

半金属磁性材料研究进展^{*}

任尚坤ⁿ 张凤鸣 都有为

(南京大学固体微结构国家重点实验室 江苏省纳米技术重点实验室 南京 210093)

摘要 半金属材料是一种新型的功能自旋电子学材料,是一种具有特殊能带结构的物质,近年来日益受到人们的关注.半金属材料从微观上具有导体和绝缘体双重性质:对一种自旋取向的电子其能带结构呈现金属性,而另一自旋取向的电子其能带结构呈现绝缘体性.文章着重对 Half-Heusler 结构半金属材料、CrO₂ 铁磁半金属、Fe₃O₄ 亚铁磁材料半金属、反铁磁材料半金属和钙钛矿及双钙钛矿半金属的结构特性进行分析和综述,并对半金属材料的应用原理和应用前景作了阐述.

关键词 半金属,铁磁性,铁磁材料,自旋电子学

Half-metallic ferromagnetic materials

REN Shang-Kunⁿ ZHANG Feng-Ming DU You-Wei

(Nanjing University, Solid State Microstructure National Laboratory, Nanjing 210093, China)

Abstract Half-metal magnetic materials are a new kind of spintronics material with a special energy band structure. They exhibit the metallic behavior of majority-spin electrons and the insulating behavior of minority-spin electrons, and are thus attracting more and more attention in recent years. In this paper, the space structure and relevant physical properties of Half-Heusler structure half-metallic ferromagnetic materials, CrO₂ ferromagnetic half metal, Fe₃O₄ sub-ferromagnetic half metal, anti-ferromagnetic half metals, and perovskite and double perovskite half metals are reviewed. The principle and prospects for their applications are also analyzed.

Key words half-metallic, ferromagnetism, ferromagnetic materials, spintronics

早在 20 世纪 80 年代,荷兰 Nijmegen 大学的 Rob de Groot^[1]等人对三元合金 NiMnSb 和 PtMnSb 等化合物进行计算时发现了一种新型的能带结构,并称这类化合物为半金属(half-metallic)磁性材料.这些材料是一种新型的功能材料.其新颖之处在于具有两个不同的自旋子能带.一种自旋取向的电子(设定为自旋向上的电子)的能带结构呈现金属性,即在费米面上有传导电子存在,具有金属的行为;而另一自旋取向的电子(设定为自旋向下的电子)呈现绝缘体性质或半导体性质,即费米能级恰好落在价带与导带的能隙中,所以半金属材料是以电子的两种自旋行为(即金属性和非金属性)为特征的新型功能材料.这里所说的半金属(half-metal)不同于传统意义上的半金属(semi-metal)(例如铋,

石墨等).de Groot 等人命名的这种半金属通常在宏观上表现为具有金属性的磁性化合物,微观上在晶体结构、键的性质以及较大的交换劈裂等因素的共同影响下,其能隙恰好只在一个自旋方向的子能带中打开,从而实现了金属性与绝缘性的共存,这里我们称其为半金属磁性材料.

由于半金属铁磁体的特殊能带结构,导致具有 100%的传导电子极化率^[2].电磁性质与电子的自旋相关,这种不对称的能带结构反映了 C_{1v} 结构相的本质特征,将具有非常重要的应用价值.半金属材料大致可分为以下几类:Half-Heusler 结构半金属

^{*} 国家重点基础研究发展计划项目(批准号:G199906508)资助项目
2003-05-07 收到初稿,2003-07-14 修回

ⁿ 通讯联系人. E-mail: DG0222007@ymal.nju.edu.cn

(如 NiMnSb, PtMnSb); CrO₂ 类半金属 (如 CrO₂, CoS₂); 尖晶石型半金属 (如 Fe₃O₄, CuV₂S₄); 钙钛矿型半金属 (如 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃, La_{2/3}Ba_{1/3}MnO₃) 和其他类型的半金属.

1 半金属的能带结构^[3]

固体中的能带体现了电子具有的能量和动量的关系. 一般来说每种自旋取向的电子都有自己的能带体系. 对于非磁性材料 (如硅), 两种自旋取向的电子的能带具有完全的对称性, 总磁矩为零, 所以自旋特性被忽略. 同时, 在价带与导带之间存在着明显的带隙, 费米面处于价带与导带之间, 材料表现为半导体行为. 在磁性材料中 (如金属铁), 电子态密度随能量的分布关系是关于自旋取向非对称的, 费米面上电子态密度连续, 不存在带隙, 一种自旋取向的电子态密度大于另一种自旋取向的电子态密度. 由于同自旋取向和异自旋取向的电子相互作用不同, 导致电子自旋的不平衡和两自旋能带的差异. 这种物理描述严格来说适于绝对零度的情况. 在现实世界中, 温度扰动对电子自旋的影响是非常明显的. 但只要温度低于磁性材料磁有序温度的三分之一, 还是一种很好的物理近似.

图 1 为半导体硅的电子态密度随电子能量的分布关系. 从图 1 可以看出, 半导体硅的电子态密度随能量对称分布, 自旋向上和自旋向下的电子态密度具有相似性, 总磁矩为零. 在价带与导带之间存在着明显的带隙, 费米面处于价带与导带之间, 表现为材料的半导体行为.

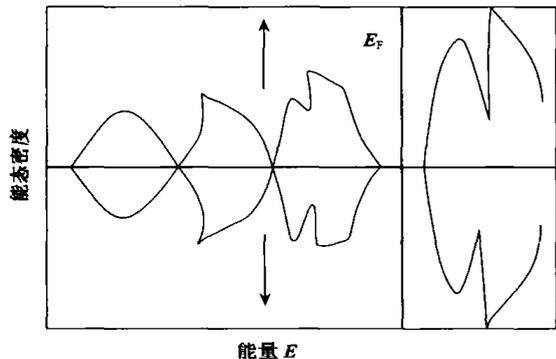


图 1 半导体硅的电子态密度随能量的分布关系

图 2 为金属铁的电子态密度随能量的分布关系. 从图 2 可以看出, 金属铁的电子态密度随能量非对称分布, 费米面上电子态密度连续, 不存在带隙, 自旋向上的电子态密度大于自旋向下的电子态密

度, 导致电子自旋的不平衡和两自旋能带的差异及磁性的产生.

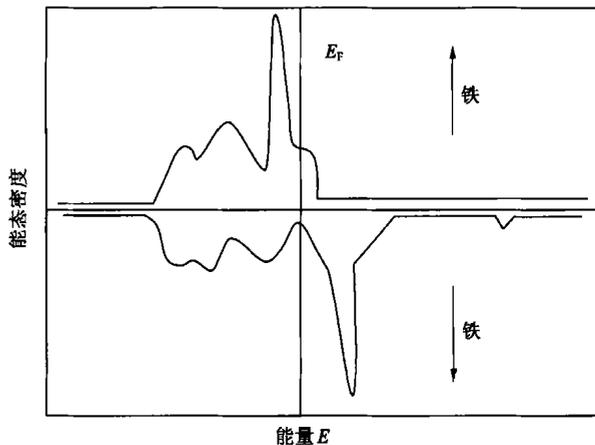


图 2 金属铁的电子态密度随能量的分布关系

图 3 为半金属 CrO₂ 的电子态密度随能量的分布关系图. 在图 3 中, 费米面处的电子自旋极化方向都相同, 电子的极化率达 100%. 自旋通道间的能量带隙导致了磁矩的量子化. 每个原胞的价电子数为自旋向上和自旋向下的价电子数之和 $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$, N_{\uparrow} 和 N_{\downarrow} 都为整数. 净自旋 $N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$ 也为整数. 自旋磁矩 $M = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) \mu_B$ 为玻尔磁子的整数倍, 是量子化的. 对于通常的磁性金属, N_{\uparrow} 和 N_{\downarrow} 都为非整数, 其磁矩也为非整数, 例如 Fe, Co 和 Ni 的每个原子的磁矩分别为 $2.216 \mu_B$, $1.715 \mu_B$ 和 $0.606 \mu_B$. 自旋磁化率是磁化强度对外加磁场的导数, 对于半金属材料, 磁化强度不随外磁场而改变, 自旋磁导率也失去了其应有的意义. 初始磁导率的变化规律是多晶系统磁结构性质和半金属特性的反映.

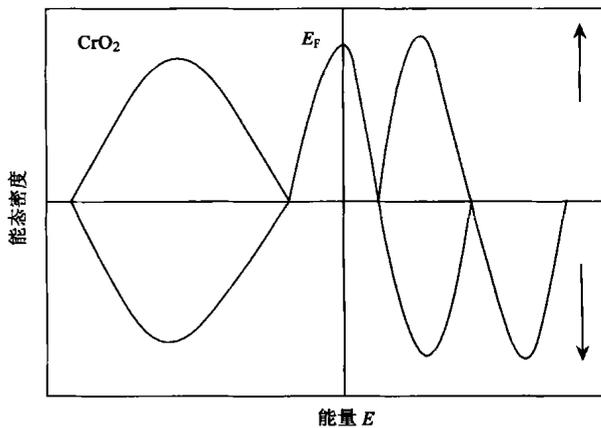


图 3 半金属 CrO₂ 的电子态密度随能量的分布关系

2 半金属的晶格结构及物理特性

2.1 Half-Heusler 型半金属

Heusler 相具有立方 $L2_1$ 结构^[4,5] ($Fm\bar{3}m$ 空间群), 可表示为 X_2YT . 其中 X 代表过渡族元素, 如 Pt, Co, Ni; Y 也代表过渡族元素, 如 Mn, Nb; T 表示 s-p 元素, 如 Sn, Sb, Bi, Al, Si, Ga, Ge 等元素, 是一种典型的三元合金. 如图 4 所示.

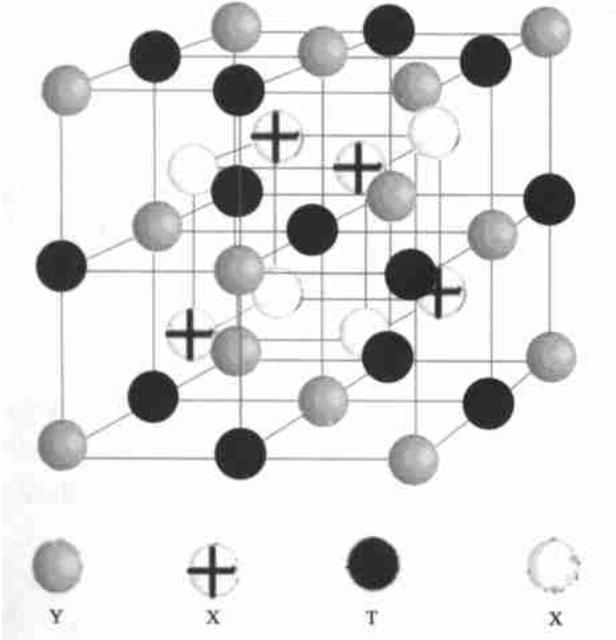


图 4 Heusler 合金单胞结构图

从 X_2YT Heusler 相结构可以看出, 每个晶胞含 4 个原子, X(1/4, 1/4, 1/4), Y(0, 0, 0), X(3/4, 3/4, 3/4), T(1/2, 1/2, 1/2). 4 个原子分别对应 4 个面心立方点阵, 是 4 个立方点阵格子的叠合; Y 和 T 原子构成氯化钠结构, X 原子分布在 Y 和 T 原子分别组成的四面体中心. 即 X 原子组成简单立方结构, Y 和 T 分别交替居其体心.

Half-Heusler 相也是一种三元化合物, 这种晶体结构 ($F\bar{4}3m$ 空间群) 可由 Heusler 结构 ($Fm\bar{3}m$ 空间群) 推出. Half-Heusler 合金半金属可表示为 XYT . 其中 X 代表过渡族元素, 如 Pt, Ni; Y 也是过渡族元素, 如 Mn, Nb; T 表示 Sb, Bi, Sn 等元素. 从化学结构的观点来看, Half-Heusler XYT 结构只有通过共价键才能构成. 因 XYT 相结构远未饱和, 导致晶格不稳定, d 电子产生无序. Half-Heusler 化合物相邻 X 原子之间的距离为 4.2\AA 大于 Heusler 化合物中 X 原子之间的距离 3\AA . 其晶格常数为 5.932\AA 左右. 这种结构特征导致 d 电子波函数较

弱地重叠和电子态密度能隙的出现. 这种特征引起电子特性和磁特性的巨大变化. 所以 Half-Heusler XYT 合金只有当 T=Sn, Sb 和 Bi 等元素时所形成的多共价键化合物才能构成较稳定的相结构.

XYT Half-Heusler 结构如图 5 所示, 每个晶胞含 3 个原子, X(1/4, 1/4, 1/4), Y(0, 0, 0), T(1/2, 1/2, 1/2), (3/4, 3/4, 3/4) 为空格. 这种结构不太稳定, 实验上只观察到 Sb, Bi 和 Sn 构成的较稳定的 Half-Heusler 结构材料.

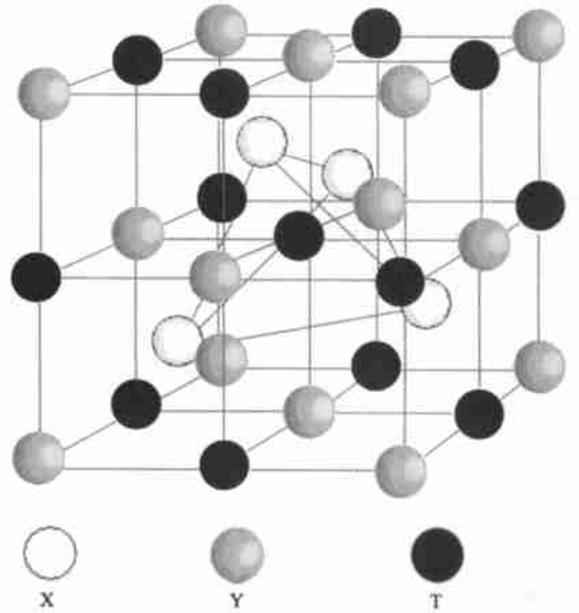


图 5 Half-Heusler 合金单胞结构图

2.2 CrO_2 型半金属

CrO_2 是一种技术上非常重要的过渡金属二元氧化物铁磁材料. 针状 CrO_2 磁粉已被广泛用于磁记录材料. 由于人们只注重磁记录应用方面的研究, 对其电子结构等物性机理方面很少涉及. 1971 年, Goodenough^[6] 提出了第一个定性物理模型, 1986 年, Schwarz^[7] 提出了自洽能带结构理论. 理论研究的结果产生了一个很有趣的结论, 即 CrO_2 是一种半金属铁磁材料. 这种能带结构类型将能产生明显的磁光效应. 1987 年, Kämpfer^[8] 等人利用自旋高分辨光电发射方法对 CrO_2 费米面处的电子极化率进行了测量, 发现确实存在 100% 的电子自旋极化率, 但却是在费米面以下 2eV 附近. CrO_2 为金红石结构, 虽然 CrO_2 的晶体结构比较简单, 但大于子能带宽度的交换劈裂已足以使它形成半金属性.

从结构物性机理来看, CrO_2 是一种具有金属导电性的铁磁氧化物材料, Cr 以四价离子 Cr^{+4} 的形式存在, 两个 3d 电子占据 t_{2g} 轨道. 1998 年, Korotin^[9]

等人对 CrO_2 为什么具有铁磁特性进行了解释. 他们的理论计算结果认为, 氧的 $2p$ 能带扮演着(或部分扮演着)电子或空穴的角色, 可随时提供空穴和电子, 导致 Cr 原子混合价态的存在; 在相当大的布里渊区范围内, 费米面下 1eV 左右, 自旋向上能带中的自旋电子具有较强的集聚性. 一方面说明自旋向上的自旋电子完全占据局域下的 xy 轨道, 另一方面具有 d_{yz+zx} 特征的 d 态与 O 的 $2p$ 能带杂化扩展相交于 E_F 处. 局域的 d_{xy} 自旋和 d_{yz+zx} 能带自旋电子密度之间相互耦合的洪特规则使 d_{yz+zx} 能带发生极化, 通过双交换耦合机理产生铁磁特性. 所以 CrO_2 的金属性和铁磁性密切相关.

进一步的研究表明, CrO_2 的金属态具有很强的关联性, 这意味着一些关联效应已超出局域态近似所允许的范围^[10]. 这种物理图像已被一系列的实验观察所证实. X 射线光电子能谱揭示出确实存在轨道极化现象. 从交换劈裂能 $\Delta_{\text{ex-spl}}=3.2\text{eV}$ 可看出确实存在关联效应, 局域自旋密度近似理论方法计算的交换劈裂能数值仅为 $\Delta_{\text{ex-spl}}=1.8\text{eV}$. CrO_2 半金属电阻率随温度的关系类似于关联费米液体^[11], 即 $\rho=\rho_0+AT^2+BT^{7/2}$, 该式中的最后一项来源于双交换铁磁体中两磁子涨落的载流子散射^[12].

最近, 美国霍布金斯大学、布朗大学和 IBM 公司联合研究组用化学蒸发沉积法(CVD)制备出 CrO_2 单晶膜, 用点接触 Andreev 反射法测得该样品的极化率高达 0.96 ± 0.01 ^[13]和 0.984 ^[14].

2.3 亚铁磁性 Fe_3O_4 半金属

对于尖晶石类化合物 AB_2S_4 类型, 其空间结构为立方结构. A, B 为过渡族化合物, A 居四面体中心, B 居八面体中心, A, B 晶位处的磁矩方向相反. Fe_3O_4 是具有尖晶石结构的亚铁磁体半金属, 是具有重要潜在应用价值的自旋注入电子源, 具有很高的自旋电子极化率. 在液氮温度下, 当通过隧道结法^[15,16]和晶粒晶界法^[17]及微粒点接触法^[18]注入电子时, 表现出明显的磁电阻效应. 但随着温度的升高, 电子的极化率急剧下降. 室温下, 一般氧化物结构材料的电子自旋极化率都很小.

2001 年, Versluijs^[19]等人用纳米接触法对半金属 Fe_3O_4 的磁电阻进行了测量, 发现室温下在外场为 7mT 时相对磁电阻超过 500% . $I-V$ 曲线的形状依赖于外场, 磁电阻的大小与电阻值有关, 最大的磁电阻效应发生在 $R>100\text{k}\Omega$ 处. Versluijs 等人认为, 产生这种物理现象的原因是自旋极化电子通过很窄的畴壁时, 电子的跳跃传输和对畴壁的自旋压,

导致 $I-V$ 特征的非线性, 最终导致巨磁电阻的产生.

磁铁矿 Fe_3O_4 是一种广泛存在的亚铁磁性氧化物半金属, 具有很高的居里温度($T_c=860\text{K}$). 反方向自旋极化的电子形成 $3d\downarrow(t_{2g})$ 带^[20], 并处于尖晶石空间结构的 B 座; 正方向自旋极化的电子形成满带^[21], 对电导率没有影响.

2002 年, Dedcov 等人^[22]用自旋-能量-角分辨光发射谱方法, 对半金属 Fe_3O_4 外延薄膜材料费米面附近室温下的电子极化率进行了测量, 费米面附近室温下的电子极化率高达 $(80\pm 5)\%$. 费米面附近 1.5eV 的能带的自旋分辨光发射谱与利用自旋劈裂能带密度函数的理论计算结果完全符合.

2001 年, 南京大学物理系的陈鹏等人^[23]报道了 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 尖晶石型亚铁磁体是一种新的半金属材料, 在室温和低温下都具有巨大的隧道巨磁电阻效应. 室温和 4.2K 温度下的隧道磁电阻效应达 158% 和 1280% .

2.4 反铁磁性半金属

最先提出反铁磁性半金属概念的是 Leuken^[24]等人, 他们于 1995 年提出 $\text{V}_7\text{MnFe}_8\text{Sb}_7\text{In}$ 可证明为反铁磁半金属. 1998 年, Pickett^[25]提出 LaVMnO_6 也是一种反铁磁性半金属. 在这种情况下 V 和 Mn 具有反向排列的磁距, 磁矩相互抵消.

反铁磁性材料是由于磁体内部的对称性引起微观上磁矩的有序排列, 磁矩数目在相互反方向上对称分布, 两种自旋方向上的电子自旋完全相似, 导致宏观磁矩消失. 但是根据半金属特性的要求, 有可能在费米面附近出现 100% 的电子极化, 但对整块材料来说, 宏观磁矩仍保持为零^[24].

寻找 Half-Heusler 结构反铁磁性半金属磁体的最初思路是对铁磁性半金属材料 NiMnSb 进行元素替代. 用其他 $3d$ 过渡元素(如 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu)替代 NiMnSb 合金中的 Ni 元素. 应用局域球面波法, 通过理论计算来发现具有半金属结构的反铁磁性合金.

现在考虑 Heusler C1_b 结构的三元合金 VFeSb . VFeSb 能态密度的分析表明, 费米面处反方向自旋电子能隙宽度已超过 VFeSb 磁体的交换能. 表面电子态的理论计算表明, VFeSb 是半导体非磁性材料, 这就极大地激起了人们进一步研究的兴趣. 增加多少 V 的核电荷能发生铁磁相变已成为人们研究的热点. 在 V 被部分 Mn 原子替代和 Sb 被部分 In 原子替代的条件下取得了成功, 制成了反铁磁性半金属材料 $\text{V}_7\text{MnFe}_8\text{Sb}_7\text{In}$ ^[24].

对于尖晶石类化合物 AB_2S_4 类型^[26], 只要 A, B 晶位处的磁矩数值大小相等, 就有可能成为反铁磁金属材料. 例如, A 晶位取 Mn^{2+} ($5\mu_B$), B 晶位取 $[Cr^{3+} (3\mu_B) + V^{3+} (2\mu_B)]$, 组成化合物 $Mn[CrV]S_4$, 总磁矩为零; A 晶位取 $[Fe_{0.5}^{3+} (2.5\mu_B) + Cu_{0.5}^{1+} (0\mu_B)]$, B 晶位取 $[V_{0.5}^{3+} (1\mu_B) + Ti_{1.5}^{3+} (1.5\mu_B)]$ 组成化合物 $[Fe_{0.5} + Cu_{0.5}][V_{0.5} + Ti_{1.5}]S_4$, 总磁矩为零. 根据上述推理方法, 组合的化合物要求结构稳定, 满足总磁矩为零, 具有半金属性质.

2.5 钙钛矿半金属材料

受到极大关注的半金属材料是掺杂的钙钛矿锰氧化物 $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ ^[27, 28] (Ln 为三价稀土族元素, A 为 Ca, Sr). 这种氧化物的磁性基于双交换作用, 电子的输运性质与系统的磁结构密切相关. 只有当 Mn 离子上的局域磁矩平行排列时, 扩展态电子才能在不同离子间巡游. 而巡游电子的自旋在强烈的洪特规则作用下与局域磁矩方向一致, 从而导致传导电子的完全极化. 除了半金属性外, 这些锰氧化物还具有一系列丰富的物理现象和与高温超导体类似的结构, 因而成为近年来人们研究的热点.

最早得到接近 100% 的极化率的实验是, Jac-Hoon Park^[29] 等人用自旋分辨光电发射谱对掺杂的钙钛矿锰氧化物 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 所做的自旋极化率的测定. 在 40K 温度下, 他们得到半金属钙钛矿锰氧化物 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 的极化率为 $100 \pm 5\%$, 与理论的预言相一致.

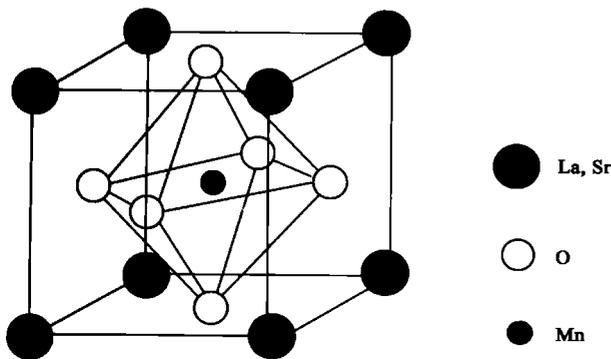


图 6 钙钛矿结构示意图

标准的钙钛矿型氧化物的分子式为 ABO_3 . 其中 A 为原子半径较大的稀土金属元素 (La, Pr, Nd, Sm, Y) 或者碱土金属元素 (Ca, Sr, Ba) 等, B 为原子半径较小的过渡金属元素 (Ti, Mn, Fe...). 理想的钙钛矿具有空间群为 $Pm\bar{3}m$ 的立方结构, 如图 6 所示. 如以 A 离子为立方晶胞的顶点, 则氧和 B 离

子分别处在面心和体心位置, 并且 B 离子自身也构成简单立方结构. B 离子处在氧离子组成的八面体中, 两个近邻 B 离子之间被氧离子隔开形成 B—O—B (180°) 键. 实际的钙钛矿型 ABO_3 晶体具有立方对称结构的却不多见, 多数畸变成正交对称性或菱面体对称性. 发生畸变的原因主要有: (1) A 位离子和 B 位离子半径相差过大. (2) Jahn—Teller 畸变.

双钙钛矿氧化物^[30]是相应于钙钛矿 ABO_3 型氧化物而命名的, 也是一类重要的半金属材料, 他们的通式可以表示为 $A_2B^{\alpha}B^{\beta}O_6$. 标准的 $A_2B^{\alpha}B^{\beta}O_6$ 型双钙钛矿氧化物可看作由不同的 BO_6 八面体规则的相间排列所成. A 表示半径大的离子, 如稀土类元素 (3 价) 或碱土金属 (2 价) 等, B 表示半径小的过渡金属离子. A 离子 (顶角) 和氧离子 (面心位) 形成面心立方结构 (广义的六角密堆结构), B 离子处于氧离子围成的八面体体心位置. 在双钙钛矿结构中, B 位原子的八面体结构由 $B^{\alpha}O_6$ 和 $B^{\beta}O_6$ 交替排列而成. 钙钛矿 ABO_3 型氧化物结构如图 7(a) 所示, 双钙钛矿 $A_2B^{\alpha}B^{\beta}O_6$ 型氧化物结构如图 7(b) 所示.

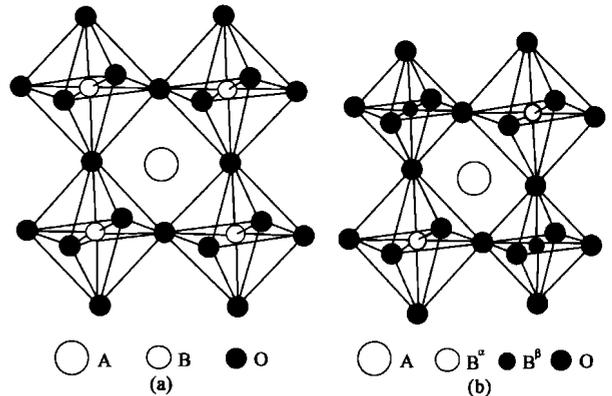


图 7 钙钛矿氧化物空间结构示意图

此时, $B^{\alpha}-O-B^{\beta}$ 的 180° 超交换作用起主导作用, 可以忽略直接交换作用和 90° 超交换作用的影响. 但实际上由于 B 位离子半径和电子组态的不同, 并不是这种理想结构的空位群, 多数情况将发生畸变, 形成四方晶体、正交晶体、或单斜晶体.

3 材料半金属性的实验测定方法

由于半金属磁体最早是从能带结构上加以定义的, 能带计算始终是判断一种材料是否具有半金属性的重要依据. 但是由于能带本身计算的复杂性, 再加上半金属磁体多为强关联电子体系, 使得这方

面的工作常常产生很大的误差,甚至得到自相矛盾的结果.因此,人们需要采用更多的实验方法,以获得判断半金属性的有利佐证.测量磁矩是从实验上寻找半金属性的各种途径中最简单而又十分有效的一种方法.如前所述,半金属磁体的平均磁矩应当具有整数倍,即为玻尔磁子 μ_B 的整数倍.很多可能的半金属磁体都已进行过磁矩测量,实验观察的结果与理论估计基本一致.如半金属 NiMnSb , CrO_2 和 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 的分子磁矩分别为 $4\mu_B$, $2\mu_B$ 和 $4\mu_B$.

从实验上看,半金属性最直接、最有力的证据还是对样品极化率的测定.通常测定样品极化率的方法有:点接触 Andreev 反射法、自旋极化隧穿法、自旋分辨光电发射谱法和正电子湮灭法.点接触 Andreev 反射法即利用超导体/金属界面上正常电流与超导电流间的转换来探测费米面附近的电子自旋态密度.在低电压下,正常金属中的单个传导电子要穿越超导体/金属界面,必须与金属中另一自旋方向的传导电子配对,形成超导体中的载流子——库珀对.换言之,每入射一个电子,就在界面上反射回一个另一自旋子能带中的空穴,即为著名的 Andreev 反射.可利用 Andreev 反射效应的强弱来探测材料中费米能级上电子自旋极化率.

4 半金属材料的应用原理及前景

1988 年, Baibich 等人发表了第一篇关于巨磁电阻(GMR)的报告^[31],从实验上观察到在铁磁-非铁磁金属交替排列的多层膜结构中的这种磁电阻效应.在无外场时,铁磁层的磁矩在反铁磁耦合作用下反向平行排列,使电子受到的自旋相关散射达到最大值.随着外场的逐步增大,各铁磁层的磁矩趋向平行排列,自旋相关散射迅速下降,直至饱和,使电子受到的自旋相关散射达到最小值.类似的现象在磁性金属-非磁性金属的颗粒复合体系中也被发现.这种电阻在外加磁场下减小的相对值可达 50%,从而为实际的商业应用提供了可能.除了由自旋相关散射导致的 GMR 外,另一种在自旋相关隧穿的运输机制下产生的隧穿磁电阻(TMR)也是一种同时具有理论价值和商业价值的物理现象.无论是 GMR 效应还是 TMR 效应,其最本质的来源都是自旋极化运输.人们自然而然地希望能尽量提高载流子的自旋极化率,以获得尽可能大的磁电阻效应.传导电子自旋完全极化的半金属材料无疑是最佳的候选者.因此,研究半金属磁性材料中的磁电阻现象已成为这种材料的应用研究中的主要课题.

4.1 自旋相关运输和器件

对于费米面附近极化率不为零的材料,当通有电流时,产生自旋极化传输现象是很自然的.以铁磁金属材料为例(见图 8),^[32]两自旋能带劈裂现象是材料产生净磁矩的根源,同时还能引起费米面附近不同自旋载流子在数目、特征和迁移率方面的不同.根据两种自旋电子的不对称性,在传输过程中可以测出材料的净极化率,但是极化率的信号和数值还与具体的测量方法有关.自旋极化率 P 通常定义为: $P = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) / (n_{\uparrow} + n_{\downarrow})$, n_{\uparrow} 表示自旋向上的电子数, n_{\downarrow} 表示自旋向下的电子数.从图 8 可以看出,由于两种自旋子能带的劈裂位移,在费米面处只有一种自旋取向的自旋电子.电子的自旋方向平行于磁化强度的方向.

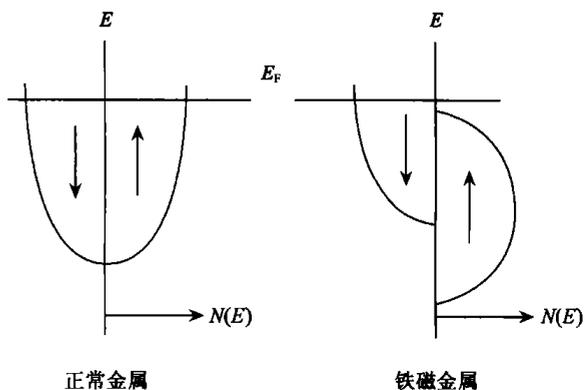


图 8 电子的能量和自旋取向随态密度的分布示意图

在利用自旋极化的器件中,自旋电子最基本的行为表现如图 9 所示.电荷的传输是从铁磁通过正常金属再传到铁磁的.当两种铁磁的电子自旋取向相同时(即都沿磁化强度方向),电路处于电阻最低状态;当两铁磁的电子自旋取向相反时,电路处于电阻最高状态.

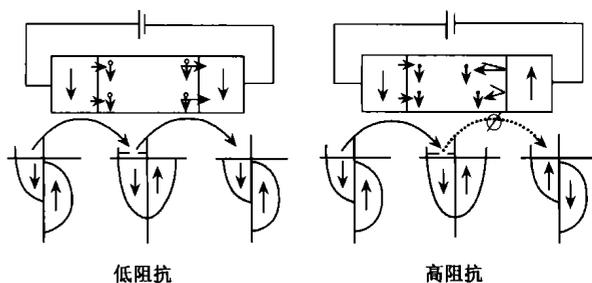


图 9 自旋电子极化传输示意图

对于实际的器件就比较复杂,一般的器件都是由多层膜组成,通常的自旋取向如图 10 所示.图 10 是更有用的自旋相关传输磁电阻示意图.元件是由

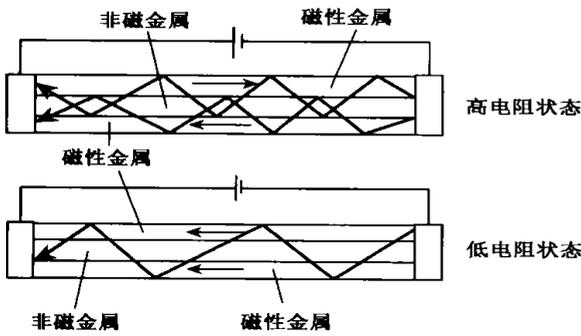


图 10 两铁磁层自旋方向相同和相反两种情况的极化传输示意图

两层铁磁薄膜和一层非磁金属薄膜组成。当两铁磁层的电子自旋取向同向排列时，自旋相关散射处于极小值，元件处于低电阻状态；当两铁磁层的电子自旋反向排列时，自旋相关散射处于极大值，元件处于高电阻状态。这种简单的两层系统通常称为自旋阀。这种结构要求一层铁磁的自旋取向不易改变，而另一层铁磁的电子自旋取向容易在外磁场的作用下发生改变，这层具有自旋阀的控制功能，对磁外场控制非常敏感，也叫软磁层。这种装置在探测、监控和传感等方面具有重要应用。

4.2 巨磁电阻器件的应用

半金属材料在自旋电子学中具有特殊的重要性，半金属材料研究的深入和突破，将能推动自旋电子学应用取得巨大进展。半金属材料主要应用于自旋电子源和自旋阀等要求自旋极化率接近 100% 的器件中，磁性电阻器件的研究、应用和发展也是半金属巨磁电阻器件发展研究的基础。半金属材料对磁电阻器件中铁磁材料的取代，将使巨磁电阻器件在质量和性能上迈上一个新台阶。目前，铁磁材料巨磁电阻器件的应用研究发展很快。图 11 是 GMR 磁头工作原理示意图。信息以磁化强度的形式按“0”和“1”方式记录在存储介质上，磁化强度在介质上不同的两个方向分别记为“0”和“1”。相邻磁畴间畴壁的厚度大约为 10—100nm，具体与材料介质本身有关。虽然磁畴本身没有磁场发散，在相邻磁畴间的畴壁处却有向里或向外的磁场（见图 11）。当磁头滑过相邻磁畴的畴壁时，因磁场方向发生变化而引起电阻发生变化，因此输出记录信号。

巨磁电阻器件具有巨大经济效益的另一应用是在非易失性存储器方面。非易失性存储器是在突然断电的情况下仍能保存信息的存储器。磁盘和磁带是广泛应用的非易失性存储介质。Honeywell 公司宣称^[33]，利用 GMR 元件和标准的平板印刷方法，

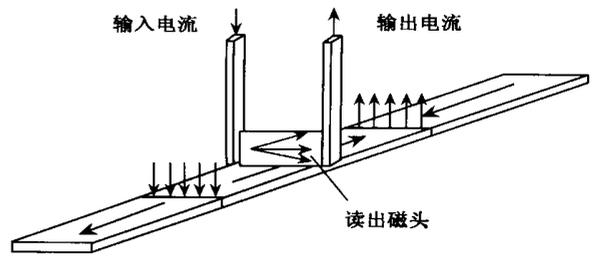


图 11 GMR 磁头工作原理示意图

可以制备出点阵形式的非易失性存储器，这种存储器在运算速度和记录密度上达到现代半导体存储器的性能要求。图 12 是由 GMR 元件结构的 RAM 结构示意图。用自旋阀结构的 GMR 元件，运用标准的平板印刷方法制成系列关联传感线。传感线存储信息时的电阻是两端点间元件电阻之和。电流通过传感线时，传感线端点的放大器探测元件中电阻的变化以获取信息。

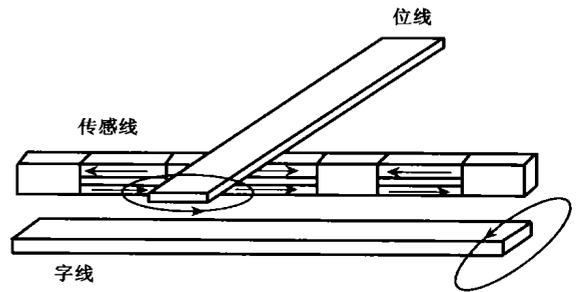


图 12 由 GMR 元件结构的 RAM 结构示意图

IBM 公司沿着基于自旋隧道结的另一思路，积极开展非易失性存储器的研制工作，基于自旋隧道结的非易失性存储器的结构如图 13 所示。在隧道结中，两层导电铁磁薄膜被一层绝缘材料薄膜隔开，通过绝缘材料的隧穿电流与其两端的电压成正比。当两铁磁层极化电子自旋取向相同时，隧道结处于低电阻状态；当两铁磁层极化电子自旋取向相反时，隧道结处于高电阻状态。

但要真正实现这些基于半金属材料中自旋极化输运过程的磁电阻现象，并将其替代金属材料应用到实际器件上，目前我们还面临许多问题。首先是半金属的稳定性问题，温度升高带来的热扰动和表面、杂质带来的结构缺陷都会破坏材料的半金属性，导致自旋极化率及相应的磁电阻下降；另一方面，自旋极化输运过程本身同样会受到干扰。热扰动和杂质缺陷等因素导致载流子在输运过程中发生自旋翻转，使两种自旋取向的电子结构的不对称性降低，从而在宏观上表现为磁电阻的减小。事实上，在目

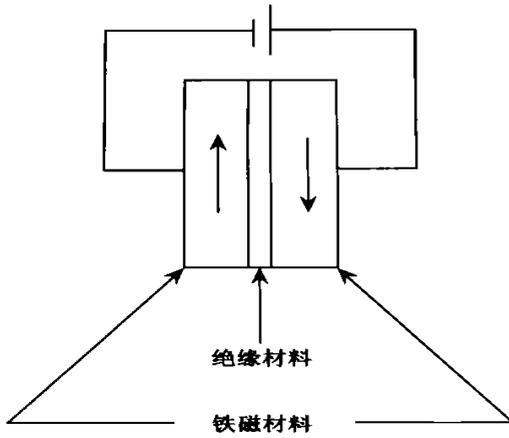


图 13 由铁磁材料和绝缘体材料组成的磁性隧道结示意图

前的实验中,半金属在室温下的自旋极化率都非常低,有待于进一步深入的研究.

对半金属材料的研究尚需从理论和实验两方面进行深入的工作.在理论方面,有待于深入研究什么样特征的晶格结构、电子结构和原子特征具有较稳定的半金属性质,具有较强的抗杂质、抗缺陷和抗热干扰性能;在实验研究中,要不断提高和创新材料的制备方法和手段,制备出高质量的半金属材料;在应用实践上,要大力开发和研究基于半金属自旋极化特征的功能材料和器件,推动新技术成果向纵深方向发展.我们相信,随着人们对新的更适于磁电子器件的半金属材料的不断寻求,对样品制备方法和技术的不断完善,对半金属材料中自旋输运过程理论和实践研究的进一步深入,这类材料将能被广泛应用到实际生活中,为自旋电子学的研究带来新的突破.

参 考 文 献

[1] de Groot R A, Muller F M, van Engen P P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 50(25): 2024
 [2] Park J H, Vescovo E, Kim H J *et al.* *Nature*, 1998, 392(23):794
 [3] Pickett W E, Moodera J S. *Physics Today*, 2001, (5):39
 [4] Bach H, Westerholt K, Geiersbach U. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 237
 [5] Schwarz K. J. *Phys.*, 1986(16):211

[6] Goodenough J B. In: *Progress in Solid State Chemistry* (Vol. 5), edited by Reiss H. Oxford; Pergamon, 1971, 145
 [7] Schwarz K. J. *Phys. F*, 1986, 16;L211
 [8] Kämpfer K P, Schmitt W, Güntherodt G *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 59;2788
 [9] Korotin M, Anisimov V, Khomskii D I *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 80;4305
 [10] Mazin I, Singh D J, Ambrosch-Draxl C. *Phys. Rev. B*, 1999(59);411
 [11] Ranno L, Barry A, Coey L M D. *J. Appl. Phys.*, 1997, 81; 5774
 [12] Irkhin Y V, Katsnelson M. *Phys. Usp.*, 1994, 37;659
 [13] Ji Y, Strijkers J, Yang F Y *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86;5585
 [14] Anguelouch A *et al.* *Phys. Rev. B*, 2001, 64;180408
 [15] Yu Lu *et al.* *Phys. Rev. B*, 1996, 54;R8357
 [16] de Teresa J M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82;4288
 [17] Hwang H Y, Cheong S W, Ong N P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77;2041
 [18] Coey J M D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 80;3815
 [19] Versluijs J J, Bari M A, Coey J M D. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87(2);026601
 [20] Péñicaud M, Siberchicot B, Sommers C B *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 1992, 103;212
 [21] Brabers V A M. *Handbook of Magnetic Materials* (Vol. 8). Ed. Buschow K H J. Amsterdam; North-Holland, 1998. 189
 [22] Dedov Yu S, Rüdiger U, Güntherodt G. *Phys. Rev. B*, 2002, 65(6);064417
 [23] Chen P, Xing D Y, Du Y W *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87; 107202
 [24] van Leuken H, de Groot R A. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, 74; 1171
 [25] Pickett W E. *Phys. Rev. B*, 1998, 57; 10613
 [26] Park M S, Kwon S K, Min B I. *Phys. Rev. B*, 2001, 64; 100403
 [27] 孙华, 睢胜, 李振亚. *物理*, 2002, 31(5);275 [Sun H, Sui S, Li Z Y. 2002, 31(5); 275(in Chinese)]
 [28] Anderson P W. *Phys. Rev.*, 1955, 100;675
 [29] Park J H, Vescovo E, Kim H J *et al.* *Nature*, 1998, 392; 794
 [30] 韩红梅, 王锦辉, 钟伟等. *功能材料*, 2001, 31(6); 568 [Han H M, Wang J H, Zhong W *et al.* *Function Materials*, 2001, 31(6);568
 [31] Baibich M N, Broto J M, Fert A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 61;2472
 [32] Prinz G A. *Science*, 1998, 282(27);1660
 [33] Dax M. *Semicond Int.*, 1997, 20; 84