件来说，有如下几个关键因素必须加以考虑：一是如何产生自旋，如可以利用铁磁金属，稀磁半导体等；二是输运自旋，即如何从自旋极化的电子源中将自旋注入到金属和半导体中；三是操控自旋，即如何利用电场、磁场或光场对自旋进行调控；四是探测自旋，一般利用电探测或光探测手段。

GMR 和 TMR 效应都是利用改变铁磁体的磁状态性质（平行或反平行）来实现对通过磁性多层结构系统的电流的控制。1996 年，美国的 Berger 和 Slonczewski 分别独立地提出了上述效应的逆效应——自旋转移效应（Spin transfer effect），即利用通过系统的电流来实现对铁磁体磁状态的调控。当两个铁磁层的磁化方向取向存在一个夹角时，从一个铁磁层出来的自旋极化的电子通过中间层进入另一个铁磁层时，由于受到该铁磁体中分子场的作用，会使得自旋沿着该磁化方向取向，从而失掉了横向的自旋角动量。这部分横向角动量被铁磁体中的局域磁矩吸收，相当于对局域磁矩施加了一个力矩，叫自旋转移矩（Spin transfer torque），可以反过来改变铁磁体的磁状态，也可能引起自旋波的激发。自旋转移效应的物理根源在于传导电子和局域磁矩之间的交换作用。1998 年，Tsoi 等人用一根银制成的针

尖通过点接触 Co/Cu 多层膜, 向其中注入密度为 10^9A/cm^2 的高强度电流, 磁场加在垂直于膜面的方向, 他们在点接触结的 I-V 特性曲线上观察到了台阶, 证实了电流诱导的磁矩反转和局域磁激发, 并发现这种电流诱导的磁激发只在一种电流方向下出现, 阈值电压或电流与外磁场的大小成线性关系, 这个结果给 Slonczewski 和 Berger 的预言提供了实验上的证据。此后, 人们又在其它的自旋阀和磁性隧道结系统中观察到了自旋转移效应和由其引起的磁畴反转。

GMR 和 TMR 效应都是利用了磁场来实现对电流的调控。如果不使用磁场, 能否实现对自旋的操控? 1971 年, M.I D'yakonov 和 V.I.Perel 从理论上预言, 对于一个自旋-轨道耦合较强的电子系统, 当给系统加上电流后, 自旋向上的电子和自旋向下的电子将分别向系统的两边运动, 形成自旋向上和向下的电势差, 类似于 Hall 效应, 被称为自旋霍尔效应 (Spin Hall effect)。1999 年, J. Hirsch 对此进行了进一步地论证。2004 年, 一个由美国的 Awschalom 领导的实验小组和一个由英国的 J. Wunderlich 等人组成的联合实验小组分别在二维的具有自旋-轨道耦合的半导体中观察到了自旋霍尔效应。2007 年, 德国的 L. W. Molenkamp 和斯坦福大学张首晟领导的研究组在 HgTe 量子阱中实现了量子自旋霍尔绝缘态。实验表明, 电子自旋可以在这个新的电子态中无阻流动, 满足时间反演对称性。量子自旋霍尔效应中, 在不需要磁场的情况下, 自旋向上的电子和自旋向下的电子可以在系统的边缘态中以相反的方向无耗散的流动。

另外, 在铁电材料中也可能存在着类似 GMR 效应的现象, 只不过这时的驱动场不是磁场, 而是电场。Colossal Storage 公司声称利用这个现象已设计出了铁电自旋电子学器件。另一类复铁性材料 (Multiferroics), 如 HoMnO_3 等, 也引起了人们的

兴趣。这类材料同时具有铁电有序和磁有序的性质, 两种耦合的有序性质在功能电子器件方面有着看好的应用前景。人们期望能够使用电场来控制其磁有序状态, 而利用外加磁场来控制其电极化。2007 年, B. B. Van Aken 等人发现了一种材料 LiCoPO_4 具有铁环磁畴, 呈现铁涡旋性 (ferrotoroidicity)。人们熟知, 铁性材料一般有三种有序: 具有自发磁化强度的铁磁性, 具有自发电极化强度的铁电性, 具有自发应变的铁弹性。铁涡旋性也可看成是铁性材料的第四种有序。这种有序可望为原子尺度上进行的信息储存开辟新的途径。最近, 中国科大的侯建国研究组通过单分子选键技术实现了单分子自旋态的可控演化与检测, 并在纳米尺度上观测到了自旋态翻转的演化过程等, 为发展分子自旋电子学提供了有价值的信息。

我们研究组最近几年在磁性异质纳米结构中的自旋操控方面作了系列性的理论研究工作, 主要针对 FM-I-X-I-FM (X=nonmagnetic metal, marginal Fermi liquid, insulator, superconductor (s-wave, d-wave), semiconductor, quantum dot, ferromagnet, ...) 不同磁性异质结构体系, 在外加直流电场或交流电场作用下, 考虑不同因素的影响, 研究了该类体系自旋相关运输的基本物理性质, 发现了新的物理现象, 解释了有关实验结果, 并提出了可能的纳米结构器件。限于篇幅, 有关工作将另文介绍。

综上所述, 人们对磁性纳米结构中自旋相关丰富物理现象的研究, 不仅导致发现了新的物理性质、新的物理现象和新的物理效应, 并且导致发明了新的技术和商业化的产品, 为下一代计算机和信息工业的大力发展奠定了良好的基础。同时, 在推动整个学科发展的基础上, 催生了新的研究领域和新的学科——自旋电子学, 对物理学和信息科学的发展将产生深远地影响。

(中国科学院研究生院 100049)