

# 自旋输运和巨磁电阻 ——自旋电子学的物理基础之一\*

邢 定 钰<sup>†</sup>

( 南京大学固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093 )

**摘 要** 介绍磁性纳米结构和锰氧化物中电子的自旋极化输运和巨磁电阻效应, 它们是新近发展的自旋电子学的物理基础之一. 着重讨论的是以下三方面的基本物理图像: 磁多层结构的巨磁电阻, 铁磁隧道结的隧穿磁电阻, 掺杂锰氧化物的庞磁电阻效应.

**关键词** 自旋极化输运, 巨磁电阻, 磁纳米结构, 锰氧化物

## Spin-polarized transport and giant magnetoresistance ——a basic physical feature of spintronics

XING Ding-Yu<sup>†</sup>

( *National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China* )

**Abstract** An introduction to spin-polarized electron transport and giant magneto-resistance ( MR ), a basic physical feature of spintronics, in magnetic nanostructures and manganese oxides is given. Emphasis is placed on the giant MR in magnetic multilayers, tunneling MR in ferromagnetic tunnel junctions, and colossal MR in doped manganites.

**Key words** spin-polarized transport, giant magnetoresistance, magnetic nano-structures, manganites

### 1 引言

纳米结构及其应用是目前凝聚态物理和材料科学研究中的一个重要领域, 其中一个有重大影响力的成果是磁性的纳米尺度微结构材料中巨磁电阻效应的发现及其自旋器件的应用. 最早的报道是 1988 年在 Fe/Cr 多层结构中发现的巨磁电阻效应<sup>[1]</sup>. 20 世纪 90 年代美国 IBM 公司成功地将它应用于高密度读写磁头, 将磁盘记录密度提高了几十倍, 现已进入商品生产阶段. 巨磁电阻效应在磁传感器方面也有广阔的应用. 一些国际上著名的大公司正集中力量研制隧道磁电阻效应的磁随机存储器 ( MRAM ), 用以部分取代现存的微机中所使用的半导体存储器 ( DRAM ), 近年内可望进入商品化的生产阶段. 巨磁电阻效应及其器件成为 2000 年美国向国会提

出增加纳米科技投入的主要依据之一. 它的研究和应用导致了自旋电子学这一新学科的诞生. 20 世纪最伟大的创造之一是以晶体管与集成电路为标志的微电子学的诞生和发展, 在此基础上发展起来的高科技应用很大地改变了世界的面貌. 在微电子学中, 电子只被看成电荷的载体, 主要是研究、控制和应用半导体数目不同的电子和空穴的输运特性. 而在自旋电子学中, 电子不仅是电荷的载体, 而且还是自旋的载体. 这一新的自由度的加入, 大大丰富了微电子学的研究内容, 为大量新型器件的诞生提供了新的源泉.

磁致电阻 ( MR ) 指的是外磁场导致的电阻的变化, 通常定义为一个无量纲的比值:  $MR = [ R( H ) -$

\* 国家自然科学基金 ( 批准号 : 30374046 ) 资助项目

2004 - 10 - 08 收到初稿, 2004 - 12 - 13 修回

<sup>†</sup> Email: dlyxing@nju.edu.cn

$R(H)/R(0)$ , 这里  $R(H)$  和  $R(0)$  分别是有外加磁场  $H$  和零磁场 ( $H=0$ ) 情形下的电阻. 普通 (非磁) 金属的磁致电阻有三个基本特征: 正的磁电阻 ( $MR > 0$ ), 磁电阻很小 ( $< 0.1\%$ ) 和各向异性. 最后一个特征指的是磁电阻的大小依赖外磁场和外电场 (电流方向) 的夹角, 横向磁电阻 (外磁场垂直于外电场) 通常大于纵向磁电阻 (外磁场平行于外电场). 正的磁电阻起因于载流子在运动中受到磁场导致的洛伦兹力, 偏离原来的运动轨迹, 引起附加的散射效应. 值得提及的是, 即使外磁场平行于外电场, 载流子仍会受到磁场导致的洛伦兹力, 因为载流子的运动主要是沿各个方向的无规运动, 沿外电场方向的漂移速度只是它们的平均效应.

巨磁电阻的三个基本特征与普通金属的恰好相反. 它们分别是负的磁电阻 ( $MR < 0$ ), 磁电阻很大 ( $MR > 20\%$ ) 和各向同性. 前两个特征的起因将在下面详细讨论. 各向同性指的是磁电阻的大小与外磁场方向无关, 这是因为巨磁电阻的机理与磁场导致的洛伦兹力是无关的. 为了把负的磁电阻定义为一个正的物理量, 对于巨磁电阻的比值引进下面的两种定义,

$$MR_1 = \frac{R(0) - R(H_s)}{R(0)}, \quad (1)$$

$$MR_2 = \frac{R(0) - R(H_s)}{R(H_s)}, \quad (2)$$

这里  $R(H_s)$  是某一饱和磁场下的电阻. 由于在巨磁电阻效应中  $R(0) > R(H_s)$ , 因而  $0 < MR_1 \leq 1$  和  $0 < MR_2 \leq \infty$ , 第二个定义  $MR_2$  实际上是把介于 0 和 1 之间的  $MR_1$  放大到 0 和无穷之间. 它们满足一个简单的关系  $(1 - MR_1)(1 + MR_2) = 1$ . 如某一掺杂锰氧化物的庞磁电阻比率可表达为  $MR_1 = 99.99\%$  或  $MR_2 = 10^6\%$ .

本文主要介绍三类系统的巨磁电阻效应. 第一类系统是磁性多层结构<sup>[1]</sup>和磁颗粒系统<sup>[2]</sup>. 前者是铁磁金属和非磁金属交替排列的多层结构, 如最早报导的  $Fe/(Cr/Fe)_n$  结构,  $n=1$  是一个  $Fe/Cr/Fe$  的三明治结构,  $n$  很大则对应一个超晶格系统. 这类系统在适当的 Cr 层厚度下, 相邻铁磁层往往有反铁磁耦合, 在零磁场下它们的磁化方向呈现反铁磁排列, 外加一个磁场导致磁化方向的铁磁排列, 称为饱和磁场. 磁颗粒系统是铁磁颗粒无序分布在一个非磁金属的基体中, 如 Co-Cu 相分离系统. 零磁场下铁磁颗粒的磁化方向无序分布, 而一个外加饱和磁场导致它们磁化方向的铁磁排列. 这一类系统是由

两种不同的 (铁磁和非磁) 金属组成的异质结构, 每一种组元的层厚或颗粒大小 (包括颗粒之间距离) 都是纳米尺度, 又称为全金属的纳米结构. 纳米尺度的要求是为了保证结构的特征长度短于电子的自旋扩散长度, 保证电子在运动中其自旋不反转. 从而电子的自旋极化输运能由一个两自旋电流模型描述, 这是巨磁电阻来由的基本要素之一. 如果结构的特征长度短于金属中电子的平均自由程, 界面粗糙导致的散射将成为主要的散射机理. 金属中电子的平均自由程短于自旋扩散长度. 第二类系统是铁磁隧道结<sup>[3,4]</sup>, 它是两个铁磁金属 (或氧化物) 电极和一个绝缘层势垒组成. 铁磁电极的磁化方向可以处于平行或反平行的位形, 导致相同的偏压下隧道结呈现不同的隧穿电流. 铁磁颗粒无序分布在一个绝缘基体中构成的隧穿型纳米结构也属于这类磁电阻系统. 第三类系统是钙钛矿结构的掺杂锰氧化物<sup>[5]</sup>. 不同于前两类人工制备的纳米结构, 其庞磁电阻效应是大块材料的体效应. 锰氧化物具有电子的强关联特性, 其庞磁电阻机理, 与铜氧化物的高温超导电性一样, 是多电子强关联系统中十分有趣和困难的问题. 与电子的电荷、自旋和轨道有关的各种相互作用导致了锰氧化物的复杂相图和多种量子相变.

## 2 铁磁/非磁金属多层结构的巨磁电阻效应

### 2.1 铁磁金属中与自旋有关的散射

铁磁金属中有 s 电子和 d 电子, 费米能级穿过 s 能带和 d 能带, 但两类能带特征十分不同. s 能带是宽能带, 费米面处的能态密度小, 电子的有效质量也小. d 能带是窄能带, 费米面处的能态密度大, 电子的有效质量也大. 通常铁磁金属中包含的 s 电子的数目远低于 d 电子数. 以 Ni 金属为例, 每个原子有 10 个价电子, 其中 d 带占 9.42 个, s 带只占 0.58 个. 在金属的电子输运中, 主要是位于费米能的电子有贡献. s 带位于费米能的电子态密度远低于 d 带, 因而位于费米能的 s 电子数也远小于 d 电子数. 尽管如此, 在电场作用下对输运起主要贡献的是 s 电子, 而不是 d 电子. 这是因为后者的有效质量远大于前者, 费米速度远低于前者. 因而, 在全金属的磁性纳米结构中的载流子是 s 电子.

铁磁金属中具有局域特征的 d 电子对物理性质有两方面的作用. 一方面是磁交换作用使 d 电子能

带分裂,导致自旋向上和自旋向下的电子数目不等,从而形成电子的自发磁化.仍以 Ni 金属为例,不同自旋的 d 能带分裂导致每个 Ni 原子有 5 个多数 (majority) 自旋电子和 4.42 个少数 (minority) 自旋电子.因而,每个原子对自发磁化贡献 0.58 个电子磁矩.另一方面,d 能带的自旋分裂导致两类自旋电子有不同的色散关系.在最简单的自由电子模型中,多数和少数自旋电子的能量分别是  $E_{\text{maj}}(k) = k^2/2m^* - h$  和  $E_{\text{min}}(k) = k^2/2m^* + h$ ,如图 1 所示.这里  $k$  是电子波矢(普朗克常数已取为 1), $m^*$  是 d 电子的有效质量, $2h$  是交换能.一个三维自由电子能带的态密度等于  $N(E_k) = m^* k/\pi^2$ ,正比于电子的波矢.对于铁磁金属的 d 能带,多数和少数自旋电子的费米波矢不同,分别等于  $k_F^{\text{maj}} = [2m^*(E_F + h)]^{1/2}$  和  $k_F^{\text{min}} = [2m^*(E_F - h)]^{1/2}$ .因而,d 电子在费米能处的态密度是自旋依赖的,如图 1 所示,  $N_{\text{maj}}(E_F) > N_{\text{min}}(E_F)$ .

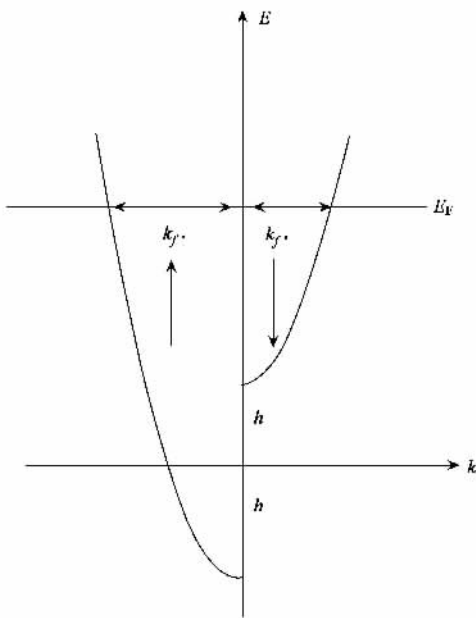


图 1 铁磁金属 d 电子带的自由电子模型

铁磁金属中的载流子 (s 电子) 在运动中会受到杂质的散射.在铁磁/非磁金属多层结构中,由于铁磁和非磁金属层的厚度都是纳米量级,铁磁/非磁金属的界面粗糙散射是载流子更重要的散射机制.由于 d 能带在费米能处的态密度远大于 s 能带,s - d 散射起重要的作用.无论杂质散射和界面粗糙散射,其散射率都正比于 d 电子处于费米能的态密度.因为 d 能带中两类自旋的子能带在费米能处的态密度不等,载流子受到的散射率也是依赖于自旋的.载流

子受到与自旋有关的散射是全金属磁纳米结构中产生巨磁电阻效应的关键因素之一.

究竟是自旋向上还是自旋向下的 s 电子受到的散射强?没有一个确定答案.如上段分析,哪一类自旋的 d 子能带的费米能处态密度大,这类自旋的 s 电子受到的散射就强.在图 1 中最简单的自由电子模型,多数自旋子能带的  $N_{\text{maj}}(E_F)$  总是大于少数自旋子能带的  $N_{\text{min}}(E_F)$ .因而,自旋方向平行铁磁的磁化方向的 s 电子比相反自旋的 s 电子所受到的散射强,而不取决于自旋向上还是向下.如考虑两个磁化方向相反的相邻铁磁层,自旋向上的 s 电子在一个铁磁层(自旋向上恰好平行于其磁化方向)中受到散射较强,而在另一铁磁层(自旋向上反平行于其磁化方向)中受到散射较弱.自旋向下的 s 电子恰好相反.进而,多数自旋子能带  $N_{\text{maj}}(E_F)$  大于少数自旋子能带  $N_{\text{min}}(E_F)$  的结论仅适用于图 1 的简单模型.实际铁磁材料的 d 能带比较复杂,有些铁磁材料中多数自旋子能带的  $N_{\text{maj}}(E_F)$  大;有些则相反,少数自旋子能带的  $N_{\text{min}}(E_F)$  大.但无论如何,两类不同自旋的 s 电子(载流子)受到不同强度的散射(来自杂质或粗糙界面)的结论是普适的.另一个与具体材料无关的结论是在磁化方向相反的二个铁磁层中,自旋向上和自旋向下的电子散射率的大和小总是相反的.

## 2.2 两自旋电流模型

全金属的磁性纳米结构中有几个重要的特征长度,其中一个是自旋扩散长度 (spin diffusion length).它的物理意义是运动电子保持其自旋(不发生反转)的长度.下面分析的巨磁电阻起因是建立在电子自旋保持不变(不发生反转)的前提下,若存在自旋反转,巨磁电阻效应将很大减弱.因而,磁电子学或自旋电子学的器件的特征长度应该小于自旋扩散长度,才能保证有效工作.自旋扩散长度通常在几十到几百纳米范围,视具体材料.半导体的自旋扩散长度比金属的要长,磁性杂质和磁有关的元激发容易导致自旋反转和自旋扩散长度减小.由此可以理解自旋输运和巨磁电阻的概念和纳米结构是紧密相关的.

保持自旋不变的电子输运通常可以用两电流模型来描述,即认为电子流输运有两个并联的通道,自旋向上和自旋向下的电子分别在各自的通道中流动,如图 2 所示.这样,总电子流等于自旋向上和自旋向下通道的电子流之和,总电阻等于自旋向上和自旋向下通道的并联电阻.在低温下,每一自旋通道

的电阻主要来源于杂质散射和界面散射. 对于单一铁磁层或单一的铁磁/非磁金属界面, 电阻是与磁场基本无关的(除了很小的普通磁电阻效应). 这一点由图 2 容易理解. 外加一个磁场可以改变铁磁金属的磁化量子轴方向, 它可以改变电子一种自旋的多数或少数载流子地位, 和可以交换图 2 中两个自旋通道的电阻, 但不改变两个并联自旋通道的总电阻大小. 磁多层结构包含多个纳米量级尺度的铁磁层和非磁金属, 也包含多个铁磁/非磁金属界面, 情况就十分不同了. 下一节将由两自旋电流模型出发, 分析巨磁电阻的物理起因. 这里想提及一下, 到底是自旋有关的杂质散射还是界面散射对磁多层结构的巨磁电阻效应起主要贡献, 一直还有不同看法, 目前认为界面散射重要的观点略占上风, 但理论与实验的拟合表明铁磁层中的杂质散射也有贡献.

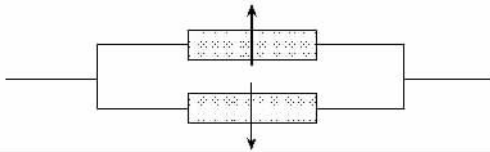


图 2 两自旋电流模型

### 2.3 巨磁电阻的物理起因

图 3 表示一个铁磁/非磁金属/铁磁的三明治结构, 两个界面比较夸大地用深色部分表示. 考察两种磁化位形下, 两个铁磁层的磁化方向平行(P)和反平行(AP), 电场沿界面方向(CIP)的电阻行为. 在无外加磁场情形, 实验发现两个铁磁层可以反铁磁耦合, 形成 AP 位形, 这一实验发现很快促成了巨磁电阻效应的发现和研究. 而 P 位形容易被外加的饱和磁场实现. 在后来发展的自旋阀器件中, 一个铁磁层生长在反铁磁层的衬底上, 其磁化方向被反铁磁层所钉扎; 另一个铁磁层的磁化方向由外磁场控制, 容易形成 P 和 AP 两种磁化位形.

为讨论确定起见, 假定铁磁/非磁金属(FM/NM)界面散射是主要散射机制. 且假定多数自旋的电子所受到的界面散射较强, 少数自旋的电子受到的界面散射很弱(或近似无散射地通过界面). 这里希望强调这些假定完全不影响下面的定性分析, 相反的假定和杂质散射机制的考虑会得到完全相同的结论. 首先考虑由饱和磁场导致的 P 位形. 如图 3 (b)所示, 自旋向上的电子在两边铁磁层中都是多数自旋载流子, 在经由 FM/NM 界面时易受到散射, 导致两电流模型中自旋向上的通道是一个高电阻; 而自旋向下的电子在两边铁磁层中都是少数自旋载

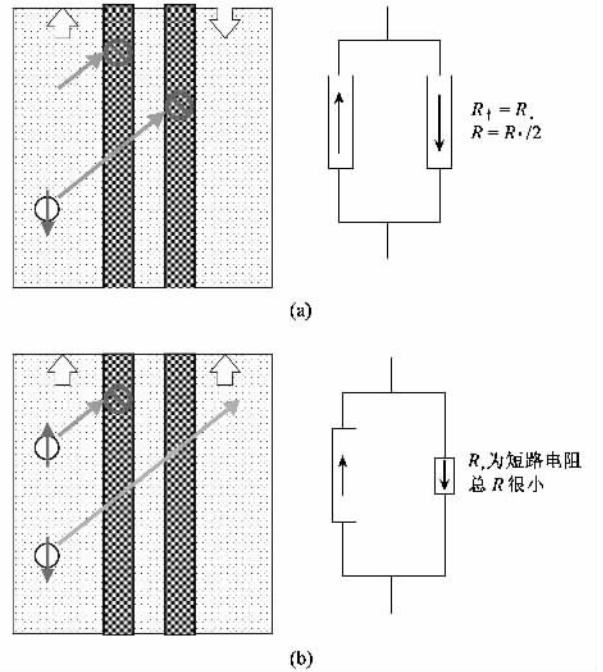


图 3 在反平行(a)和平行(b)磁化位形下, 电子受散射的示意图和两自旋电流模型

流子, 容易通过所有 FM/NM 界面不受散射, 导致两电流模型中自旋向下的通道是一个很低的电阻(短路电阻). 总电阻是自旋向上通道的高电阻和自旋向下通道的短路电阻并联的结果, 近似等于短路电阻. 这里需要提醒一下, 电子的无规运动占主导地位, 不要把电子的运动误解为沿电场或电流方向. 定向电流只是大数电子无规运动在电场驱动下的平均效应. 因而, 尽管这里讨论的是电场和 CIP 电流沿界面方向, 电子的运动通常总是要通过 FM/NM 界面的.

对于 AP 磁化位形, 对应于无外磁场的反铁磁耦合情形, 结果是十分不同的. 如图 3 (a)所示, 自旋向下的电子在左边铁磁层中是少数自旋载流子, 经由左边 FM/NM 界面时很易通过; 但自旋向下的电子其自旋方向平行于右边铁磁层的磁化方向, 在右边铁磁层它们成为多数自旋载流子, 因而经由右边 NM/FM 界面时易受到散射. 对于自旋向上的电子, 在左边 FM/NM 界面易受散射, 但右边 NM/FM 界面容易通过. 这样, 两类自旋的电子处于相同地位, 两个自旋通道的电阻相等, 总电阻等于一个自旋通道电阻的一半. 把 FM/NM/FM 的三明治结构推广到以 FM/NM 为基元的超晶格结构, AP 磁化位形的讨论也一样, 一类自旋的电子主要在奇数序的界面受散射, 另一类自旋的电子主要在偶数序的界面受

散射,总电阻等于一个自旋通道电阻的一半.比较这两种磁化位形,显然零电场情形下的 AP 位形电阻较大,而饱和磁场下的 P 位形电阻较小(等于短路电阻).这就是负的巨磁电阻的物理起因,外磁场导致电阻的很大降低.

总结一下,负的巨磁电阻的起因有以下几个要素(1)要有两类磁化位形,外加磁场使 AP 位形变为 P 位形(2)两自旋电流模型适用,磁纳米结构的特征长度要小于自旋扩散长度(3)要有与自旋相关的电子散射机理,FM/NM 界面或铁磁层中的杂质(4)在界面散射是主要的依赖于自旋的散射的情形,要有适当的界面粗糙度.前三点是必要要素,第四点是获得一个较大的巨磁电阻的条件.所谓适当的界面粗糙度指的是,最好一类自旋电子易通过界面(不受散射),另一类自旋电子难以通过(受到粗糙界面散射);如上面分析,能够得到最佳的巨磁电阻.如果界面粗糙度太小,两类自旋的电子都容易通过理想的界面,上面的分析就有问题,两种磁化位形的总电阻差别不大.而如果界面粗糙度太大,两类自旋的电子都在过于粗糙的界面处受到散射.这种情形下,电子的无散射运动都限于各铁磁层内,磁化位形的变化已不影响总电阻行为,磁电阻近似为零.

#### 2.4 自旋积累效应<sup>[6]</sup>

上面讨论的是 FM/NM 三明治或多层结构巨磁电阻的起因,或者更准确地讲,是电流沿界面方向(CIP)的起因.当电场和电流沿垂直于界面方向(CPP),实验发现其巨磁电阻比 CIP 情形要大几倍甚至十几倍.这表明对于 CPP 情形,除了上面讨论 CIP 情形的巨磁电阻机理外,还有更重要的物理起因.与 CIP 情形不同, CPP 电流通过空间不均匀的异质结.由于铁磁金属中自旋向上和向下通道的电子电导的不同,在界面附近会产生自旋的积累或缺,导致两个自旋通道存在不同的内电场.为了看清这一点,考虑两个相邻的铁磁层有相反的磁化方向,沿垂直界面方向的电场驱动 CPP 电流,如图 4 所示.假如只考虑均匀外电场,先不考虑自旋不均匀导致的内电场,由于两个自旋通道不同的电子散射率和电导,自旋向上和向下的电流也不同.当电子从左边铁磁层进入右边铁磁层时,由于自旋量子轴的反向,对于某种确定自旋的电子,其多数和少数自旋载流子的地位互换.设多数和少数自旋载流子的电流分别为  $J_{\text{maj}}$  和  $J_{\text{min}}$  ( $J_{\text{maj}} < J_{\text{min}}$ ),站在界面的位置看,对于一种自旋通道,流进界面的电子流  $J_{\text{min}}$  大,流出界

面的电子流  $J_{\text{maj}}$  小(图 4 中虚线),必然导致这种自旋的电子在界面处的积累和形成阻碍这种自旋电子流的内电场.对于另一种自旋通道,流进界面的电子流  $J_{\text{maj}}$  小,流出界面的电子流  $J_{\text{min}}$  大(图 4 中点虚线),导致这种自旋的电子在界面处的欠缺和形成加强这种自旋电子流的内电场.界面附近自旋的积累和欠缺,以及内电场的形成使得每一个自旋通道的电流都满足电流连续性条件.如果铁磁层厚度远小于自旋扩散长度,则有  $J_{\text{maj}} = J_{\text{min}}$ ,如图 4 中实线所示.对于厚铁磁层的情形,要同时考虑界面附近的自旋积累和自旋反转效应,有兴趣的读者可参阅文献[6].

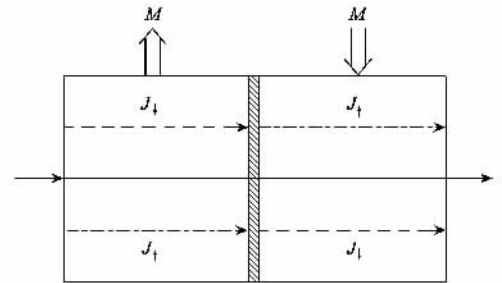


图 4 两个相邻的铁磁金属层的磁化方向相反,  $J_{\uparrow}$  (点虚线)和  $J_{\downarrow}$  (虚线)表示假定没有电荷积累和内电场情形的两自旋通道的电流

上述讨论是针对两个相邻铁磁层磁化方向相反的情形.如果两个相邻铁磁层的磁化方向相同,按照上面的分析,不会产生自旋的积累或缺,两个自旋通道分别为  $J_{\text{maj}}$  和  $J_{\text{min}}$ ,自动满足电流连续性条件.比较磁化方向相同(P)和相反(AP)的二种情形,由两自旋电流模型得到的总电导,前者总是比后者大.这是因为对于 P 位形,没有内电场的阻碍作用,有一个自旋通道的电流特别大,类似上面讨论过的短路电流,而对于 AP 位形,自旋相关的内电场遏制了电流大的那个自旋通道的电流,使得两个自旋通道的电流相等.这是在 CPP 情形产生负的巨磁电阻的另一个重要物理起因,是 CIP 情形所没有的.对于实际的 FM/NM 三明治和 FM/NM 超晶格结构,由于正常金属的电子散射率不同于铁磁金属中任一自旋通道的电子散射率,即使是 P 位形情形,FM/NM 界面也会有少许自旋积累或缺导致的依赖于自旋的内电场.但是可以证明, AP 位形的自旋积累和欠缺效应要远大于 P 位形的情形,成为 CPP 的负巨磁电阻的重要来源.

#### 2.5 二点电导率

均匀系统的欧姆定律不适用这里研究的磁纳米

结构,因为它是一个由两种组元构成的非均匀异质结构.一般情形下,磁纳米结构(包括磁颗粒系统)在  $s$  自旋通道,通过空间点  $r$  的电流密度  $J_s(r)$  由空间各点的电场所决定

$$J_s(r) = \int \vec{\sigma}_s(r, r') E_s(r') d^3 r', \quad (3)$$

这里  $E_s(r')$  是对于  $s$  自旋通道空间点  $r'$  处的电场,它是外电场和内电场之和.外电场是自旋无关的,但是内电场起因于该自旋通道中的电子非均匀分布,因而是依赖于自旋  $s$  的.  $\vec{\sigma}_s(r, r')$  是二点电导率,表示  $s$  自旋通道中空间点  $r$  的电流密度  $J_s(r)$  对于点  $r'$  的电场  $E_s(r')$  的一个响应函数.由于空间所有点的电场都对  $J_s(r)$  有贡献,故要对系统进行空间积分.对于均匀系统,由于空间的平移对称性,  $\sigma_s(r, r') = \sigma_s(r - r')$ , 由(3)式的傅里叶变换得到  $J_s(k) = \sigma_s(k) E_s(k)$ , 其长波极限( $k=0$ )就是在两自旋电流模型下的欧姆定律  $J_s = \sigma_s E_s$  和  $J = J_\uparrow + J_\downarrow$ . 对于磁三明治或多层结构,沿  $xy$  平面方向有平移对称性,但垂直于界面方向(沿  $z$  轴方向)没有.这一情形下,由(3)式的部分傅里叶变换(对  $x$  和  $y$  分量)可得到

$$J_s(z) = \int \sigma_s(z, z') E_s(z') dz', \quad (4)$$

这里  $J_s(z)$  和  $E_s(z')$  都是沿  $z$  方向的标量.对于 CIP 情形,外电场沿界面方向,没有电荷或自旋的非均匀分布,没有内电场,因而电场可视为常数.(4)式简化为

$$J_{\text{CIP}}(z) = E \sum_{s=\uparrow, \downarrow} \sigma_s(z). \quad (5)$$

对  $z$  积分后再除以超晶格长度可得到平均电流密度,关键是正确地计算求得  $\sigma_s(z)$ . 对于 CPP 情形,由于依赖于自旋和位置的内电场的存在,看起来(4)式不能简化.但由于两个自旋通道分别满足电流连续性条件,  $J_s$  应该是与  $z$  无关的.因而,如果引进  $\sigma_s(z, z')$  的逆函数,二点电阻率  $\sigma_s(z, z')$ , (4)式可以写为

$$E_{\text{CPP}}(z) = \sum_{s=\uparrow, \downarrow} \rho_s(z) J_s. \quad (6)$$

磁颗粒系统的情形最为复杂,铁磁颗粒的大小、位置、以及磁化方向都是无序的,  $E_s(r)$  和  $J_s(r)$  都不是常数,求解(3)式中的二点电导率最为困难.

理论上对巨磁电阻比率的计算,实际上是计算两类磁化位形(P和AP)情形的系统的电导或电阻.通常有两类计算理论:以玻尔兹曼输运方程为基础的半经典理论<sup>[7]</sup>和以 Kubo 公式为基础的量子输运

理论<sup>[8,1]</sup>. 本文主要描述巨磁电阻的物理图像,其具体的理论计算可参阅有关的文献<sup>[7,8,1]</sup>.

### 3 铁磁隧道结的隧穿磁电阻效应

电子通过势垒的隧穿是量子力学中的一个基本问题,这一量子效应在固体物理中有许多重要的发展.由两个铁磁金属或氧化物作为电极的隧道结也有大的隧穿磁电阻,指的是两个铁磁电极的磁化方向处于 P 位形的隧穿电导大于 AP 位形的隧道电导.其隧道结的 AP 和 P 磁化位形分别可由零磁场(但有反铁磁耦合)和外加饱和磁场实现;也可以把隧道结制备成自旋阀结构,由外磁场控制.在量子隧穿过程中,电子的能量必须守恒,通常自旋也保持不变(不发生自旋反转).由于自旋通道中电子在两个铁磁电极中色散关系的可能差异,动量一般不能守恒.通过势垒的电子隧穿可区分为相干隧穿和非相干隧穿两类情况,下面分别讨论.

#### 3.1 非相干的电子隧穿

电子的非相干隧穿过程中,电子的动量不守恒.在势垒的一侧处于量子态  $k$  的一个电子隧穿到势垒的另一侧,可以到达另一侧的任一量子态  $p$ ,只要保持能量守恒和自旋不变.如图 5 所示,在势垒的两侧加了一个小偏压  $V$ ,势能差等于  $eV$ .单位时间从左边隧穿到右边的电子数是

$$n_{L \rightarrow R} = \frac{2\pi}{h} \sum_{k, p} |T_{kp}|^2 f_L(\varepsilon_k)$$

$$[1 - f_R(\varepsilon_p)] \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_p + eV), \quad (7)$$

这里  $T_{kp}$  是电子隧穿矩阵元,  $\delta$  函数保证能量守恒.费米函数  $f_L(\varepsilon_k)$  表示左边量子态  $k$  上占有电子的几率,  $1 - f_R(\varepsilon_p)$  表示右边量子态  $p$  上不占有(或可以接受)电子的几率.由于考虑的是非相干隧穿过程,电子可从左边任一(占有电子)量子态隧穿到右边任一(不占电子)量子态,要对左边所有量子态  $k$  和右边所有量子态  $p$  都求和.与下一节讨论的相干隧穿相比较,可以发现这里的双重求和是计算非相干隧穿的一个特点.类似于(7)式,单位时间从右边隧穿到左边的电子数是

$$n_{R \rightarrow L} = \frac{2\pi}{h} \sum_{k, p} |T_{kp}|^2 f_R(\varepsilon_p)$$

$$[1 - f_L(\varepsilon_k)] \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_p + eV), \quad (8)$$

上面二式之差可以得到在偏压  $V$  情形下的净电流  $J = edn/dt$ ,

$$J = \frac{2\pi e}{h} \sum_{k, p} |T_{kp}|^2$$

$$[f_L(\varepsilon_k) - f_R(\varepsilon_p)]\delta(\varepsilon_k - \varepsilon_p + eV). \quad (9)$$

在小偏压极限,把  $f(\varepsilon_p) = f(\varepsilon_k + eV)$  对  $eV$  做线性展开可得到电导  $G = J/V$ ,

$$G = \frac{2\pi}{h} e^2 T^2 N_L(\varepsilon_F) N_R(\varepsilon_F) \quad (10)$$

这里已经用了两个近似. 一个是用常数  $T^2$  代替依赖于二边量子态的隧道矩阵元的平方; 另一个近似是运用了关系式  $-df/\partial\varepsilon_k \approx \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_F)$ . 从(9)式推导出(10)式时,还用到把对  $k$  (或  $p$ ) 的求和代替为对  $\varepsilon_k$  (或  $\varepsilon_p$ ) 的积分,同时增加一个电子态密度  $N_L(\varepsilon_k)$  [或  $N_R(\varepsilon_p)$ ] 因子. 注意(9)式中有两个  $\delta$  函数,恰好完成两个对左、右边电子能量的积分,最后得到(10)式. 上面的讨论中只考虑了一个自旋通道. 若考虑非磁金属电极的自旋简并通道,可在(10)式中简单增加一个因子 2.

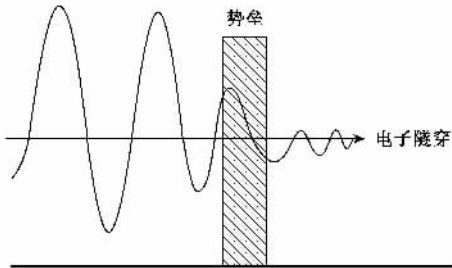


图5 电子通过势垒的量子隧穿,势垒两侧的偏压为  $V$

对于铁磁金属电极,同样的推导容易给出

$$G = c [N_{L\uparrow}(\varepsilon_F) N_{R\uparrow}(\varepsilon_F) + N_{L\downarrow}(\varepsilon_F) N_{R\downarrow}(\varepsilon_F)], \quad (11)$$

这里  $c$  是与自旋和能量无关的常数.(11)式表示在两自旋电流模型中,总的电子隧穿电导等于两个自旋通道的隧穿电导之和,每个自旋通道的隧穿电导正比于势垒两侧位于费米能的电子态密度的乘积. 当两边铁磁电极的磁化方向平行(P位形),如图6(a)所示,自旋向上电子在两边都是多数自旋载流子,费米面处态密度为  $N_+$ ,该自旋通道的隧穿电导是  $cN_+^2$ . 而自旋向下电子在两边都是少数自旋载流子,费米面处态密度为  $N_-$ ,该自旋通道的隧穿电导是  $cN_-^2$ . 因而在 P 位形下,总隧穿电导等于  $c(N_+^2 + N_-^2)$ . 同样的讨论可以得到对于 AP 位形,总隧穿电导等于  $2cN_+ N_-$ . 显然 P 位形的隧穿电导总是大于 AP 位形的隧穿电导,隧穿电阻起因于与自旋有关,因而依赖于磁化位形的隧穿电导. 按照巨磁电阻的定义式(1),它可表达为  $(G_P - G_{AP})/G_P$ , 结果得到

$$\text{TMR} = \frac{2P^2}{1 + P^2}, \quad (12)$$

其中自旋极化率  $P$  定义为

$$P = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-}, \quad (13)$$

这里  $N_+$  和  $N_-$  分别是铁磁电极的多数和少数自旋电子处在费米能的态密度.(12)式仅适用于势垒二边的电极是由相同铁磁金属组成的情形. 对于不同的铁磁电极(12)式中的  $P^2$  应该被  $P_L P_R$  所代替,其中  $P_L$  和  $P_R$  分别为左边和右边的铁磁电极的自旋极化率.(13)式定义的自旋极化率是一个常用的定义,  $P$  处于 0 (非磁金属)和 1 (半金属)之间.(12)式给出的隧穿磁电阻的表达式就是实验工作者常用的 Julliere 公式<sup>[3]</sup>,适用于电子隧穿过程中没有自旋反转的情形. 如果隧道结势垒中含有磁性杂质,或有界面自旋波的效应,电子隧穿过程中有一定的自旋反转几率  $\gamma = T'^2/T^2$ ,这里  $T^2$  和  $T'^2$  分别表示自旋不变和自旋反转的电子隧穿矩阵元的平方. 在这一情形,隧穿磁电阻可计算得到<sup>[9]</sup>

$$\text{TMR} = \frac{2P^2}{1 + P^2 + 2\gamma/(1 - \gamma)}. \quad (14)$$

显然,自旋反转效应总是使 TMR 减小的. 这一点无论从(14)式还是从物理机制上考虑都是容易理解的. 自旋反转导致两自旋通道之间有电子交流,减小了 P 和 AP 位形下两自旋电流模型的差异.

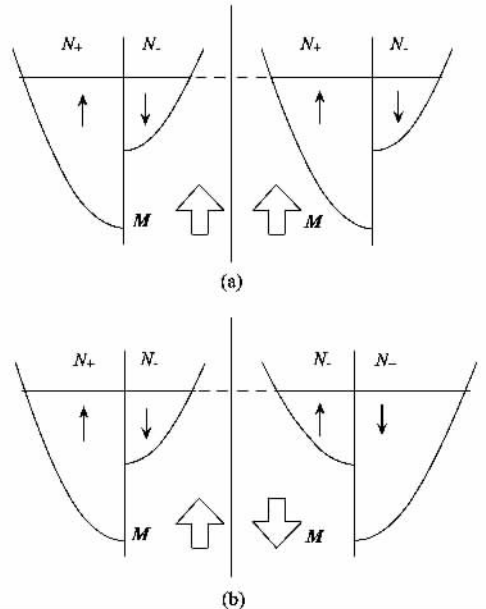


图6 在两个铁磁电极平行(a)和反平行(b)的磁化位形下,电子隧穿的两自旋电流模型的示意图

### 3.2 电子的相干隧穿<sup>[10]</sup>

电子的相干隧穿指的是,在电子隧穿过程中,不仅电子能量守恒和自旋不变,而且平行于界面的电子动量也保持不变,因而垂直于界面的电子动量惟一对应.这样,在相干的隧穿过程中,电子隧穿前后的量子态一一对应,对参与隧穿的所有量子态求和时只需对势垒一侧的  $k$  求和,不同于非相干隧穿情形(7)式中]的双重求和.这是相干和非相干隧穿的理论处理中的一个重要区别.自由电子通过势垒的隧穿是一个简单的量子力学问题.这里需要附加考虑的因素包括两自旋通道的隧穿,铁磁金属中与自旋有关的电子色散关系,以及势垒两侧的铁磁电极磁化的相对方向.为了看清相干的电子隧穿的特征,下面用一个简单的量子力学计算来说明之.假定两个相同的铁磁电极的磁化方向夹角为  $\theta$ . 当一个多数自旋的电子从左边的铁磁电极入射到势垒,其在左边电极的入射波函数(包括反射部分)和进入右边电极的透射波函数分别为

$$\Psi_L(z) = \left(1\right) e^{ik_z \uparrow z} + R_\uparrow \left(1\right) e^{-ik_z \uparrow z} + R_\downarrow \left(0\right) e^{-ik_z \downarrow z}, \quad (15)$$

$$\Psi_R(z) = C_\uparrow \left(1\right) e^{ik_z \uparrow z} + C_\downarrow \left(0\right) e^{ik_z \downarrow z}. \quad (16)$$

这里垂直于界面方向已定为  $z$  轴方向,向上和向下箭头分别表示多数和少数自旋电子,而不表示自旋向上和向下.(15)式中的第一项是多数自旋电子的入射波函数,第二和第三项分别表示多数和少数自旋的反射波函数.(16)式中的两项分别表示多数和少数自旋的透射波函数.对于  $\theta=0$ (P位形),计算给出合理的物理结果:  $R_\downarrow=0$ ,  $C_\downarrow=0$  和  $R_\uparrow+C_\uparrow=1$ . 对于  $\theta=\pi$ (AP位形),计算给出  $R_\downarrow=0$ ,  $C_\uparrow=0$  和  $R_\uparrow+C_\downarrow=1$ ,这一结果起因于两个铁磁电极的磁化方向相反,当多数自旋电子从左边电极隧穿进入右边电极,自旋没有变化,但其身分变成了少数自旋电子.对于一般的夹角情形,  $R_\uparrow$ ,  $R_\downarrow$ ,  $C_\uparrow$  和  $C_\downarrow$  都不等于零.多数自旋的电子入射能够产生少数自旋的电子反射,反之亦然,这是非双线性(非P非AP)磁化位形导致的新的物理效应.

(15)式和(16)式中的4个系数由波函数的边界条件决定.以最简单的 $\delta$ 势垒为例,  $U(z) = U\delta(z)$ ,电子波函数及其导数在  $z=0$  的边界条件是:  $\Psi_L(0) = \hat{M}\Psi_R(0)$ , 和  $(\partial\Psi_L/\partial z)_{z=0} + (2mU/\hbar^2)\Psi_L(0) = \hat{M}(\partial\Psi_R/\partial z)_{z=0}$ ,其中自旋变换矩阵为

$$M = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) & \sin(\theta/2) \\ -\sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{pmatrix}$$

由边界条件得到这些波函数的系数后,则可得到进入右边电极的隧穿电流是  $j_\uparrow = ev_{z\uparrow}|C_\uparrow| + ev_{z\downarrow}|C_\downarrow|$ ,这里  $v_{z\uparrow}$  和  $v_{z\downarrow}$  分别是多数和少数自旋电子的沿  $z$  轴方向的速度.按照电流连续性条件,多数自旋的入射电子的透射系数为  $T_\uparrow = |C_\uparrow| + |C_\downarrow|k_{z\downarrow}/k_{z\uparrow}$ ,  $k_{z\uparrow}$  和  $k_{z\downarrow}$  分别是多数和少数自旋电子的沿  $z$  轴方向的波矢.同样的步骤也能得到少数自旋的入射电子的透射系数  $T_\downarrow$ .在偏压  $V$  的情形下,隧穿电流密度等于

$$J = e \sum_{s=\uparrow,\downarrow} \int d^3k_s v_{zs} T_s [f(\varepsilon_{k_s}) - f(\varepsilon_{k_s} + eV)]. \quad (17)$$

对于小偏压情形,上式中括号中的因子近似为  $eV\delta(\varepsilon_{k_s} - \varepsilon_F)$ ,只有费米面处的电子对隧穿电导有贡献.这里对  $k_s$  的积分是在左边的铁磁电极进行的.在相干的电子隧穿过程中,电子在两边铁磁电极的量子态是一一对应的,必须满足平行于界面的电子波矢不变.因而,对  $k_s$  的积分只能对满足该条件的部分费米面波矢进行,其他费米面波矢的  $T_s$  为零.以AP磁化位形为例,左边铁磁电极的多数自旋电子隧穿到右边铁磁电极成为少数自旋电子,但由于多数自旋电子的费米球大于少数自旋电子的费米球,由  $\varepsilon_F = k_{F\uparrow}^2/2m - h = k_{F\downarrow}^2/2m + h$  可推断出,多数自旋电子的费米球上只有  $k_{F\uparrow}$  的垂直分量大于  $\sqrt{4mh}$  的部分才对(17)式的积分有贡献.

因而,非相干和相干的电子隧穿电导的一个重要差别在于,前者正比于两边铁磁电极处于费米面的电子态密度的乘积;而后者只对一边(较小费米球)铁磁电极的波矢进行积分,相干的隧穿磁电阻起因于依赖于磁化位形的隧穿系数.实际的电子隧穿到底是相干还是非相干,取决于势垒结构的无序程度和界面的平整度.对于理想的势垒和界面,电子平行于界面的动量守恒,保持相干的电子隧穿;反之,无序结构的势垒和粗糙的界面导致电子隧穿的非相干行为.

### 3.3 铁磁体/超导体界面的 Andreev 反射效应<sup>[11]</sup>

两个铁磁电极组成的双隧道结有更丰富的物理内涵和应用前景.其中间层可以是非磁金属,铁磁金属,超导体或半导体,有多种选择.厚度处于几十到几百纳米的中间层是一个实际的介观系统,具有重要的量子效应.随中间厚度增大,有相干的共振隧穿向非相干的顺序隧穿的过渡.这里提到的相干和非相干指的是电子在中间层中的量子输运行为,不要与上两小节中讨论的相干和非相干电子隧穿势垒



的行为相混淆. 本文没有篇幅讨论各种磁双隧道结的物理效应, 这里只介绍一个发生在铁磁体/超导体界面的 Andreev 反射效应.

当一个电子从非磁金属一侧入射到非磁金属/超导体界面, 除了会有电子的正常反射外, 还会有沿与电子入射相反方向的空穴反射. 后者称之为 Andreev 反射. 如图 7 所示, 当一个自旋向上动量为  $k_F$  的入射电子通过界面从非磁金属进入超导体的超导能隙, 将与另一个动量相反(相对于费米动量)自旋向下的电子形成库珀对. 这一自旋向下的电子只能来自非磁金属的自旋向下的子能带. 它被自旋向上的电子一齐带入超导体, 在自旋向下的子能带留下一个空穴. 这一空穴和入射电子的能量和动量大小相同, 但因为电子和空穴的能量色散关系差一个负号, Andreev 反射的空穴的速度与入射电子恰好反向. 因而, 一个自旋向上的电子入射到非磁金属/超导体界面, 沿相反方向会 Andreev 反射一个自旋向下的空穴. 有了 Andreev 反射的基本物理图像, 上一小节讨论的相干的电子隧穿计算容易推广到非磁金属/超导体. 一个重要的差别是, 这里考虑的二分量波函数在金属中对应于自旋向上的电子和自旋向下的空穴, 在超导体中对应于自旋向上的电子型准粒子和自旋向下的空穴型准粒子.

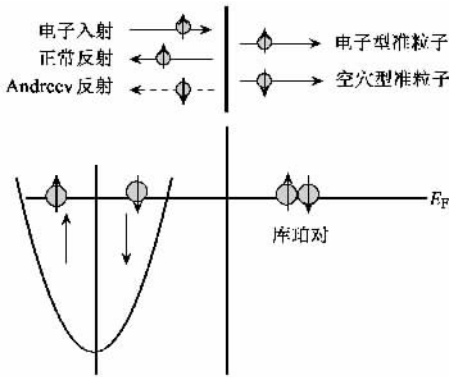


图 7 非磁金属/超导体界面的 Andreev 反射的示意图

铁磁金属/超导体界面的 Andreev 反射比较复杂, 虽然其基本物理图像与上面所述一样. 铁磁金属中自旋向上和向下能带的费米波矢不同, 自旋向上的入射电子的费米波矢为  $k_{F\uparrow}$ , 自旋向下的 Andreev 反射的空穴的费米波矢为  $k_{F\downarrow}$ . 由于它们平行于界面的分量应该相等,  $k_{F\uparrow} \sin\theta = k_{F\downarrow} \sin\theta_A$ , 而  $k_{F\uparrow} \neq k_{F\downarrow}$ , 因而电子的入射角  $\theta$  和 Andreev 空穴的反射角  $\theta_A$  是不相同的. 如果  $k_{F\uparrow} > k_{F\downarrow}$ , 则有  $\theta < \theta_A$ , Andreev 反射角大于入射角. 随  $\theta$  增大,  $\theta_A$  也增大. 当  $\theta$  增大

到  $\sin^{-1}(k_{F\downarrow}/k_{F\uparrow})$ ,  $\theta_A$  达到  $\pi/2$ , Andreev 反射已沿平行于界面的方向. 进一步增大  $\theta$  将导致 Andreev 反射的空穴的波矢垂直分量成为一个虚数, 其物理对应是 Andreev 反射的空穴随空间衰减, 对电子输运没有贡献. 这一情形称为虚 Andreev 反射. 如果  $k_{F\uparrow} < k_{F\downarrow}$ , 则 Andreev 反射角总是小于入射角, 因而不会发生虚 Andreev 反射.

#### 4 钙钛矿结构的锰氧化物的庞磁电阻效应

以上讨论的两类系统都是具有纳米结构的人工制备的材料. 钙钛矿结构的掺杂锰氧化物  $La_{1-x}A_xMnO_3$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ) 是具有很大磁电阻效应的大块材料. 钙钛矿结构如图 8 所示, 顶角的 8 个点是 Mn 离子, 最近邻锰离子之间是氧离子, 体心点占有的是 3 价 La 离子或 2 价 A 离子. 与钙钛矿结构的铜氧化物类似,  $La_{1-x}A_xMnO_3$  是一个强关联的电子系统. 适当掺杂的铜氧化物有高温超导电性, 而适当掺杂的锰氧化物有庞磁电阻效应. 如  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $0.2 < x < 0.5$ ) 在居里温度  $T_c$  以下是一个铁磁金属,  $T_c$  以上是一个顺磁绝缘体, 在  $T_c$  附近同时发生铁磁相变和金属/绝缘体转变. 而且, 其庞磁电阻的峰值也在  $T_c$  附近. 由于锰氧化物的价电子具有复杂的电荷、自旋、和轨道自由度, 其电子的强关联特性比铜氧化物可能更为有趣. 为了定性地懂得其庞磁电阻效应, 本文试图避开电子强关联问题的困难, 只介绍一个基本的物理图像.

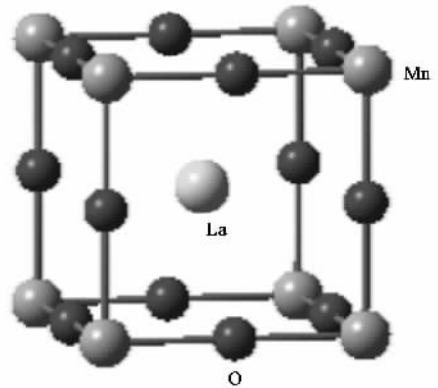


图 8  $La_xA_{1-x}MnO_3$  的钙钛矿结构

##### 4.1 未掺杂 $LaMnO_3$ 的电子自旋、电荷和轨道

首先考察一个未掺杂的  $LaMnO_3$  分子. 由于 La 离子为正 3 价和 O 离子为负 2 价, Mn 离子是正 3 价

离子. Mn 原子的电子位形是 [ Ar ] ( 3d )<sup>5</sup> ( 4s )<sup>2</sup>, 因而, Mn<sup>3+</sup> 离子有 4 个占有 d 轨道的价电子. d 电子有 5 个简并轨道, 最多可以占有 10 个电子. 由于电子的强库仑排斥和电子关联的强洪德耦合, Mn<sup>3+</sup> 离子的 4 个 d 电子分占 4 个轨道, 它们的自旋相互平行. 对于钙钛矿结构的 LaMnO<sub>3</sub> 晶体, 由于晶体场的作用, 5 个简并的 d 电子轨道退简并为能量较低的 t<sub>2g</sub> 轨道和能量较高的 e<sub>g</sub> 轨道<sup>[12]</sup>. 如图 9 所示, t<sub>2g</sub> 轨道包括 xz、yz 和 xy 轨道, 而 e<sub>g</sub> 轨道包括 x<sup>2</sup> - y<sup>2</sup> 和 3z<sup>2</sup> - r<sup>2</sup>. 这样一个 d 轨道的分裂可以比较 d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 和 d<sub>xy</sub> 电子的轨道取向加以理解. 如图 10 所示, 这两种轨道的四瓣电子云虽然都在 xy 平面, 但电子云瓣的取向不同. d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 电子云瓣指向氧离子, 构成 σ 键. 由于 σ 键的电子云重叠较大, 导致较大的库仑排斥能, 因而具有较高能量. 而 d<sub>xy</sub> 电子云瓣指向相邻两个氧离子的中线, 构成 π 键, 具有较低能量. 因为 LaMnO<sub>3</sub> 晶体中 t<sub>2g</sub> 和 e<sub>g</sub> 轨道的分裂, 3 个价电子分别占有能量较低的 3 个 t<sub>2g</sub> 轨道, 形成 S = 3/2 的局域自旋. 第 4 个价电子占有两个 e<sub>g</sub> 轨道的其中之一, 成为一个巡游电子. 由于强的洪德耦合, 该巡游电子的自旋必须平行于 S = 3/2 的局域自旋.

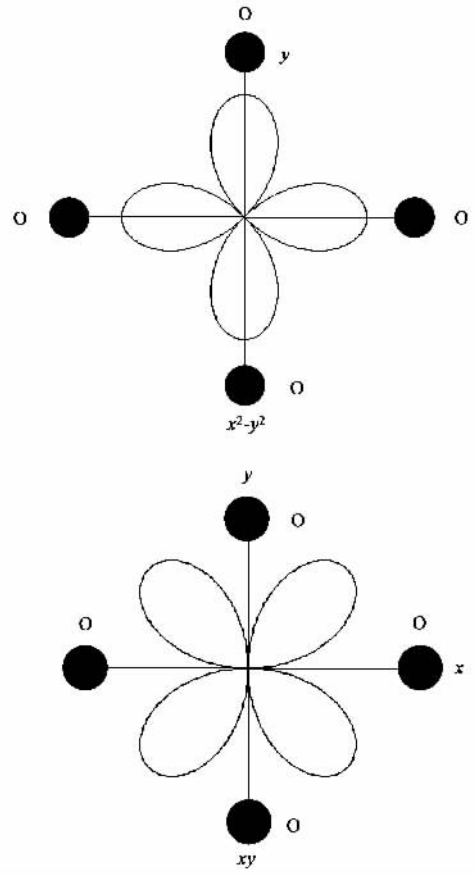


图 10 d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 和 d<sub>xy</sub> 电子轨道同在 xy 平面, 但取向不同, 导致能量不同

能的大小, 又可分为静态和动态的 Jahn - Teller 效应. 通常考虑的两类 Jahn - Teller 畸变如图 11 所示, 一类是氧八面体的两个顶角氧原子向外移动, 而平面内的 4 个氧原子向内移动; 另一类是平面内 2 个氧原子向外移动, 2 个向内移动. 还有一类呼吸子畸变模式未在图 11 中给出, 6 个氧原子同时向内向外振动, 其氧八面体的体积也随之振荡变化.

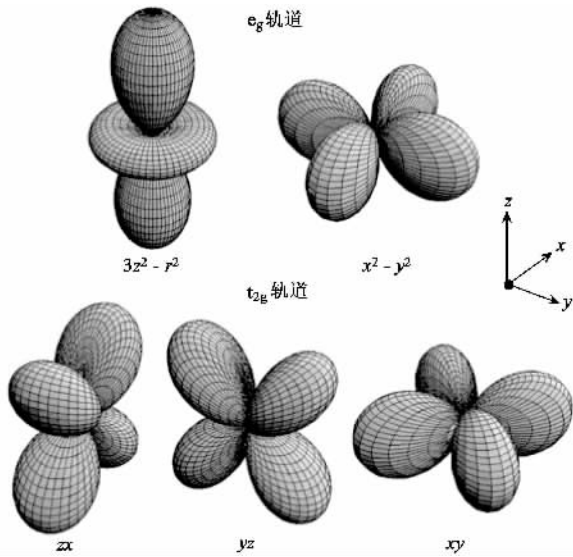


图 9 钙钛矿结构锰氧化物中 Mn 离子的 5 个 d 电子轨道<sup>[12]</sup>

简并的两个 e<sub>g</sub> 轨道上只占有 1 个电子, 它们能级的退简并将有利于电子的低能量. 但是能级的退简并要通过晶格畸变实现, 后者要导致晶格弹形能的增加. 设晶格畸变量为 ζ, 导致电子和晶格能量的变化分别为 -aζ 和 bζ<sup>2</sup>, 计算其极小值可以得到: 当 ζ = a/2b 时, 总的能量降低是 E(ζ) = -a<sup>2</sup>/4b. 这种晶格畸变称为 Jahn - Teller 效应. 比较 E(ζ) 和晶格振动的零点

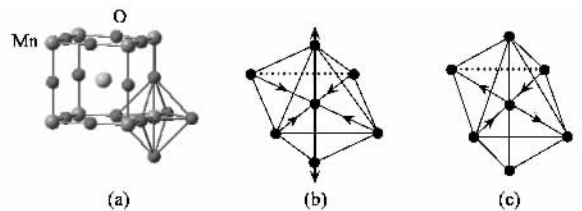


图 11 钙钛矿结构锰氧化物中 Mn 离子为中心的氧八面体 ( b ) 和 ( c ) 两种主要的 Jahn - Teller 畸变模式

对于未掺杂的 LaMnO<sub>3</sub> 晶体, 每一个 Mn<sup>3+</sup> 离子上都有一个 e<sub>g</sub> 电子. 尽管 e<sub>g</sub> 电子有巡游性, 但不能运动, 因为跃迁到相邻 Mn<sup>3+</sup> 格点会导致一个很大的电子库仑能. 因而, 未掺杂的 LaMnO<sub>3</sub> 是一个绝缘

体.除了上面提到的同格点上  $e_g$  电子与  $S = 3/2$  的局域自旋的铁磁性洪德耦合,和同格点上  $e_g$  电子之间的库仑排斥作用之外,还有相邻  $Mn^{3+}$  离子之间超交换相互作用导致的反铁磁耦合,以及与 Jahn - Teller 效应相关的电声子相互作用.这些相互作用的竞争决定了自旋和轨道的序.实验和理论计算表明  $LaMnO_3$  在低温下,  $Mn^{3+}$  离子的自旋呈 A 型反铁磁序(即在  $xy$  平面内呈铁磁排列,沿  $z$  方向反铁磁排列),其奈尔温度为 140K.而  $e_g$  电子的  $3x^2 - r^2$  和  $3y^2 - r^2$  轨道呈 C 型反铁磁序(即沿  $z$  方向呈铁磁排列在  $xy$  平面内反铁磁排列),其奈尔温度为 780K.这些自旋和轨道序如图 12 所示<sup>[13]</sup>.

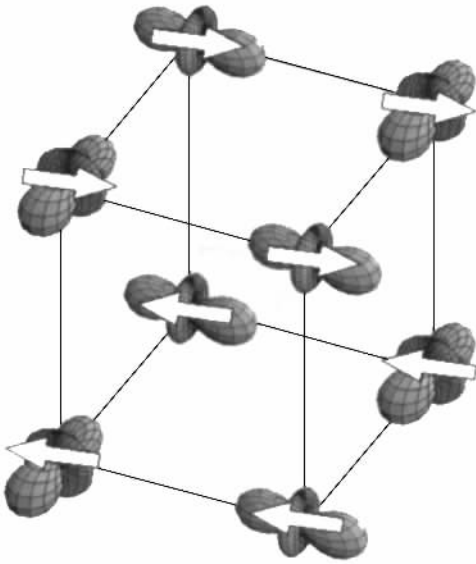


图 12  $LaMnO_3$  中  $Mn^{3+}$  格点的  $e_g$  电子的 A 型反铁磁的自旋序和 C 型反铁磁的轨道序<sup>[13]</sup>

#### 4.2 掺杂 $LaMnO_3$ 的双交换机理<sup>[14]</sup>

用一个正 2 价的 A 离子置换一个正 3 价的 La 离子,将导致一个  $Mn^{3+}$  离子变为  $Mn^{4+}$  离子.  $Mn^{3+}$  和  $Mn^{4+}$  离子的重要区别在于后者只有 3 个价电子,它们占据  $t_{2g}$  轨道形成  $S = 3/2$  的局域自旋,但是没有占据  $e_g$  轨道的巡游电子.如果所有的 La 离子都被 A 离子取代,  $LaMnO_3$  变为  $AMnO_3$ ,则所有的 Mn 格点都是  $Mn^{4+}$  离子,整个系统没有巡游电子,成为一个反铁磁绝缘体.具有庞磁电阻效应的锰氧化  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  是部分掺杂的,其巡游电子运动的最基本的物理图像是双交换(double exchange)机理.图 13 表示一个  $e_g$  电子从左边的  $Mn^{3+}$  离子通过氧离子跃迁到右边相邻的  $Mn^{4+}$  离子(实际上是两个电子的同时跃迁过程,一个电子从左边的  $Mn^{3+}$  跃迁到氧,同时一个相同自旋的电子从氧跃迁到右边的  $Mn^{4+}$ ,

故称为“双交换”).由于右边的  $Mn^{4+}$  离子上原来没有  $e_g$  电子,这一跃迁不会导致  $e_g$  电子之间的库仑能,但会改变  $e_g$  电子和局域自旋的洪德耦合能.假定两边  $Mn^{3+}$  和  $Mn^{4+}$  离子的局域自旋的夹角是  $\theta_{ij}$  (这里  $S = 3/2$  的局域自旋已近似为  $S = \infty$  的经典自旋),  $e_g$  电子的自旋平行于左边  $Mn^{3+}$  离子的局域自旋(洪德耦合能是  $-J_H$ ),它在通过氧离子的跃迁过程中保持自旋不变,当它到达右边的  $Mn^{4+}$  离子,其自旋与  $Mn^{4+}$  离子的局域自旋的夹角是  $\theta$ ,导致洪德耦合能的增加为  $J_H(1 - \cos\theta_{ij})$ .  $\theta_{ij}$  越大,  $e_g$  电子跃迁所付出的能量代价越大.因而,  $e_g$  电子通过氧原子在  $Mn^{3+}$  和  $Mn^{4+}$  离子之间的跃迁积分取决于夹角  $\theta_{ij}$ ,  $\theta_{ij} = 0$  时最大,  $\theta_{ij} = \pi$  时最小.计算表明其跃迁积分可表达为

$$t_{ij} = t \cos(\theta_{ij}/2), \quad (18)$$

这里  $t$  是与自旋无关的最近邻 Mn 格点之间的跃迁积分,  $\cos(\theta_{ij}/2)$  起因于双交换机理.(18)式给出相邻局域自旋平行时的  $t_{ij}$  最大,反平行时的  $t_{ij}$  最小.由以上的讨论可以理解双交换机理所包含的物理内涵.其一是局域自旋的铁磁有序有利于  $e_g$  电子的运动和巡游金属性.其二是  $e_g$  电子的运动(由于铁磁性的洪德耦合)会带动所经由的 Mn 格点的局域自旋同向,导致铁磁性.因而,在双交换机理下,铁磁性和巡游金属性是密切相关和相辅相成的.不仅巡游金属性而且铁磁性都来自  $e_g$  电子运动的双交换运动.特别是后者,要在双交换作用导致的铁磁性压过反铁磁超交换作用导致的反铁磁性才能得到.

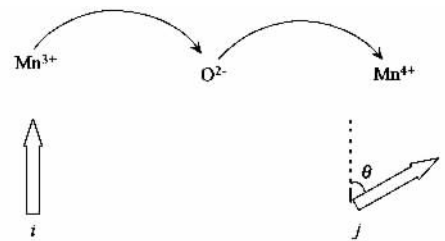


图 13 掺杂锰氧化物中  $e_g$  电子跃迁的双交换机理

用双交换机理能够定性解释掺杂锰氧化物的金属/绝缘体转变和庞磁电阻效应.从铁磁金属相到顺磁绝缘相的转变的解释是:低温下局域自旋取向比较整齐(磁化强度趋于饱和),有利于双交换机理下  $e_g$  电子的运动;接近居里温度时,局域自旋的取向越来越无序(磁化强度越来越小),不利于  $e_g$  电子的运动,导致金属/绝缘体转变.庞磁电阻效应可以归结为外磁场总是促使局域自旋的取向相同,有利于  $e_g$  电子的双交换运动.双交换机理的另一个实验

支持是掺杂锰氧化物电阻的压力效应和磁场效应的类似. 图 14 给出  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.175$ ) 样品电阻率随温度的变化<sup>[15]</sup>. 上图表示外加压力导致电阻率曲线的下降, 下图表示外加磁场导致电阻率曲线的下降, 二者十分相似. 为什么通常认为不相干的两个物理效应会有如此相似的结果呢? 运用双交换机理能够得到合理的解释. 由 (18) 式给出, Mn 格点之间的有效跃迁积分  $t_{ij}$  等于  $t$  和  $\cos(\theta_{ij}/2)$  的乘积, 加压会增大前者, 而加磁场会增大后者. 因而, 加压和加磁场都能达到增大  $t_{ij}$  的效果, 使得  $e_g$  电子的动能增大和系统电阻率减小.

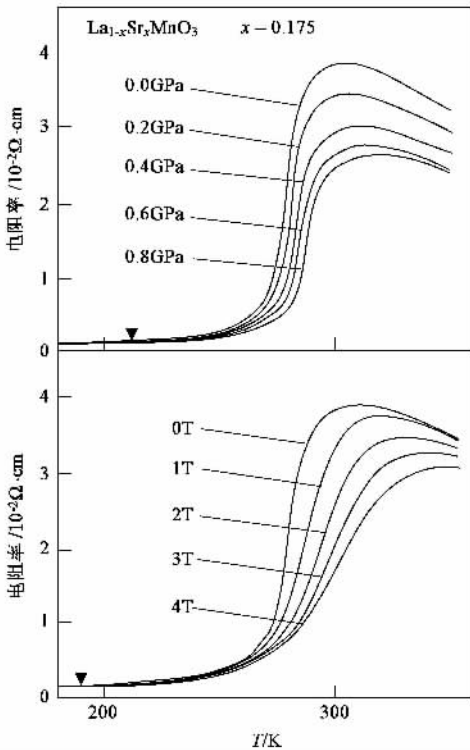


图 14 加压和加磁场都导致  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  电阻率的下降<sup>[15]</sup>

虽然双交换机理能够定性解释若干重要的实验结果, 但定量地与实验相比较却碰到困难. 单独由双交换机理计算所得的电阻率远低于实验值<sup>[16]</sup>, 而居里温度  $T_c$  的理论值远高于实验值. 这表明只考虑双交换机理,  $e_g$  电子的巡游性太强, 导致对电导和  $T_c$  的理论值的过高估计. 为了解决这一问题, 必须在双交换机理之外, 考虑减小  $e_g$  电子迁移率的其他因素. 这方面的理论努力包括: 考虑 Jahn - Teller 电声子作用的极化子图像<sup>[17]</sup>, 考虑非磁无序和局域自旋无序导致的 Anderson 局域化图像<sup>[18]</sup>, 以及载流子非均匀分布的相分离图像<sup>[19]</sup>.

### 4.3 锰氧化物中的量子相变

锰氧化物中除了引人注目的庞磁电阻效应外, 其绝缘相的各种自旋、轨道、

和电荷序, 及其相关的量子相变也是近年来十分受到关注的问题. 通常的相变是热运动与相互作用的竞争. 高温下的热运动导致无序相, 低温下的相互作用导致有序相. 零温下, 锰氧化物的电子可以形成自旋、轨道、和电荷的各种有序相; 掺杂、外磁场、外电场可以导致它们之间的量子相变. 量子相变是电子动能与相互作用的竞争, 或者是不同相互作用之间的竞争. 掺杂锰氧化物中的电子动能有利于自旋的铁磁序和金属相 (电荷均匀分布), 而相互作用有利于各种反铁磁序的绝缘相, 甚至电荷的非均匀分布 (电荷序或电子相分离).

图 15 给出铁磁 (FM), A 型和 C 型、和 G 型反铁磁 (AF) 序的空间位形, 其中 A - AF 和 C - AF 序已在图 12 中介绍过, G - AF 就是通常的反铁磁序. 这里的 + 和 - 表示伊辛模型中的两个状态, 如自旋向上和向下, 或  $e_g$  电子的两个不同轨道. 以零温下  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  为例, 随  $x$  从 0 变到 1, 其自旋序依次是: A-AF → FM → A-AF → C-AF → G-AF.  $e_g$  电子的两个轨道态分别为

$$| + \rangle = \cos \frac{\theta}{2} | d_{x^2-y^2} \rangle + \sin \frac{\theta}{2} | d_{3z^2-r^2} \rangle$$

$$\text{和 } | - \rangle = \cos \frac{\theta}{2} | d_{x^2-y^2} \rangle - \sin \frac{\theta}{2} | d_{3z^2-r^2} \rangle \quad (19)$$

这两类轨道也可以呈铁磁或各种反铁磁排列. 图 12 中的两个轨道态对应的是 (19) 式中  $\theta = \pi/3$  的结果, 它们按 C 型反铁磁序排列. 锰氧化物中的电荷序指的是  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  离子在空间的有序排列, 相分离指的是  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  在空间分别形成集团. 电荷序和相分离都表示电子电荷在空间的非均匀分布 (不同于晶格的周期分布). 图 16 给出的  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $x = 1/2$ ) 中电子的电荷序、轨道序和自旋序<sup>[12]</sup>. 在  $x = 1/2$  的半掺杂情形,  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  离子各占一半, 它们呈现棋盘状有序排列, 其中  $\text{Mn}^{3+}$  格点有表示自旋的箭头和  $e_g$  电子的占有轨道,  $\text{Mn}^{4+}$  格点只有局域自旋的箭头, 没有  $e_g$  电子的轨道. 沿二类对角线方向,  $e_g$  电子的轨道呈条纹状排列, 一类有铁磁型轨道序, 另一类是反铁磁型轨道序. 所有 Mn 格点的自旋沿锯齿线 (zigzag) 呈铁磁序, 而相邻的锯齿线的自旋相反, 呈反铁磁序. 由于只有  $\text{Mn}^{3+}$  格点才有  $e_g$  电子轨道, 轨道有序是与电荷有序紧密相关的. 此外, 图 12 和 16 给出的自旋序和轨道序图像似乎表明同一条线 (或面) 上自旋的铁磁序对应着

轨道的反铁磁序,反之亦然.这些有趣的电荷、轨道和自旋序是锰氧化物中各种相互作用相互竞争的结果.

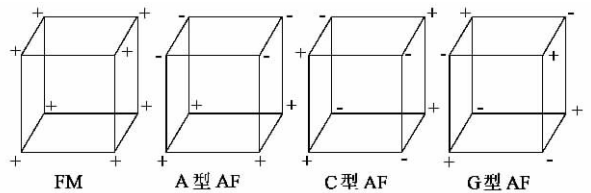


图 15 锰氧化物中  $e_g$  电子的各种自旋和轨道序 (+ 和 - 表示两个不同的自旋或轨道态)

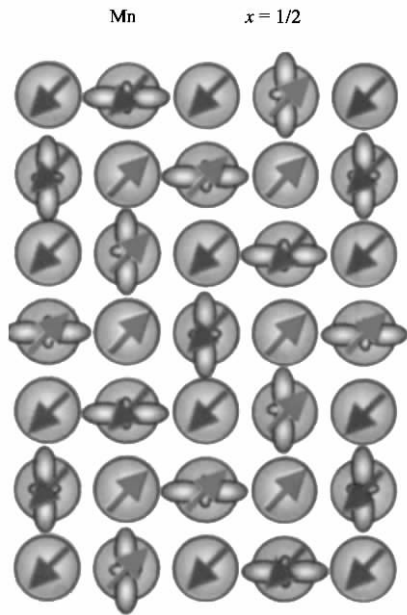


图 16  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$  ( $x = 0.5$ ) 电子的电荷、自旋和轨道序<sup>[12]</sup>

上面讨论的庞磁电阻效应(特别是双交换机理)的出发点是一个铁磁金属相的锰氧化物,外加磁场导致其电阻率的很大下降.这适用于适当掺杂的宽能带(如  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ )或中等宽度的能带(如  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ )的锰氧化物,但不适用于窄能带的锰氧化物(如  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ).因为对于后者,在零磁场情形下,整个掺杂范围内的铁磁金属相都是不稳定的.  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  系统也有庞磁电阻效应,起因于外加磁场导致的绝缘体/金属转变.为了同时看清这两类磁场效应,图 17 给出掺 Sr 的  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  相图和两个不同掺杂区域的庞磁电阻现象<sup>[20]</sup>. 低温下,该氧化物  $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.45}\text{MnO}_3$  在低掺杂区是有电荷和轨道序的绝缘体相,而在高掺杂区是铁磁金属相.对于前者,外加磁场破坏其电荷和轨道序,导致一个绝缘体/金属转变,因而有一个高达 8 个数量级的电阻率下降.

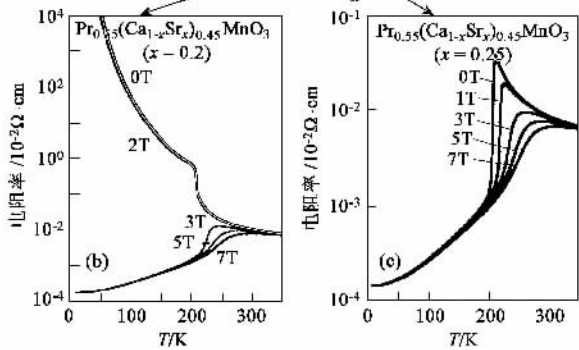
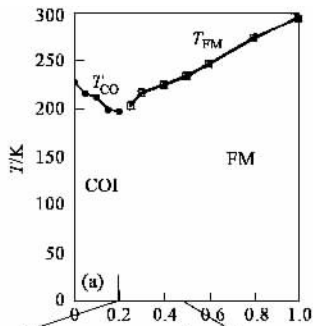


图 17  $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.45}\text{MnO}_3$  的相图 (a), 以及  $x = 0.2$  (b) 和  $x = 0.25$  (c) 两类掺杂情形的电阻率随外加磁场的下降<sup>[20]</sup>

外加磁场导致锰氧化物从绝缘相到金属相的转变是一种量子调控过程,一个小的外来信号输入可以控制十分不同的电子相输出.除了外加磁场外,还有很多其他量子调控参量,如电流注入、光激发、X 射线辐照、电子束辐照等<sup>[21]</sup>.对于  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  系统,不仅外加磁场,外加电压或激光脉冲输入也能导致电阻率的急剧下降.图 17 中在  $x = 0.25$  附近掺杂 (Ca/Sr 的比) 的变化会改变晶格畸变,导致铁磁金属相和电荷轨道有序绝缘相之间的转变.在电子关联强的氧化物中,通过材料剪裁和量子调控实现电子相的快速转换,是一个新的电子学研究领域,有人称之为关联电子学.

自旋电子学的发展还方兴未艾,新近又有轨道电子学的新概念被提出.前者是利用电子的自旋自由度,后者是希望开发电子的轨道自由度.电子的轨道形状是电子波的几率密度的空间分布,预计运用光辐射或电脉冲改变电子轨道形状,能够实现电子轨道态的超快变换.类似于磁有序态下的自旋波或自旋波量子,外电场在轨道有序态也能激发轨道波或轨道波量子 (orbiton). 轨道波量子的频率能达到 100THz,比自旋的进动频率高 4 个数量级.从这个意义上讲,轨道态是一个比自旋更好的实现超快转换的调控对象.因而,有人预言轨道电子学是一个新的有发展前景的电子学.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Baibich M N , Broto J M , Fert A *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1988 , 61 2472 ; Binasch G , Grunberg P , Saurenbach F *et al.* Phys. Rev. B , 1989 , 39 4828
- [ 2 ] Berkowitz A E , *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1992 , 68 3745 ; Xiao J Q , Jiang J S , Chien C L *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1992 , 68 3749
- [ 3 ] Julliere M. Phys. Lett. A , 1975 , 54 225
- [ 4 ] Moodera J S , Kinder L R , Wong T M *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1995 , 74 3273
- [ 5 ] Helmolt R von *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1993 , 71 2331 ; Jin S *et al.* Science , 1994 , 264 413
- [ 6 ] Valet T , Fert A. Phys. Rev. B , 1993 , 48 7099
- [ 7 ] Camley R E , Barnas J. Phys. Rev. Lett. , 1989 , 63 4664 ; Hood R Q , Falcov L M. Phys. Rev. B , 1992 , 46 8287 ; Liu M , Xing D Y. Phys. Rev. B , 1993 , 47 12272 ; Sheng L , Xing D Y , Wang Z D *et al.* Phys. Rev. B , 1997 , 55 5908
- [ 8 ] Levy P M , Zhang S , Fert A. Phys. Rev. Lett. 1990 , 65 : 1643 ; Camblong H E , Levy P M , Zhang S. Phys. Rev. B , 1995 , 51 16052
- [ 9 ] Gu R Y , Xing D Y , Dong J M. J. Appl. Phys. , 1996 , 80 : 7163
- [ 10 ] Slonczewsk J C , Phys. Rev. B , 1989 , 39 6995 ; Yang X , Gu R Y , Xing D Y *et al.* Int. J. Mod. Phys. B , 1997 , 28 : 3375
- [ 11 ] Andreev A F. Sov. Phys. JETP , 1964 , 19 1228
- [ 12 ] Tokura Y , Nagaosa N. Science , 2000 , 288 462
- [ 13 ] Murakami Y , Hill J P , Gibbs D. Phys. Rev. Lett. , 1998 , 81 : 582
- [ 14 ] Zener C. Phys. Rev. 1951 , 82 403 ; Anderson P W , Hasegawa H. Phys. Rev. , 1955 , 100 4675 ; de Gennes P G. Phys. Rev. 1960 , 118 141
- [ 15 ] Moritomo Y , Asamitsu A , Tokura Y. Phys. Rev. B , 1995 , 51 16491
- [ 16 ] Millis A J , Littlewood P B , Shraiman B I. Phys. Rev. Lett. , 1995 , 74 5144
- [ 17 ] Millis A J , Littlewood P B , Shraiman B I. Phys. Rev. Lett. , 1996 , 77 175
- [ 18 ] Sheng L , Xing D Y , Sheng D N *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1997 , 79 1710
- [ 19 ] Dogotto E , Hotta T , Moreo A. Phys. Rep. 2001 , 344 1
- [ 20 ] Tomioka Y , Tokura Y. Phys. Rev. B , 2002 , 66 104416
- [ 21 ] Tokuro Y. Physics Today , 2003 , July 50

## · 书评和书讯 ·

## 科学出版社物理类新书推荐

书 名	作(译)者	定价	出版日期	发行号
计算声学——声场的方程和波	李太宝	¥38.00	2005年1月	0-2016
半导体量子器件物理	傅英 陆卫	¥50.00	2005年1月	0-2004
磁层粒子动力学	徐荣兰	¥35.00	2005年1月	0-1961
现代声学理论基础	马大猷	¥48.00	2005年1月	0-1830
物理学家用微分几何	侯伯元 侯伯宇	¥98.00	2004年8月	0-1976
数学物理方程及其近似方法	程建春	¥58.00	2004年8月	0-1952
量子力学朝花夕拾——教与学篇	王文正等	¥36.00	2004年11月	0-2095
随机振动的虚拟激励法	林家浩 张亚辉	¥45.00	2004年9月	0-1889
准晶物理学	王仁卉	¥45.00	2004年8月	0-1802
非平衡凝固新型金属材料	陈光 傅恒志	¥42.00	2004年8月	0-2027
金属陶瓷薄膜及其在光电子技术中的应用	孙大明 孙兆奇	¥56.00	2004年7月	0-1942
岩石力学	谢和平 陈忠辉	¥54.00	2004年5月	0-1944
软X射线与极紫外辐射的原理和应用	张 杰	¥59.00	2003年9月	0-1682
现代压电学(上中下)	张福学	¥99.00	2003年5月	
拉曼布里渊散射——原理及应用	程光照	¥48.00	2003年5月	0-1301
应用力学对偶体系	钟万勰	¥42.00	2003年3月	0-1542
广义相对论和引力场理论	胡 宁	¥15.00	2003年3月	0-1157
激光的衍射及热作用计算	李俊昌	¥34.00	2003年3月	0-1553
粉末衍射法测定晶体结构	梁敬魁	¥68.00	2003年4月	0-1697

欢迎各界人士邮购科学出版社各类图书。如果您有出版意向，请和我们联系。凡购书者均免邮费，请按以下方式和我们联系：

电 话：010-64017957 64033515 电子邮件：mlhukai@yahoo.com.cn 或 dpyan@cspg.net

通讯地址：北京东黄城根北街16号 科学出版社 邮政编码：100717 联系人：胡凯 鄢德平

欢迎访问科学出版社网址 <http://www.sciencep.com>