

3.2.5 Mg 层对不同对称性电子的过滤性

为进一步解释 Fe/Mg/MgO/Fe 隧道结中 Mg 插层对不同自旋电子隧穿通道的影响, 对不同对称性 Bloch 电子的隧穿特性进行了仔细分析。

图 3-9 给出了两个 Fe 电极平行磁矩排列情况下, 来自一侧电极 Fe 中具有费米能量 E_F 且 $k_{\parallel}=0$ 的不同对称性 Bloch 电子在 Fe/Mg/MgO/Fe 各原子层中的隧穿态密度(Tunneling Density of States, TDOS)。这里定义隧穿态密度 TDOS 为满足下述边界条件的电子态密度: 在界面左边存在单位通量的入射 Bloch 态和相应的反射 Bloch 态; 在界面右边为相应的透射 Bloch 态。

从图 3-9 的计算结果中可以看到, Δ_1 对称性的 Bloch 波在 Mg 层中基本能够顺利透射到下一层, 仅在 MgO 势垒处衰减。其它对称性的 Bloch 电子态, 如 Δ_5 和 Δ_2 对称性, 不仅在 MgO 势垒中衰减, 而且在 Mg 层中同样得到大幅度的衰减。所以不难解释为什么在 Fe/Mg/MgO/Fe 隧道结中平行情况下多数自旋电子隧穿通道的电导高于其它电子隧穿通道。

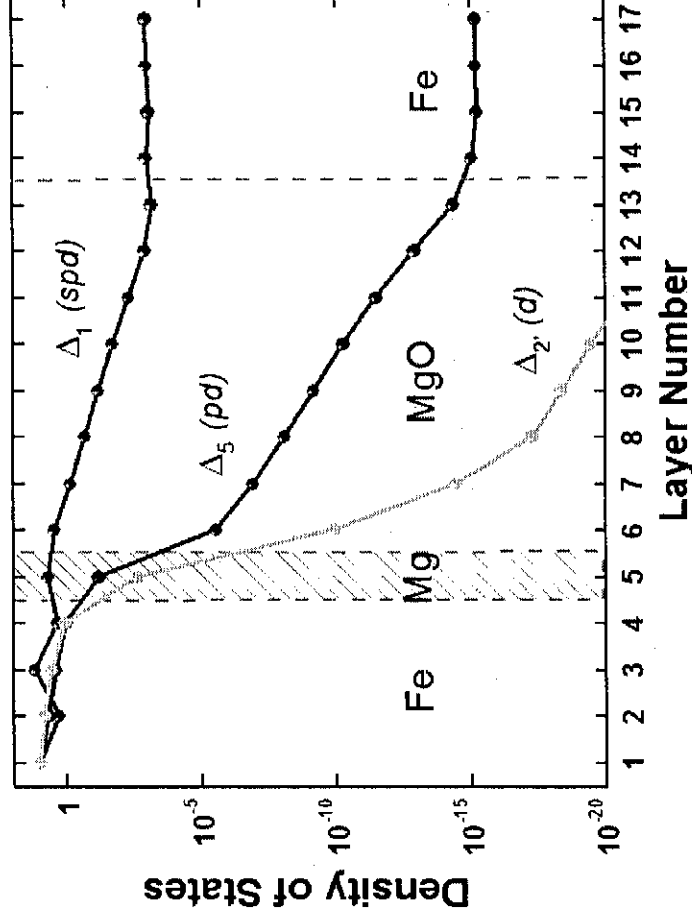


图 3-9 平行情况下, 来自左侧电极 Fe 中具有费米能量 E_F 且 $k_{\parallel}=0$ 的不同对称性 Bloch 电子在 Fe/Mg/MgO/Fe 各原子层中的隧穿态密度。

3.3 对称型 Fe/Mg/MgO/Mg/Fe 的计算

进一步地, 对对称的 Fe/Mg/MgO/Mg/Fe 隧道结同样进行了计算。在原子结构上, 对于对称的 Fe/Mg/MgO/Mg/Fe 隧道结, 顶部 MgO/Mg/Fe 界面原子结构则与前面所述的底部界面 Fe/Mg/MgO 原子结构一致。

对称的 Fe/Mg/MgO/Mg/Fe 隧道结平行情况下, 不同对称性 Bloch 电子在各原子层中的隧穿态密度(TDOS)如图 3-10 所示。可以看到, 上述的现象在右侧第二个 Mg 层中同样出现, 即仅有 Δ_1 对称性的 Bloch 电子态能够在 Mg 层中基本保持完全透射特性, 而其它对称性电子(如图所示的 Δ_3 和 Δ_2 对称性的电子态)态密度则在第二个 Mg 层中大幅衰减。

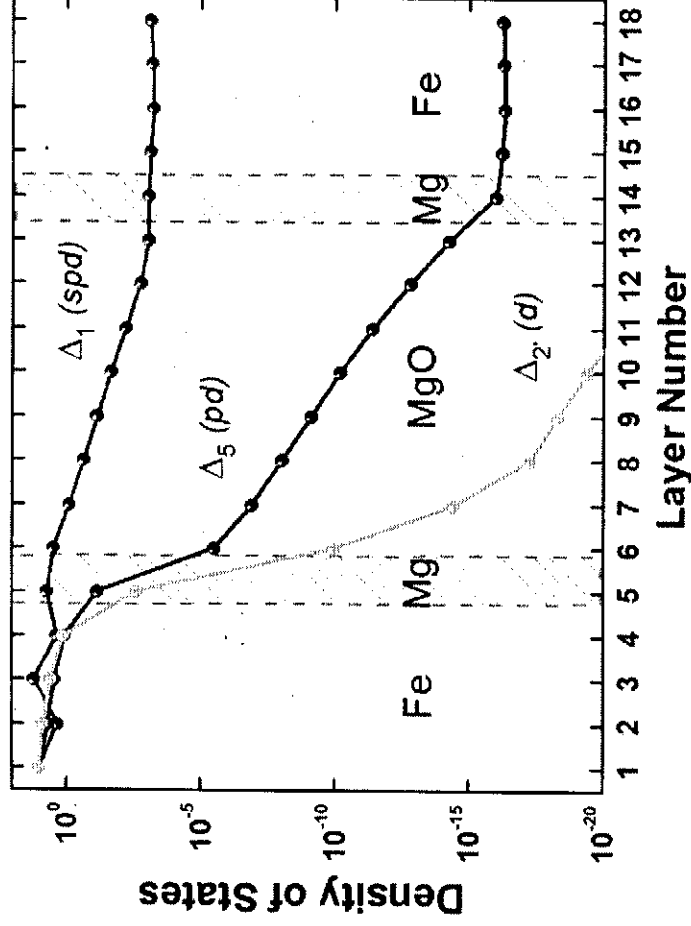


图 3-10 平行情况下, 来自左侧电极 Fe 中具有费米能量 E_F 且 $k_{\parallel}=0$ 的不同对称性 Bloch 电子在 Fe/Mg/MgO/Mg/Fe 各原子层中的隧穿态密度。

另外, 基于文献[9]中的 Fe/Mg/MgO/Mg/Fe 界面原子结构, 这里也对其进行确认性质的计算。计算结果表明, Fe/Mg/MgO/Mg/Fe 的界面变化仅稍稍改变了界面磁性和电荷重分布的结果, 而同样可以得到这里 Mg 层对不同对称性电子具有过滤性的结论。同样的, 在该结构 Fe/Mg/MgO/Mg/Fe 中, 仅有 Δ_1 对称性的 Bloch 电子态能够在 Mg 层中基本保持完全透射特性, 而其它对称性电子态密度则在 Mg 层中大幅衰减。

这里要另外提及的是, 如果在 Fe/Mg/MgO/Mg/Fe 中插入的 Mg 层进一步增厚, Mg 的这一过滤性作用将有可能变得更为明显, 即仅有 Δ_1 对称性的 Bloch 电子态能够在 Mg 层中保持完全透射, 而其它对称性将随 Mg 厚度的增加进一步衰减。并且这里有可能能够进一步减小 MgO 势垒的厚度, 而仅用 Mg 层来部分代替 MgO 作为 Δ_1 电子的过滤层, 以达到减小隧道结电阻 RA 并同时增大 TMR 的作用。本文在这里并没有对 Mg 层厚度 > 1 ML 的情况进行进一步分析的原因是, Fe/MgO/Fe 中界面 Mg 层的晶格结构和界面参数暂时没有实验能够确定。假定的厚度超过 1 ML 的 bcc Mg(001)结构在这类隧道结材料界面中不一定能够完好的形成。

本章小结

通过利用 Layer-KKR 方法, 对非对称的 Fe(001)/Mg/MgO/Fe 和对称的 Fe(001)/Mg/MgO/Mg/Fe 结构磁性隧道结材料进行的第一性原理计算研究。小结如下:

- 1) 非对称 Fe(001)/Mg/MgO/Fe 的电子结构的计算表明: 靠近 MgO 势垒的界面 Fe 层原子磁性得到增强, 而靠近 Mg 层的 Fe 磁性得到一定的抑制。源于实验数据的合理 MgO 的晶面间距将有效减小界面电荷重分布。
- 2) 自旋相关电子输运的计算结果表明, 在含有 Mg 插层的隧道结中, 只有来源于 Fe 电极的具有 Δ_1 对称性的多数自旋电子才能够有效的通过 Mg 层, 而其它对称性的电子态都会在通过 Mg 层时衰减。所以界面的 Mg 插入层能够有效的保证 Δ_1 对称性的多数自旋电子隧穿, 这正是解释了为什么 Mg 插入层不仅不会降低隧道结电阻, 而却在某些隧道结中能够提高 TMR 比值。
- 3) 对称的 Fe(001)/Mg/MgO/Mg/Fe 中 Mg 层对 Δ_1 对称性的多数自旋电子的过滤作用同样得到证实。界面原子结构的微小变化并不影响 Mg 层的这种过滤性质。

这一基于第一性原理的定量计算结果, 为解释最近大量基于 MgO 势垒隧道结制备实验中插入 Mg 层的主要原因提供了一个根本解释。这一结论, 将对发展基于 MgO 势垒并具有较小电阻的磁性隧道结, 特别是对今后研制基于自旋极化电流驱动的磁性随机存储器等自旋电子学器件, 具有一定参考价值。

参考文献

- [1] K. Tsunekawa, D. D. Djayaprawira, M. Nagai, H. Machara, S. Yamagata, N. Watanabe, S. Yuasa, Y. Suzuki, and K. Ando, "Giant tunneling magnetoresistance effect in low-resistance CoFeB/MgO(001)/CoFeB magnetic tunnel junctions for read-head applications", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 072503 (2005).
- [2] G. Miao, K. B. Chetry, A. Gupta, W. H. Butler, K. Tsunekawa, D. Djayaprawira, and G. Xiao, "Inelastic tunneling spectroscopy of magnetic tunnel junctions based on CoFeB/MgO/CoFeB with Mg insertion layer", *J. Appl. Phys.* **99**, 08T305 (2006).
- [3] T. Moriyama, C. Ni, W. G. Wang, X. Zhang, and J. Q. Xiao, "Tunneling magnetoresistance in (001)-oriented FeCo/MgO/FeCo magnetic tunnel junctions grown by sputtering deposition", *Appl. Phys. Lett.* **88**, 222503 (2006).

- [4] J. C. Read, P. G. Mather, and R. A. Buhrman, "X-ray photoemission study of CoFeB/MgO thin film bilayers", *Appl. Phys. Lett.* **90**, 132503 (2007).
- [5] J. J. Cha, J. C. Read, R. A. Buhrman, and D. A. Muller, "Spatially resolved electron energy-loss spectroscopy of electron-beam grown and sputtered CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions", *Appl. Phys. Lett.* **91**, 062516 (2007).
- [6] Y. Lu, C. Deranlot, A. Vaurès, F. Petroff, J.-M. Georgea, Y. Zheng and D. Demailles, "Effects of a thin Mg layer on the structural and magnetoresistance properties of CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions", *Appl. Phys. Lett.* **91**, 222504 (2007).
- [7] J. C. A. Huang, C. Y. Hsu, W. H. Chen, Y. H. Lee, S. F. Chen, C. P. Liu, and Yonhua Tzeng, "Effects of submonolayer Mg on CoFe-MgO-CoFe magnetic tunnel junctions", *J. Appl. Phys.* **104**, 073909 (2008).
- [8] L. Ye, C. Lee, J. Syu, Y. Wang, K. Lin, Y. Chang, and T. Wu, "Effect of Annealing and Barrier Thickness on MgO-Based Co/Pt and Co/Pd Multilayered Perpendicular Magnetic Tunnel Junctions", *IEEE Trans. Magn.*, **44**, 3601, (2008).
- [9] F. Yang and X. Bi, "First-principle study on the electronic structure and magnetic properties in Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junction with Mg insertion layer", *J. Magn. Mater.* **320**, 2159 (2001).
- [10] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, G. Ballabio, S. Scandolo, G. Chiarotti, P. Focher, A. Pasquarello, K. Laasonen, A. Trave, R. Car, N. Marzari, and A. Kokalj, <http://www.pwscf.org/>.
- [11] J. M. MacLaren, X.-G. Zhang, W. H. Butler, and X. D. Wang, "Layer KKR approach to Bloch-wave transmission and reflection: Application to spin-dependent tunneling", *Phys. Rev. B* **59**, 5470 (1999).
- [12] X.-G. Zhang, W. H. Butler, and Amrit Bandyopadhyay, "Effects of the iron-oxide layer in Fe-FeO-MgO-Fe tunneling junctions", *Phys. Rev. B* **68**, 092402 (2003).
- [13] Y. Wang, Z. Y. Lu, X. G. Zhang, and X. F. Han, "First-principles theory of quantum well resonance in double barrier magnetic tunnel junctions", *Phys. Rev. Lett.* **97**, 087210 (2006).
- [14] C. Li and A. J. Freeman, "Giant monolayer magnetization of Fe on MgO: A nearly ideal two-dimensional magnetic system", *Phys. Rev. B* **43**, 780 (1991).
- [15] A. J. Freeman and C. L. Fu, "Strongly enhanced 2D magnetism at surfaces and interfaces", *J. Appl. Phys.* **61**, 3356 (1987).

第四章 Fe/Co/MgO/Co/Fe 单晶隧道结的 Co 插层效应

4.1 Fe/MgO/Fe 隧道结中的界面共振态

目前实验上制备出的 Fe(001)/MgO/Fe 结构单晶隧道结材料的隧穿电阻远远还没有达到早期理论上远大于 1000% 的预测值。为提高隧穿电阻的比值,单晶 Fe/MgO/Fe 磁性隧道结中电极层 Fe 与 MgO 势垒之间的界面质量依然是至关重要的。第一性原理理论指出, Fe/MgO 界面处存在的界面共振态(Interface Resonance States, IRS)是增加电子在反平行情况下的隧穿几率、即降低隧穿电阻比值的一个可能原因[1]。

在第二章中已经说明, Fe(001)/MgO/Fe 的巨大电阻主要来源于平行情况下多数自旋 Δ_1 电子的隧穿对平行电导有主要贡献。而在 MgO 势垒为一定厚度(通常小于 2 nm 或更薄)下,少数自旋电子通道以及反平行情况下的隧穿电导主要由界面共振态 IRS 导致:即在二维布里渊区某些特殊的 $\mathbf{k}$ 点处,出现异常的电子高隧穿几率。

如图 4-1、图 4-2 和图 4-3 所示为利用 Layer-KKR 方法计算的 Fe(001)/MgO/Fe 隧道结材料,在平行情况的多数和少数自旋电子通道、以及反平行情况的任一自旋电子通道下的二维布里渊区的电子透射几率。其中 MgO 的厚度取为 8 ML,约 2 nm。计算中对 bcc Fe 在 $\mathbf{k}(k_x, k_y)$ 2 维布里渊区的划分为 1024×1024 ,即在二维布里渊区中共选取了 1048576 个 $\mathbf{k}$ 点进行计算。

从图 4-1 可以看出,平行情况下,多数自旋电子在二维布里渊区的 Γ 点($k_{\parallel}=0$)附近具有较大透射几率,在这一区域中电子的透射对多数自旋电子隧穿电导起主要贡献。而从图 4-2 和图 4-3 中可以看出,在靠近 k_y 轴的附近, $(k_x, k_y) = (0.33, 0.01)$ 和其它 3 个对称点 $(-0.33, 0.01)$ 、 $(0.33, -0.01)$ 、 $(-0.33, -0.01)$ 附近存在较高的电子透射几率。这些区域内,界面电子态较为强烈地隧穿证明它们形成了界面共振态。这样的界面共振态在第三章中 Fe/Mg/MgO/Fe 的计算中,在少数自旋电子通道以及反平行情况下也明显存在。

对界面共振态的进一步分析,需要从界面 Fe 层的电子结构上着手。实际上,从界面 Fe 的电子态密度上可以找到与界面共振态的对应。如图 4-4 和图 4-5 所示的 Fe/MgO/Fe 中界面 Fe 层(近邻 MgO 势垒)多数自旋电子在二维布里渊区中的态密度(states/hartree)。

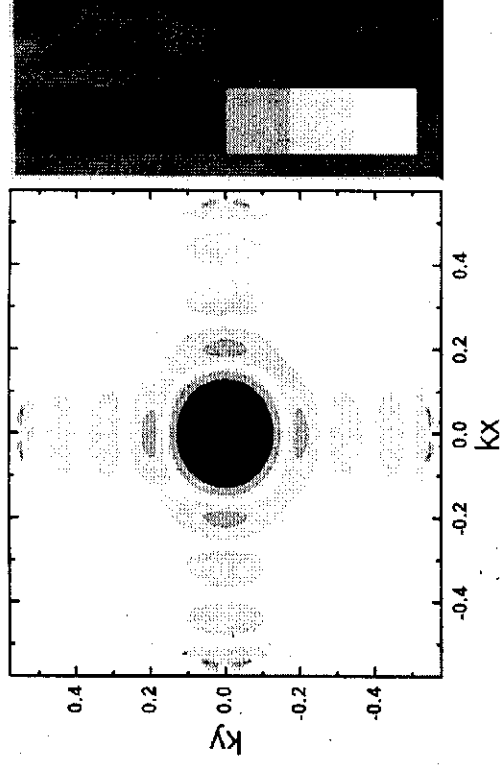


图 4-1 平行情况下 Fe/MgO/Fe 多数自旋电子在二维布里渊区中的隧穿几率。

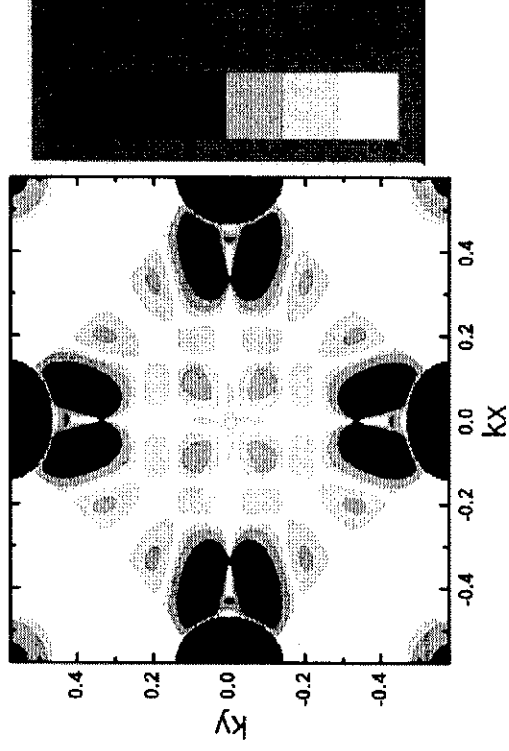


图 4-2 平行情况下, Fe/MgO/Fe 少数自旋电子在二维布里渊区中的隧穿几率。

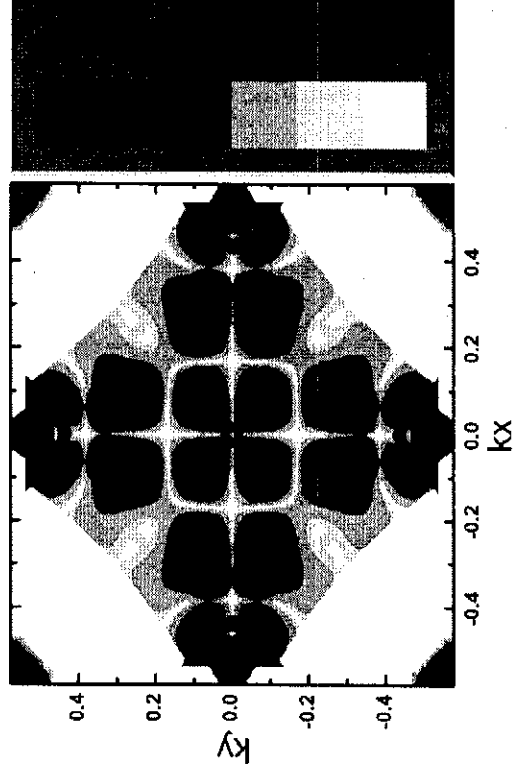


图 4-3 反平行情况下 Fe/MgO/Fe 任一自旋电子在二维布里渊区中的隧穿几率。

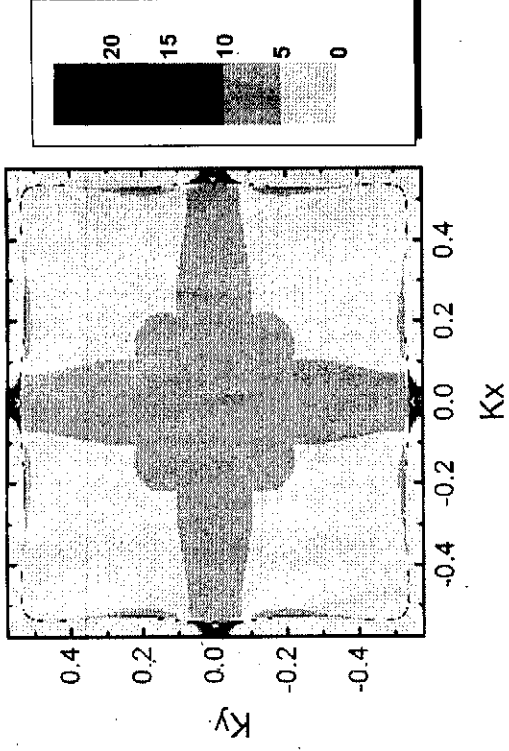


图 4-4 Fe/MgO/Fe 中界面 Fe 层(近邻 MgO 势垒)多数自旋电子在二维布里渊区中的态密度(states/hartree)。

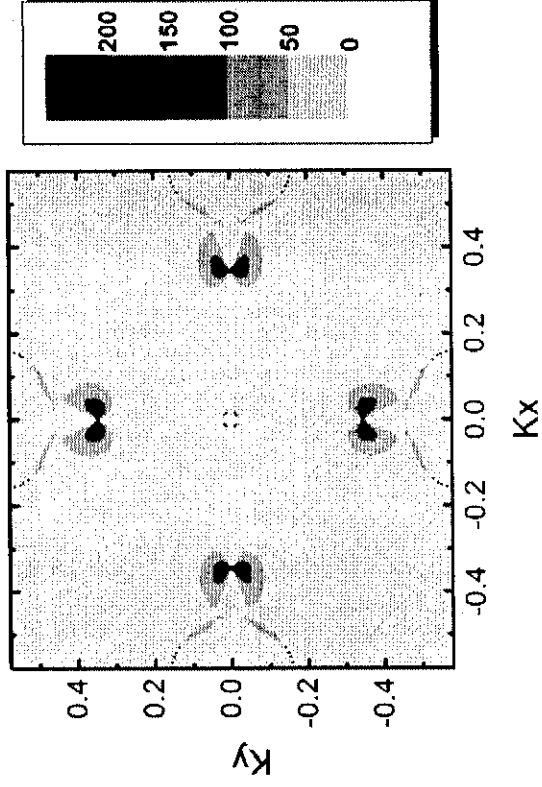


图 4-5 Fe/MgO/Fe 中界面 Fe 层(近邻 MgO 势垒)少数自旋电子在二维布里渊区中的态密度(states/hartree)。

对应图 4-4 和图 4-5 于上面所述的隧穿几率, 可以看出: 虽然界面 Fe 多数电子的态密度在二维布里渊区边界(k_x, k_y) = (0.59, 0.01) 和其它 3 个对称点(-0.59, 0.01)、(0.59, -0.01)和(-0.59, -0.01)的附近有较强的分布, 但由于在图 4-1 中 Γ 点($k_{\parallel}=0$)附近的集中隧穿, 埋没了平行情况下多数自旋电子通过这些界面态的隧穿贡献; 而界面 Fe 少数电子的态密度则在(k_x, k_y) = (0.33, 0.01)和其它 3 个对称点(-0.33, 0.01)、(0.33, -0.01)、(-0.33, -0.01)附近存在较强分布, 同时少数自旋电子和反平行情况下电子透射几率较小, 所以这时它们对隧穿电导将起主要作用, 即

图 4-4 和图 4-5 处较强的界面态是图 4-2 和图 4-3 中界面共振态隧穿的来源。

进一步分析位于二维布里渊区中的隧穿峰值(Peak in T)和界面态密度峰值(Peak in IF DOS)的 k 点处, Fe/MgO/Fe 中每一层的少数自旋电子态密度, 如图 4-6 所示, 可以看到峰值对应的态被强烈的局域于 Fe-MgO 界面处。

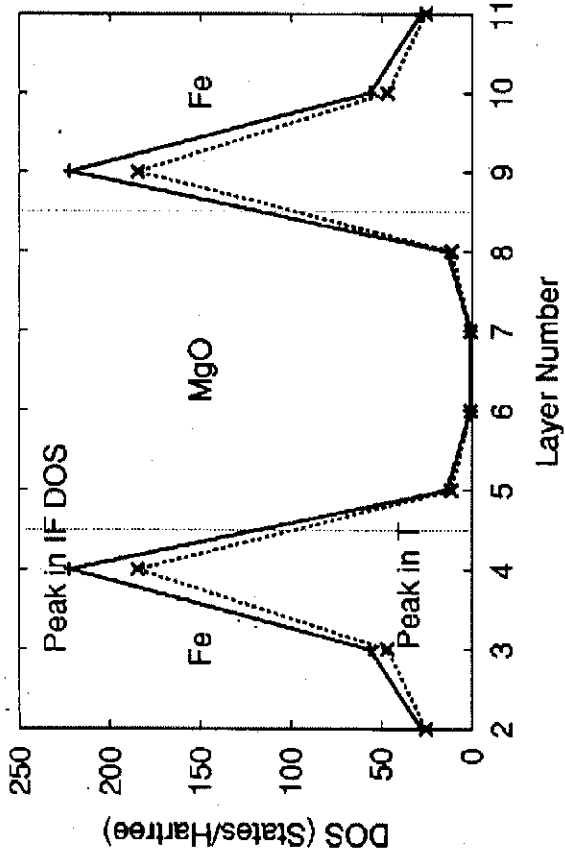


图 4-6 位于二维布里渊区中的隧穿峰值(Peak in T)和界面态密度峰值(Peak in IF DOS)的 k 点处, Fe/MgO/Fe 中每一层的少数自旋电子态密度。引用自文献 [1]。

显然这里界面共振态对 Fe/MgO/Fe 隧道结的不同自旋电子透射是十分重要的, 因为它导致了界面处非常大的波函数振幅, 即能够导致该位置的电子共振隧穿。

由 TMR 比值的定义,

$$TMR = (R_{AP} - R_P) / R_P = R_{AP} / R_P - 1 = G_P / G_{AP} - 1$$

可以看到, 因为界面共振态对 G_{AP} 会有重要贡献, 从而导致 TMR 比值的降低。

Fe/MgO/Fe 中界面共振态的形成, 和其对隧穿电导的贡献, 被大量理论和实验工作所证实 [1][2][3][4][5]。从实验上来看, 目前还没有对 Fe/MgO/Fe 隧道结界面的共振态的直接测量, 但可以采用间接的方式--如利用一定偏压下的输运测量, 能够在某种程度上判断界面共振态的存在。例如 2008 年法国 P.-J. Zermatten 等人 [3] 在对单晶 Fe/MgO/Fe 的全固态隧道谱 (All Solid-state Tunnel Spectroscopy) 的测量中发现在反平行情况下外加偏压 0.2 和 1.1 V 附近出现尖锐的峰值, 对应 Fe/MgO/Fe 底部界面中的界面共振态。

为得到更高的隧穿电阻 TMR 效应, 在 MgO 势垒隧道结的特殊界面材料、

结构优化方面,理论和实验学者做出了大量工作。2003年,英国 J. Mathon 等人[6]提出在 MgO 势垒两侧插入约数个原子层的 Au 薄层,即 Fe/Au/MgO/Au/Fe 的全外延单晶结构磁性隧道结,通过紧束缚近似下的能带结构计算和实空间 Kubo 公式的输运性质计算,隧道结的 TMR 比值理论上可达 1000%。同时 TMR 还随 Au 层的厚度出现振荡效应,主要来源于 MgO 两侧形成的 Au 量子阱共振隧穿,如图 4-7 所示。

2005年,美国 E. Y. Tsymbal 教授所在研究组的 K. D. Belashchenko 等人[5]从理论上提出可以用 1 ML 的 Ag 置于 Fe 和 MgO 的界面,通过紧束缚线性 muffin-tin 轨道方法 (tight-binding linear muffin-tin orbital, TB-LMTO) 对 Fe/Ag/MgO/Ag/Fe 的结构进行了计算,发现 Ag 的加入能够有效降低反平行情况下 Fe/MgO 界面共振态的作用,从而提高隧穿电阻比值。同年,日本 S. Yuasa 和 Y. Suzuki 教授所在研究组的 T. Nagahama 等人[7]实验上制备了 Fe/Cr/Al-O/Fe 结构的隧道结,指出由 Cr 反铁磁层的加入导致的隧道结 TMR 比值振荡现象,但由于 Cr 的加入, TMR 比值变得非常小;接着,2007年法国 F. Greullet 等人在 Fe/Cr/MgO/Fe 结构中同样观测到隧道结 TMR 比值随 Cr 层的加入急剧减小[8],如图 4-8 所示。

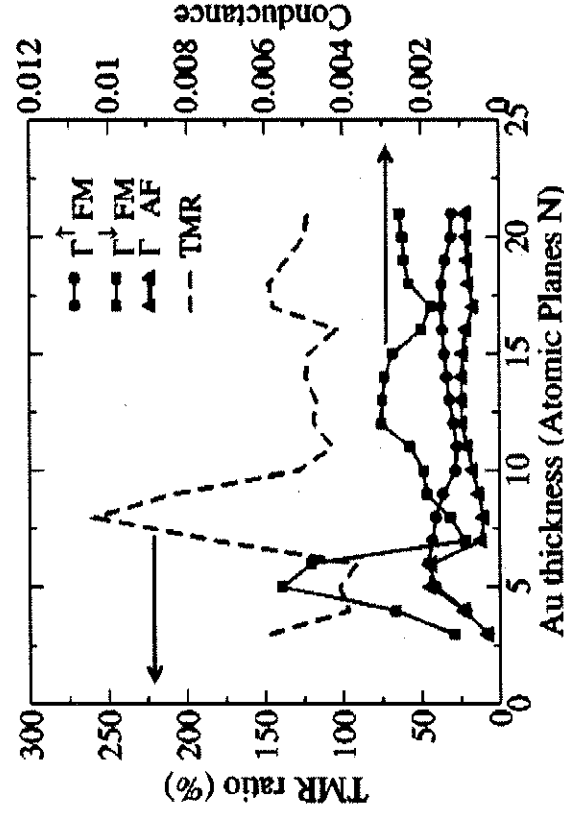


图 4-7 理论预言的 Fe/Au/MgO/Au/Fe 中随 Au 厚度的各通道隧穿几率(右坐标)和隧穿电阻(左坐标)振荡效应。图片来源于文献[6]。

对于 MgO 势垒的磁性隧道结,虽然 Au 和 Ag 和 bcc Fe 电极在晶格上能够很好的匹配,但这些较大原子并不是很好的选择,因为通常情况下它有较强的自旋轨道耦合,并可能对磁性隧道结的隧穿电子产生更多的自旋翻转散射 (spin-flip scattering),导致 TMR 比值的降低。反铁磁 Cr 层由于其在费米能级处并没有能与 Fe 匹配的 Δ_1 电子态,所以 Cr 的加入会导致多数自旋 Δ_1 电子的隧穿几率大大降低,即减小平行情况下的隧穿电导,同时 TMR 也将随 Cr 的增加急剧减小。

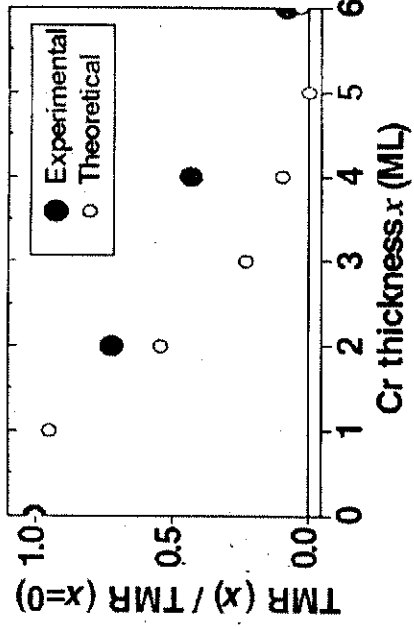


图 4-8 实验测得的 Fe/Cr/MgO/Fe 中磁电阻(相对值)随界面 Cr 厚度的变化, 以及与理论计算结果的比较。图片来源于文献[8]。

而 bcc 结构的 Co 作为 Fe/MgO 界面的插入层却是一个很好的选择, 主要有以下几方面的考虑: 首先, 因为 Co 的 bcc 晶相是较为稳定的, 并且和 Fe 的晶格常数(Co: 2.82 Å; Fe: 2.86 Å)非常匹配, 实验上可制备出完好的 bcc Fe/Co(001)外延结构的薄膜; 另外, 电子能带结构已证明 bcc Co 其 Δ_1 电子态在费米能级处也是高度自旋极化的, 理论上已证实若电极材料为 bcc Co, 不会改变多数自旋 Δ_1 电子的主导隧穿作用, 即不会减小平行情况下的隧穿电导。

4.2 Co/MgO/Co 的巨大隧穿磁电阻和 Fe/Co/MgO/Co/Fe 隧道结

应当注意, 不仅在 bcc Fe(001)而且在许多其他以 Fe 和 Co 为基础的 bcc 铁磁金属及合金中 Δ_1 电子态都是高度自旋极化的。如图 4-9 中显示了 bcc Fe 和 bcc Co 的能带色散关系。可以看到, 在费米能级 E_F 处, 和 bcc Fe 一样, bcc Co 的 Δ_1 电子也是完全自旋极化的。自旋向上的电子能带通过费米能级, 而自旋向下电子能带在 Γ 点($k_{\parallel}=0$)起点处位于费米能级 E_F 之上。

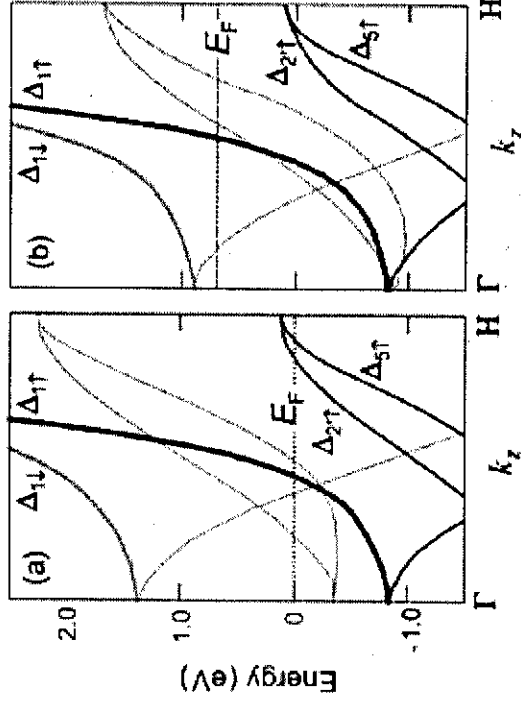


图 4-9 bcc Fe (a)和 bcc Co(b)的能带色散关系。

2004 年, X.-G. Zhang 等人用 Layer-KKR 方法对使用 bcc Co(001)做电极的 Co(001)/MgO(001)/Co(001) 的隧道结材料进行了第一性原理计算[9], 结果证实: Co 材料作为电极材料, 会在反平行情况下形成多数自旋 Δ_1 电子的完全反射, 即得到一个相当小的反平行电导。因此, 理论上若使用 bcc Co 做电极材料的 Co(001)/MgO/Co 势垒隧道结, 有可能获得比 Fe(001)/MgO/Co 更高的隧穿磁电阻比值。同时证明, 在以 Fe 和 Co 为基础的, bcc(001)结构的 3d 过渡金属 FeCo 有序合金作电极的隧道结中也会有较大的 TMR 出现。

在 X.-G. Zhang 等人的这一发现基础上, 其他研究组立即相继开展了一系列基于 Co 做磁电极的 MgO 势垒隧道结的实验研究。2005 年和 2006 年, 日本 S. Yuasa 等人分别在全单晶外延磁性隧道结 Fe(001)/Co(001)/MgO(001)/Fe(001)和 Fe(001)/Co(001)/MgO(001)/Co(001)/Fe(001) 中发现比同期实验制备的 Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)更大的磁电阻[10][11]。

尽管理论上已证实全 Co 电极的磁性隧道结会带来更高的 TMR 比值, 但由于实验中他们仅使用了约 0.57 nm 的超薄 Co 层(约 4 ML), 这个厚度的界面 Co 层还不能被简单的称作 MgO 势垒隧道结的两端电极。因此在 Fe 和 MgO 界面中的 Co 插入层究竟起到什么样的作用会导致 TMR 的增大, 这个问题仍需要从理论计算上来进行分析和回答。

本章中以下数节, 将介绍最近利用 Layer-KKR 方法, 对 Fe(001)/Co/MgO/Co/Fe 结构的隧道结材料的第一性原理计算[13]证实: 在 Fe/MgO 界面处加入数个原子层的超薄 Co(001)后, 能够有效的降低零偏压下电子通过界面共振态隧穿的几率, 即在保证平行电导基本不变的前提下, 大大减小了反平行电导, 因而大幅提高了隧穿磁电阻比值, 同时也证实了 S. Yuasa 等人最近在实验中的发现。

同时第一性原理的计算结果表明, 界面处插入 1 个原子层的 Co 薄膜是最理想的结果, 比原先只用纯 Fe 材料做电极的 Fe(001)/MgO/Fe 隧道结材料的磁电阻比值提高了约 3 倍。另外, 各通道电导随着 Co 层厚度的改变并不是单调变化的。0.5 ML 的 Co 层增强了界面共振态的效应而 1 ML 的 Co 却能够大大减小界面共振态隧穿效应。随着 Co 层厚度的增加, 反平行电导和 TMR 都显示出约 2 ML 的振荡效应。

4.3 Fe/Co/MgO/Co/Fe 单晶隧道结的电子结构与输运计算

4.3.1 Fe/Co/MgO/Co/Fe 的原子与界面结构

具体对 Fe(001)/Co/MgO/Co/Fe 单势垒隧道结的电子结构和输运计算使用第

一性原理的 Layer-KKR 方法,与之前的一些工作基本类似[1]。为简单起见,这里假设插入层 Co 的晶格常数与 Fe 电极相同,取为实验上块体材料 bcc 结构 Fe 的晶格常数 $2.866 \text{ \AA}$,而势垒层 MgO 的晶格常数则取为 Fe 的 $\sqrt{2}$ 倍。这样所有原子层晶格能够全部外延匹配。垂直与界面方向上,界面 Co-O 的间距取为 $2.16 \text{ \AA}$,与 W. H. Bulter 等人的 Fe/MgO/Fe 计算中选取的 Fe-O 间距一致。Layer-KKR 计算中 Fe(001)/Co/MgO/Co/Fe 隧道结的原子结构(y,z)平面如图 4-10 所示。

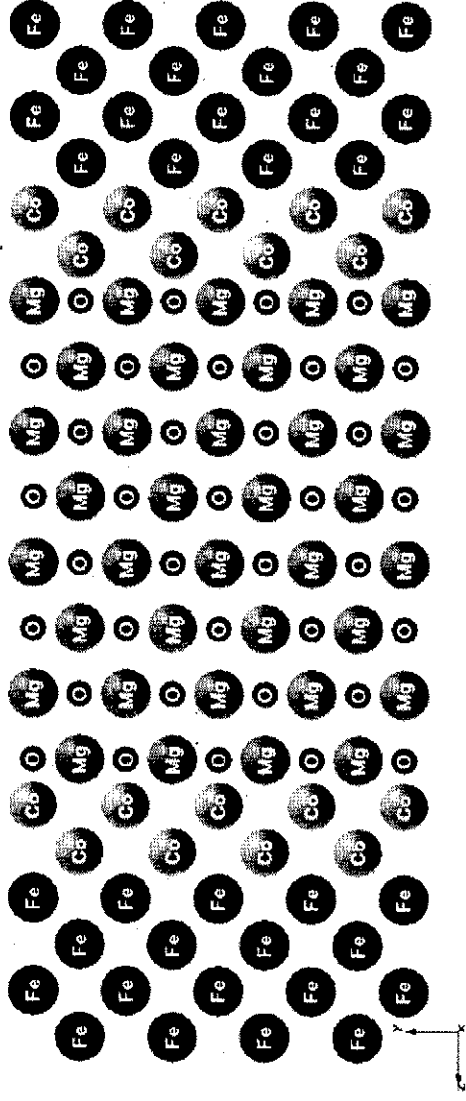


图 4-10 Layer-KKR 中 Fe(001)/Co(x)/MgO/Co(x)/Fe 隧道结的原子结构(y,z)平面示意图。图为 Co 插入层为 2 ML 的情况。两端 Fe 为半无限长电极。

在原子球 ASA 近似中,和之前对 Fe/MgO/Fe 的计算一样[1], Fe 的 ASA 球半径取为 bcc Fe 的 W-S 原胞半径 $1.411 \text{ \AA}$; 而 Mg、O 原子球的半径选取分别选为 $1.022 \text{ \AA}$ 和 $1.427 \text{ \AA}$ 。特别的,假设插入的 Co 层各原子和 Fe 原子一样,ASA 球半径取为 $1.411 \text{ \AA}$,并且在与 MgO 近邻的 Co 原子层空位上(垂直界面方向上完全对应紧邻层的 Mg 原子),放置一个半径为 $0.9476 \text{ \AA}$ 的 ASA 空球(Empty Sphere, ES),并相对所在的界面 Co 层更靠近于紧邻的 Mg 原子 $0.067 \text{ \AA}$,以填满整个体积区间,并且各 ASA 原子球中心不会相互重叠。这样的界面空球是为满足 ASA 近似中原子球体积必须与整个原子层体积一致,与 W. H. Bulter 等人工作中的选取基本一致[1]。

在计算的 Fe(001)/Co(x)/MgO/Co(x)/Fe 中, MgO 势垒层的厚度固定为 8 原子层(ML),约 2 nm 。而对于插入 Co 层的厚度 x ,分别计算了从 $x = 0.5 \text{ ML} \sim 10 \text{ ML}$ 之间的各种情况。

对于 $x = 0.5 \text{ ML}$ 的情况,在界面处的 Co 层定义为 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ 合金层,即该原子层上一半位置的 Co 原子“间替地”替换为 Fe 原子,对应电极中 Fe 部分进入到 Co 中和 Co 原子进行混杂的情况。Fe(001)/Co₅₀Fe₅₀/MgO/Co₅₀Fe₅₀/Fe 隧道结中 Co₅₀Fe₅₀ 合金层的原子结构(x,y)平面如图 4-11 所示。

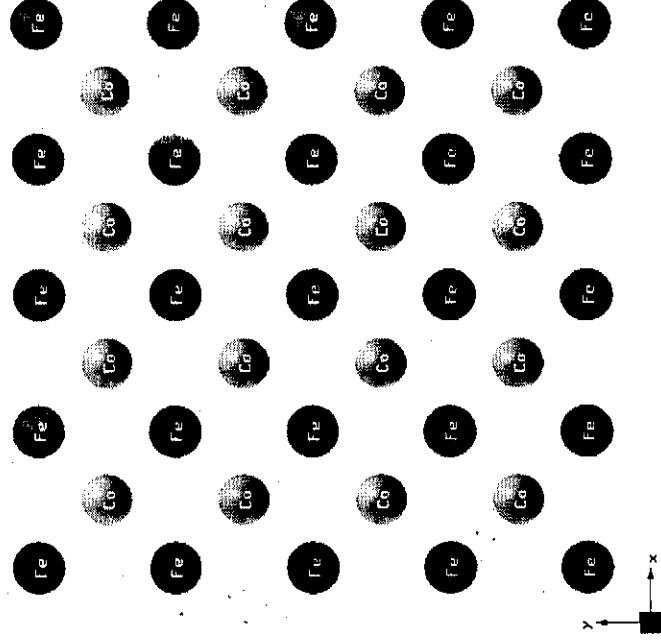


图 4-11 Fe(001)/Co₅₀Fe₅₀/MgO/Co₅₀Fe₅₀/Fe 隧道结中 Co₅₀Fe₅₀合金层的原子结构(x,y)平面示意图。原子层上一半位置的 Co 原子“间替地”替换为 Fe 原子。

对于 bcc Co 和 Fe 金属,原子大小接近,晶格匹配,这种界面上的无序(Disorder)是非常有可能出现的。在这里,这种替换仅简单假设为正方格子 Co 原子间位的替换为 Fe 原子,即该 Co₅₀Fe₅₀合金层中每个 Co 原子最近邻都是 Fe 原子(沿正方晶格 x, y 轴),次近邻都是 Co 原子(沿正方晶格对角轴)。这种形式的间位替换在前人对类似合金的研究中已有使用,如 K. Schwarz 等人对 bcc CoFe 合金的电子结构计算[14]。因此在这里,这种替换被认为是比较合理的。

自洽(self-consistent)计算收敛以后,计算了各自旋通道在二维布里渊区中各 k 点的电子透射几率,进而利用 Landauer-Büttiker 电导公式计算了隧穿电导[15],从而得到 Fe(001)/Co/MgO/Co/Fe 单势垒隧道结的平行/反平行电导比值和磁电阻比值。

4.3.2 Fe/Co/MgO/Co/Fe 的自旋电子隧穿几率和界面共振态

图 4-12、图 4-13 和图 4-14 为界面插入 1 ML 的 Co 后, Fe/Co/MgO/Co/Fe 平行情况下多数、少数自旋电子和反平行情况下两种自旋通道,在二维布里渊区中各 k 点的电子透射几率。

对比图 4-12 和图 4-1 容易看出, Fe/MgO/Fe 加入 1 ML Co 层后,多数自旋通道二维布里渊区中的电子隧穿仍然是来源于二维布里渊区中心 Γ 点($k_{\parallel}=0$)附近

Δ_1 电子的隧穿占据主要贡献。这主要是由于 bcc Co 的电子能带结构中, 其 Δ_1 电子态在费米能级处也是高度自旋极化的, 即多数自旋的 Δ_1 电子能带跨越费米能级, 而费米能级处却没有少数自旋电子的 Δ_1 电子能带。所以 Fe/MgO 界面处 bcc Co 层的加入, 并不会影响多数自旋 Δ_1 电子的通过, 所以平行情况下的隧穿电导不会减小。进一步增加 Co 的厚度, 同样可以发现二维布里渊区中各 k 点的电子透射几率并没有太大变化, 多数自旋电子主要隧穿区域仍然集中于中心 Γ 点 ($k_{\parallel}=0$) 附近。

同样的, 计算结果证实: 若 Co 厚度为 0.5 ML, 即界面层为 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ 合金的情况, 平行情况下多数自旋电子的隧穿仍然主要集中于中心 Γ 点 ($k_{\parallel}=0$) 附近。

图 4-13 为平行情况下少数自旋电子通道在二维布里渊区中各 k 点的电子透射几率。相比图 4-2 容易看出, Fe/MgO/Fe 隧道结中加入 1 ML 的 Co 层后, 二维布里渊区中的电子透射几率降低, 特别是原来 Fe/MgO/Fe 的界面共振态附近, 电子隧穿被极大的减小了。

改变 Co 的厚度, 各种情况下计算出的电子透射几率如图 4-15 所示。可以看到: 若 Co 厚度为 0.5 ML 即界面层为 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ 合金的情况, 如图 4-15 (b) 所示, 界面共振态不但没有减弱, 反而更强, 而且共振态位置有所改变。进一步的增加 Co 的厚度, 界面共振态又一次出现, 随着 Co 层厚度的变化而不同, 并且这些界面共振态的位置和强度均随着 Co 层厚度的增加而变化。

在 Fe/Co/MgO/Co/Fe 的两端 Fe/Co 电极磁化反平行情况下, 也可以发现这种 Co 厚度调制的界面共振态变化。如图 4-16 为反平行情况下任一自旋电子通道⁹在二维布里渊区中各 k 点的电子透射几率。同样的, 可以发现随着 Co 层厚度的变化而不同, 并且这些界面共振态的位置和强度均随着 Co 层厚度的增加而变化, 如图 4-16 所示。

与图 4-15 的少数自旋电子界面共振态比较起来, 图 4-16 中大多数情况下界面共振态的位置更接近于二维布里渊区中心。

⁹ 结构对称的 Fe/Co/MgO/Co/Fe 隧道结, 反平行情况下多数自旋-少数自旋电子和多数自旋-少数自旋电子两个通道完全一样。

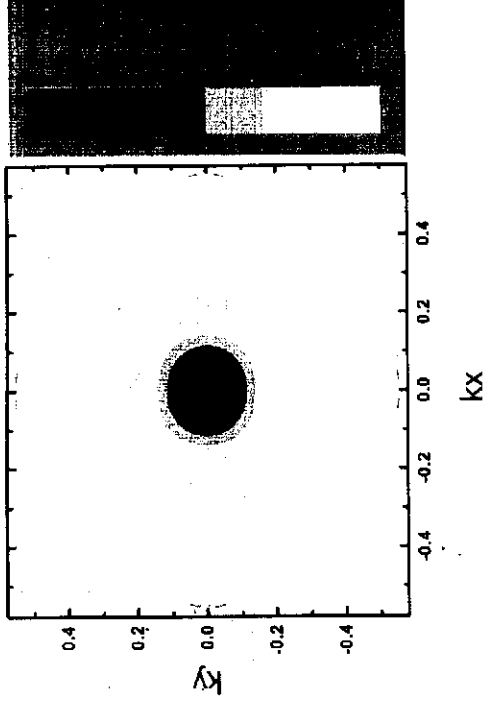


图 4-12 平行情况下 Fe/Co(1)/MgO/Co(1)/Fe 多数自旋电子的隧穿几率。

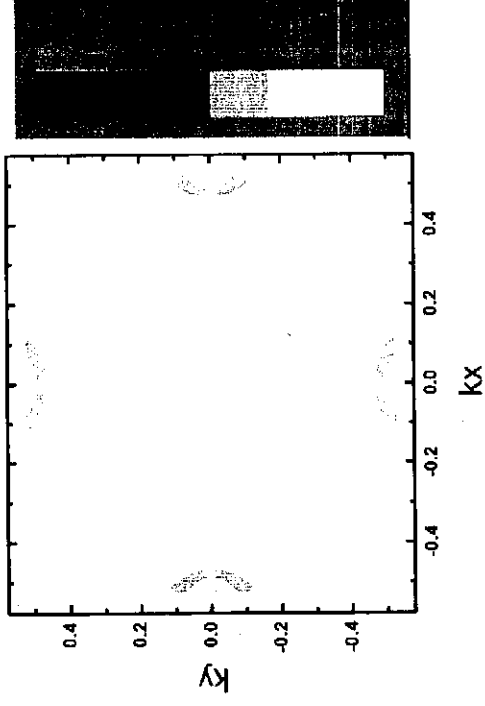


图 4-13 平行情况下 Fe/Co(1)/MgO/Co(1)/Fe 少数自旋电子的隧穿几率。

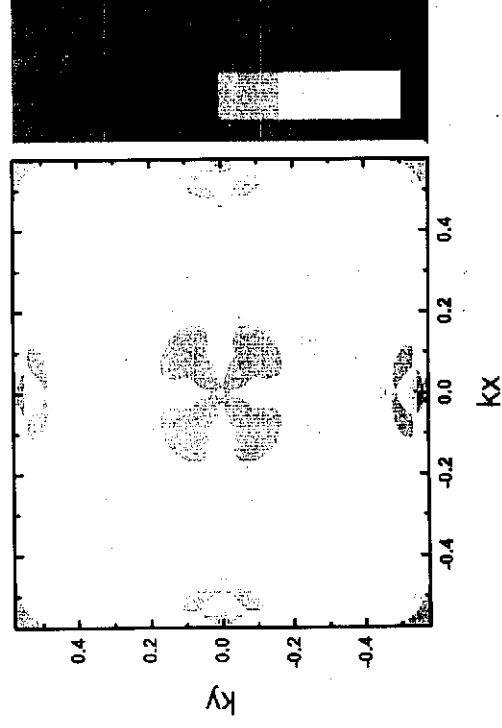


图 4-14 反平行情况下 Fe/Co(1)/MgO/Co(1)/Fe 任一自旋电子的隧穿几率。

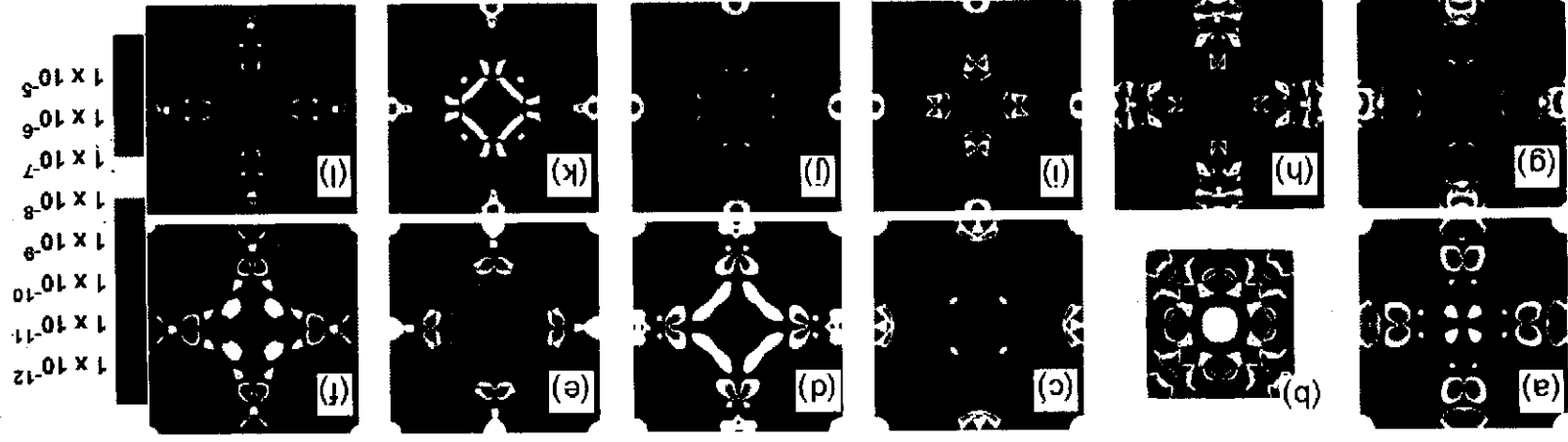


图 4-15 平行情况下, $\text{Fe}/\text{Co}(1)/\text{MgO}/\text{Co}(1)/\text{Fe}$ 中少数自旋电子在二维布里渊区中的隧穿几率。(a)~(l)分别对应 Co 的厚度为 0.5、1~10 ML 的 12 种情况。对于 $\text{Co}=0.5$ ML 的情况, 由于采用 2 atoms/cell 的结构, 二维布里渊区只有其它情况的 1/2 大小。

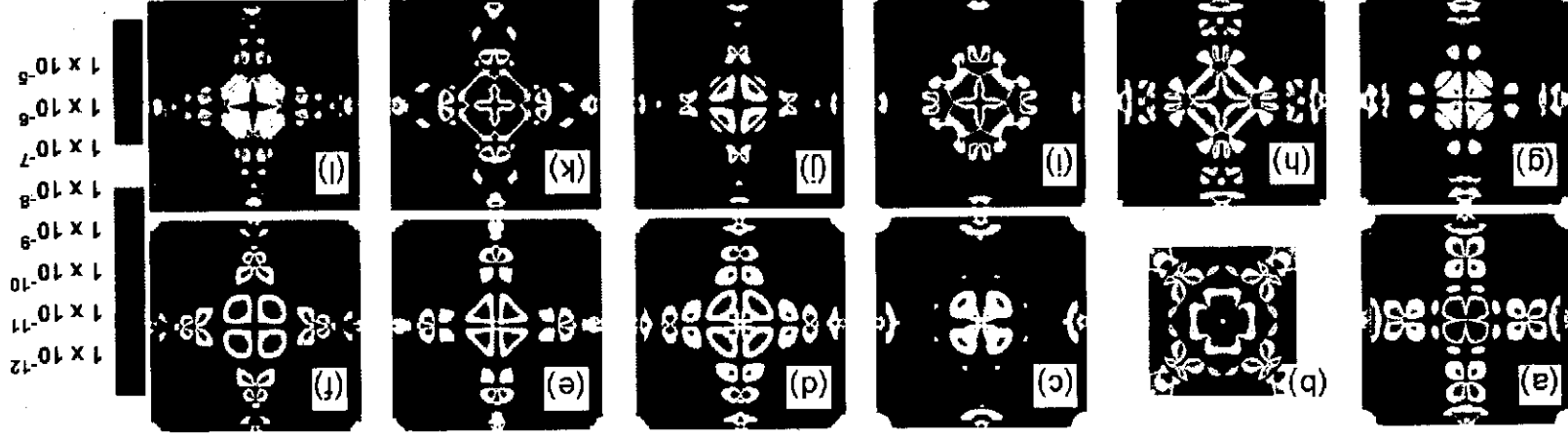


图 4-16 反平行情况下, $\text{Fe}/\text{Co}(1)/\text{MgO}/\text{Co}(1)/\text{Fe}$ 中任一自旋电子在二维布里渊区中的隧穿几率。(a)~(l)分别对应 Co 的厚度为 0.5、1~10 ML 的 12 种情况。

另外可以看到, 平行情况下, 少数自旋电子界面共振态较强的情况集中在图 4-15 中的(b)、(e)、(f)、(g)、(h), 对应 Co 厚度为 0.5、3~6 ML 的情况。反平行情况下, 二维布里渊区的隧穿几率随 Co 厚度的变化呈现约 2 ML 的振荡现象。这个现象在平行情况的多数自旋电子通道却没有观察到, 原因可能由于这两种情况下, 界面共振态的位置非常不一样, 因此产生共振的条件也不同, 导致反平行情况下存在可观测的约 2 ML 明显振荡周期。

4.3.3 Fe/Co/MgO/Co/Fe 随 Co 层厚度变化的隧穿电阻

通过对二维布里渊区中所有 $\mathbf{k}$ 点的电子透射几率的积分 (数值上为各点根据权重求和), 可以得到隧道结在该自旋通道下的电导率。图 4-17 (a) 为计算出的 Fe/Co/MgO/Co/Fe 隧道结各自旋通道电导率 $G_p^\uparrow$ 、 $G_p^\downarrow$ 和 $G_{AP}^\uparrow$ 随 Co 插入层厚度变化的关系。可以看到, 在平行情况下的多数自旋电子通道, 电导率 $G_p^\uparrow$ 基本与 Co 层的厚度无关, 维持在 $1 \times 10^9 / \Omega \cdot m^2$ 量级。

而在少数自旋电子通道和反平行情况下的两种自旋电子通道, 电导率 $G_p^\downarrow$ 和 $G_{AP}^\downarrow$ 却随 Co 的厚度出现较大变化。特别是在 Co 厚度为 1 ML 的情况下, 相对 Co 厚度为 0 (电极仅为 Fe) 或者 0.5 ML 的结果, Fe/Co/MgO/Co/Fe 隧道结电导率 $G_p^\downarrow$ 和 $G_{AP}^\downarrow$ 数值大为降低。进一步增加 Co 层厚度, 各通道电导随着 Co 厚度的改变并不是单调变化的, 电导率 $G_p^\downarrow$ 和 $G_{AP}^\downarrow$ 呈现出振荡变化的关系。可以明显的看出反平行情况下电导率 $G_{AP}^\downarrow$ 存在可观测的约 2 ML 振荡周期。对于平行情况的少数自旋通道, $G_p^\downarrow$ 在 Co 为 5 ML 时出现第二个极大值, 但随 Co 的厚度继续增加而减小, 随即在 Co 为 9 ML 时又继续上升。平行情况的少数自旋通道 $G_p^\downarrow$ 的这种随 Co 厚度变化行为可能表现为约 8-10 ML 周期的振荡, 但需要进一步的计算来证实。这里并没有对更厚情况的 Co 进行计算, 主要因为实际上 MgO 势垒隧道结平行情况的少数自旋通道电导 $G_p^\downarrow$ 通常相对多数自旋通道电导较小, $G_p^\downarrow$ 的变化对平行情况总电导造成的影响通常可以忽略。

定义平行电导率 $G_p = G_p^\uparrow + G_p^\downarrow$, 而反平行¹⁰电导率 $G_{AP} = 2G_{AP}^\downarrow$, 电导率比值¹¹ G_p / G_{AP} 随着 Co 层厚度的变化如图 4-17(b)所示。可以看到, 电导比值在 Co 为 0.5 ML 的情况下, 相对没有 Co 的情况有所增加, 主要由于此时平行情况下少数自旋隧穿电子电导率远远高于多数自旋通道的电导率, 极大的增加了平行情况的隧穿电导。而 Co 为 1 ML 的情况下, 电导比值进一步提高, 但此时该比值相对没有 Co 存在的情况大幅提高的原因却为平行情况下少数自旋通道电导和反平行情况下各自旋通道电导均大幅降低。

¹⁰ Fe/Co/MgO/Co/Fe 对称结构的隧道结, 反平行情况下多数电子-少数电子和少数电子-多数电子两种自旋通道相同。

¹¹ 这个电导率比值可以等价的看作隧道结的磁电阻比值 TMR。事实上, 不难推出: $TMR = G_p / G_{AP} - 1$ 。

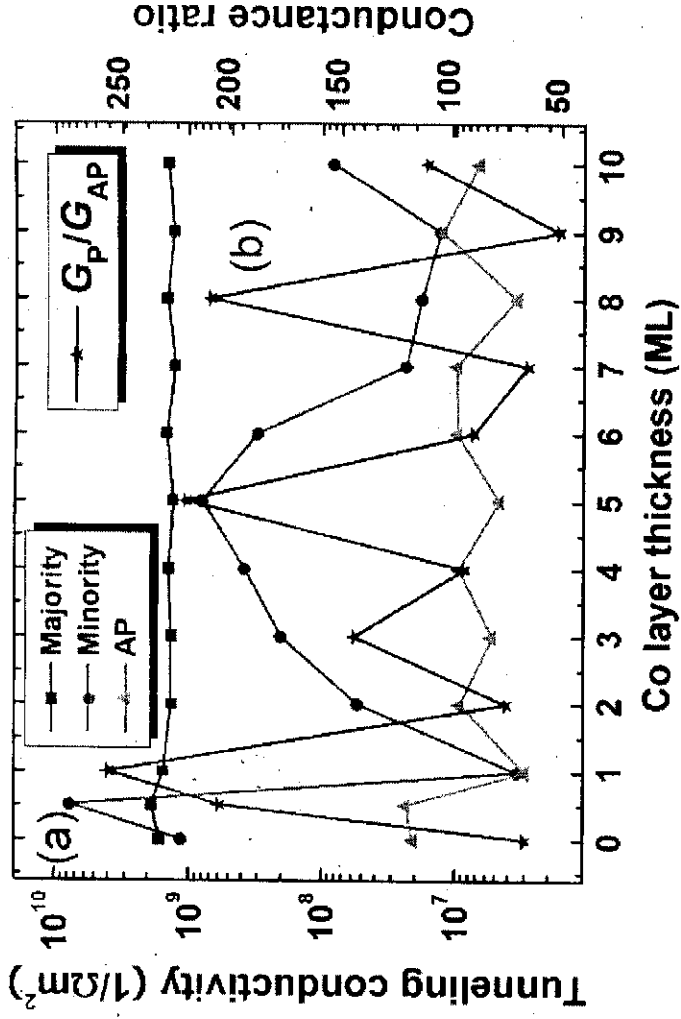


图 4-17 (a) Fe/Co/MgO/Co/Fe 隧道结平行和反平行电导情况下各自旋通道电导率 $G_P^\uparrow$ 、 $G_P^\downarrow$ 和 $G_{AP}^\uparrow$ 随 Co 插入层厚度变化的关系。(b) 电导比值随 Co 插入层厚度变化的关系。

进一步增加 Co 层厚度, 可以看到总电导比值与反平行电导一样, 都显示出随 Co 厚度变化的约 2 ML 的振荡效应。由于通常多数自旋通道占据平行情况下电导的主要贡献, 所以在 Co 厚度 $x \geq 1$ ML 时, 少数自旋通道的变化在总电导比值中基本没有体现。

一个明显的发现是: 界面处插入 1 个原子层的 Co 薄膜是最理想的结果, 比原先只用纯 Fe 材料做电极的 Fe(001)/MgO/Fe 隧道结材料的磁电阻比值提高了约 3 倍。并且, 除 Co 厚度为 7 和 9 ML 的情况之外, 对于大多数 Co 层存在的情况, 电导比值(隧穿磁电阻比值)都高于单纯使用 Fe 做电极的情况。这个结论证实了 S. Yuasa 等人最近在一系列实验中的发现[10][11], 即界面存在 Co 薄层的 Fe/Co/MgO/Co/Fe 隧道结 TMR 高于 Fe/MgO/Fe 隧道结。实验中 S. Yuasa 等人[10][11]制备的 Fe/Co/MgO/Co/Fe 隧道结其 Co 层厚度为 0.57 nm, 约对应图中 Co 3 ML ~ 5 ML 的情况, 其电导比值(隧穿磁电阻比值)均大于 Fe/MgO/Fe 隧道结。

本章小结

通过利用 Layer-KKR 方法, 对 Fe(001)/Co/MgO/Co/Fe 对称结构的隧道结材料进行了第一性原理计算, 结论如下:

- 1) 证实了在 Fe/MgO 界面处加入数个原子层的超薄 Co(001)膜后, 能够有效

的降低零偏压下电子通过界面共振态隧穿的几率,在保证平行电导基本不变的前提下,极大地减小了反平行电导,因而大幅提高了隧穿电阻比值。这一结果从磁电阻的变化上证实了 S. Yuasa 等人最近在一系列实验中的发现。

2) 第一性原理的计算结果表明,界面处插入 1 个原子层的 Co 薄膜是最理想的结果,比原先只用纯 Fe 材料做电极的 Fe(001)/MgO/Fe 隧道结材料的磁电阻比值提高了约 3 倍。另外,各通道电导随着 Co 层厚度的改变并不是单调变化的。0.5 ML 的 Co 层增强了界面共振态的效应而 1 ML 的 Co 却能够大大减小界面共振态隧穿效应。随着 Co 层厚度的增加,反平行电导和 TMR 都显示出约 2 ML 的振荡效应。

这一基于第一性原理的定量计算结果,对发展基于双势垒磁性隧道结和量子阱共振隧穿效应的自旋电子学器件,特别是对今后研制能具有放大作用的自旋晶体管、实用型的磁存储器和磁逻辑等器件,具有重要参考价值。

本章中的相关研究结果发表在 Applied Physics Letters **93**, 172501 (2008), 并且论文中的数据图片被选为当期 Applied Physics Letters 刊物的封面(Cover Image for Applied Physics Letters (27 October 2008))。

参考文献

- [1] W.H. Butler, X.-G. Zhang, T.C. Schulthess, and J.M. MacLaren, "Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches", Phys. Rev. B **63**, 054416 (2001).
- [2] O. Wunnicke, N. Papanikolaou, R. Zeller, P. H. Dederichs, V. Drchal and J. Kudrnovský, "Effects of resonant interface states on tunneling magnetoresistance", Phys. Rev. B **65**, 064425 (2002).
- [3] P.-J. Zermatten, G. Gaudin, G. Maris, M. Miron, A. Schuhl, C. Tiusan, F. Greullet, and M. Hehn, "Experimental evidence of interface resonance states in single-crystal magnetic tunnel junctions", Phys. Rev. B **78**, 033301 (2002).
- [4] C. Tiusan, J. Faure-Vincent, C. Bellouard, M. Hehn, E. Jouguelet, and A. Schuhl, "Interfacial Resonance State Probed by Spin-Polarized Tunneling in Epitaxial Fe/MgO/Fe Tunnel Junctions", Phys. Rev. Lett. **93**, 106602 (2004).
- [5] K. D. Belashchenko, J. Velev, and E. Y. Tsybal, "Effect of interface states on spin-dependent tunneling in Fe/MgO/Fe tunnel junctions", Phys. Rev. B **72**, 140404 (2005).
- [6] J. Mathon and A. Umerski, "Theory of resonant tunneling in an epitaxial

- Fe/Au/MgO/Au/Fe(001) junction", *Phys. Rev. B* **71**, 220402(R) (2005).
- [7] T. Nagahama, S. Yuasa, E. Tamura, and Y. Suzuki, "Spin-Dependent Tunneling in Magnetic Tunnel Junctions with a Layered Antiferromagnetic Cr(001) Spacer: Role of Band Structure and Interface Scattering", *Phys. Rev. Lett.* **95**, 086602 (2005).
- [8] F. Greullet, C. Tiusan, F. Montaigne, M. Hehn, D. Halley, O. Bengone, M. Bowen, and W. Weber, "Evidence of a Symmetry-Dependent Metallic Barrier in Fully Epitaxial MgO Based Magnetic Tunnel Junctions", *Phys. Rev. Lett.* **99**, 187202 (2007).
- [9] X.-G. Zhang and W. H. Butler, "Large magnetoresistance in bcc CoMgO/Co and FeCo/MgO/FeCo tunnel junctions", *Phys. Rev. B* **70**, 172407 (2004).
- [10] S. Yuasa, T. Katayama, T. Nagahama, A. Fukushima, H. Kubota, Y. Suzuki, and K. Ando, "Giant tunneling magnetoresistance in fully epitaxial body-centered-cubic Co/MgO/Fe magnetic tunnel junctions", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 222508 (2005).
- [11] S. Yuasa, A. Fukushima, H. Kubota, Y. Suzuki, and K. Ando, "Giant tunneling magnetoresistance up to 410% at room temperature in fully epitaxial Co/MgO/Co magnetic tunnel junctions with bcc Co(001) electrodes", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 042505 (2006).
- [12] Y. M. Lee, J. Hayakawa, S. Ikeda, F. Matsukura, and H. Ohno, "Effect of electrode composition on the tunnel magnetoresistance of pseudo-spin-valve magnetic tunnel junction with a MgO tunnel barrier", *Appl. Phys. Lett.* **90**, 212507 (2007).
- [13] Yan Wang, X. F. Han, X.-G. Zhang, "Effect of Co interlayers in Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions", *Appl. Phys. Lett.* **93**, 172501 (2008).
- [14] K. Schwarz, P. Mohn, P. Blaha and J Kibbler, "Electronic and magnetic structure of BCC Fe-Co alloys from band theory", *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** 2659-2671 (1984).
- [15] J. M. MacLaren, X.-G. Zhang, W. H. Butler, and Xindong Wang, "Layer KKR approach to Bloch-wave transmission and reflection: Application to spin-dependent tunneling", *Phys. Rev. B* **59**, 5470 (1999).

第五章 Fe/MgO/Fe/MgO/Fe 隧道结的量子阱和库仑阻塞现象

5.1 双势垒隧道结和共振隧穿现象

近年来,在隧道结特别是单晶磁性隧道结的实验制备方面,研究人员一直致力于得到完好的结界面以及更薄的膜厚度。随着各层薄膜厚度不断减小至纳米量级,可能产生的量子效应已经成为一个重要的研究课题。其中,研究者们对自旋相关共振隧穿(Spin-dependent Resonant Tunneling)的量子效应产生了浓厚的研究兴趣。

5.1.1 双势垒隧道结、量子阱结构和共振隧穿现象

早在磁性隧道结被发现之前,共振隧穿(Resonant Tunneling)现象[1]早已被人们所熟知。根据量子力学,在双势垒结构隧道结中,处于双势垒之间量子阱(Quantum Well, QW)的电子或者空穴的能级分立(Discrete Energy Levels),称为量子阱态(Quantum Well States, QWS)。当对双势垒隧道结外加偏压,偏压能级在一定阈值时,入射电子与量子阱态能级共振,会产生共振隧穿现象,即入射双势垒的电子的透射几率理论上可以达到100%[1]。这个现象非常有趣,因为根据量子隧穿,单势垒的隧道结中,电子透射(隧穿)几率是永远小于100%的,而在双势垒或者多势垒中,却可以实现对某些特定入射能量的电子达到100%的透射!而且多势垒(例如多于两个势垒的超晶格)结构中也可以实现共振隧穿效应[2]。

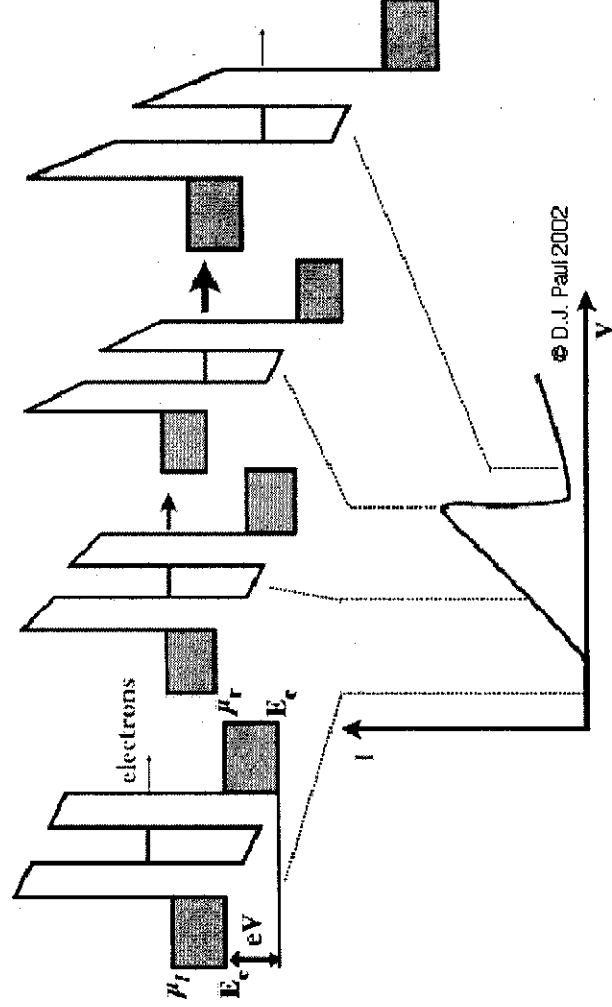


图 5-1 具有量子阱的双势垒隧道结的共振隧穿效应示意图, 以及 I - V 特征曲线。图片源于文献[3]。可以看到, 一定偏压下, 入射电子和量子能级形成共振隧穿, 此时电流 I 有放大作用。

实验上,共振隧穿现象表现为外加偏压 V 后,电流 I 会在特定偏压阈值时发生放大作用,如图 5-1所示。在半导体材料的双势垒隧道结中(如Si/SiGe异质结[4]),早就发现了共振隧穿现象,并且基于负微分电阻(Negative differential Resistance, NDR)的共振隧穿二极管(Resonant Tunneling Diode, RTD)已被广泛研究并应用于高频电路中。

5.1.2 单势垒磁性隧道结的量子阱共振隧穿

在磁性隧道结中,来源于铁磁电极的隧穿电子可分多数电子和少数电子,通过量子阱态所导致的自旋相关共振隧穿同样也激起了实验学者们广泛的研究兴趣[5]。如早在2002年S. Yuasa等人[6]就在Al-O非晶单势垒磁性隧道结Co/Cu/Al-O/Ni-Fe中发现了由Cu层中电子的量子禁闭所导致的TMR随着Cu层厚度变化的振荡现象;同一个研究组的T. Nagahama等人[7]在Cr/Fe/Al-O/FeCo结构的单势垒隧道结中也发现了通过Fe层中电子的量子阱态导致的隧穿电导随着外加偏压变化的振荡效应。然而这些实验中所观测到的共振效应的信号相对比较微弱,其原因被认为由所用的非晶结构Al-O势垒层所导致[8]。

2006年,Z.-Y. Lu等人[8]利用Layer-KKR方法对结构为Fe/MgO/Fe/Cr的隧道结材料进行了第一性原理计算,从理论上预言了该隧道结中, MgO/Fe/Cr三明治结构将形成一个对Fe的 s 电子的量子阱。量子阱态能级主要存在于二维布里渊区中心 Γ 点处形成的多数自旋电子 Δ_1 对称性的电子态中,而这个位置的多数自旋电子隧穿正是MgO势垒隧道结中的主要隧穿通道。因此这些量子态能级对Fe/MgO/Fe/Cr的输运性质有非常大的影响。

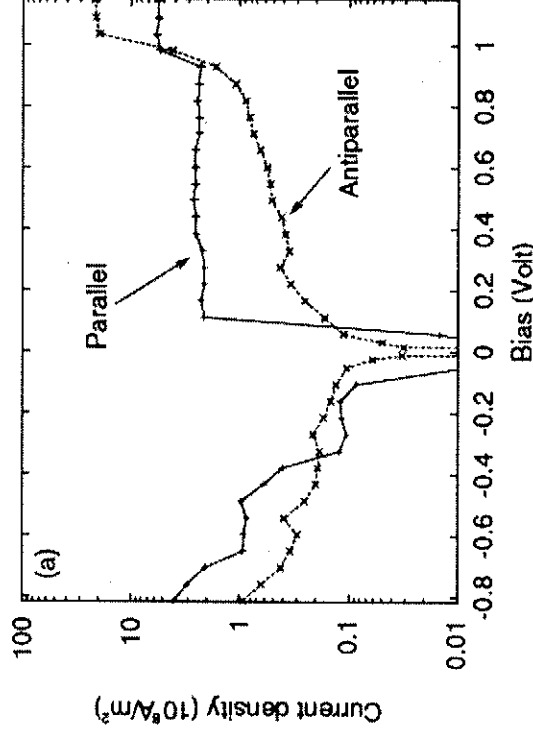


图 5-2 Fe/MgO/FeO/Fe/Cr 隧道结中的共振隧穿现象。可以看到在约 0.15 V 偏压以上,平行情况下的隧穿电流在量子阱态共振隧穿的贡献下具有明显的放大作用。

有限偏压的输运计算表明,在一定外加电压下,多数自旋电子s电子可以通过量子阱态能级隧穿,将极大地提高隧穿几率,通过的电流有明显的放大现象,如图 5-2所示。因此该磁性隧道结在一定偏压下具有量子共振隧穿,并且量子能级可以通过中间Fe层的厚度来调控。该理论预言于2008年在Fe/MgO/Fe/Cr的外延结构中被T. Niizeki的实验观测结果完全证实[9]。

5.1.3 Fe/MgO/Fe/MgO/Fe 双势垒磁性隧道结的实验量子隧穿现象

2004年,单晶结构MgO(001)作为势垒层的磁性隧道结被实验成功制备之后,同时对观测量子阱共振效应提供了很大的可能性。2006年,日本T. Nozaki等人[10]首先报道了通过分子束外延(MBE)方法对Fe(001)/MgO/Fe/MgO/Fe全单晶双势垒隧道结的成功制备,并且观测到dI/dV曲线中随着外加偏压V的变化而振荡的量子共振隧穿现象,如图 5-3所示。

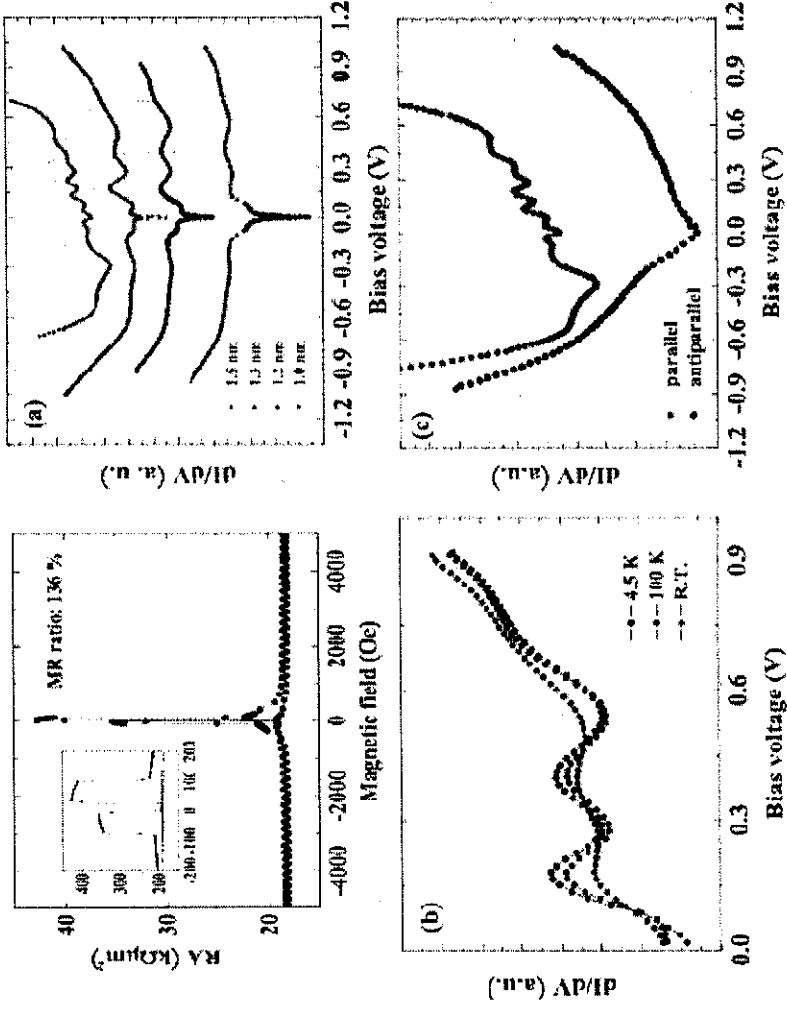


图 5-3 Fe(001)/MgO/Fe/MgO/Fe 全单晶双势垒隧道结 dI/dV 测量曲线中随着外加偏压 V 的变化而振荡的量子共振隧穿现象, 来自文献[10]。左上图为实验测得的双势垒磁性隧道结的室温磁电阻比值。(a)为 $T=4.5$ K 下, 不同中间 Fe 厚度对应的平行态的电导曲线。(b)为中间 Fe 层厚度 $t=1.2$ nm 时, 不同温度下的电导曲线, 室温仍能够观测到明显的振荡特征。(c)为温度 $T=4.5$ K, 中间 Fe 层厚度 $t=1.5$ nm 时, 隧道结平行态和反平行态的电导曲线, 振荡现象仅在两端 Fe 电极磁矩平行排列情况出现。

由图中可以看到,在室温下和低温下,不同厚度中间Fe层的不同隧道结中均能够观察到这个振荡现象,而且仅在两端Fe电极磁矩平行排列情况出现。然而该实验观测到的振荡效应仍然比较微弱,并且在测得的隧穿电流I-V曲线和隧穿磁电阻TMR-V曲线上基本观测不到这个共振现象。

早期在对双势垒磁性隧道结共振隧穿效应的理论研究中,仅仅局限于通过唯象模型的定性描述[11][12]。但是对 Fe(001)电极和 MgO(001)势垒的外延单晶结构,需要基于第一性原理的计算来分析 Fe 在费米能级附近的能带结构以及准确地计算出量子阱态的能级。W. H. Butler 和 X.-G. Zhang 等人的第一性原理计算已阐明了 Fe(001)的 Δ_1 能带的隧穿是 Fe/MgO/Fe 单势垒隧道结中具有高隧穿磁电阻的主要原因,因为 Fe 费米面多数自旋电子 Δ_1 能带得对称性与 MgO 能隙(001)方向的复能带相符,具有较大的隧穿几率,并且该能带也能够有一些特殊结构,如 Fe/MgO/Fe/Cr 中导致量子阱共振隧穿效应[8]。与单势垒隧道结类似,我们认为采用第一性原理理论来研究和分析双势垒隧道结中是否存在量子阱共振隧穿效应,将会是一个非常有效的的重要途径。

因此,本论文对 Fe(001)/MgO/Fe/MgO/Fe 双势垒磁性隧道结中可能存在的量子阱共振效应进行了系统的研究,并取得了重要进展[13]。通过第一性原理的计算以及结合对中间 Fe 薄膜孤岛结构所导致 Coulomb 阻塞效应的分析,从理论上证实了 T. Nozaki 等人实验中得到的振荡效应确实来源于中间 Fe 层在 Γ 点处形成的 Δ_1 对称性的量子阱态。由于 Coulomb 阻塞效应的影响,实验中所得到的共振偏压位置与所计算的量子阱共振位置存在一定的差异,而通过这个差值可以推出双势垒中间 Fe 层薄膜岛状结构的大小,所得结果与相关的原子力显微镜实验结果十分吻合[14]。Coulomb 阻塞效应的存在正是导致实验中量子阱共振效应不够明显的主要原因。

5.2 Fe/MgO/Fe/MgO/Fe 单晶隧道结的电子结构计算

5.2.1 Fe/MgO/Fe/MgO/Fe 的原子与界面结构

具体对 Fe(001)/MgO/Fe/MgO/Fe 单势垒隧道结的电子结构和输运计算使用第一性原理的 Layer-KKR 方法,与之前的一些工作基本类似。两端电极和中间 Fe 层的晶格常数取为 2.866 Å,而势垒层 MgO 的晶格常数则取为 Fe 的 $\sqrt{2}$ 倍。这样所有原子层晶格能够全部外延匹配。Layer-KKR 计算中 Fe(001)/MgO/Fe/MgO/Fe 双势垒隧道结的原子结构(y,z)平面如图 5-4 所示。

在原子球 ASA 近似中,和之前对 Fe/MgO/Fe 的计算一样,Fe 的 ASA 球半径取为 bcc Fe 的 W-S 原胞半径 1.411 Å;而 Mg、O 原子球的半径选取分别选为 1.022 Å 和 1.427 Å。Fe/MgO 界面间距和空球(Empty Sphere, ES)的处理和第三章中处理 Co/MgO 界面以及文献[15]中处理 Fe/MgO 一样。

计算的双势垒隧道结中每个 MgO 势垒层的厚度固定¹²为 4 原子层(ML), 约 1 nm。而对中间 Fe 层的厚度分别计算了从 5 ML 到 35 ML 之间的各种情况。自洽 (self-consistent) 计算收敛以后, 我们计算了二维布里渊区中 Γ 点处的电子态密度。

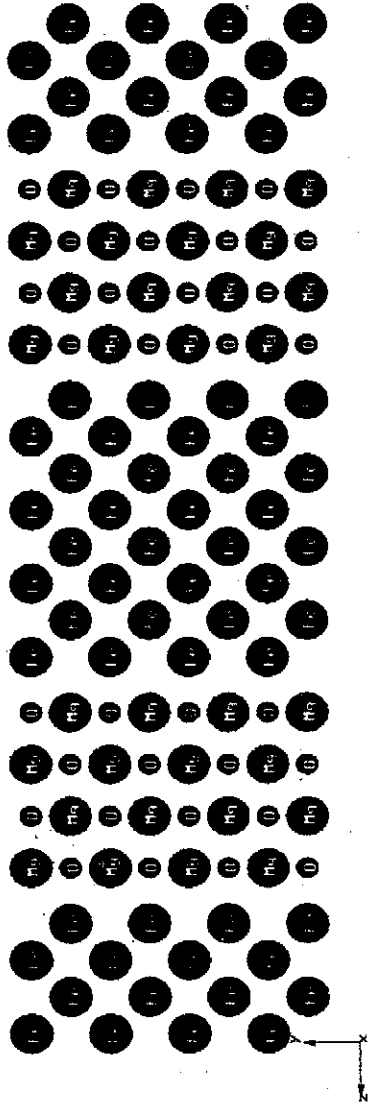


图 5-4 Layer-KKR 中 Fe(001)/MgO/Fe/MgO/Fe 双势垒隧道结的原子结构(y,z)平面示意图。图为中间 Fe 层为 8 ML 的情况。两端 Fe 为半无限长电极。

5.2.2 Fe/MgO/Fe/MgO/Fe 中间 Fe 层中的量子阱态

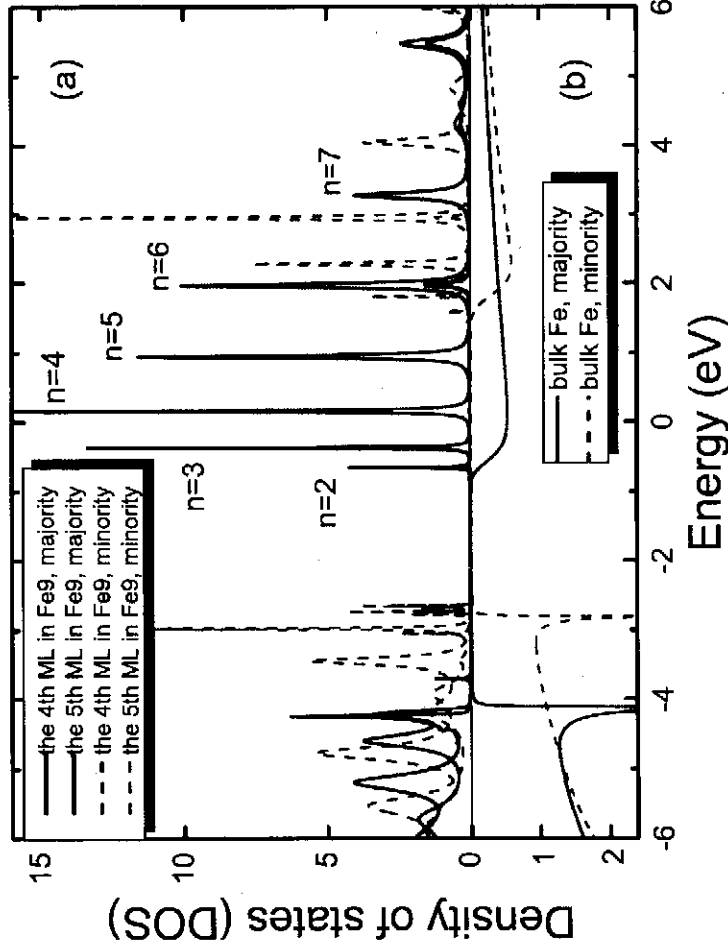


图 5-5 Fe 的二维布里渊区 Γ 点($k_{\parallel}=0$)处自旋向上(多数自旋电子)s 电子的态密度。(a) 对于全单晶 Fe(001)/MgO/Fe/MgO/Fe 结构中间 Fe 层(9 ML)的情况: 第四原子层(实线)和第五原子层(虚线); (b) 对于块体 bcc(001)单晶结构 Fe 材料的情况。

¹² 事实上, 计算的 Fe 量子阱态的位置与 MgO 势垒厚度无关。4 ML 厚度的 MgO 足以形成对中间 Fe 层的禁闭, 导致量子阱态的形成。

由于二维布里渊区中心点 Γ 点 ($k_{\parallel}=0$) 处 Δ_1 能带主要是 s 电子 (角动量 $l=0$)，而在 Γ 点其它能带都没有 s 分量，所以只用对计算出的电子态密度中 s 分量进行分析。对于中间 Fe 层厚度取为 9 个原子层的 Fe(001)/MgO/Fe9/MgO/Fe 双势垒隧道结，图 5-5 (a) 显示了计算出的中间 Fe 层在 Γ 点 ($k_{\parallel}=0$) 处 s 电子的态密度。

可以看到在图 5-5 (a) 所示的多数和少数自旋电子带中都形成了数个尖峰，它们就是在中间 Fe 层中形成的自旋相关的量子阱态。如果和块体材料 bcc Fe 的 s 电子能带作比较，如图 5-5 (b) 所示，可以看到这些量子阱态就是从双势垒材料中间 Fe 薄膜的 s 电子能带衍化形成。

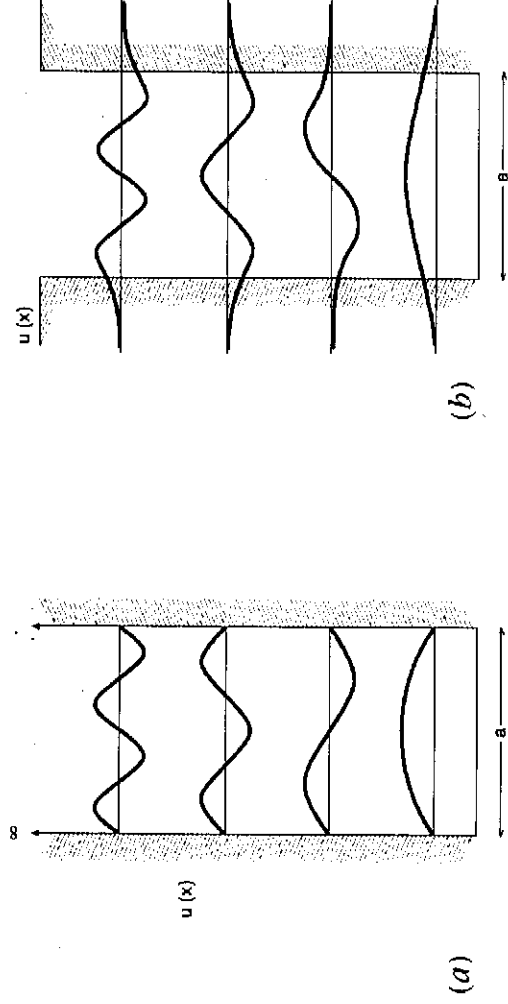


图 5-6 宽度为 a 的无限高(a)和有限高(b)一维方势阱 $U(x)$ 中电子波函数示意图，来自文献[16]。从下至上分别对应形成驻波节点数为 $n=0, n=1, n=2$ 和 $n=3$ 的四种情况。

通过分析这些态分别在 9 个原子层中的态密度大小可以得到它们各自波函数的节点数 n ，可以看到它们确实是有序排列的，如图 5-5 (a) 示出了 Fe 的第 5 和第 4 原子层的态密度，分别位于 9 ML Fe 的中间层(第 5 层)和其近邻层(第 4 层)，不同量子阱态的节点数 n 标示在图 5-5 (a) 中。

这种态密度的有序变化对应双势垒结构中电子波函数在阱层中禁闭后形成的驻波，如图 5-6 所示。不同的量子阱态驻波具有的节点数不一样。在图 5-5 中， -0.9 V 附近 $n=0$ 和 $n=1$ 的量子阱态并不明显，其原因是它们的位置非常接近 Δ_1 能带的边缘，计算出的态密度相对值较小。

另外，可以看到多数自旋电子带的量子阱态就在费米能级附近，而对于 bcc Fe，多数自旋电子带的量子阱态却高于费米能级约 1.5 eV。通常实验中磁性隧道结材料的外加偏压一般在 $1 \sim 2$ V，所以这些少数自旋电子带的量子阱态不能够直接参与输运过程。这也正是为什么图 5-3 (c) 中在反平行情况下没有发现振荡

电导效应的原因。因此多数自旋电子带中形成的量子阱态才是需要研究的重点。

如果对隧道结没有外加偏压, 费米能级固定, 那么这些量子阱态的能级位置完全取决于中间 Fe 层的厚度。图 5-7 为不同中间 Fe 层厚度情况下, 在相对费米能级 -1 和 1 eV 范围中所计算出的多数自旋电子量子阱态的能级。它们可以通过节点数 n 来区分。

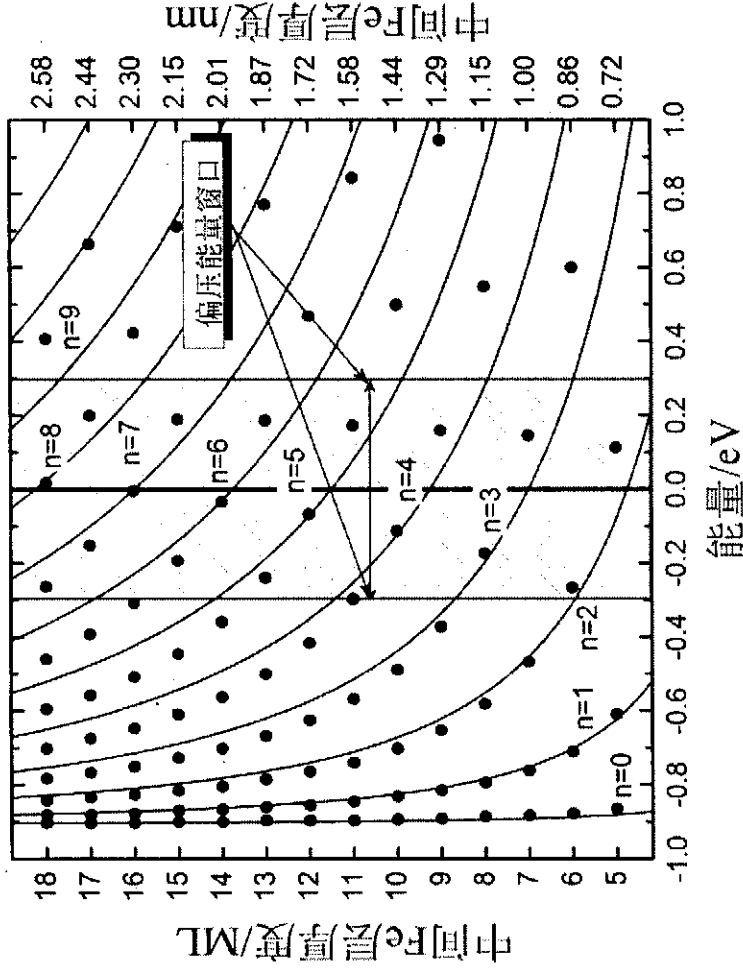


图 5-7 相对费米能级 -1 和 +1 eV 范围中所计算出的多数自旋电子量子阱态的能级(实心点)与位相累积模型(PAM)的拟合结果(曲线)。阴影区域表明该双势垒隧道结外加偏压为 0.6 V 时中间 Fe 层电子的输运能量窗口, 该区域内的电子态参与输运。

当对一个对称的双势垒隧道结外加偏压 V 时, 一端电极的费米能级将相对中间层上移 $V/2$, 同时另一端电极的费米能级将下移 $V/2$ 。所以中间 Fe 层的能量窗口为 $-V/2$ 到 $V/2$, 如图 5-7 中阴影部分所示。仅有在该能量窗口中的量子阱态才产生共振隧穿效应, 而且高于费米能级或低于费米能级的都有贡献, 出现的次序仅取决于 $|E - E_F|$ 的大小。

另外, 从图 5-7 中还可以注意到: 厚度为 16 ML (约 2.30 nm) 情况下 $n=7$ 的量子阱态非常接近于费米能级, 因此若取中间 Fe 层约为 2.3 nm 的双势垒隧道结将可能得到非常高的隧穿电阻。

5.2.3 与位相累积模型结果的比较

利用简单的位相累积模型(Phase Accumulation Model, PAM)的结果与电子结构计算出的量子阱态的能级进行了比较。位相累积 PAM 模型[16]通常被用于描述量子阱态的量子化条件。

按照相累积模型 PAM[17][18], 量子阱态能级 E 必须满足以下条件:

$$2k_1d - \Phi_1 - \Phi_2 - \Phi = 2n\pi$$

其中, k_1 为 Fe 沿(001)方向的晶体动量空间波矢量(wave vector), 为中间势阱宽度, $\Phi_1 = \Phi_2 = 2\sin^{-1} \sqrt{(E - E_L)/(E_U - E_L)} - \pi$ 为电子在 Fe/MgO 界面反射产生的位相改变。 E_L 代表形成量子阱态的多数自旋电子 s 带底相对于费米面的能量, E_U 分别为 MgO 势垒导带底相对于费米面的能量。这里, 根据 Layer-KKR 的计算结果, 取 $E_L = -0.9$ eV, $E_U = 3.8$ eV。其中 $\Phi = 0.6\pi$ 为计入界面粗糙度而产生的入射电子的相移(phase shift), 为上式中唯一的拟合参数。

通过拟合电子结构计算中得到的量子阱态能级, 发现位相累积模型(PAM)的解与第一性原理计算的结果基本符合, 如图 5-7 所示。但节点数 n 较大以及能量较高的情况下, 位相累积模型的结果仍有相当大的偏差, 如图中 n 为 9 以上和能量为 ± 0.3 eV 以外的情况。所以, 位相累积模型在这里仅只能提供一个定性的描述, 而并不能够完全准确的给出量子阱态的能级位置。

5.3 Fe 颗粒库仑阻塞现象对量子阱共振隧穿的影响

5.3.1 与实验观察结果的比较

计算出的量子阱共振位置与图 5-3 中得到的实验共振偏压位置进行了比较, 如图 5-8 所示。

在图 5-8 中, 规定实验中的共振偏压取为所测 $dI/dV-V$ 曲线中峰尖和紧邻的峰谷之间的中点, 也就是随着偏压变化下所得到隧穿电流的极大值。我们将实验中 4 种不同厚度情况($t=1.0$ nm, 1.2 nm, 1.3 nm 与 1.5 nm)下得到的结果分别对应我们用 Layer-KKR 的计算结果。文献[10]中 cross-sectional TEM 的分析表明: 对于 $t=1.5$ nm 和 1.2 nm 的两种情况, 实际的中间 Fe 层厚度约为 5.3 nm 和 2 nm。实验中 Fe 薄膜厚度不一定均匀, 所以测量可能得到的是两个邻近厚度都有情况, 每种情况的对应如图 5-8 中虚线方框所示。值得注意的是根据 $t=1.0$ nm 情况下实验中观测到的第一个共振峰能够推断出 0.21 V 左右存在共振隧穿, 但是在计算结果中并没有能够与之对应的量子阱态。我们认为这可能是从其他 k 点得到的或者它与量子阱态无关。

5.3.2 双势垒隧道结中电容模型和 Coulomb 电势的计算

根据对应比较,发现电子结构的计算结果与实验中的共振位置能够——对应,但它们的位置存在一个有规律性的差异,如图 5-8 中箭头所示。

这个差异是由中间 Fe 薄膜的 Coulomb 电荷能量所导致的。因为实际实验中得到的中间 Fe 薄膜是不连续的,如图 5-9 所示,中间 Fe 层中并不连续,形成了岛状结构。有限大小的 Fe 颗粒导致了电子隧穿过程中伴随着 Coulomb 阻塞效应,也就是说隧穿电子需要克服一个额外的 Coulomb 能量才能够完成隧穿。

可以用一个简单的平板电容模型来描述其中的 Coulomb 能量。当一个电子隧穿通过 MgO 势垒层到 Fe 孤岛中,所增加的静电能:

$$E_C = e^2 / C_{\text{Fe-MgO}},$$

其中 $C_{\text{Fe-MgO}}$ 为 Fe-MgO 结的电容,它取决于 MgO 势垒层的厚度 d_{MgO} 与 Fe 孤岛的面积 A 。根据平板电容模型,我们有:

$$C_{\text{Fe-MgO}} = \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{MgO}} A / d_{\text{MgO}},$$

其中 ε_0 为真空介电常数, ε_{MgO} 为 MgO 的介电常数。双势垒隧道结的总电容可以看成 2 个单势垒结电容的串联,即 $C = C_{\text{Fe-MgO}} / 2$ 。所以双势垒隧道结中 Coulomb 电势为:

$$V_{CB} = E_C / e = e / C = 2e / C_{\text{Fe-MgO}} = \frac{2ed_{\text{MgO}}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{MgO}} A}$$

对双势垒结构中的 Coulomb 电势的详细讨论,还可以参考文献[19]。

Coulomb 电势 V_{CB} 与颗粒直径大小的关系如图 5-10(a)所示,这里取 MgO 势垒层为实验值 $d_{\text{MgO}} = 2 \text{ nm}$, MgO 介电常数 $\varepsilon_{\text{MgO}} = 9.6$ [20]。由于不同的量子阱态具有不一样的电荷分布,原则上每个量子阱态所对应的 V_{CB} 是不一样的。这里我们在 Fe 层厚度相同的情况下对所有量子阱共振对应的 V_{CB} 取平均值,即分别得到 Fe 层厚度的不同情况下的 V_{CB} ,进而推算出各情况下相应的 Fe 孤岛直径大小,如图 5-10 (b)所示。

2004 年 E. Navarro 等人对 Fe(110)颗粒膜的原子力显微镜(AFM)分析也给出了

非常相似的颗粒直径与高度(薄膜厚度)的关系[14]。如果稍增大 MgO 势垒层厚度 $d_{\text{MgO}} = 2.8 \text{ nm}$, 可以发现这个关系与 AFM 的分析完全一致, 如图 5-10 (b)所示。然而实验[10]中给出 TEM 图像得到 MgO 势垒层厚度应该为 2 nm , 因此 MgO 层有效电容厚度增加的一个可能原因是薄膜中介电常数应该比块体材料稍小。

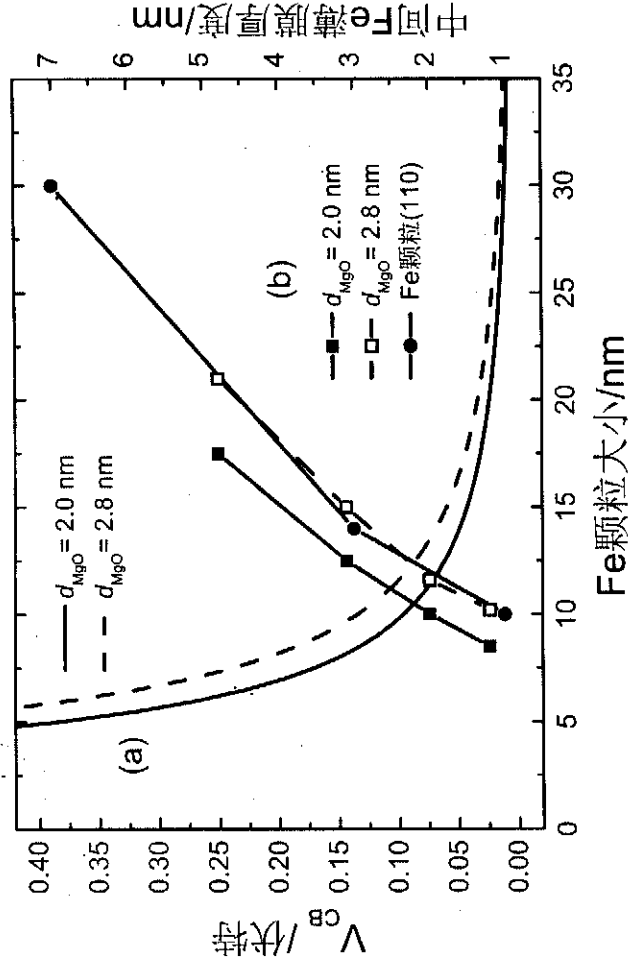


图 5-10 (a) Coulomb 电势与颗粒直径大小的关系。(b) Fe 颗粒大小与 Fe 薄膜厚度的关系: 双势垒隧道结中间 Fe 层与 Fe(110) 颗粒膜的 AFM 分析结果。Fe 颗粒膜的结果引用自文献[14]。

另外对于 $t = 1.5 \text{ nm}$ 情况, 如果将 TEM 所观测到的中间 Fe 层厚度 5.3 nm 与理论分析得到的 4.8 nm 作比较, 可以发现中间 Fe 层有约 0.5 nm 厚度的部分并没有参与导电。这部分可能是由于 FeO 层的形成或者界面粗糙区域所导致的, 进而增加了 MgO 层电容的有效厚度。Fe/MgO 界面中存在非完全氧化的 FeO 层[21][22]同时也是为什么图 5-3 中只有在正偏压下能观测到共振隧穿现象的可能原因之一。

5.3.3 Coulomb 阻塞效应和量子阱共振隧穿现象信号

在图 5-10 中可以看到如果中间层的孤岛大小不一致, V_{CB} 的大小有很大差异。这也是导致输运曲线中共振隧穿现象的信号变得微弱的原因。通过分析低温下的数据, 可以对此做一个定性的分析。如果将不同厚度情况下 dI/dV 曲线中共振峰的宽度和推算出的 Coulomb 电势 V_{CB} 对应, 可以看到它们呈现明显的线性关系, 如图 5-11 所示。这个关系证明了正是因为 Coulomb 阻塞效应(即 Coulomb 电势 V_{CB})的存在, 才使得低温下量子阱共振隧穿现象的信号变得不容易分辨。

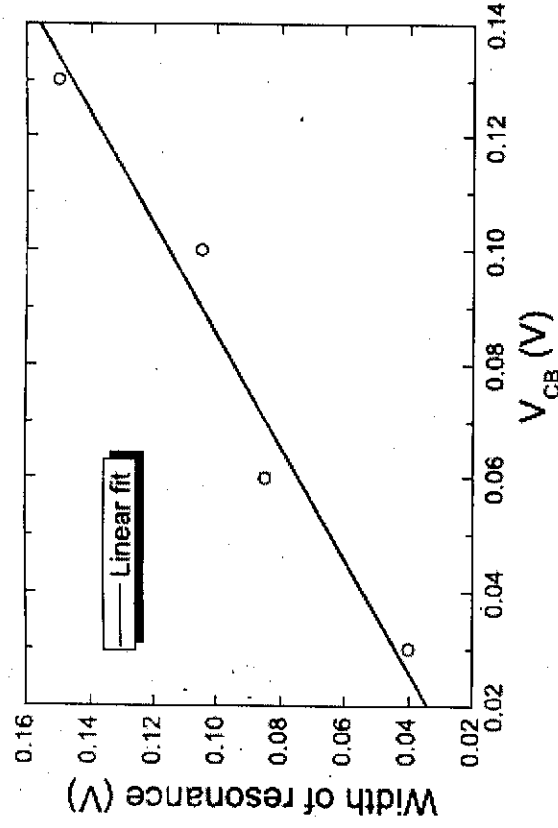


图 5-11 量子阱共振峰的宽度与 Coulomb 电荷能量 V_{CB} 的关系。图中直线为线性拟合结果: $y=x+0.013$ 。

对 Fe(001)/MgO/Fe/MgO/Fe 双势垒磁性隧道结实验中发现的共振隧穿现象与第一性原理计算出的中间 Fe 层中形成的多数自旋电子量子阱态进行了比较与分析。结果证明 Coulomb 阻塞效应在实验中扮演了十分重要的角色, 它的大小决定了共振位置以及信号的强弱。因此增强共振信号的一个决定性因素是有效的减小 Coulomb 能量, 即要求此类实验中必须制备得到连续平整的 Fe 薄膜中间层。

本章小结

具有共振隧穿效应的双势垒磁性隧道结材料在自旋二极管、场效应晶体管和磁逻辑器件等方面具有很大的潜在应用价值。本文这部分的研究工作中, 对 Fe(001)/MgO/Fe/MgO/Fe 双势垒磁性隧道结中存在的量子阱态进行了详细研究, 结论如下:

- 1) 通过第一性原理电子结构计算, 证实了 Fe(001)/MgO/Fe/MgO/Fe 双势垒磁性隧道结中间 Fe 层中形成的随 Fe 厚度变化的多数自旋电子量子阱态。预言了在特定中间 Fe 层厚度下(如 2.3 nm Fe)可能出现的小偏压高 TMR 效应。
- 2) 计算出的量子阱态共振隧穿能级与文献中报道实验发现的共振隧穿现象进行了比较与分析, 发现计算出的共振隧穿能级与实验观测的共振隧穿位置存在一定差异。结果证明中间 Fe 层岛状结构的颗粒导致 Coulomb 阻塞效应, 并在实验中扮演了十分重要的角色, 它的大小决定了实验的量子阱共振位置以及信号的强弱。因此, 增强共振隧穿信号的一个决定性因素是有效的减小 Coulomb 能量, 即要求此类实验中必须制备得到连续平整的金属/势垒界面以及量子阱薄膜中间层。

第一性原理定量计算的结果,对发展基于双势垒磁性隧道结和量子阱共振隧穿效应的自旋电子学器件,特别是对今后设计和研制能具有放大作用的自旋二极管、场效应晶体管、实用型的磁存储器和磁逻辑等器件,具有一定参考价值。

本章节中的研究工作发表在 2006 年 8 月出版的《物理评论快报》[Physical Review Letters **97**, 087210 (2006)], 以及 2007 年的《固态电子学》[Solid State Electronics **51**, 1344-1350 (2007)]。

参考文献

- [1] David Bohm, "Quantum Theory", Prentice-Hall, New York, 1951.
- [2] R. Tsu and L. Esaki, "Tunneling in a finite superlattice", Appl. Phys. Lett. **22**, 562 (1973).
- [3] D.J. Paul, "Resonant Tunneling Diodes",
<http://userweb.elec.gla.ac.uk/d/dpaul/RTD.html>
- [4] D.J. Paul, P. See, I.V. Zozoulenko, K.-F. Berggren, B. Kabius, B. Holländer and S. Mantl, "Si/SiGe electron resonant tunnelling diodes", Applied Physics Letters **77**, 1653-1655 (2000).
- [5] Jagadeesh S. Moodera, Janusz Nowak, Lisa R. Kinder, and Paul M. Tedrow, René J. M. van de Veerdonk, Bart A. Smits, Maarten van Kampen, Henk J. M. Swagten, and Wim J. M. de Jonge, "Quantum Well States in Spin-Dependent Tunnel Structures", Phys. Rev. Lett. **83**, 3029 - 3032 (1999).
- [6] S. Yuasa, T. Nagahama, and Y. Suzuki, "Spin-Polarized Resonant Tunneling in Magnetic Tunnel Junctions", Science **297**, 234 (2002).
- [7] T. Nagahama, S. Yuasa, Y. Suzuki, and E. Tamura, "Quantum size effect in magnetic tunnel junctions with ultrathin Fe(001) electrodes", J. Appl. Phys. **91**, 7035 (2002).
- [8] Zhong-Yi Lu, X.-G. Zhang, and Sokrates T. Pantelides, "Spin-Dependent Resonant Tunneling through Quantum-Well States in Magnetic Metallic Thin Films", Phys. Rev. Lett. **94**, 207210 (2005).
- [9] Tomohiko Niizeki, Nobuki Tezuka, and Koichiro Inomata, "Enhanced Tunnel Magnetoresistance due to Spin Dependent Quantum Well Resonance in Specific Symmetry States of an Ultrathin Ferromagnetic Electrode", Phys. Rev. Lett. **100**, 047207 (2005).
- [10] T. Nozaki, N. Tezuka, and K. Inomata, "Quantum Oscillation of the Tunneling

- Conductance in Fully Epitaxial Double Barrier Magnetic Tunnel Junctions", *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027208 (2006).
- [11] X. Zhang, B.-Z. Li, G. Sun, and F.-C. Pu, *Phys. Rev. B* **56**, 5484 (1997).
- [12] R. Jansen and J. C. Lodder, "Resonant tunneling via spin-polarized barrier states in a magnetic tunnel junction", *Phys. Rev. B* **61**, 5860 (2000).
- [13] Y. Wang, Z.-Y. Lu, X.-G. Zhang, and X. F. Han, "First-principles theory of quantum well resonance in double barrier magnetic tunnel junctions", *Phys. Rev. Lett.* **97**, 087210 (2006).
- [14] E. Navarro, Y. Huttel, C. Clavero, A. Cebollada, and G. Armelles, "Magnetic coupling between Fe nanoislands induced by capping-layer magnetic polarization", *Phys. Rev. B* **69**, 224419 (2004).
- [15] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, "Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches", *Phys. Rev. B* **63**, 054416 (2001).
- [16] M. Milun, P. Pervan and D. P. Woodruff, "Quantum well structures in thin metal films: simple model physics in reality?" *Rep. Prog. Phys.* **65** 99–141(2002).
- [17] P. M. Echenique and J. B. Pendry, "Theory of image states at metal surfaces", *Prog. Surf. Sci.* **32**, 111 (1989).
- [18] N.V. Smith, N. B. Brookes, Y. Chang, and P. D. Johnson, "Quantum-well and tight-binding analyses of spin-polarized photoemission from Ag/Fe(001) overlayers", *Phys. Rev. B* **49**, 332 (1994).
- [19] X.-G. Zhang, **Yan Wang**, and X. F. Han, "Modeling electron and spin transport through quantum well states in nanoscale devices", *Solid State Electronics* **51**, 1344–1350 (2007).
- [20] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, edited by D. R. Lide (CRC Press, Boca Raton, FL, 2001), 82nd ed.
- [21] X.-G. Zhang, W. H. Butler, and Amrit Bandyopadhyay, "Effects of the iron-oxide layer in Fe-FeO-MgO-Fe tunneling junctions", *Phys. Rev. B* **68**, 092402 (2003).
- [22] H. L. Meyerheim, R. Popescu, J. Kirschner, N. Jedrecy, M. Sauvage-Simkin, B. Heinrich, and R. Pinchaux, "Geometrical and Compositional Structure at Metal-Oxide Interfaces: MgO on Fe(001)", *Phys. Rev. Lett.* **87**, 076102 (2001).

第六章 Layer-KKR 第一性原理方法的研究展望

6.1 Layer-KKR 电子结构和输运计算方法的优势

从本论文以上各章节的工作中可以看出, 基于 DFT、LSDA 和 KKR Green 函数的 Layer-KKR 第一性原理方法在自旋电子学和磁性隧道结材料中已经取得了较大成功, 以这种方法解释自旋电子学中的自旋相关电子结构和输运现象, 有其独特的特点和优势。其主要优点体现在:

- 1) Layer-KKR 方法可以很好的处理以金属为代表的体材料、表面和界面材料的一维、二维、三维电子能带结构、表面功函数(surface work function)。利用 Layer-KKR 方法处理半无限 bulk 区域的散射矩阵通过迭代求解自洽方程计算, 所以它能计算三维固体却不需要三维的平移对称性。
- 2) 利用 Layer-KKR 方法可以计算磁性金属块体材料、表面和界面的磁矩(magnetic moment)和磁化分布, 进而计算磁晶各项异性(magneto-crystalline anisotropy)、层与层之间的交换耦合(Exchange coupling)等。
- 3) 结合相干势近似(Coherent Potential Approximation, CPA), Layer-KKR 方法可以很好地处理合金的电子结构和磁性质。
- 3) Layer-KKR 还可以结合其它输运模型进行输运性质的计算。例如可以通过计算 Bloch 电子的入射和反射矩阵, 进而结合 Landauer-Büttiker 方程计算弹道输运(Ballistic Transport)下的隧穿电导。另外还可以结合线性响应理论(如 Kubo-Greenwood 输运方程)进行输运计算。它是少数几个能够进行电子结构输运计算的第一性原理方法之一。
- 4) Layer-KKR 方法处理以磁性金属为主的 GMR 多层膜、TMR 隧道结等材料, 不仅在精确性上能和其它第一性原理方法比拟, 而且速度更快。以本论文中计算的 Fe/MgO/Fe、Fe/Mg/MgO/Mg/Fe 等体系为例, SCF 自洽计算、电子结构和输运计算均可以在单线程的 PC 机上完成, 内存占用较少(约 500M), 计算速度取决于单线程的 CPU 频率。

6.2 Layer-KKR 电子结构和输运计算方法的不足

Layer-KKR 第一性原理方法在具有以上优点的同时, 它也存在很大的不足, 在某些方面甚至存在相当大的局限性。

从以上各章的工作中可以看到, Layer-KKR 第一性原理方法并不能处理结构弛豫¹³(Structure Relaxation)问题。对于每一个新材料和新结构的计算, 首先必

¹³ 或称为结构优化(Geometry Optimization)。

须通过实验的途径,或者利用其它能够进行结构弛豫的计算方法,对该材料和结构进行晶格和界面弛豫,得到的结构参数带入 Layer-KKR 方法中进行计算。不过,多数情况下,块体材料和薄膜材料晶格和界面的参数可以从大量实验文献中得到。即使是处理复杂系统的界面结构,利用诸如已经商业化的 VASP(Vienna ab-initio Simulation Package, 基于赝势平面波方法进行分子动力学模拟的软件包[11])、免费¹⁴的 PWscf (亦为 Quantum ESPRESSO, 另一个基于赝势平面波方法的电子结构计算方法程序包)等大型程序,也可以较为容易的得到晶格和界面弛豫的结果。

Layer-KKR 无法处理平面内较大的 2 维元胞(unit cell), 例如具有高 Miller 指数(Miller indices)的面取向晶胞、大分子(molecule)、平面内结构无序(disorder)等。由于 Layer-KKR 基于局域密度近似(LDA), 所以它无法处理具有强离子键的固体块材系统, 不能很好的处理复杂氧化物、强关联体系和半导体。

另外, Layer-KKR 计算中通常采用原子球(ASA)近似, 而 ASA 近似中若处理层与层之间较为松散的结(例如最近广泛被研究的 Graphite 或多层 Graphene[2][3]), 需要在层与层之间加入 ASA 近似的空球(Empty Sphere, ES)来填充层之间的较大空隙。对 Fe(001)/MgO/Fe 磁性隧道结中 MgO(001)势垒-交替层 layer-by-layer 结构 MgO 的成功处理在这里则是一个特例。

6.3 非平衡态电子结构和输运的计算

在磁性隧道结等自旋电子学材料和器件单元中, 对输运性质的研究通常在一定偏压(Applied Bias)下进行。例如对磁性隧道结材料, 外加偏压一般在 0~1 V 或 0~2 V。外加偏压对材料的影响必然引起内部电子的非平衡分布, 对其电学性质产生较大影响。传统的关于电子结构计算的平衡态理论已不能满足需要。因此发展自旋极化体系的非平衡态电子结构和输运的计算对于在理论上澄清和指导实验也有着重要的意义。

基本上目前解决非平衡开放式边界问题有两种途径: 散射波方法(scattering wave formulation), 和非平衡 Green 函数方法, 这两种方法都可以在基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算中进行应用, 而主要区别在计算效率和应用中的特殊近似上。散射波方法由于不能处理真实电极材料中的 Bloch 波函数, 目前仅只能应用于凝胶¹⁵电极(jellium electrodes); 而非平衡 Green 函数方法却通常需要利用诸如紧束缚(tight-binding)形式的短程哈密顿量(short ranged Hamiltonian), 这

¹⁴ PWscf 是基于 GNU General Public License 的 Open source package, 免费提供给科学研究工作者。http://www.quantum-espresso.org/project.php

¹⁵ Jellium: 一种理想的金属模型,用于把金属中的离子点阵简化为连续分布的正电荷。

只能在某些系统中能够成功应用。

由于在 Layer-KKR 程序中已经存在入射 Bloch 波函数的散射波解, 所以并不需要再计算非平衡 Green 函数, 而只需要通过采用散射波近似来计算对电荷密度的非平衡贡献。2004 年 C. Zhang 等人[4]采用 M. Di Ventura 等人[4]的散射波近似方法, 在 Layer-KKR 计算方法框架下有效地处理了有限偏压下的非平衡性质, 并证实这种方法和使用 Keldysh Green 函数实质上等价, 却并不需要在计算中对哈密顿量矩阵元进行截断(truncation)。进一步地, C. Zhang 等人将扩展了的 Layer-KKR 程序对 Fe/FeO/MgO/Fe(100)隧道结进行了有限偏压计算, 如图 6-1 所示。详细地计算方法和过程参考文献[4], 这里不再多叙。

进一步可以利用非平衡 Layer-KKR 程序进行其它隧道结材料的有限偏压计算。然而, 第一性原理计算中无法考虑温度、杂质、磁子(magnon)和声子(phonon)激发等这些真实实验中通常需要考虑到的效应, 因此如何在有限的计算条件限制下对真实的非平衡实验过程进行模拟和解释, 将是非平衡电子结构和输运计算中的一个主要问题。

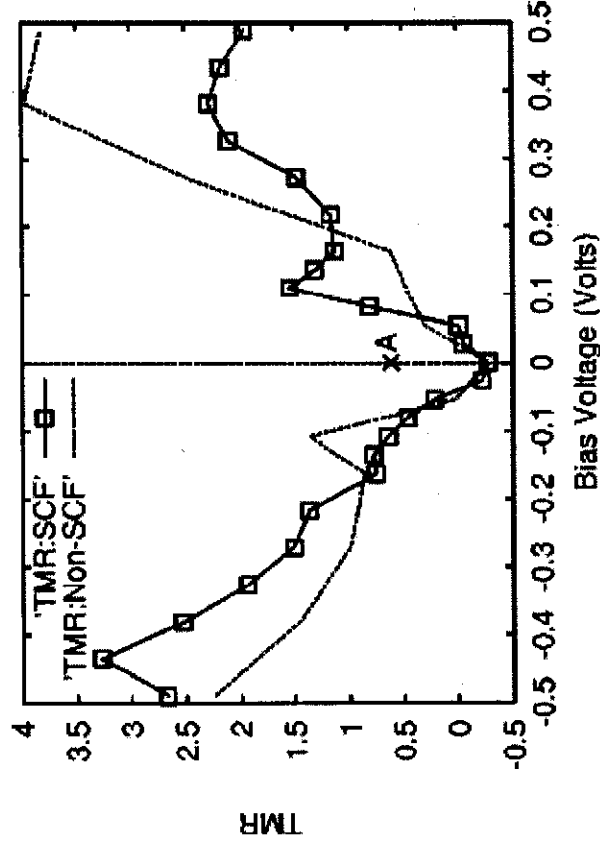


图 6-1 C. Zhang 等人计算出的随外加偏压变化的隧穿磁电阻(TMR)。图片来自于文献[4]。

6.4 GMR 多层膜、磁性隧道结材料中自旋转移力矩 STT 的计算

磁电阻材料中最近发现的新奇物理效应仍然泛善可陈。最典型的一个例子当属最近在磁电阻材料中发现的电流导致磁化反转效应(CIMS), 亦即自旋转移矩(Spin Transfer Torque, STT)效应[6][7]。这个效应从最开始理论上提出到现在大量 GMR nanopillar 和 TMR 材料上的成功制备, 甚至 STT-MRAM 器件上的实现, 仅用了很短的时间。这一现象在第一章中已有简单介绍。

电流导致磁化反转效应是考虑在一个外加电流(交流或直流)作用下,通过隧道结或GMR多层膜材料的自旋极化电流将可能直接驱动磁性层的磁化翻转,即磁性层磁化从反平行到平行,亦或平行到反平行。这个现象从1996年理论上开始提出,目前已经被大量实验证实。控制不同材料中驱动电流的大小是实现CIMS效应的关键。

然而,在本论文的所有 Layer-KKR 计算中,均假设磁性层(如 Fe 电极层)中所有原子磁化均为共线(collinear)的,即只能为磁化沿向上或向下的同一轴向,而不能够考虑在任一角度下的磁化状态,即实现原子磁化的非共线(non-collinear)磁序。目前对非共线磁序系统的研究,大部分停留在对块体材料的计算中。

2006年, B. Yu. Yavorsky 等人[8]利用 screened KKR 方法,对 Fe/FeO/MgO/Fe 隧道结中的界面非共线磁性和输运性质进行了计算。screened KKR 方法中处理非共线磁性系统的非共线 t -矩阵元可以参考文献[9]。

计算结果证实界面中 FeO 的反铁磁性和 Fe 的铁磁性之间竞争作用会导致界面磁性的非共线排列,如图 6-2 所示。

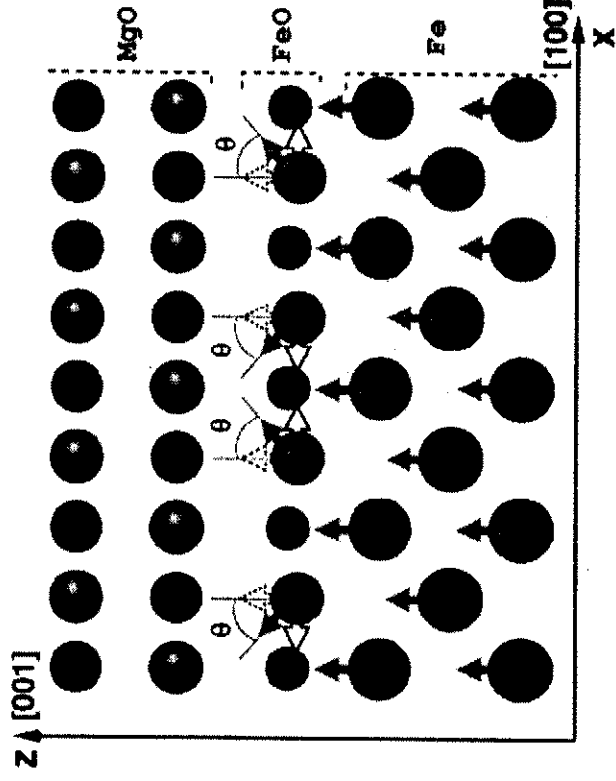


图 6-2 Fe/FeO/MgO/Fe 隧道结中的界面非共线(non-collinear)磁性[8]。

因此在未来的计算中,可以在 Layer-KKR 程序中实现原子磁化的非共线计算,从而对磁化方向进行自洽求解,结合非平衡电子结构计算,得到偏压下的特殊磁化状态。如果能够真正从电子结构计算的角度实现对自旋转矩现象的根本解释,将是电子结构计算的一大突破。

6.5 磁性隧道结材料 AC 交流性质的计算

另外最近在纳米尺度磁性隧道结的交流下的输运性质上引起了国际实验学者的关注。例如 2005 年, A. A. Tulapurkar 等人[10]实验报道发现, 通过对纳米尺度的磁性隧道结外加交流(Alternating Current, AC)会产生一个可观测的直流(DC)电压, 如图 6-3 所示。

交流性质的研究能够反映磁性隧道结的动态响应过程, 可用来研制新型自旋电子学纳米器件, 如自旋转矩二极管(STT-Diode)、无线电频率探测器(Radio-frequency Detector)等。目前, 对纳米磁性隧道结在交流作用下的动态响应性质的第一性原理理论研究在国际上仍存在空白。

未来可试图通过结合 Layer-KKKR 第一性原理方法, 对磁性隧道结材料的电子结构、在直流和交流作用下的输运性质进行实验和理论合作研究。如可建立对纳米磁性隧道结材料线性响应理论(linear-respond theory)的计算框架; 结合 Layer-KKR 第一性原理方法, 给出纳米磁性隧道结材料有效电容的定义; 完成收敛性分析之后, 对 Fe/MgO/Fe 单晶单势垒磁性隧道结进行计算; 进一步可以对 Fe/MgO/Fe/MgO/Fe 双势垒磁性隧道结以及基于 MgO 势垒的其他隧道结材料(如利用 Co、FeCo 等材料作为电极)进行设计和优化。

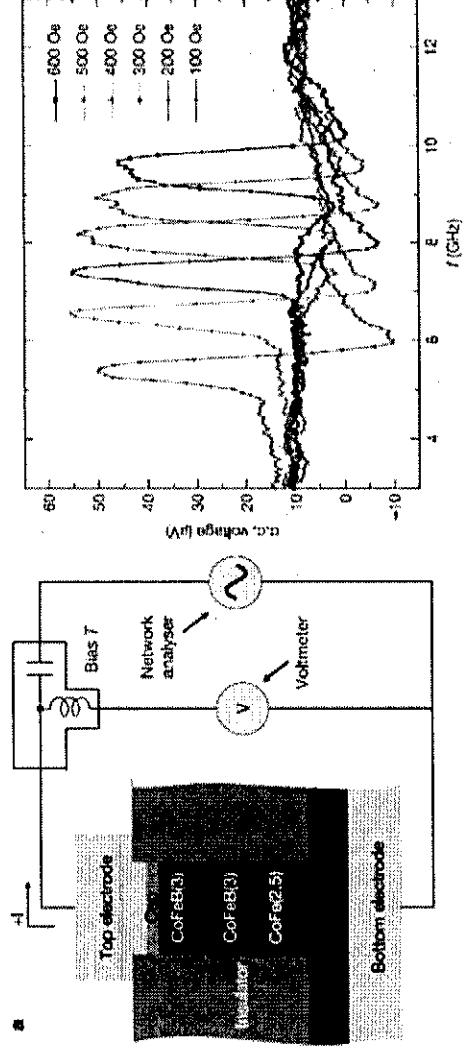


图 6-3 (左)MgO 势垒隧道结交流(AC)高频测量示意图。(右)通过对纳米尺度的磁性隧道结外加交流(AC)会产生一个可观测的直流(DC)电压。图片来自于文献[10]。

6.6 Layer-KKR 电子结构和输运计算程序的并行化

利用 Layer-KKR 程序进行电子结构和输运计算, 并行化并不一定是绝对需要的。以本论文中计算的 Fe/MgO/Fe、Fe/Mg/MgO/Mg/Fe 等体系为例, SCF 自洽计算、电子结构和输运计算均可以在单线程的 PC 机上完成, 内存占用较少(约

500~600 M), 计算速度取决于单线程的 CPU 频率。大部分计算的电子结构自洽均可以在数十小时内完成。因此本文工作中并没有引入任何的并行化计算。

但对于某些特殊计算, 程序的并行化却可以大大缩短计算时间, 例如对隧道结材料进行有限偏压下的非平衡电子结构和输运计算。未来利用 Layer-KKR 方法的计算工作, 可以在预先分析计算的体系大小和计算对象的基础上, 对电子结构自洽计算收敛性和计算时间进行判断, 进而在复杂计算中引入并行化计算方法(如 MPI¹⁶并行化), 从而减少计算时间和增加工作循环, 达到高速计算的效果。

本章小结

本章中, 结合博士论文工作中的探索和实践, 对基于 DFT、LSDA 和 KKR Green 函数的 Layer-KKR 第一性原理方法的主要优缺点进行了阐述。并对基于 Layer-KKR 方法的隧道结和其它材料电子结构和输运计算的进一步可能发展方向, 如在非平衡态电子结构和输运计算中的应用, 和磁性隧道结等材料交流(AC)性质的计算, 进行了初步的探讨和展望。

参考文献

- [1] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [2] V. M. Karpan, G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, M. Talanana, A. A. Starikov, M. Zwierzycki, J. van den Brink, G. Brocks, and P. J. Kelly, "Theoretical prediction of perfect spin filtering at interfaces between close-packed surfaces of Ni or Co and graphite or grapheme", *Phys. Rev. B* **78**, 195419 (2007).
- [3] V. M. Karpan, G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, M. Talanana, A. A. Starikov, M. Zwierzycki, J. van den Brink, G. Brocks, and P. J. Kelly, "Graphite and Graphene as Perfect Spin Filters", *Phys. Rev. Lett.* **99**, 176602 (2007).
- [4] C. Zhang, X.-G. Zhang, P. S. Krstić, Hai-ping Cheng, W. H. Butler, and J. M. MacLaren, "Electronic structure and spin-dependent tunneling conductance under a finite bias", *Phys. Rev. B* **69**, 134406 (2004).
- [5] M. Di Ventra, S. T. Pantelides, and N. D. Lang, "First-Principles Calculation of Transport Properties of a Molecular Device", *Phys. Rev. Lett.* **84**, 979 (2000).
- [6] J. C. Slonczewski, "Current-driven excitation of magnetic multilayers", *J. Magn. Mater.* **159**, L1 (1996).
- [7] L. Berger, "Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current", *Phys. Rev. B* **54**, 9353 (1996).

¹⁶ MPI: Message Passing Interface, 常用的并行化计算接口。

- [8] B. Yu. Yavorsky and I. Mertig, "Noncollinear interface magnetism and ballistic transport in Fe/FeO/MgO/Fe tunnel junctions: *Ab initio* calculations using the KKR method", Phys. Rev. B **74**, 174402 (2006).
- [9] B. Yu. Yavorsky, P. Zahn, and I. Mertig, "*Ab initio* study of the magnetic structure of fcc Fe grown on a Cu(001) substrate", Phys. Rev. B **70**, 014413 (2004).
- [10] A. A. Tulapurkar, Y. Suzuki, A. Fukushima, H. Kubota, H. Maehara, K. Tsunekawa, D. D. Djayaprawira, N. Watanabe and S. Yuasa, "Spin-torque diode effect in magnetic tunnel junctions", Nature **438**, 339 (2005).

总 结

通过利用 Layer-KKR 第一性原理电子结构和输运计算方法,结合最新国际上报道的实验进展,系统地研究了 $\text{Fe}(001)/\text{Mg}/\text{MgO}/\text{Fe}$ 、 $\text{Fe}(001)/\text{Co}/\text{MgO}/\text{Co}/\text{Fe}$ 和 $\text{Fe}(001)/\text{MgO}/\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ 等 MgO 势垒单晶磁性隧道结材料的电子结构和自旋相关的输运性质。该论文工作的主要研究结果总结如下:

第一,对非对称的 $\text{Fe}(001)/\text{Mg}/\text{MgO}/\text{Fe}$ 和对称的 $\text{Fe}(001)/\text{Mg}/\text{MgO}/\text{Mg}/\text{Fe}$ 结构磁性隧道结材料的电子结构和输运性质进行了第一性原理计算研究。结果表明,在含有非磁性 Mg 插层的隧道结中,只有来源于 Fe 电极的具有 Δ_1 对称性的多数自旋电子才能够有效的通过 Mg 层,而其它对称性的电子态都会通过 Mg 层时大幅度衰减。所以界面非磁性的 Mg 插入层能够有效的保证 MgO 势垒隧道结中 Δ_1 对称性的多数自旋电子隧穿,从而保持了高隧穿磁电阻效应,证实了最近大量文献中报道的 MgO 势垒隧道结的实验观测结果。这部分研究结果正在整理中(to be submitted to *Physical Review B*)。

第二,对 $\text{Fe}(001)/\text{Co}/\text{MgO}/\text{Co}/\text{Fe}$ 结构的隧道结材料的第一性原理计算证实:在 Fe/MgO 界面处加入数个原子层的超薄 $\text{Co}(001)$ 后,能够有效的降低零偏压下电子通过界面共振态隧穿的几率,即在保证平行电导基本不变的前提下,大大减小了反平行情况下的隧穿电导,从而大幅度提高隧穿磁电阻比值,同时也证实了最近在 $\text{Fe}(001)/\text{Co}/\text{MgO}/\text{Co}/\text{Fe}$ 实验中的发现。另外,各通道电导随着 Co 层厚度的改变并不是单调变化的。随着 Co 层厚度的增加,反平行电导和隧穿磁电阻比值都显示出约 2 ML 的振荡效应。这部分研究工作已发表 [*Appl. Phys. Lett.* **93**, 172501 (2008); *Phys. Rev. B* **77**, 144431 (2008)],并且论文中的数据图片被选为当期《*Appl. Phys. Lett.*》刊物的封面照片(Cover Image for *Applied Physics Letters* (27 October 2008))。

第三,对 $\text{Fe}(001)/\text{MgO}/\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ 双势垒磁性隧道结中可能存在的量子阱态和共振隧穿效应进行了系统的研究。通过第一性原理的计算以及结合对中间 Fe 薄膜岛状结构所导致 Coulomb 阻塞效应的分析,从理论上证实了最近实验中测得的振荡效应确实来源于中间 Fe 层在 Γ 点处形成的 Δ_1 对称性的多数自旋电子量子阱态。理论和实验结果的比较证实: Coulomb 阻塞效应的存在正是导致实验中量子阱共振效应不够明显的主要原因。这一研究结果,对发展基于双势垒磁性隧道结材料和量子阱共振隧穿效应的自旋电子学器件,特别是对今后研制能具有放大作用的自旋晶体管、新型磁性随机存储器和磁逻辑等器件,具有一定参考价值。这部分工作已发表 [*Phys. Rev. Lett.* **97**, 087210 (2006); *Solid State Electronics* **51**, 1344-1350 (2007)]。

本论文通过系统的第一性原理定量计算研究,不仅密切结合实验现象进行了深入讨论和分析,而且在证实现有实验结果的同时,其理论计算结果还具有很强的预见性。这些研究结果不仅在物理图像上有助于加深了解 MgO 势垒单晶磁性隧道结材料的电子结构和自旋相关输运特性,而且对于现在和未来室温磁电阻隧道结材料及其在新型自旋电子学器件方面的实际应用,具有很好的指导意义。

攻读博士期间发表文章目录

- [1] First-Principles Theory of Quantum Well Resonance in Double Barrier Magnetic Tunnel Junctions
Yan Wang, Z.-Y. Lu, X.-G. Zhang, and X. F. Han
Physical Review Letters **97**, 087210 (2006)
- [2] Modeling electron and spin transport through quantum well states in nanoscale devices
X.-G. Zhang, **Yan Wang**, and X. F. Han
Solid State Electronics **51**, 1344–1350 (2007)
- [3] A novel design and fabrication of MRAM based on nano-ring-type MTJs(Letter to Editor)
X. F. Han, H. X. Wei, Z. L. Peng, H. D. Yang, J. F. Feng, G. X. Du, Z. B. Sun, L. X. Jiang, Q. H. Qin, M. Ma, **Y. Wang**, Z. C. Wen, D. P. Liu, and W. S. Zhan
J. Mater. Sci. & Tech **23**, 304 (2007)
- [4] Effect of Co interlayers in Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions
Yan Wang, X. F. Han, and X.-G. Zhang
Applied Physics Letters **93**, 172501 (2008)
Cover Image for Applied Physics Letters (27 October 2008)
- [5] Theory of nonspecular tunneling through magnetic tunnel junctions
X.-G. Zhang, **Yan Wang**, and X. F. Han
Physical Review B **77**, 144431 (2008)
- [6] Spin-dependent transport in MgO-based magnetic tunnel junctions with magnetic and nonmagnetic interlayers
Yan Wang, J. Zhang, X. F. Han, and X.-G. Zhang,
To be submitted to Physical Review B

专利申请情况

- [1] 一种具有量子效应的 MgO 双势垒磁性隧道结及其用途
王琰, 卢仲毅, 张晓光, 韩秀峰
中国发明专利申请号: 200610080970.2; 申请日: 2006 年 5 月 26 日
- [2] 一种新型单晶势垒磁性隧道结及其用途
王琰, 韩秀峰, 张晓光
中国发明专利申请号: 200710122198.0; 申请日: 2007 年 9 月 21 日

获奖情况

- ◇ 获 2008 德国林岛世界物理学诺贝尔奖获得者大会参会资格, 全国 25 名博士生之一, 中德科学中心全额资助
- ◇ 获 2008 中国科学院研究生院-澳大利亚 BHP Billiton 奖
- ◇ 获 2007 年中科院研究生科学与社会实践资助专项(创新研究类)
- ◇ 获 2008 年度中国科学院研究生院宝洁优秀博士生奖
- ◇ 获 2007 年度中国科学院研究生院宝洁优秀博士生奖
- ◇ 获 2008 年度中国科学院物理研究所所长优秀奖
- ◇ 获 2007 年度中国科学院物理研究所所长表彰奖
- ◇ 获 2006 年度中国科学院物理研究所所长优秀奖