

汞系氧化物超导体发现后，元素部分替代方面的工作开展很多，如用 Tl, Bi, Pb 和 Cu 代 Hg，用 La 和 Sr 代 Ba，用 Y 及其他稀土元素代 Ca。其主要的目的一是为了揭示 T_c 变化的规律，为机理研究提供实验依据；二是力图在常压下制备 150K 以上 T_c 的超导体，那样的话，就可用沸点 145K 的四氟化碳来保持超导电性。目前所有进行的元素部分替代都是使得 T_c 下降。有趣的是，Hg 部分替代 Tl 或 Bi 却能使 Tl 系或 Bi 系的 T_c 增加，如 $Tl_{1.6}Hg_{0.4}Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ 的 T_c 为 130K，比 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ 的 125K 提高 5K，这正说明 Hg 在提高 T_c 中扮演着独特的角色。

颖而出，既带来了迄今最高的 T_c ，又带来较高的不可逆线，这不仅向理论基础研究提出了挑战，也为应用提供了新的选择机会。如果说 90 年代以来高温超导研究已进入凭借实力竞争的稳步发展时期的话，汞系超导体的问世则意味着在这个领域依然存在着发现新大陆的机遇。究竟还有多少氧化物超导体？最高 T_c 能达到多少？首先应用的超导体是什么体系？这些只有时间才能给出最佳回答。

- [1] A. Schilling et al., *Nature*, **363**(1993), 56.
- [2] S. N. Putilin, I. Bryntse and E. V. Antipov, *Mater. Res. Bull.*, **26**(1991), 1299.
- [3] S. N. Putilin et al., *Nature*, **362**(1993), 226.
- [4] J. L. Wagner et al., *Physica C*, **210**(1993), 447.

综上所述，汞系铜氧化物高温超导体的脱

金属磁性多层膜的新颖特性——巨磁电阻效应¹⁾

阎明朗 李淑祥

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

磁性和非磁性层交替重叠构成的金属磁性多层膜常具有巨磁电阻效应，其中每层膜约几个纳米厚。出现巨磁电阻效应的基本条件是：在外磁场下相邻磁层磁化强度取向发生相对变化。巨磁电阻效应的物理起源是，其自旋与局域磁化强度平行和反平行的电子受到的散射不同。散射的不同既可能来自散射中心的特性，又可能源于两种自旋电子的能态密度的差异。由于信息存储技术中磁电阻“读出”磁头有巨大的应用前景，巨磁电阻效应引起了人们的极大兴趣。

关键词 多层膜，巨磁电阻

Abstract

Metallic magnetic multilayer systems, in which thin magnetic films with a thickness of a few tens of Å, are separated by non-magnetic metal films with a thickness on the order of tens of Å, can exhibit the giant magnetoresistive effect. The primary requirement for the effect to appear is that the relative orientation of successive magnetic layers must be susceptible to change by the application of a magnetic field. The basic physical origin of the effect is the differential scattering of electrons parallel to or antiparallel to the local magnetization. This differential scattering arises either from the different characters of the scattering centers or from the different functions of density of states for the two spin species. Because of its technological potential of magnetoresistive read heads in information storage technology,

1) 磁学国家重点实验室资助项目。

the giant magnetoresistive effect is of great interest.

Key word multilayer, giant magnetoresistance

人造有序材料的制备是 20 世纪后期发展起来的尖端技术,除了半导体超晶格以外,磁性多层膜系统也展现出新颖和有趣的物理现象。后者在信息存储与检索、新型磁体合成等许多技术方面表现出了巨大潜力。磁性薄膜的应用主要在信息存储技术方面,如计算机存储、集成化微波电路和光通讯。据 1992 年的估计,在这方面每年投资约 60 亿美元,美国占了约三分之一。在 1991 年美国举行的第一届 21 世纪薄膜科学与技术国际讨论会上,磁学组认为磁性材料的研究“将来取决于薄膜”,近年发现的巨磁电阻效应特别受到青睐。到会人员一致认为:“巨磁电阻效应多层膜材料的进展,不仅将获得巨大的经济效益而且还对固体中磁性量子理论提供了新的了解……。”^[4] 美国电子与电机工程学会 1993 年 1 月正式宣布,在计算机高密度记录方面,去年硬盘技术有两个关键性的发展,其一就是国际商用机器公司(IBM)研制的磁电阻读出头(现采用通常的坡莫合金薄膜),并指出 90 年代采用具有巨磁电阻效应的多层膜将把此技术推入更高阶段,使得在硬盘实现高于 10Gb/in^2 的密度成为现实。

本文仅对金属多层膜的巨磁电阻现象作一介绍,内容涉及到什么是巨磁电阻,在什么情况下会出现,给出巨磁电阻效应简要而有启发的解释,以及巨磁电阻效应之所以引起兴趣的一些应用领域。对于这种效应及薄膜系统的进一步了解, Fert^[2], Parkin^[3] 和 Daughton^[4] 等已做了详细论述,这里不再赘述。

一、金属磁性超晶格——磁性多层膜

金属磁性超晶格是以一定方式、重复交替沉积两种或更多种化学组分(其中至少有一种是磁性组分)所形成的界面清晰的金属多层膜。磁性薄膜的物理现象包括磁性表面和界面的微波特性、各向异性、磁光效应、磁电阻特性、磁致

伸缩、静磁学和磁交换耦合等。目前最常用的制备金属多层膜的方法仍是溅射、蒸发和分子束外延。这种多层膜的结构为:基片 S, 周期数为 n 的铁磁/非铁磁多层膜。其中,铁磁金属 A 的厚度为 x (具有 ξ 个单原子层), 非磁性金属 B 的厚度为 y (具有 η 个单原子层)。这种多层膜通常记为 $S[A(x)/B(y)]_n$, 或 $S[A(\xi)/B(\eta)]_n$ 。非磁性金属层称为间隔层, x, y 的范围由几 Å 到几百个 Å。有时在多层膜上覆盖一个薄保护层。近四年,对于多层膜中磁层间的耦合特性及输运特性,特别是外磁场存在时与电导率有关的特性兴趣日益增加,主要工作集中在被非磁性金属 Cr, Re, Ru, Cu 和 Ag 层所隔开的铁磁性的 Fe, Co, Ni 及 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 组成的多层膜系统。这些系统存在两种密切相关的效应:

- (1) 非磁层隔开的铁磁层层间耦合强度随非磁层厚度变化呈周期振荡。
- (2) 金属多层膜的“巨磁电阻效应”及其周期振荡。

二、巨磁电阻效应的发现

磁性材料有三种电阻变化,一种是固定温度下磁化强度变化引起的电阻变化。一种是温度影响磁化状态而引起的电阻变化,另一种是磁化强度与通过材料的电流的相对取向不同所引起的电阻变化。最后一种电阻变化称为各向异性磁电阻效应 (anisotropic magnetoresistance), 简写为 AMR。这是因为磁场的存在改变了通过该磁场电子的轨迹。对于多数金属,这种效应很小,少数的特殊材料中也不超过 5%。1988 年, Baibich^[5] 报道了惊人的发现:低温下,由金属铁层和金属铬层交替重叠的多层膜(记为 $(\text{Fe}/\text{Cr})_n$, n 为周期数),其电阻随外磁场的增加变化达 50%(图 1)。随之,在大量其他金属制成的多层膜系统中,也发现了这种巨大

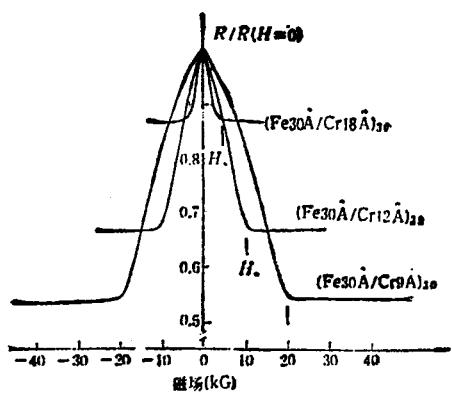


图 1 $(Fe/Cr)_n$ 多层膜的巨磁电阻效应^[5]

的磁电阻效应，并立即冠以“巨磁电阻效应 (giant magnetoresistace)”，简写为 GMR。

三、出现 GMR 的条件

在磁性多层膜中出现巨磁电阻效应必须满足两个条件：

- (1) 相邻磁层中磁矩的相对取向通过某种方式发生变化。
- (2) 各单层厚度必须小于多层膜中电子的平均自由程若干倍。

在由铁磁性过渡金属 Fe, Co, Ni 及其合金为磁性层，而金属 Cr, Ru, Re, Cu, Ag 等为非磁性层组成的(磁层/非磁层)多层膜系统中，同一磁层内磁矩彼此平行排列，形成一个统一的层内磁矩；相邻铁磁层间的磁矩则可能平行排列(铁磁耦合)或反平行排列(反铁磁耦合)，这取决于非磁性间隔层的厚度和特性。对一个给定的系统，磁层之间的耦合强度随间隔层的厚度呈周期振荡。在反铁磁耦合的系统中，相邻磁层间磁矩反平行排列。在足够大的外场下，[例如，对于 $(Fe/Cr)_n$ 系统约 20 kOe]，反铁磁耦合被克服，所有磁层磁矩平行排列。这时多层膜的电阻比磁矩反平行时大为减小。对于不同的系统，这种差别由百分之十到百分之几十，这就是巨磁电阻效应。

最初在 $(Fe/Cr)_n$ 多层膜中发现巨磁电阻效应时，人们认为层间反铁磁耦合是因 Cr 的

某些特殊性质所致。可是不久发现：(1) 其他许多由磁性金属和非磁性金属组成的多层膜系统都有 GMR 效应；(2) 许多非磁性金属间隔层都会导致磁层间反铁磁耦合；(3) 随间隔层的厚度不同，层间耦合呈反铁磁-铁磁振荡。通过非磁层为媒介的磁层间交换作用的机理是许多理论研究的课题，本文不涉及。有兴趣的读者可参看有关文献[2—4, 6]。

四、GMR 效应的模型

基于磁性金属中导电过程的两流体图像^[6]，可以对巨磁电阻效应作定性了解。按量子力学，电子分为两类，一类自旋平行于局域(某一磁层中)磁化强度，另一类自旋反平行于局域磁化强度。金属中电阻大小取决于电子所受到的散射。如果散射过程强而有效，电子平均自由程短，电阻大。与其相反，弱散射过程导致电子平均自由程长和电阻低。巨磁电阻效应的存在关键在于，对一种自旋取向的传导电子的散射比对另一种自旋取向的传导电子的散射更强。各种金属组合的实验结果大量出现，使得与自旋取向相关的散射理论日臻完善。这里我们先阐述为什么自旋相关散射导致巨磁电阻，然后对取向不同的电子受到不同散射作简单解释。

为具体分析且不失一般性起见，假定磁性金属中，自旋与磁矩反平行的电子受散射非常强，在磁矩“向上”的区域里，自旋“向下”的电子(即反平行)具有很短的平均自由程，其电阻很大；相反，自旋“向上”的电子(即平行)具有长的平均自由程和低的有效电阻。考虑图 2 所示的多层膜系统电子的传导过程，图 2(a) 中相邻磁层磁矩相互反平行排列，按上述假定，没有哪一类电子可以横穿两个磁层；与其相反，图 2(b) 中相邻磁层磁矩相互平行排列，在某一磁层受到弱散射的自旋“向上”的电子，在所有磁层中都受到弱散射，可以相对自由地横穿各层，另一半电子不能横穿各层。在自旋平行和反平行排列的两种磁状态所测量的电阻存在明显差别。

这种情形能用电阻网络直观表示(图 3)，低阻态表示为大电阻和小电阻并联，有一低电阻通路；而高阻态则表示为大电阻和小电阻串联后并联，无低电阻通路。

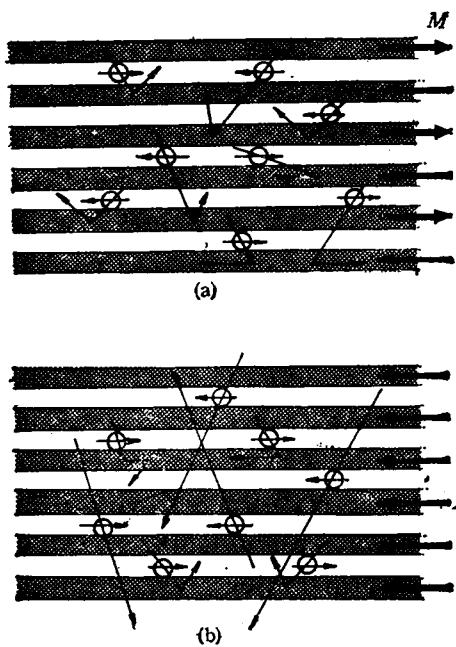


图 2 多层膜中的电子散射
(a) 磁矩反平行排列；(b) 磁矩平行排列

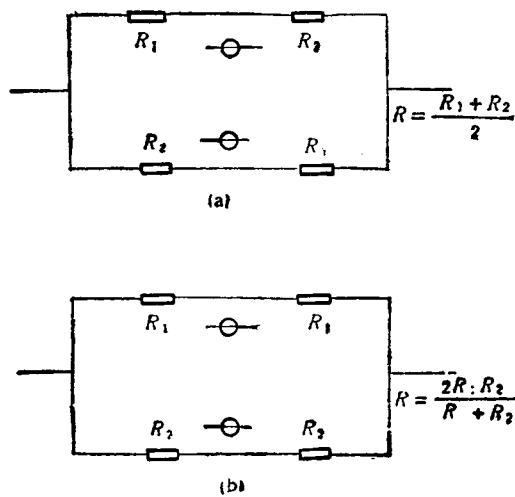


图 3 多层膜中的电阻网络示意图

图 2 所示的散射方式是发生在材料内部而不是在界面。有关 GMR 的初期理论认为，非磁性金属和磁性金属界面上的自旋散射不同。

后来发现，无论是在界面还是层内，只要有不同的自旋散射，就有巨磁电阻效应存在。因此，为了了解基础物理现象，知道不同散射的机理和区域是重要的。大量的研究表明，至少在大 $\Delta R/R$ 的系统中 ($\Delta R = R_H - R_{H=0}$, $R = R_{H=0}$)，表面散射占统治地位。

下面谈为什么两种不同的自旋电子会受到不同的散射。在每一次散射事件中，电子以一种状态(由速度表征)进入，与散射中心相互作用后，以不同的速度状态出现。散射发生的几率既依赖于散射中心的截面，又依赖于实际的可进入的散射终态。若要散射过程和电子自旋取向相关，则需要：(1) 散射中心对一种自旋取向的散射比对另一种更有效；(2) 一种自旋终态的占有率比另一种大。以上两个条件在过渡金属中都满足。

在初期处理 (Fe/Cr)_n 巨磁阻效应的理论中，假定散射过程在界面，并测量了界面 Cr 的散射效率。以前 Fert 和 Cambell 确认，溶于 Fe 和 Ni 中的各种过渡金属原子对自旋向上和自旋向下的电子散射不同，尤其是对 Fe 中杂质 Cr 原子的散射而言，自旋平行于 Fe 磁矩的电子比自旋反平行于 Fe 磁矩的电子散射效率大七倍^[6]。

用散射体特性解释 GMR 并不完整，因为，必需考虑到被散射电子的终态占有率，图 4 给出过渡金属的态密度函数，交换作用使 d 带劈裂，自旋向上的 d 带在费米能级下部，是全满的。再假定 d 带电子局域在其基质原子上，所有传导靠 s 电子。从图 4 中看到，不改变自旋取向，自旋向上(或大多数)电子仅在自旋向上的 s 带散射，终态占有率很小；而自旋向下(或少数)电子不仅散射到 s 带而且散射到自旋向下的 d 带。根据这种图像，高电阻率电子是那些自旋取向与局域磁矩方向相反的电子，低电阻率电子是那些自旋取向与局域磁矩方向相同的电子(见图 2)。这种 GMR 态密度理论已由 Edwards^[7] 等人做了定量研究，并且应用到 Co/Cu 和 Fe/Cr 多层膜中。

从以上可以看出，GMR 的散射体模型和

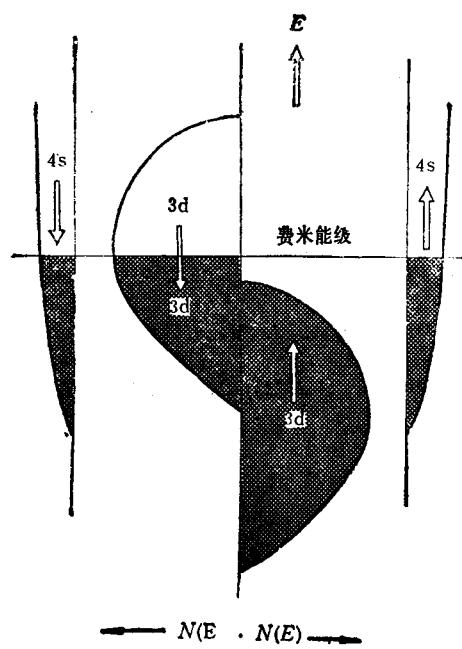


图 4 过渡金属的态密度函数

态密度模型都有各自的证据及理由。然而，目前并不知道在什么情形下用哪一种模型或两种模型混合使用。更不利的情形是有时两种理论之间还存在冲突和矛盾。尤其是 Fe/Cr 系统，Cr 散射理论预计少数载流子是低阻“载体”；而态密度理论则认为多数载流子是低阻“载体”。界面的非理想特性使得整个情形更加混乱。界面粗糙度及界面扩散的问题须进一步研究。显然，为了解决巨磁电阻效应的理论问题，需要设计和完成比磁电阻效应本身更加细致的实验。

五、应 用

巨磁电阻效应的主要应用是在信息存储系统中作为读出磁头。目前受到广泛重视的是下一代硬盘系统中磁电阻读出磁头和感应写入磁头，可使密度超过 10Gb/in^2 。在这个密度下只有磁电阻头表现出高灵敏度和低噪音，因为，磁电阻头探测的是磁通，而不是磁通的变化率，所以灵敏度与记录数据介质的线速度无关，这对小尺寸磁盘尤其重要。

磁电阻头探测介质记录位间的漏磁场垂直分量，利用制备工艺使磁头成为单畴，再加偏场

使磁头“线性化”，即磁头信号输出随探测磁场呈线性变化。外部偏场可由永久磁铁，或 FeMn，TbCo 等反铁磁材料提供。目前，磁电阻磁头中磁敏材料是坡莫合金，其 $\Delta R/R$ 约 3%。很显然，若磁敏材料的 $\Delta R/R$ 提高 10 到 20 倍将是十分吸引人的。

磁电阻特性如图 1 所示的 $(\text{Fe/Cr})_n$ 系统不能作为磁头材料，原因是饱和场太高。事实上，所有这种零场时反铁磁耦合的薄膜系统都面临相同问题，所以，降低饱和场是关键。目前已提出几种方案解决这个问题，例如，使磁矩为非交换耦合性的，如图 5 所示的三层膜系统，两种不同的磁性层被非磁性层隔开，这种系统被称为自旋阀 (spin valve)^[8-10]。上部磁层被钉扎取向，非对称交换耦合成反铁磁体，下部磁层中磁化强度相对上部磁层来回转动，其磁滞回线和磁电阻行为如图 5(a) 所示；另一种是使上部磁层的矫顽力明显高于下部磁层，根据磁滞回线特性转换两个不同矫顽力薄膜的相对取向，其磁电阻行为如图 5(b) 所示。这种自旋阀材料能为磁电阻读出磁头实现低饱和场而达到前所未有的灵敏度，利用自旋阀材料实现磁性存储记录也是可能的。用传统的磁电阻材料(坡莫合金)制作的磁电阻存储器已有报道。由于具有大的磁电阻变化率 $\Delta R/R$ ，用巨磁电阻材料制备这类存储器将引起革命化的进展。

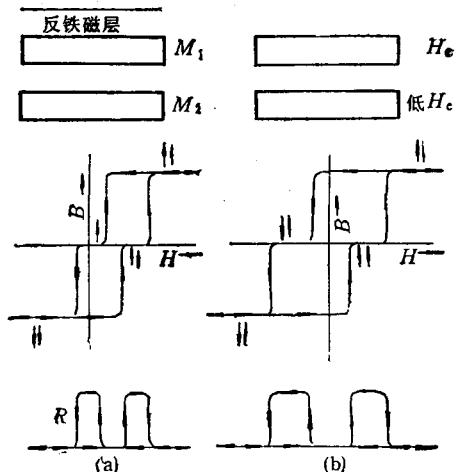


图 5 自旋阀门的磁滞回线和电阻变化
(a) 反铁磁钉扎；(b) 不同矫顽力

在金属多层膜中，相邻磁层磁矩取向发生变化时出现巨磁电阻效应。基本物理起源是对自旋不同的电子的散射不同，但仍缺乏定量的理论了解。由于在信息存储技术中的应用潜力，人们对巨磁电阻现象的研究具有极大的兴趣。

- [1] R. P. H. Chang, and J. M. Poate, *Mater. Res.*, No. 11 (1991) 63.
- [2] A. Barthelemy and A. Fert, *Phys. Rev. B*, **43** (1991), 13124.
- [3] S. S. P. Parkin, N. More and K.P. Roche, *Phys.*

- Rev. Lett.*, **64**(1990), 2304.
- [4] J. M. Daughton et al., *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-28** (1992), 2488.
- [5] M. N. Baibich et al., *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 2472.
- [6] A. Fert and I. A. Campbell, *J. Phys. F* **6**(1976), 849.
- [7] D. M. Edwards et al., *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-27** (1991), 3548.
- [8] B. Dieny et al., Mauri, *Phys. Rev. B*, **43**(1991), 1297.
- [9] B. Dieny et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **93** (1991), 101.
- [10] B. Dieny et al *J. Appl. Phys.*, **69** (1991), 4774.

谈谈浸润相变

宋 岩

(中国科学院理论物理研究所,北京 100080)

浸润相变通常指液体在固体表面上所发生的从部分浸润状态到完全浸润状态的转化。简要介绍了与这一现象有关的概念、性质和具体应用，描述了实验上对浸润状态的测量，并说明了与浸润相变有关的一些现象。另外，还介绍了所谓动力学方法对 Sullivan 流体浸润相变的理论研究，即通过数学类比，将浸润相变这一热力学问题化成保守势场中经典粒子运动的力学问题来研究。

关键词 界面, 浸润相变, van der Waals 理论, 动力学模型, 应用

Abstract

The term “wetting transition” usually refers to a transition from partial wetting to complete wetting of a liquid on a solid substrate. The present paper introduces briefly some related concepts, properties and practical applications of wetting transition its experimental measurements and gives illustrations of some other phenomena involved. In theoretical aspect this article presents the so called dynamical approach to the study on Sullivan fluid, i.e., by mathematical analogy the thermodynamical problem of wetting transition can be transformed into a dynamical problem of a classical particle moving in a conservative potential. Some necessary reference are listed in the article also.

Key words interface, wetting transition, van der Waals theory, dynamical model, practice

一、浸润现象和浸润相变

浸润现象在我们日常生活中是司空见惯的。我们都有这样的经验：将一滴水滴在一干

净的水平玻璃板上，水滴将沿玻璃表面扩散开来，直到成为薄薄的一层；反之，如在玻璃板上滴一滴水银，它将始终保持球形形状不变。之所以有如此的不同，是因为水和水银对玻璃有着不同的浸润行为，象水那样在玻璃表面扩展