

奇妙的巨磁阻及其高技术应用

王文采

(北京大学物理系 100871)

很多金属材料具有磁阻,它们的电阻随外加磁场而变化。近年来,随着一些新材料的研制,发现不少材料比已经应用材料的磁阻值增大很多,称为巨磁阻效应。同时,采用巨磁阻材料制成的传感器、磁记录、磁存储等部件的性能也有很大的提高。因此,吸引了很多研究者的极大注意。探索巨磁阻效应的来源、研制性能优良的巨磁阻材料及其在高技术领域的应用,成为当前材料科学和凝聚态物理研究的前沿和热点之一。本文将对有关情况作简要的介绍。

一、巨磁阻效应

巨磁阻和通常的磁阻有什么差别呢?

顾名思义,巨磁阻的磁阻值特别大。人们早已发现,在磁场作用下金属的电阻将发生变化,并用磁阻(MR)表征这种特性: $MR = [R(H) - R(0)]/R(0)\%$ 或 $MR = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)\%$,表示在磁场作用下金属电阻(或电阻率)的相对变化率。式中 $R(H)$ ($\rho(H)$)和 $R(0)$ ($\rho(0)$)分别表示一定温度下,磁场强度为 H 或无外磁场时金属的电阻(或电阻率)。一般材料的磁阻值都很小,通常小于1%,而巨磁阻则可高达百分之几十,甚至更高,提高了一到两个数量级。这样,导致磁阻变化因素的微小变化,即可使材料的电阻值产生大的改变,从而能够被用来探测微弱的信息。

另一方面,技术上应用的磁阻材料很多情况下要求它的磁阻具有各向异性,即材料的磁阻和它在磁场中的磁化方向有关。换句话说,就是材料被磁化后,电阻随材料的取向不同而不同,导致磁阻值是它的磁化方向对其中电流方向之间相对取向的函数。各向异性磁阻的电阻率随取向的变化满足:

$$\rho(\phi) = \rho(90^\circ) + [\rho(0^\circ) - \rho(90^\circ)]\cos^2\phi$$

式中, ϕ 、 90° 和 0° 为材料的磁化方向与其中电流方向的夹角。正是由于磁阻的各向异性,因而可以被利用作为测定材料方位的一种手段。

巨磁阻也和材料磁化方向的相对取向有关,但是电阻率随取向的变化和上述的规律不同。例如,

至少由3层膜构成的一类巨磁阻材料:两层铁磁膜被一薄的导体中间层隔开,此3层薄膜结构在外磁场中的电阻率随两铁磁膜磁化方向间的夹角 ϕ 变化,并且满足:

$$\rho(\phi) = \rho(0^\circ) + [\rho(90^\circ) - \rho(0^\circ)] \cdot \frac{1 - \cos\phi}{2}$$

据此,巨磁阻可以在更大的角度范围内,随角度的变化接近于线性变化。

此外,巨磁阻材料在高技术的应用中,除应具有尽量大的磁阻值以外,还需要着重考虑以下几方面的重要特性:

1. 饱和磁场:外加与不加磁场的情况下,材料的电阻(或电阻率)之差的绝对值达到最大时,外磁场的强度称为饱和磁场,饱和磁场越大,材料能够应用的外磁场强度的范围也越大。

2. 灵敏度:在外磁场强度小于饱和值的范围内,磁阻变化与磁场强度变化的比值。因此,要想测定磁场的微弱变化,必须选用灵敏度高的材料。

3. 电阻温度系数和热稳定性:材料应具有低的电阻温度系数和在一定使用温度下良好的热稳定性,以便防止由于温度变化造成探测结果的误差。

4. 磁致伸缩:大多数已报导的巨磁阻块体材料一般没有磁致伸缩,但是,薄膜材料的磁致伸缩将导致磁阻特性的漂移,应尽量减小或消除。

二、巨磁阻材料的主要类型及特点

至今已发现很多种材料具有巨磁阻效应,但是,不同类别的材料之间,材料的特性不同,产生巨磁阻的机理也不一样。我们粗略地分为以下几种类型,分别进行简介。

1. 钙钛矿结构的稀土锰酸盐

1993年钙钛矿结构的稀土锰酸盐 $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ (Ln = 稀土, A = 二价阳离子,如碱土)发现了巨磁阻效应,此后,对各种形式的锰氧化物,包括单晶、多晶粉末、薄膜等不同形态,开展了大量的研究工作。这是一类重要的巨磁阻材料。

以镧的锰酸盐为例, $LaMnO_3$ 为正交畸变、钙钛

现代物理知识

矿结构的离子型绝缘体,其中镧和锰都是三价正离子。这类结构有两个特点:一是通常通过固态反应制备的晶体中,典型情况下都含有一些四价的锰离子 Mn^{4+} 。但是,由于钙钛矿结构不能容纳过剩的氧,按照缺陷化学的要求,晶体中必须包含镧和锰的正离子空位。 Mn^{4+} 含量达到 33% 时,材料变为三方晶系,当 Mn^{4+} 含量再增大时,材料则转变为立方结构。第二,当 $LaMnO_3$ 中的镧逐渐被二价离子代换为 $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Ca, Sr$ 或 Ba) 时,晶格的正交畸变减小,并且当 x 达到某些值时(典型值为 $x = 0.2$),本质上也变成立方结构。随着结构的变化,材料性能也发生一定的变化。例如, $LaMnO_3$ 中 Mn^{4+} 的比例较小(5%)时,大约在绝对温度为 150 度的低温下,它是反铁磁性的绝缘体;而 $La_{1-x}A_xMnO_3$ 则成为具有确定居里点 T_c 的铁磁体,并在温度低于 T_c 时具有金属性,发生了由反铁磁的绝缘体到金属型铁磁体的相变。

含有二价离子的稀土锰酸盐,如 $La_{1-x}A_xMnO_3$, 在通常温度下一般是绝缘体,而且电阻率随温度下降而增大。在 X 的成分处于 $0.1 < X < 0.5$ 的范围具有铁磁性,并在居里点 T_c 以上的温度是绝缘体,但当温度低于 T_c 时却显示出金属的特性,电阻率随温度下降而减小,发生绝缘体到金属的转变。同时,电阻率随温度变化的特性曲线在绝缘体-金属的转变温度处出现一个峰值。当外磁场使这种材料的磁通达到 6 特斯拉时,它的电阻率急剧下降,并在居里点或绝缘体-金属转变温度附近,电阻率的下降幅度最大,磁阻达到绝对值很大的负值。当外磁场强度高至磁通达到 5—6 特斯拉时,在多多晶和单晶的 $La_{1-x}A_xMnO_3$ 材料中,观测到高达百分之几十甚至接近百分之百的巨磁阻。这类材料具有如此大的巨磁阻的原因,目前仅对产生机理的一些要素,如双交换、晶格畸变、磁定域化等有一些了解,存在很多有待进一步深入研究的课题。而这类材料高的巨磁阻值,在高技术上的应用也特别受到关注。

2. 磁性半导体

磁性半导体 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 由于具有特别高的载流子迁移率也显示出巨磁阻特性。在这种化合物中,能带间隙由 $HgTe$ 中 $E = -0.3$ 电子伏到 $CdTe$ 中的 $E = 1.4$ 电子伏变化。接近于临界成分 ($X_c = 0.1$) 时,价带顶与导带底简并,导致极小的有效质量,因而载流子迁移率发散,达到室温下迁移率值

10^4 厘米²/伏特·秒的几倍。当外磁场强度使磁通大于 1 特斯拉并且温度高于绝对温度 100 度时,对于本征区未掺杂或低掺杂的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($X = X_c$), 它的磁阻遵从: $MR = \mu_e \mu_h H^2$, 式中 μ_e 和 μ_h 分别为电子和空穴的迁移率。由于迁移率高,因而磁阻很大。但是,低磁场下也观测到很大的磁阻,原因尚不清楚。

具有巨磁阻的磁性半导体不仅在传感器和磁存储器等方面有着很大的应用潜力,而且由于比较容易平面集成,也吸引着不少新型器件的研发工作。

3. 多层膜材料

磁性薄膜作为各向异性磁阻材料,在传感器、磁记录系统等方面已经获得了广泛的应用。多层膜的研究进一步发现了巨磁阻效应,更成为目前研究的重要方面。

以目前研究较多的系统为例,多层结构由磁性 3d 元素或它们的合金薄膜被金属中间层隔开。这时两相邻的磁性膜之间的耦合有 3 种基本情况:铁磁、反铁磁或者 90° 型耦合。中间层材料可以是没有静态磁性序的非铁磁性金属(如金、铜),也可以采用具有静态磁性序的金属,例如反铁磁性的铬或锰。选用不同的中间层材料,铁磁膜之间的耦合机制就不同。前者以中间层的导电电子为中介,而后者则基于界面间直接交换的相互作用。但是,无论何种耦合机制,在磁场作用下,中间层两侧的铁磁膜都将按照一定的规律被磁化,分别具有确定的磁化矢量 M_1 和 M_2 。然而,不同情况下两铁磁膜间单位面积耦合能的大小,根据不同的耦合机制,由中间层两侧磁性膜磁化矢量 M_1 和 M_2 之间的夹角决定。

关于多层膜结构出现巨磁阻效应的原因,目前通用的解释是根据“双电流模型”用与自旋相关的电子散射来说明。巨磁阻多层膜的基本结构单元为两层铁磁膜被一中间薄层隔开,由于电子的自旋方向在散射过程中多数是守恒的,同时,自旋方向不同的两类电子都对电导有贡献,总电导率可以表示为自旋向上与向下的电子通道之和。因而,在考查材料的电阻时,对这两类电子的作用也都要考虑。但是,电子被散射的程度则由铁磁膜磁化方向与中间层界面处电子的自旋方向之间的取向关系决定。对于铁磁膜的某一磁化方向,在它和中间层的界面处,仅有一种自旋方向的电子(如自旋向上)受到强的散射,而自旋方向相反的电子(即自旋向下)则受到弱的散射。这样,当中间层两侧的铁磁膜为铁磁性耦合时,

它们的磁化方向相同,中间层两侧界面处两种自旋方向的电子中,仅有一种将受到强散射,因此多层结构的电阻较小。而当中间层两侧铁磁膜的磁化方向反平行时,其两侧界面处两种自旋方向的电子都将受到强的散射,因而,相应多层膜结构的电阻将大大增加。这样,中间层两侧的铁磁膜处于反铁磁性耦合时,多层膜将具有巨磁阻。

多层膜结构的形式多种多样。其中有一种结构为:将两个铁磁膜之一的磁化方向钉扎,钉扎的方法是选用一种适当的材料和它接触,该层材料称为“交换偏置”层;而另一铁磁层的磁化则是“自由”的,两铁磁层之间再用中间层隔开。这类多层膜结构,常被称作自旋阀系统。

4. 隧穿磁阻

这也是具有巨磁阻特性的多层膜结构,但是一种量子隧穿磁阻效应,于1975年被发现。由于导电机构的特点,常常作为另一类。它的基本结构是由两层铁磁膜夹一极薄的绝缘膜构成。铁磁性金属和化合物中导电电子的自旋是极化的,导电电子通过绝缘层进行隧道穿透时自旋守恒,同时这类穿透结存在磁阻,只是室温下很难得到较高的磁阻值。经过20多年的研究,直到1995年找出了影响磁阻的主要因素为:底层铁磁膜的表面粗糙度、界面质量、铁磁膜的畴壁以及这些因素导致的隧穿势垒等。随着薄膜技术的进步,首先是高质量、表面近于原子级平整的铁磁性底层膜的制备成功;第二,底膜上生长0.8—1.6纳米厚的Al,室温下再用氧等离子体氧化,构成 Al_2O_3 薄绝缘层,从而获得良好的隧穿结。这种隧穿的多层膜结构,电阻随外磁场变化,具有稳定的电阻值。例如,Co/ Al_2O_3 / $Ni_{80}Fe_{20}$ 系统,室温下,峰值电阻处的巨磁阻可达20.2%。相应巨磁阻的机理简单解释如下:在较高的外磁场下,两铁磁膜的磁化矢量和外场方向平行,隧穿几率高,电流大,磁阻低;当外磁场反向时, $Ni_{80}Fe_{20}$ 的矫顽力低,磁化矢量和新的外场方向平行,而矫顽力高的Co,磁化矢量仍保持和原磁场的方向相同。这样两铁磁膜的磁化矢量反平行,在反平行组态,隧穿几率和电流都低,磁阻高。这类隧穿巨磁阻,已经在很多体系中发现,包括由铁磁层Co、CoCr、CoFe、 $Fe_{0.7}Pt_{0.3}$ 和 $Ni_{80}Fe_{20}$ 被绝缘层 Al_2O_3 、AlN、MgO等隔开构成的隧穿势垒。有关隧穿的理论目前还在研究,这里不再赘述。

利用电子自旋相关的隧穿磁阻效应制备的器件

是一种新型器件,高的灵敏度和高的磁阻值具有很大的应用潜力。但达到实际应用还存在一些需要解决的主要问题。例如,通过器件的电压超过约0.1伏时磁阻下降,在2伏左右发生不可逆的击穿。此外,由于势垒较薄,温度较高时稳定性也有待改进。

三、巨磁阻材料在高技术领域的应用

巨磁阻材料由于高的磁阻值及磁阻的各向异性等优异性能,被发现后即在一些方面取代了原来应用的各向异性磁阻材料,而且随着更多新材料的研制和性能的改进,已成为高技术领域中一支重要的生力军。以下简要介绍在传感器、磁记录及磁存储系统等方面应用研究的有关情况。

1. 传感器

高性能的传感器微系统对于科学研究,机械、自动化、计算机及机器人等工程领域都有重要的作用。在相关的微系统中,磁强计、磁开关、确定方位和转速的传感器更是关键的部件。在工业和自动化领域,磁传感器因为具有稳定、抗环境干扰(如粉尘)、采用非接触性的探测方式使用方便等优良特性,通常被人们首先选用。而且,利用巨磁阻材料制备的磁传感器,灵敏度高、可微型化,并能用于探测位置、角度和转动速度。

铁基材料制备的部件,被一个辅助磁场磁化以后,用磁传感器测定部件的磁场就能确定它的位置、取向或者转动速度。当待测的磁场强度较高,达到100奥斯特以上时,目前多选用性价比高的霍尔传感器。而巨磁阻的磁传感器则适用于测定10—100奥斯特的较低磁场。这类传感器多采用由电阻构成惠斯登电桥的形式,以消除温度等对材料电阻的影响。例如,一种巨磁阻磁传感器,即为硅衬底上由巨磁阻材料构成的惠桥。其中的巨磁阻材料是一种交换偏置的自旋阀多层膜结构,它的尺度仅有10微米。该传感器不仅灵敏度高、输出信号随待测磁场强度线性变化,而且还可以在360°的范围内测定被测物的取向或转动速度。这是因为:由交换偏置自旋阀类型的巨磁阻材料构成的组元,磁阻随其中自由层磁化方向与磁场方向夹角的余弦变化。因此,只要自由层未被磁饱和,它的输出电压将近似地随磁场线性变化。而且,放置两个相互垂直的传感器,根据磁阻与磁场方向间的关系,就可以在360°范围内确定待测物的取向或转速子。

当探测的磁场强度很低时,如对 10^{-3} 奥斯特以下磁场的探测,不少研究者认为最好选用自旋相关

现代物理知识

隧穿巨磁阻材料。用这类材料制备的器件,磁阻可达 20%—25%,输出信号大,而且适当偏压时可以给出磁滞小、并随探测磁场线性变化的信号,噪音也较低。

2. 磁记录器件中的应用

在磁记录器件领域,硬盘驱动器和薄膜磁记录头在增大数据记录密度上起了非常重大的作用。利用高磁导率的磁薄膜制作的磁头厚度很小,因此可以精确地制作较窄的磁头间隙和磁道。这样,磁头中的磁通密度大,从而使灵敏度增大;同时,磁头较小的厚度更容易装到磁道上,读出数据的空间分辨率也进一步得到改进。这些因素都促使硬盘驱动器的记录面密度不断提高。1979年IBM公司宣布研制成功利用电镀的坡莫合金薄膜作为磁芯的薄膜磁头,接着,1990年IBM又第一个研制出用于高密度磁记录的复合型磁阻薄膜磁头。由于薄膜磁头的出现,使磁记录的面密度以每年60%的速度增长。近年来,巨磁阻多层膜的应用,更进一步加大增长速度。

复合型磁阻薄膜磁头,它的读和写组元是彼此分离的。写组元仍然采用能够产生较强磁场的单层薄膜构成的磁头,而读磁头则采用了具有巨磁阻特性的多层膜制成。1996年日本的富士通和东芝公司研制出记录密度可达每平方英寸(约 9cm^2)5GB的硬盘驱动器系统。系统中的读磁头就是用自旋阀多层膜结构的巨磁阻材料制成的。

巨磁阻材料在硬盘驱动器上的应用,极大地促进了容量大、体积小的系统的面市。吸引着众多生产厂商投入更多的研发力量。其中特别需要着重解决的问题是:随着系统尺度的不断减小,由于其中磁道的横向尺寸很小,退磁时边界效应的影响很大,解决退磁将是很大的问题。

3. 磁随机存取存储器

20世纪60年代磁芯存储器被用作计算机中的随机存取存储器。为了减小存储器的尺度,曾经试图利用坡莫合金小片代换磁芯,并利用它的各向异性磁阻特性读出数据,但是未能获得成功。巨磁阻材料的出现,这种设想再一次被提到研究日程。自旋阀、自旋隧道以及自旋隧穿巨磁阻结构都已经被推荐用于研制高密度固定随机存储器。同时,巨磁阻材料的应用,磁随机存储器技术中最困难的问题之一:信号弱所导致的较长读取时间,也将有望得到解决。

霍尼威尔(G. G. Honeywell)曾经首先论证了采

用巨磁阻材料工作的一种随机存储器芯片的结构,读出线宽约2微米。一个小单元的结构简述如下。衬底上光刻一个窄条,窄条内是被一层薄导电膜隔开的两层铁磁膜,上面再覆盖一层导体膜。当电流通过顶部导体层时产生磁场,同时这种结构还限定了铁磁膜的磁化方向将沿着条的长轴方向。两铁磁膜具有不同的厚度或者组分。当顶层产生的磁场较低时,使两铁磁层中之一磁化反向,而数据则存储在另一个需要更强的磁场磁化才能反向的磁膜中。此外,当存储数据的磁膜磁化方向保持不变时,另一个较软磁膜的磁化方向则可随外磁场方向的变化而改变。这样,这种多层膜结构的磁阻就将随外磁场的大小和方向而改变。当外磁场从某一负值到某一正值连续扫描时,小单元的磁阻便随之增大或减小。在它的磁阻值变化可以利用的范围内,存储数据“1”或“0”所对应的磁阻变化恰好具有相反的符号,从而被读出。

研制中稳定的磁随机存储器单元的读出线宽可小于0.5微米。为避免如此窄的读出线端部的磁化反常,端部形状仍是有待研究和解决的问题。此外,亚微米巨磁阻随机存储器单元,需要一种改进的工作模式,利用自旋阀巨磁阻的结构被认为是更有希望的方案。这方面有大量的工作需要研究。

以上只是列举出巨磁阻材料主要应用的几个方面,此外,磁强计、磁开关、自控元件等,特别是在微型系统中,巨磁阻材料都将大有用武之地。

自1988年巨磁阻效应被发现以来,很快就吸引了众多研究者的极大兴趣,新材料和有关机理以及在高技术中的应用等方面都取得了不少的进展。很多有待解决的问题和潜在的巨大应用前景,巨磁阻效应仍是当前凝聚态物理和材料科学的前沿和热门研究课题之一。

作者简介



王文采,男,1962年毕业于北京大学物理系。北大物理学院教授。多年来从事凝聚态物理和材料科学的教学和科研,特别是固体结构的分析与研究。主要工作方向为:无序体系结构的X射线吸收精细结构谱(XAFS)的研究、固体结构及其与性能的关系等。