

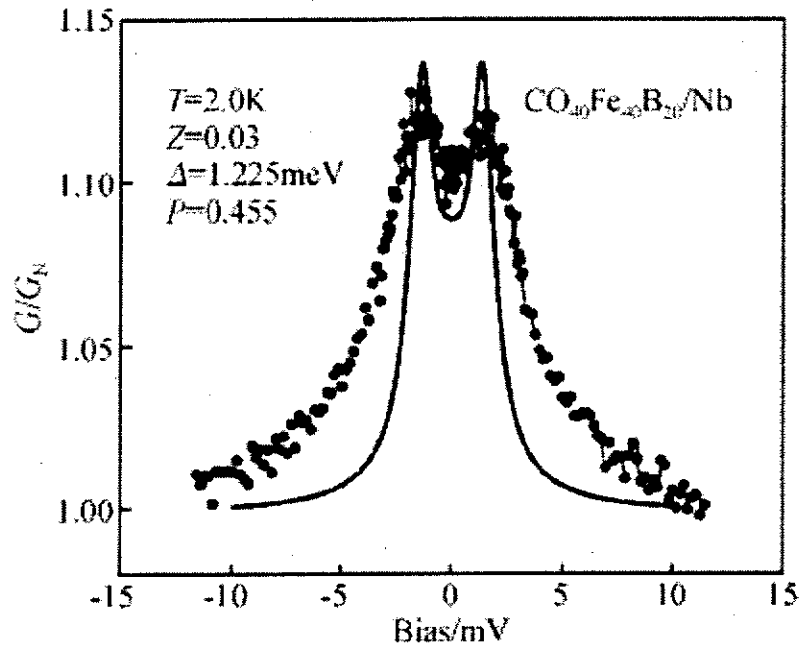


图 4.6: 压针方法形成 $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}/\text{Nb}$ 接触的隧道谱测量。

散性的输运 [157,168,169] 等。不同于由 Griffin-Demers-Blonder-Tinkham-Klapwijk 途径所描述的 N/S 结 [170], F 和 S 区域的费米波矢失配并不简单的增加有效势垒高度 Z 的值。特别是在 $Z = V = 0$ 情况下, 界面对于正常注入可能具有完好的透明度, 甚至在所有的费米波速不同的情况下, 满足 $(v_{F\uparrow}v_{F\downarrow})^{1/2} = v_S$, 这里 v_S 为超导中的费米波速 [127,171]。换句话说, 对于固定的费米速度失配, 自旋极化 (nonvanishing exchange energy) 可以增加子带电导。反之, 对于固定的交换能, 费米速度失配的增加可以增加能隙内的电导。在对所测电导的典型解释中, 试图把参量 Z , P_G 以及费米速度失配的影响从点接触的自然特性 [172] 以及非弹性散射 [173] 的影响中区分清楚会是一个非常复杂的问题。Wang 和 Hu 也尝试了采用高温超导, 高势垒或真空隔离的 F 和 S 区域, 利用共振安德鲁反射和 d -wave 超导, 探测自旋极化 [174]。Deutscher 和 Feinberg 在交叉安德鲁反射样品结构中预测了大的磁电阻效应 [175]。在这种结构中, 两个在超导体同侧的铁磁区域被中间的超导区隔离, 而相应隔离区的宽度在超导体的超导自恰长度以内。这种结构在理论上也被用来研究和理解非局域关联 [176,177]。

§4.2.3 结论

本文提供了一种用于安德鲁反射测量样品制备新方法。该方法采用聚焦粒子束刻蚀和磁控溅射,可以获得可控的,干净的,无应力的纳米接触用于自旋极化探测。所制备的样品中,磁性和非磁性材料样品的反射谱都表现出复杂的峰和谷结构。这些结构可能源于与界面相关的零偏压反常以及与激发态相关的准离子相互作用。另一个 $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ 合金样品被采用简单的钨针尖压针方法进行了对比性测量。反射谱中没有观察到谷结构,但谱结构出现较明显的热扩展。这种热扩展可能来源于界面处的非弹性输运。所有的反射谱目前还不能被现有的理论给出令人满意的解释。利用点接触反射的方法获得可靠的自旋极化信息还有赖于接触界面特征的进一步分析。而一个更切合实际的,更完善的理论成为迫切的需要。

第五章 镍纳米接触磁电材料的微制备及其磁电性质

§5.1 简介

在铁磁性纳米接触上获得的大磁阻值引起了很大的兴趣以及争论 [79, 178-181]。García 等首先报道了在采用电沉积方法获得的“T”型结构镍线中得到的大磁电阻现象 [182]。Hua 和 Chopra 也报道了在电沉积获得的须状镍线中得到的达到 100,000% 的磁阻值 [178]。采用电子束曝光 (EBL) 获得小图型, 然后用聚焦粒子束 (FIB) 刻蚀得到的镍接触中达到 100% 的磁阻值 [182, 183]。镍中断结 (break junctions) 中也得到了 40% 磁电阻值 [184]。Tatara 认为通过局域在接触点附近窄畴壁内的非绝热自旋散射可以得到高达 400% 的磁电阻 [80]。也有人认为大磁电阻值可能来源于接触点处的非活性层 (dead layer) [178] 或者存在自旋极化的氧 [185]。这些报道争论颇多 [186]。另外, 也有许多实验并没有观察到明显的磁电阻。Egelhoff 等 [187, 188] 重新检查了 Chopra 和 García 在工作中使用的系统 [79, 178-181], 声称实验中得到的大磁阻值是一种假象。它来源于接触点在磁偶极力囚禁作用下的断开与重合行为。Yang 等 [189] 检测了电沉积的实验以及 FIB 修剪的电子束曝光预制的图案得到了类似的结论。Gabureac 等 [190] 使用悬浮 Ni 中断结也得到了同样的结果。尽管 Yang 等在镍接触中发现了量子化的电导, 并没有发现大于 1% 的磁阻。Ozatay 等 [191] 在氮化硅膜中采用电子束曝光和化学反应刻蚀形成的垂直 Co 纳米接触中也报道了类似的磁阻值。其它采用双层胶 [192]、以及低能离子刻蚀 [193] 方法得到的垂直以及平面 Co 纳米接触中得到的稳定的纳米接触磁阻都电阻不超过 1% [192]。

§5.2 样品制备

我们采用了三种不同的方法制备镍纳米接触来检测是否可以观察到大的磁阻效应的再现。一种是采用 FIB 修剪预先用电子束曝光做成的“T”型结获得的平面型纳米接触。另一种是采用 FIB 刻蚀方法在 100 纳米厚氮化硅膜上形成的垂直纳米接触结, 类似于 Ozatay 等的工作 [191]。再者, 我们利用原子力显微镜通过纳米印加的方法形成垂直纳米点接触结构 [194]。该方法曾被报道发现大的磁阻值 [178], 有可能源于接触点处的非导电的非活性层。采用该方法的点接触也有预先把底部金属氧化后再沉积顶层金属, 详细内容可参考文献 [195]。

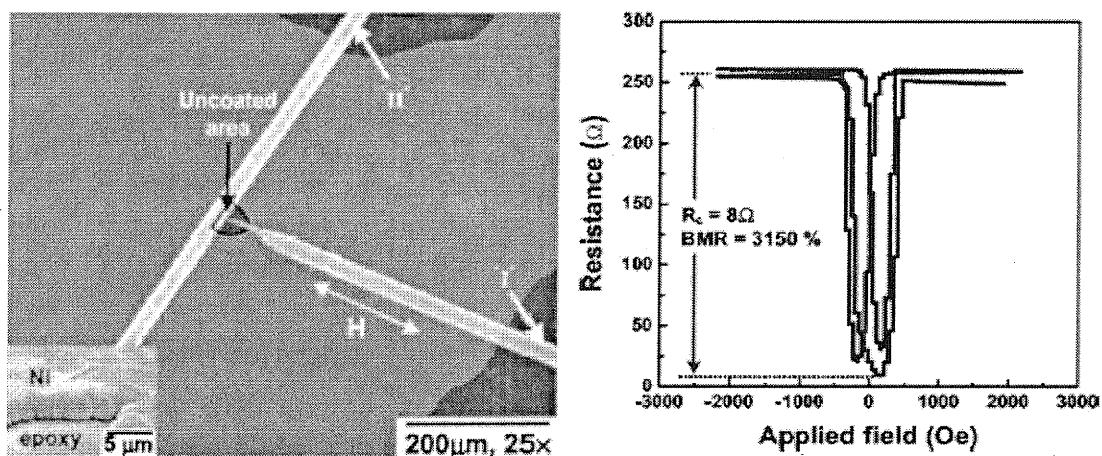


图 5.1: 室温下 $MR > 3000\%$ 的镍纳米接触磁电阻 (H. D. Chopra et al., Phys. Rev. B. 2002)。

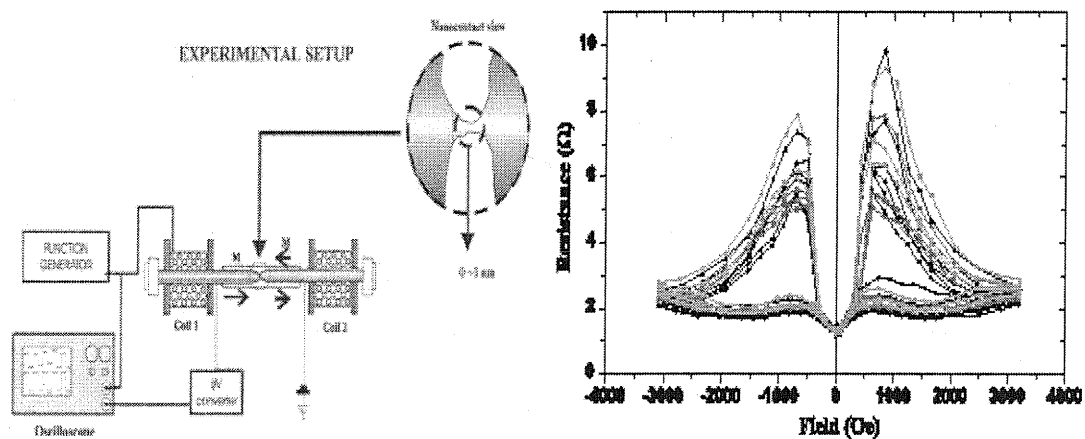


图 5.2: 室温下 100 Oe $MR > 200\%$ 的镍纳米接触磁电阻 (Garcia et al., Phys. Rev. Lett. 1999)。

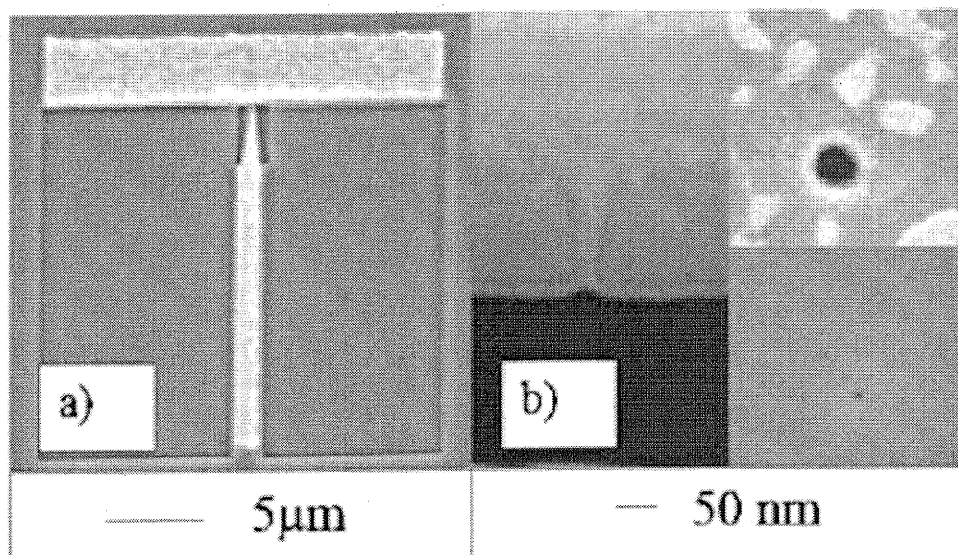


图 5.3: 不同方法制备的镍纳米接触的 FIB 剖面以及 SEM 照片

FIB 剖面以及 SEM, TEM 和 AFM 分析表明采用不同方法制备的接触点, 其尺寸范围在 1 到 30 纳米之间。纳米印加方法形成的接触点典型值为 10 到 20 纳米。FIB 刻蚀形成的“T”型结宽度为 20 到 30 纳米。最小的接触点为采用 FIB 刻蚀在氮化硅膜上形成的锥形孔, 它可以小于 3 纳米。结构尺寸可参见图 5.3。

§5.3 测量结果

图 5.4 给出了由三种不同的点接触得到的磁电阻曲线。图 5.4a 为由 FIB 剪切形成的平面“T”型结。图 5.4b 为采用 AFM 印加方法形成的垂直结。图 5.4c 源于氮化硅膜上的锥形孔, 它的电阻为 349Ω 。它们的磁电阻值依次为 0.4%, 0.5% 和 3%。后者是我们在所测的 30 个样品中发现的最大的一个。对于 FIB 刻蚀的“T”型结, 所施加的面内磁场垂直于“T”顶部的横状结构。对于其它接触, 所施加的场平行于膜面。

采用 Sharvin 公式 [149,150]

$$R_c = \frac{8h}{e^2 d^2 k_F^2} \quad (5.1)$$

这里 k_F 为费米波数。 d 为接触点直径。对于金属镍, 我们假定在自由电子能带中有 0.6 个电子。使用电子态密度 $n = 5.5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$, $k_F = 1.2 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$,

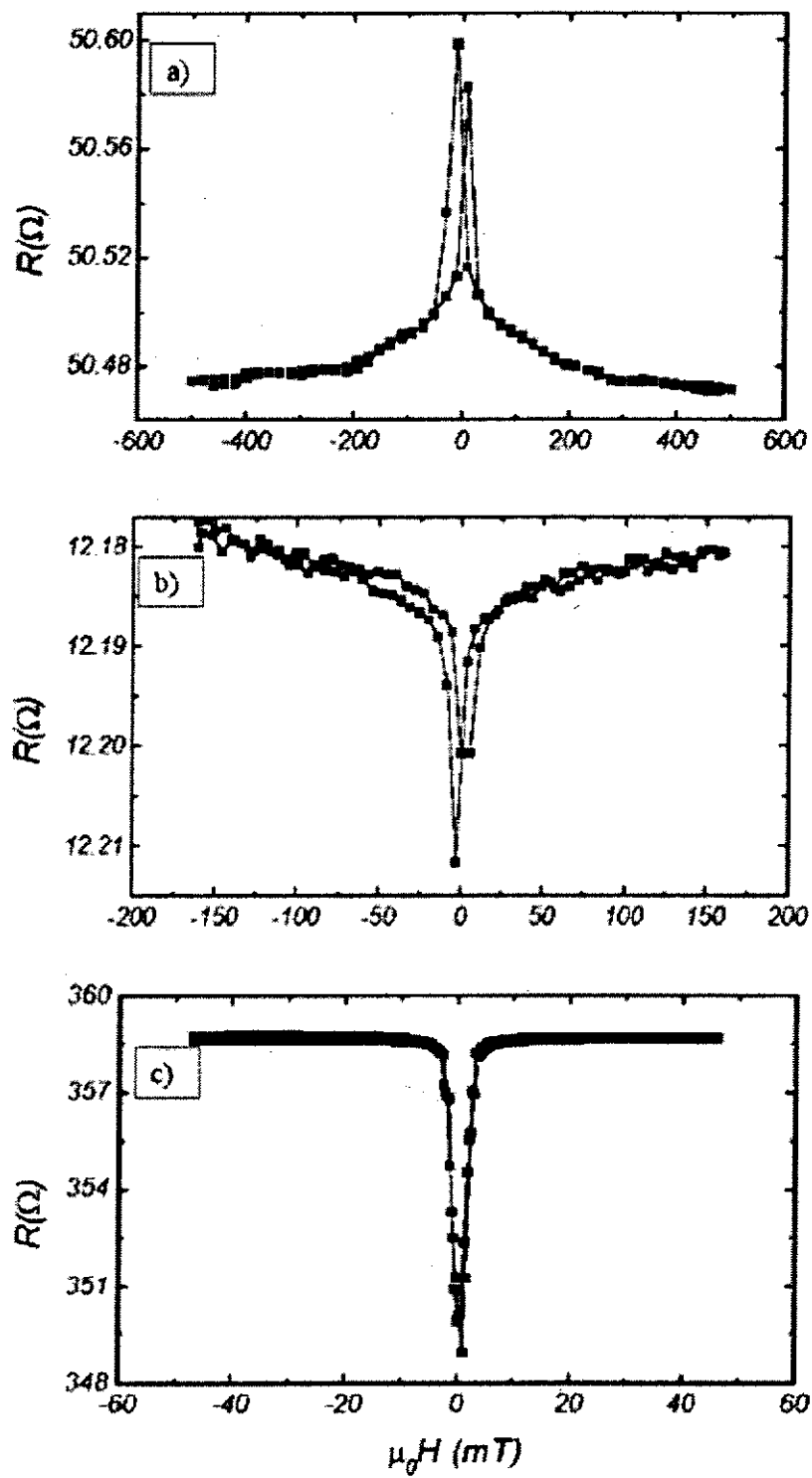


图 5.4: 由三种不同的点接触得到的磁电阻曲线.

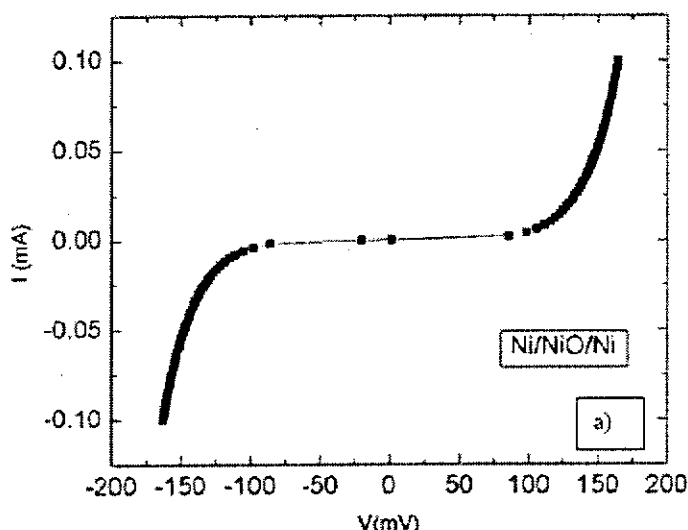


图 5.5: 氧化后的样品的 I-V 曲线显示出很好的隧穿特性。

接触点直径与电阻之间的关系可以写为

$$d = \frac{37.9}{\sqrt{R_c}} \text{ (nm)} \quad (5.2)$$

利用方程 (5.2)，从结电阻 R_c 计算出的结尺寸大小分别为，纳米印加 10.9 纳米，FIB 剪切“T”型结 5.3 纳米。所计算的 10.9 纳米与实验上的测定值一致。然而，对于 FIB 剪切的“T”型纳米接触，SEM 图像给出的尺寸几乎为所计算值的两倍。这个差别可能源于粒子束的尾部效应，它会溅射掉 FIB 所切割图型边沿部分的金属镍，从而减小了接触点的宽度。在氮化硅膜上所形成的接触点大小计算值为 2.0 纳米，与 SEM 观测相一致。所有接触点测定的 I-V 曲线均呈现出欧姆特性，表明接触点处没有形成明显的氧化隧道结，即使是样品在溅射另一层金属前翻转的过程中暴露在大气。鉴于如前所说，大的磁电阻有可能来源于接触点处的磁非活性层 (magnetic dead layer)。我们把采用印加方法以及氮化硅方法制备的样品在溅射第二层铁磁层前进行等离子体氧化。氧化后样品的 I-V 曲线显示出很好的隧穿特性，图 5.5。采用 Simmons 方程 [196] 进行拟和得到的势垒高度和厚度分别为 2.7 eV 和 0.9 纳米。所得到的磁阻曲线的形状与非氧化的样品类似，图 5.6，但仍然没有观察到大于 1% 的磁电阻值。

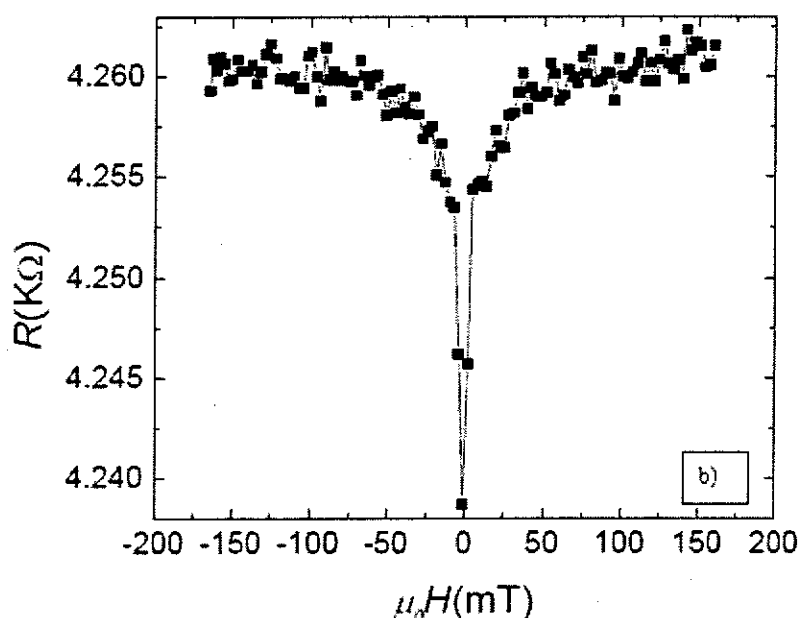


图 5.6: 氧化后的样品的磁电阻曲线.

§5.4 讨论

如何解释在三种不同类型的接触中所观测到的磁电阻现象? 所有的效应都很小, 都在百分之一的量级, 但是在 FIB 刻蚀的“T”结构中观察到了负磁阻现象, 而在其他两种垂直结构中都观察到了正的磁电阻特性 (Fig5.4). 而且, 在欧姆接触以及隧穿性的接触之间, 并没有观察到明显的磁电阻差异. Bouzehounane 等也同样使用 AFM 印加方法制备 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ 纳米接触, 报道了类似的小磁电阻值 [197]. 对于“T”结构 (Fig5.4a), 我们期望它的两臂的初始磁化方向沿着他们的轴向, 也就是彼此相差 90° . 如果在横向磁场 H 作用下, 臂中的磁化 M 与长轴成 θ 角, 则 $\sin\theta = H/M$, 如果磁化是均匀的, 则得到各项异性磁电阻 $R = R_0 + \Delta R \sin^2\theta$, 这里对于镍 $\Delta R/R = -3\%$. 磁化方向平行于电流时的电阻大于垂直于电流时的电阻, 而且这种效应在 $H = M$ 时饱和. 这种平方依赖的变化由图 5.4(a) 中锐利的峰状结构变化体现出来. 它在 0.2 T 时饱和, 而不是对于镍所期望的 $\mu_0 M = 0.6$ T. 这可能源于接触点处狭窄区域内非均匀的磁化态, 它们对电阻的贡献也最大. 图 5.4 中样品在 5 mT 低场下表现出来的锐利的峰值翻转状态, 对于纳米孔洞样品, 可能源于上层或下层磁性膜的翻转, 但是还很难弄明白在接触区域内的磁畴从平行于电流的状态到垂直于电流的状态

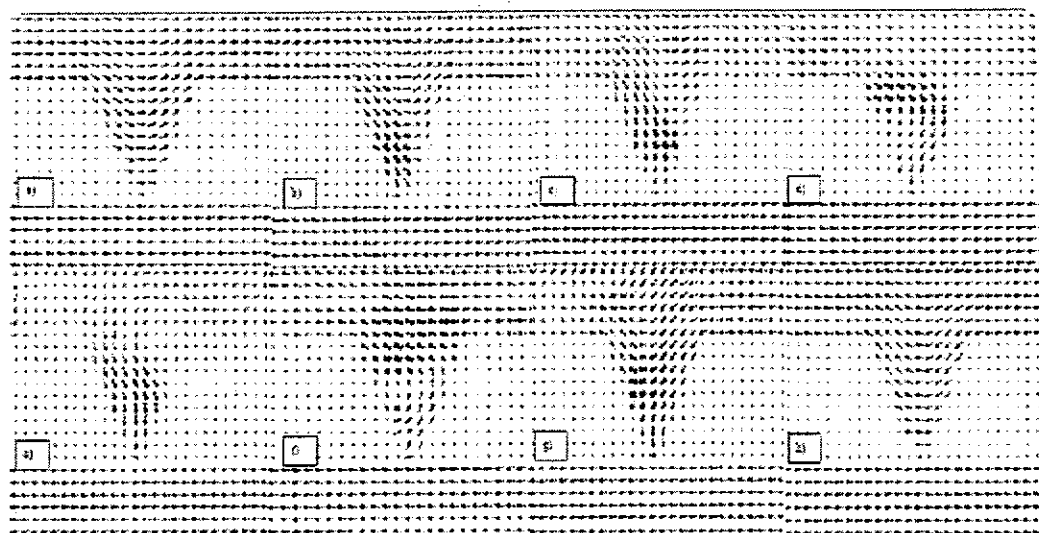


图 5.7: OOMMF 程序进行的模拟结果, 对应磁场分别为: a) -10 mT, b) -5 mT, c) -2 mT, d) 0 mT, e) 1 mT, f) 3 mT, g) 5 mT and h) 10 mT .

会带来什么样的影响, 这样一种变化将会导致观察到来源于镍的各向异性磁电阻 (AMR)(Fig5.4c) . 这种很锐利的特征很可能来源于弹道型的磁阻, 但效应并不大, 甚至对于隧穿性的接触 (Fig 3) , 在这里交换耦合应该相当弱. 这似乎表明, 接触点两侧的自旋状态配置几乎不受两侧膜面内相对磁化方向的影响. 它可能反映了在这种小结构中, 偶极相互作用相对于交换作用而言有着更重要的作用. 我们考虑一个 100 纳米厚氮化硅薄膜中, 所打的一个锥状孔半径从 50 纳米到 2 纳米. 克服这种束缚所需要的交换能 E_{ex} 为 $\pi d^2 A/4a$ 焦耳, 这里 $A(35 \times 10^{-11} \text{ J m}^{-1})$ 是交换劲度系数, a 为原子间距 (0.2 纳米), 因此 $E_{ex} \approx (2.74 - 68.6) \times 10^{-17}$ 焦耳. 偶极能可以通过锥状接触内的矩相互 $m = \pi d^2 t M/12 (0.6 \times 10^{-18} \text{ Am}^2)$ 作用来估计, 对于膜面间隔 130 nm. 它是 $5 \times 10^{-18} \text{ J}$. 偶极相互作用在这里可以胜出交换相互作用而产生通过接触点的反平行自旋排列. 改变任意一侧膜的磁化状态只是在氮化硅膜的厚度范围内生成或湮灭一个畴壁. 由于它的变化率是 $\delta_w^{-2.24}$ [198] , 这对于产生更多的弹道磁阻而言尺度过于宽大.

尽管这个模型过于简单, 它可以用来解释为什么在这种类型的接触中不能观测到大的弹道磁阻. 对于不同类型纳米接触以及纳米囚禁的原子 Monte-Carlo 模拟 [199] 以及微磁学模拟 [200, 201] 表明了小范围囚禁状态下的涡旋态磁畴的存在. 我们采用 OOMMF 程序进行的模拟也得到了类似的结果 (图 5.7) , 而且在接触点两侧自旋呈反平行状态排列. 另一方面, 在小于 10 纳米的囚禁中, 室

温下不同磁模式的热激活波动应该考虑在内 [201]。

§5.5 结论

镍纳米接触在低场下锐利的磁电阻峰被认为来源于弹道磁阻。在欧姆接触以及隧穿型结中发现的微弱磁电阻效应 ($\approx 1\%$) 反映了通过点接触在界面两侧形成的偶极相互作用倾向于使界面两侧的自旋配置呈反平行状态, 而且这种排列受电极的磁化状态影响甚小。要观测到大的弹道磁电阻, 它要求在接触面两侧存在清晰的, 可翻转的磁化排列状态。它要求减小通过接触的磁偶极相互作用, 如同存在平滑界面的隧道结。

第六章 磁性有机复合隧道结

§6.1 前言

由于质量轻、可以大面积应用以及适用于各种各样的基底材料,并且具有极大的低价潜力,有机导体及半导体材料成为很有前景的电子功能材料。它们在有机发光二极管、三极管、太阳能电池、传感器、显示器等方面有着广泛的应用前景 [202,203]。更重要的是,这些材料的特性可以容易的通过化学修饰来调整它们的结构和功能。而且,它们可以通过自组装、纳米沉积等方式来获得纳米尺度的器件 [84],这对于将来的多功能的分子器件具有深远的意义。近来也已有关于成功制备有机材料自旋阀的报道 [87,88,204]。2004 年, Xiong 采用分子束蒸发方法把 Alq_3 作隔离层,利用 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 和 Co 作为磁性电极,在低温下 (11K) 测得达到 40% 的磁电阻,图 6.1、6.2 [87]。

同年, Petta 采用自适配 (SAM) 的 π -键合 octanethiol 作为势垒层,以金属镍为磁性电极在低温下也观测到了明显的磁电阻现象 (16% at 4.2K),图 6.3、6.4 [88]。2005 年, Rocha 采用第一性原理,以金属镍为磁性电极,分别以辛烷 octane-硫醇 dithiol 分子以及 tricene-dithiol 分子作为隔离层模拟有机自旋阀的输运行为 (图 6.5) [205]。计算结果表明,不同的特定分子所形成的自旋阀都可以得到大的磁阻率。对于 octane 分子,具有类隧穿的输运特性,可以得到达 100% 的磁电阻。相对而言,在输运贯穿整个分子态的情况下 (tricene),由于分子与电极之间的自旋选择耦合所导致的反平行配置状态下强烈的电流压制,会得到大得多的磁电阻 (600%-700%)。

§6.2 LB-膜磁性 / 非磁性 / 磁性有机复合隧道结

尺度在几个纳米左右的有机膜 (一个单层) 被报以很大的期望用于实际的或商业方面例如传感器、探测器、显示器以及电子电路原件等 [206-208]。合成不同结构、不同功能的有机分子几乎是没有限制的。配合长期以来的得到各式各样的成膜技术,我们将会得到在纳米层次上,具有电、光、生物活性的所需要的成分。利用不同的技术,例如热蒸发、溅射、电沉积、分子束外延、从溶液中吸附、Langmuir-Blodgett (LB) 技术、自组装等可以把有机材料膜做到各种各样的衬底上 [209]。鉴于以下优点, LB-技术是制备该类型薄膜的很有希

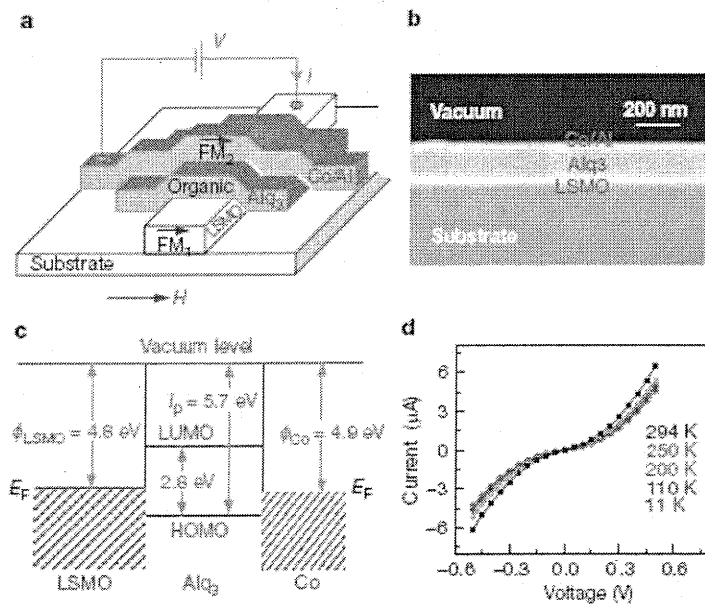


图 6.1: 有机物自旋阀的结构和输运特性; a, 器件的示意性结构, 它由两个铁磁层 (FM1 and FM2) 和有机半导体隔离层 (OSE) 构成。b, 有机自旋阀的扫描电镜图像; 结构为 60- 单层 (monolayer) 厚度的 LSMO 膜, 160- 纳米厚的喹啉铝 (Alq_3) 隔离层, 3.5-nm 厚的钴电极和 35 纳米厚的铝电极。c, 器件的功能函数示意图, d, 不同温度下的 I-V 响应曲线。 (From Z. H. Xiong, Nature 2004)

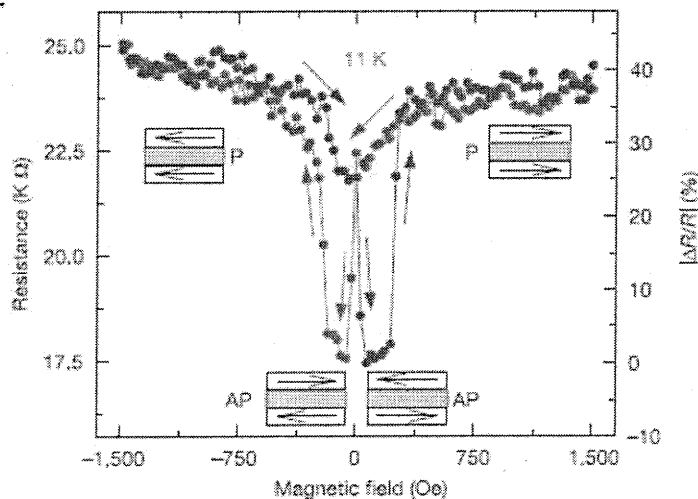


图 6.2: 在 11k 测得的有机自旋阀的磁电阻曲线, 结构为 LSMO(100 nm)/ Alq_3 (130 nm)/Co (3.5 nm)。插入的小图表示对应的磁电极的平行态 (P) 和反平行态 (AP)。(From Z. H. Xiong, Nature 2004)

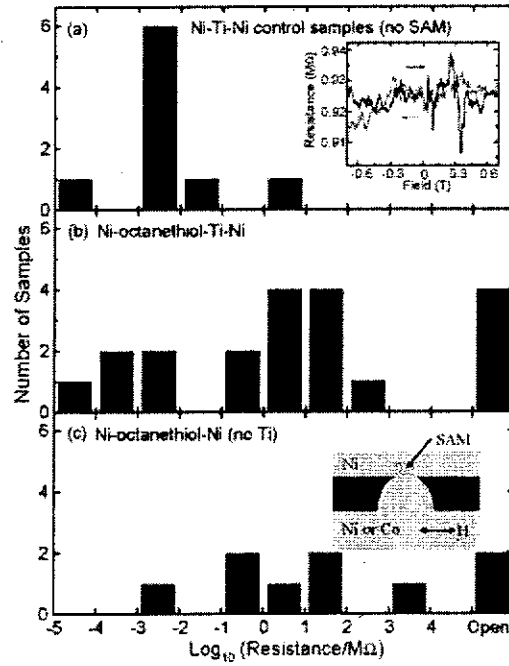


图 6.3: $T = 4.2\text{K}$, $H = 0\text{ T}$ 下不同样品的电阻柱状图; (a) Ni-Ti-Ni 参照样品, (b) Ni-辛烷硫醇 (octanethiol)-Ti-Ni samples, (c) Ni-octanethiol-Ni 样品. 内插图: 器件结构示意图. (From J. R. Petta, Phys. Rev. Lett. 2004)

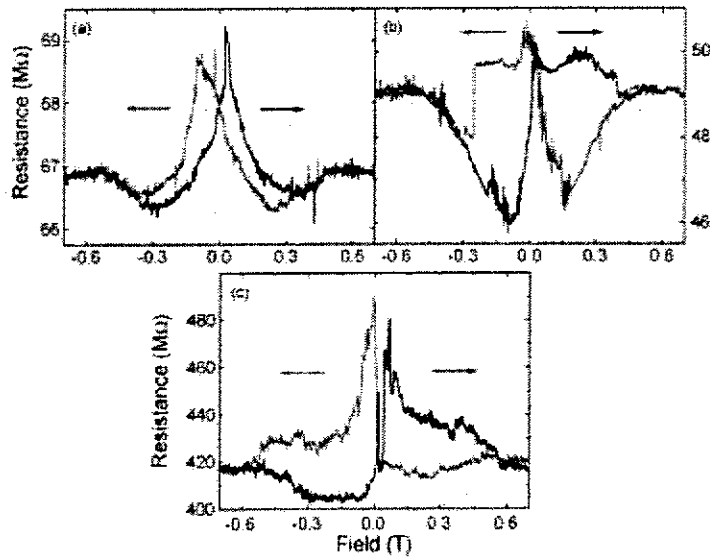


图 6.4: 4.2 K 下三个 Ni-octanethiol-Ti-Ni 样品的 R-H 曲线. (a) 样品 1, 偏压 10 mV; (b) 样品 2, 偏压 10 mV; (c) 样品 3, 偏压 5 mV. (From J. R. Petta, Phys. Rev. Lett. 2004)

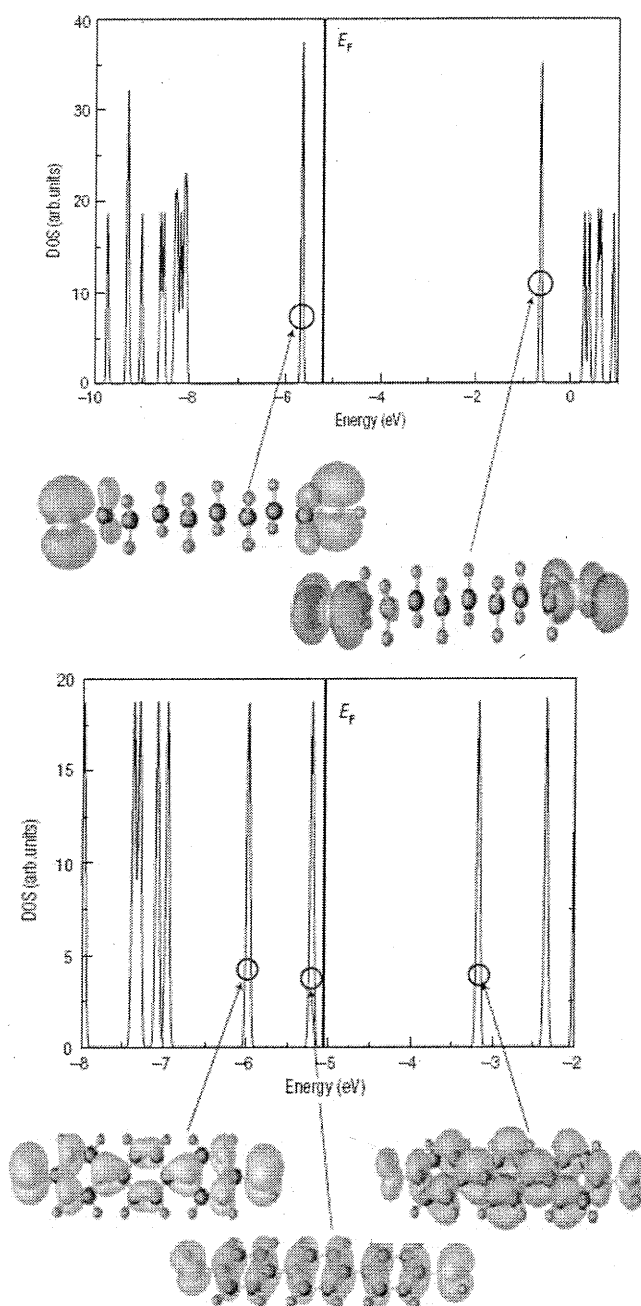


图 6.5: 上图; 有机自旋阀 $\text{SNi}(001)/\text{辛烷 (octane)}/\text{Ni}(001)$ 的电特性: 隔离的辛烷 octane- 硫醇 dithiol 分子的态密度和电荷密度。 (The highest ‘circled’ state is the LUMO for such an isolated molecule.) 下图; 有机自旋阀 $\text{Ni}(001)/\text{tricene}/\text{Ni}(001)$ 的电特性: 隔离的 tricene-dithiol 分子的态密度和电荷密度。 (The highest ‘circled’ state is the LUMO for such an isolated molecule.) From ALEXANDRE R. ROCHA1, nature materials 2005

望的方法。(i) 它可以精确控制单层膜的厚度, (ii) 可以实现在大面积区域上的均匀沉积, (iii) 它可以沉积不同成分的多层膜结构。另外, 利用 LB 技术, 可以把有机膜沉积到各种各样的基底上 [210-212]。

吡咯是制备导电聚合材料最为广泛使用的一种单体。它具有多种优越性, 例如容易得到, 容易通过化学或电化学氧化方法聚合, 很好的化学稳定性 [213]。另外, 它多种多样的衍生物是制备反应器、调节器以及传感器等微器件所用的微结构聚吡咯的基本单元。[214-216]。这里, 我们采用小分子 π - 键合 3 位 16 碱基吡咯作为自旋阀的中间隔离层。该分子可以通过聚合技术得到不同类型的半导体以及导体。沉积方法采用 LB- 技术, 它的 3 位长碱基链使它具有可溶性, 也进一步增强了它的不导电性 [217, 218]。图 6.6(a) 中给出了该分子的结构式。通过 UV 曝光、溅射等, 我们把它成膜到两个铁磁层中间, 构成所谓的三明治自旋阀结构。在这里, 有机层的质量将在很大程度上决定自旋阀的特性。因此, 采用合适的成膜以及加工过程将对于获得优秀的电输运特性产生重大影响。

§6.2.1 样品制备

采用的自旋阀结构如下: Ta(5 nm)/Cu(20 nm)/Py(5 nm)/IrMn(10 nm)/Co₆₀Fe₂₀B₂₀(4 nm)/Organic barrier/Co₆₀Fe₂₀B₂₀(4 nm)/Py(20 nm)/Cu(20 nm)/Ta(5 nm)。它具有交换偏置的底部电极。磁性多层膜采用三腔高真空磁控溅射系统在热氧化二氧化硅衬底上进行沉积 (ULVAC TMR R & D Magnetron Sputtering System) (本底真空优于 $10^{-7} Pa$)。底部电极沉积结束后, 我们中断真空, 把样品取出进行有机势垒层的沉积。图 6.6(b) 是底电极上沉积的单层有机分子膜高分辨扫描电镜照片。它们显示出均匀的膜面, 在大气与分子界面出现纳米尺度的簇状结构。样品被迅速用干燥的氮气吹干后, 重新放入主溅射腔进行顶电极沉积 (自由层)。然后, 我们采用紫外光刻, 粒子束刻蚀制出不同尺寸的结区。对于所有采用光刻制备的样品, 多层金属膜都是同时沉积, 所以, 它们只在隔离层的层数, 即厚度方面存在差异。

§6.2.2 室温磁电阻效应

样品的测量采用标准的四探针方法, 电流通过两个界面送入, 同时施加变化的面内磁场 H 。图 6.7(a. 单层隔离层, 结面积 5×10 平方微米, c. 三层隔离层结面积 15×30 平方微米) 给出了室温下不同厚度势垒层、不同尺寸结区样

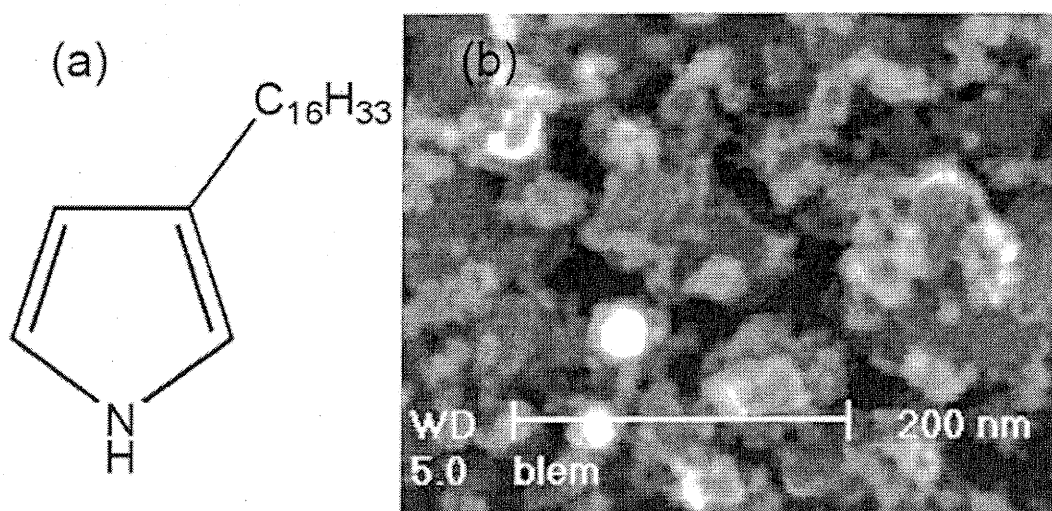


图 6.6: (a) π -键合 3 位 16 碱基吡咯 (3HDP) 的分子结构。 (b) $\text{Co}_{60}\text{Fe}_{20}\text{B}_{20}$ 电极上单层 LB 分子膜的高倍扫描电镜图像。

品的磁电阻曲线。随外磁场变化, 它们显示出明显的自旋阀效应。尽管曲线可以重复, 但是曲线会发生退化, 而且结容易击穿。对于所有测量的隧道结, 结区与电阻的乘积 (RA) 以及磁电阻值显示出不均匀性。可能源于质量不甚理想的隔离层。相对于具有类似结构的无机势垒自旋阀 [64], 在隔离层为 1 和 3 层 LB 膜的样品中观察到小于 10 奥斯特的骄顽力, 类似于同样以 $\text{Co}_{60}\text{Fe}_{20}\text{B}_{20}$ 做电极的 Al_2O_3 势垒隧道结 [64, 219]。也就是说, 电阻的改变与自由层的翻转是对应的。分子层中存在着自洽的自旋输运。在单层隔离层的样品中, 最高得到 20% 的磁电阻 (图 6.7(a))。而在同样条件下沉积的 Al_2O_3 隧道结, 在同样的 1 毫伏偏压下得到 35% 磁电阻, 退火后在低温下可以得到高达 80% 的磁电阻值。则由 Jullière 公式 [32], 我们所使用的 $\text{Co}_{60}\text{Fe}_{20}\text{B}_{20}$ 可以达到大约 0.53 的极化率 (P)。而得到的磁电阻值大约是隔离层为 Al_2O_3 时的 4/7, 即电子自旋在穿越有机势垒层时可以得到保持。其它结区磁电阻值较小, 但曲线退化程度也减小, 有些结表现出明显的电报噪音。在隔离层为 3 层有机膜的样品中, 最高得到的磁电阻值为 6%, 也伴随着一定程度的曲线退化。图 6.7(c) 给出的是从一个尺寸为 15×30 平方微米测得的磁电阻曲线。它也带有一定程度的电报噪音, 意味着输运特性在一定程度上会受到势垒层中局域态的影响 [88]。

对于隔离层为 2 层 LB 膜的样品, 采用光刻方法不能得到可以工作的隧道结。直接采用金属掩模方法进行制备对比。但结区尺寸较大, 固定在 100×100 平

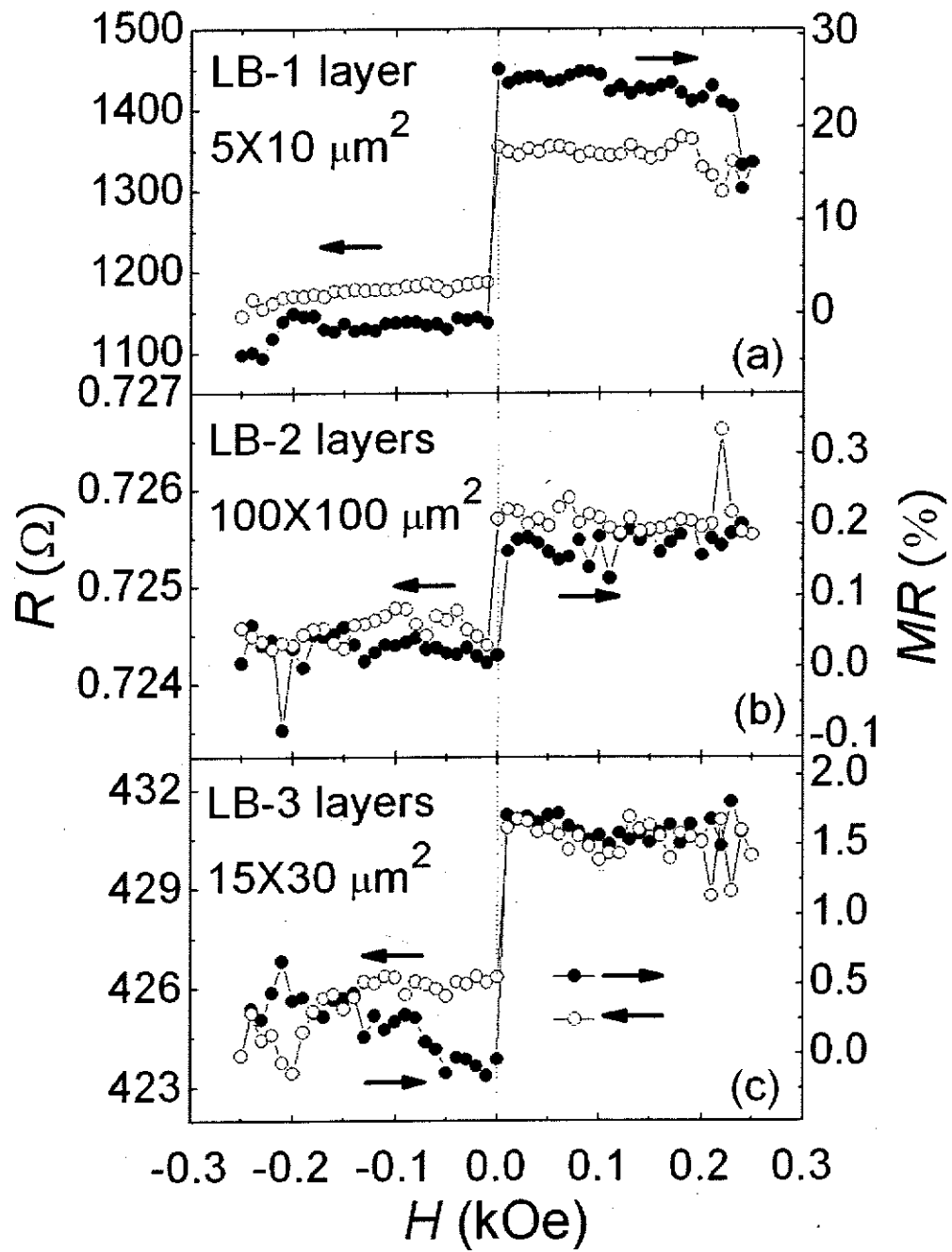


图 6.7: 有机势垒层隧道结磁电阻曲线: (a) 单层, (b) 二层, (c) 三层。

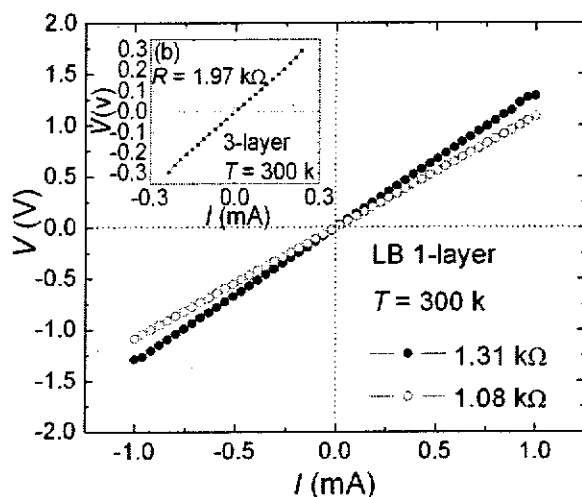


图 6.8: 结尺寸为 $5 \times 10 \mu\text{m}^2$ 的单层有机隔离层自旋阀样品的 I-V 响应曲线。对于不同的结, 电阻稍有差异。内中插图为尺寸相同的三层有机隔离层自旋阀样品的 I-V 响应曲线, 较低的偏压下表现出轻微的隧穿特性。

方微米。在这样大的结面积下, 结特性很容易受到隔离层中各种缺陷的影响, 但制备过程简单、直接, 不受光刻过程的影响, 适于做对比。图 6.7(b) 给出了典型的测量曲线, 在室温下只探测到百分之零点二的磁电阻值, 而且显示出较大的顽力。

图 6.8 给出了对于尺寸为 5×10 平方微米, 隔离层厚度分别为 1 和 3 层 LB 膜的结测量的 I-V 曲线。对于隔离层为 1 层膜的样品, 在高达 1 伏的偏压下, I-V 曲线仍表现出线性行为。而对于隔离层为 3 层的样品, 对于电阻较大的结, 较低的偏压下就表现出了隧穿特性。对于电阻较小的结, 仍表现出线性行为。因此, 在分子层内的输运, 扩散行为应是主要的, 隧穿行为可能源于多层有机膜间界处的势垒。随着层数的增加, 结电阻进一步增加, 观测到的磁电阻值减小。可能源于输运过程中, 自旋受到有机膜内的极化子以及偶极子的散射 [213, 220] 以及多层膜界面处的势垒散射。

§6.2.3 铁磁层通过 LB 膜有机分子势垒层的耦合及各向异性磁电阻

为进一步对隔离层质量进行表征, 我们对不同样品用振动样品磁强计测量了 M-H 磁滞回线。图 6.9 给出了隔离层为 1、2、3 层 LB 膜样品在室温下的

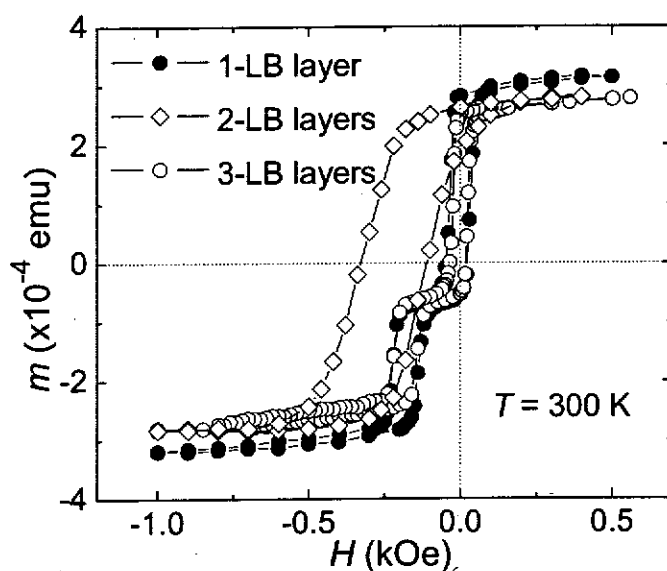


图 6.9: 室温下 LB 膜隔离层自旋阀多层膜的磁滞回线。(●表示隔离层为一层 LB 有机分子膜, ◇表示隔离层为二层 LB 有机分子膜, ○表示隔离层为三层 LB 有机分子膜。

回线。隔离层为一层和三层的样品具有类似的曲线特性, 自由层和钉扎层显示出不同的矫顽力。从磁矩来看, 自由层的厚度似乎比钉扎层要厚多, 而不同于设计时的等同厚度。这种差别可能来源于铁磁性金属溅射入有机膜分子簇的间隙而形成的混合层。对于隔离层为 2 层的样品, 它显示出很大的矫顽力, 就象是单层高矫顽力的铁磁材料。它可能源于质量较差的隔离层, 太多的缺陷或不完善的层状结构使上下铁磁金属层强烈地耦合在一起。通常情况下, 偶数层 LB 膜在溶液面下形成。样品被提取出来时, 膜面很容易受到破坏从而不能形成可工作的隔离层。

我们进一步对隔离层为二层 LB 有机分子膜的样品进行了低温测量, 图 6.10 给出了低温下几个典型温度下的磁电阻曲线以及室温下的曲线以进行对比。相比较而言, 隧道结的绝对电阻随温度下降略有增大, 这与金属材料的温度特性不一致。它可能来源于中间的有机分子势垒层随温度发生的微弱的结构变化。但是相对原在室温下测量的曲线, 低温下样品电阻的增加应该来源于额外的引线电阻, 而不是样品本身。这样也同时可以理解同时被大幅度压制的磁电阻信号输出。

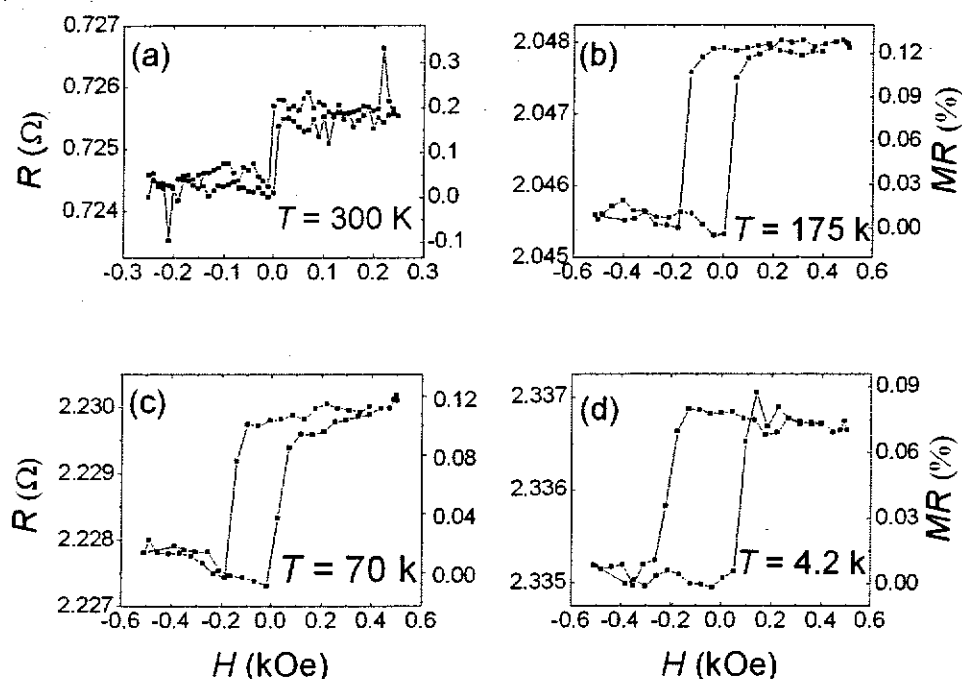


图 6.10: 隔离层为二层 LB 有机分子膜隧道结在室温与低温下的磁电阻特性。

另外, 对于普通的磁电阻现象而言, 随温度降低, 由于包括热激发在内的各种激发态回越来越弱, 从而, 导致信噪比增加以及更强的磁电阻信号输出, 如普通的 MgO 和 Al_2O_3 无机势垒隧道结。从目前低温下的曲线来看, 结果却似乎相反。原因似乎仍然只能归结于中间有机分子势垒层的变化。如果考虑随温度降低, 中间的有机分子势垒层略微变薄, 使上下两个铁磁层之间的耦合进一步增强, 则整个耦合层的矫顽力的增加会相应比同样厚度的相应材料增加得更快。这样, 如果上下两个铁磁层一致翻转, 我们所观察到的磁电阻信号主要应来源于耦合层的各项异性磁电阻, 而不是隧穿磁电阻。这样, 虽温度降低, 层间耦合增强, 相当于有效的增加了铁磁层的厚度, 使它的各项异性减弱, 而导致了被有机分子层调制的、随温度降低反而减弱的各项异性磁电阻。

§6.2.4 单分子层势垒有机复合隧道结

为表征所形成的势垒层的质量, 我们进一步对样品进行了透射电子显微镜

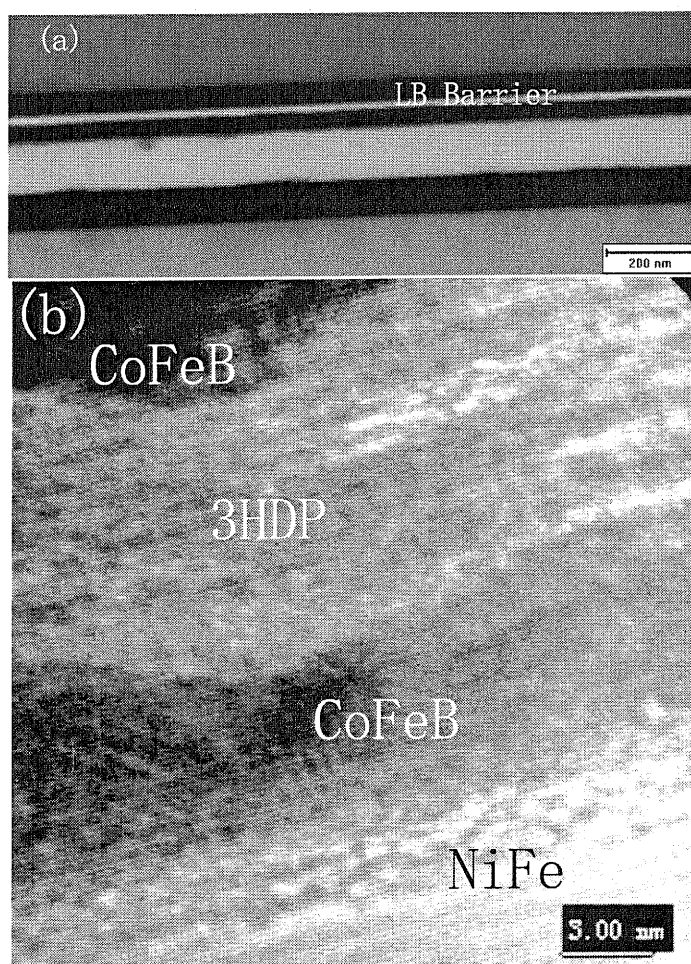


图 6.11: 有机 LB 膜磁性隧道结样品的透射电子显微像和高分辨显微像。

分析。图 6.11(a) 和图 6.11(b) 分别给出了单分子层样品的透射电子显微镜图像和高分辨显微像。从图像上来看, 虽然分子层上表面不是非常平整, 但样品的层状结构非常清楚。中间区域可以明显看到 3 纳米左右的分子层, 两侧为具有层张结构的铁磁性金属层。

我们也从电子全息的角度研究了样品的微结构。以真空中的全息图为参考, 我们得到了电子波相位变化图 6.12。然后沿着垂直势垒层的方向作一个线扫描 (宽度为 100Pixels) 可得到相位的分布图。从图可知, 有机分子层形成了良好的势垒。而对于 Al_2O_3 而言, 过厚的势垒层将会使隧穿效应成指数减弱, 而严重降低磁电阻效应的输出信号。因此, 相比较而言, 有机分子层不仅能够同个高质量的势垒, 而且对于厚度要求具有很大的宽容性。这也从另一方面

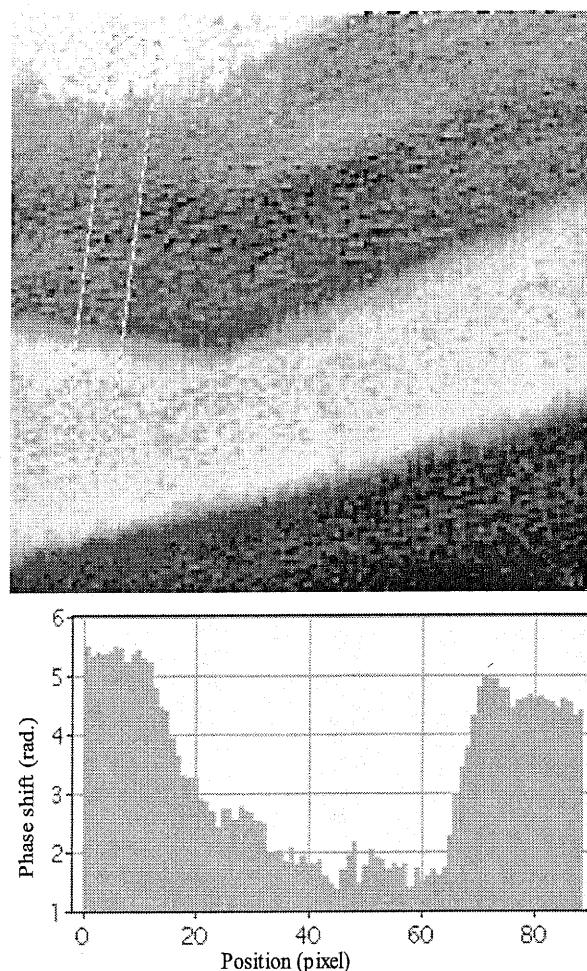


图 6.12: 有机 LB 膜磁性隧道结样品的电子全息图。

表明, 它所形成的势垒的性质更本征的依赖于所使用的有机分子本身 [205]。

综上所述, LB- 技术对于超薄有机膜自旋电子学器件具有潜在的应用前景。从所测量的磁输运特性来看, 有机隔离层中存在着自洽的自旋输运过程。但输运机制不同于无机绝缘势垒层或普通金属隔离层的 GMR 和 TMR 材料, 它表现出扩散型的自旋输运行为。一般而言, 有机分子膜有着较低电子迁移率, 在电子在其中的输运过程中, 膜内部会存在着较强的电场和磁场。另外, 有机分子的非共线结构都会对电子在其中的输运行为产生影响 [221]。

§6.2.5 结论

总之, 我们利用 LB- 技术, 采用 π 共轭 3 位 -16 碱基 - 吡咯作为中间隔离

层制备了磁性 / 非磁性 / 磁性有机复合自旋阀。在室温下获得了最大达到 20% 的磁电阻值。它表明有机膜中的自旋翻转以及自旋 - 轨道耦合相当弱, 而使得这种结构在包括自旋电子操纵等应用方面具有潜在的价值。另外, 所测量的磁电阻值也表现出了强的层依赖行为。在具有多层膜隔离层的样品中, 观察到了较高的电阻以及较小的磁电阻值。意味着由于有机膜内部可能存在的极化子、偶极子散射以及界面处存在的势垒散射会降低输运电流的自旋极化。电报噪音也表明了不甚理想的隔离层中局域态的存在 [222-224]。这些局域态的形成可能来源于在分子层和顶层电极沉积过程中发生的化学反应 [225], 或者源于应力 [226]。进一步的改善铁磁金属表面有机膜的沉积以及顶电极的沉积技术有可能使磁电阻进一步增加。但是, 对于小分子有机膜中自旋输运行为的理解仍然是目前迫切的需要。

§6.3 基于复合有机 LB- 膜的磁性隧道结及其器件应用

§6.3.1 LB 膜功能层磁性隧道结记忆单元

目前在制备磁电阻传感器和 MRAM 磁性隧道结记忆单元中, 较为常用的是以 Al_2O_3 和 MgO 等金属氧化物材料作为势垒层材料, 采用常规的方法制备的厚度在 1 nm 左右的势垒层, 很难在大面积范围内保持均匀性和一致性, 使得成品率低而生产成本居高不下, 因此制约了磁电阻传感器和 MRAM 的发展和生产。为解决这一问题, 需要巨额投入和采用大型的先进生产设备, 才能在生产和加工过程中来大面积制备高质量超薄金属氧化物势垒层。

隔离层的质量是影响器件性能的关键因素。例如, 影响磁性隧道结性能的关键所在是其势垒层 (即隔离层) 的质量, 势垒层的好坏直接影响到隧道结磁电阻比值 (TMR) 的大小以及电阻与结区面积的积矢 (RA) 的大小, 而这两项指标与 MTJ 能否用于磁性隧道结自旋阀传感器和 MRAM 的记忆单元密切相关。

LB 膜技术使人们可以在大面积衬底上对分子进行有计划的多层次的排列与组合, 形成厚度可控的有序的薄膜, 然后再进一步构建各种分子器件。LB 膜层分子可以通过垂直提拉法沉积在被钉扎磁性层表面。根据所需要的器件的特性, 所用 LB 膜层可以是单组分的单层膜或多层膜, 也可以是具有多功能的混合多组分的单层膜或多层膜。

我们制备上述只有中间隔离层 (功能层) 为 LB 有机超薄膜的用于磁性 / 非

磁性 / 磁性多层薄膜的核心复合膜的方法, 具体包括如下步骤: 先在高真空下利用磁控溅射生长下部电极层和底部各层, 其结构为种子层 / 导电层 / 过渡层 / 反铁磁钉扎层 / 被钉扎磁性层; 然后在超净环境下采用垂直提拉法制备高分子有机 LB 膜作为隔离层; 最后在高真空下利用磁控溅射方法生长上部各层: 自由磁性层 / 过渡层 / 导电层 / 保护层等。

样品生长完毕后, 采用紫外曝光或电子束曝光, 配合离子束刻蚀得到需要的有一定形状和尺寸大小的样品单元, 该复合磁性多层膜的单元可以用于磁敏感、电敏感、光敏感、或气敏感探测器的器件单元或磁随机存取存储器 (MRAM) 的存储单元。

作为磁电阻自旋阀传感器的磁感应单元或者磁电阻随机存取存储器 (Magnetoresistive Random Access Memory, 以下简称 MRAM) 的存储单元可由三层到数十层的磁性和非磁性薄膜组成, 其中磁性和非磁性多层薄膜中包含这样的核心复合膜, 其类似于“三明治”的三层结构: 被钉扎磁性层 / 隔离层 / 自由磁性层 (如图 6.13 所示)。其中, 隔离层为非磁性材料, 介于两个磁性材料层之间, 其厚度很小, 一般介于 0.5nm 与 5.0nm 之间。两个磁性材料层中有且仅有一层的磁化方向被外界某层或数层的材料所固定, 即称作为“被钉扎磁性层”, 该被钉扎磁性层不能在小的外磁场作用下随意变化。两个磁性材料层中的另外一层为自由磁性层, 其磁化方向可在小的外磁场作用下发生变化。以这样的核心复合膜作为存储单元, 当两个磁性材料层的磁化方向相同时, 存储单元表现出低的电阻状态; 而当两个磁性材料层的磁化方向相反时, 存储单元则表现出高的电阻状态。当两个磁性材料层的磁化方向呈现一定角度, 如 90 度, 单元磁阻值与外磁场呈现一定的函数关系, 可作为磁场或磁场梯度的度量。因此, 存储单元存在着两个稳定的电阻状态, 通过改变存储单元中自由磁性层相对于被钉扎磁性层的磁化方向, 即可使之记录信息; 而通过检测存储单元的电阻状态, 即可获取其保存的信息。

§6.3.2 应用

将这种只有中间隔离层 (功能层) 为 LB 有机超薄膜的核心复合膜用于磁性 / 非磁性 / 磁性多层薄膜, 采用紫外曝光或电子束曝光, 配合离子束刻蚀得到需要的有一定形状和尺寸大小的样品单元, 该复合磁性多层膜的单元可以用于磁敏感、电敏感、光敏感或气敏感探测器的器件单元或磁随机存取存储器

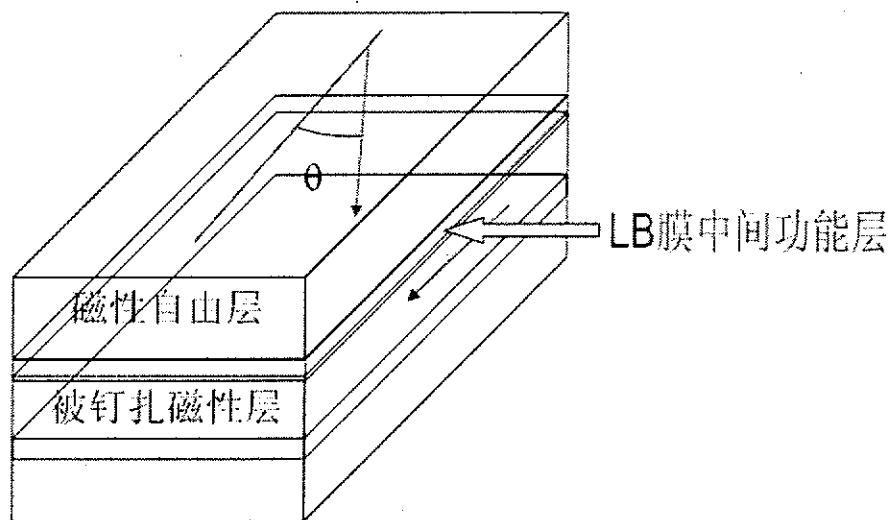


图 6.13: 类似于“三明治”的三层结构: 被钉扎磁性层 / 隔离层 / 自由磁性层核心复合膜。

(MRAM) 的存储单元 (图 6.14)。该记忆单元包括一磁性薄膜存储单元, 其核心层为“三明治结构”的用于磁性 / 非磁性 / 磁性多层薄膜的核心复合膜, 即由两层磁性材料层以及介于两磁层之间的 LB 膜隔离层构成, 其中自由磁性层的磁化状态用来记录存储信息。

另外, 这样一个磁场传感器单元可以通过四个单磁阻自旋阀元件电连接于一个桥电路中, 其中每一个单磁阻自旋阀元件的核心三层膜结构均由“被钉扎磁性层 / LB 膜隔离层 / 自由磁性层”或“被钉扎的有机磁性层 / LB 膜隔离层 / 有机磁性自由层”构成。核心结构中磁性被钉扎层的易轴方向与自由层的易轴方向可以呈一定的夹角角度, 如: 选择 90 度。这些自旋阀元件以单板印刷术形成于同一片基上。桥电路输入信号可采用恒流模式, 桥电路输出电压成为磁场或磁场梯度的度量。

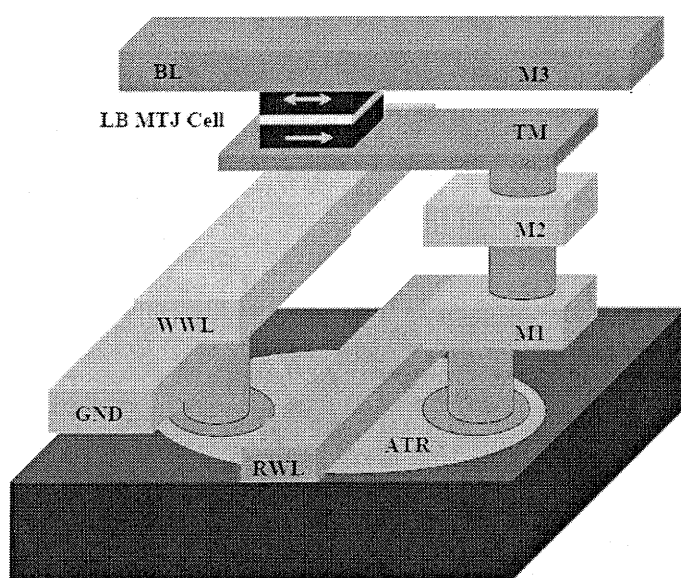


图 6.14: 以 LB 膜功能层磁性隧道结为记忆单元的 MRAM 结构示意图。

第七章 碳纳米管复合隧道结自旋输运性质及其应用

§7.1 纳米线的连接

近年来, 纳米线作为很有希望的连接媒介以及自身作为器件的前景引起了广泛的主意 [227-229]。多种多样的方法被用来制作纳米线, 例如弧光放电、CVD、激光辅助气相-液相生长以及使用多孔模板的电化学沉积 [230-233]。它们的力学、结构以及光电特性也得到了广泛的研究 [234, 235]。为满足基本的电输运测量, 必须把电极连接到所制备的纳米线, 因而也发展了多种多样的途径。最常用的方法是采用电子束曝光在定位的纳米线上方直接制作电极, 这种方法已被用来连接多种多样的纳米线, 如 GaN [236], In_2O_3 [237], 以及碳纳米管 [238]。在光刻过程中, 纳米线相对于预先制作的标记的坐标位置采用扫描电镜 [239] 或原子力显微镜 [238] 给以确定。其它连接纳米线的途径包括采用原子力显微镜 [240] 直接操作纳米线, 或在扫描电镜下用微机械手把它放置在预先制备好的电极上 [241]。后一种方法也被用来把纳米管放置于微悬臂上用于生物分子成像或结构性测量 [242, 243]。近几年来, 由于不需要掩模和步骤较少, 在聚焦粒子束及双平台系统上采用粒子束和电子束辅助沉积对纳米线进行操作的方法被广泛使用。这种方法已被用来连接如 Y 型碳纳米管 [244, 245]、钨线 [246] 以及铋纳米线 [247]。它可以很方便地利用聚焦粒子束的刻蚀能力在沉积金属铂电极之前去除连接点处铋线上的自然氧化层。还有其它的方法包括投掷或旋涂纳米线溶液到预制的电极上 [248]、电极间可控生长 [249]、原子力显微镜纳米刻划 [250] 以及静电电泳法 [251]。

本节中, 我们对 4 种电连接纳米线通常使用的方法进行了比较。并主要基于产出量、接触电阻、制备难易程度以及进一步形成新器件和结构的可能性等方面进行。这些方法包括: (i) 采用微机械手现场操作把纳米线放置于预制备的电极上, (ii) 离子与电子束辅助沉积, (iii) 电子束曝光以及 (iv) 丢落投掷到预制备的电极上。这些方法被用来连接直径为 100 纳米的金线和 50 纳米的碳纳米管来进行评估。

§7.1.1 实验

进行现场微机械手操作、电子束曝光以及其它几种方法评估所采用的系统