

第一章 绪 论

1.1 自旋电子学简介

2007 年的诺贝尔物理学奖, 授予给巨磁电阻(Giant Magnetoresistance, GMR)效应的发现者: 法国国家科学研究中心的物理学家 Albert Fert 和来自德国 Jülich 研究中心的物理学家 Peter Grünberg, 以表彰他们为当代凝聚态物理学在信息科学技术发展中所做出的杰出贡献。1988 年巨磁电阻 GMR 效应的发现, 以及随后二十年中它在新型信息材料中的广泛应用, 标志和证明了自旋电子学(Spin-electronics/Spintronics)这个不同于传统电子学和微电子学的新学科的诞生和发展。

巨磁电阻 GMR 现象被发现之后, 1995 年在铁磁性隧道结材料中发现的室温高隧穿磁电阻效应(Tunneling Magneto-Resistance, TMR), 更进一步推动了以磁电阻为代表的自旋电子学的迅速发展, 极大地促进了与自旋极化电子输运相关的磁电阻材料和新型自旋电子学器件的研制和应用。目前, GMR 和 TMR 磁电阻材料已经广泛应用于磁性传感器(Magnetic sensors)、计算机硬盘磁读头(Magnetic Read Head in Hard Drive Disk)和磁性随机存取存储器((Magnetic Random Access Memory, MRAM)。纵观历史, 从电子自旋的最早发现, 到现如今普遍应用于工业、商业和民用的数 Tb 存储量级别的硬磁盘, 以磁电阻现象为代表的自旋电子学整个发展历程已逾百年(见表 1-1)。

人类对电子自旋的认识最早的起源, 要追溯回 1896 年首先发现的 Zeeman 效应[1]: 如果将原子至于均匀磁场中, 能观测到光谱线的分裂现象。Zeeman 效应分正常(Normal Zeeman effect)和反常(Anomalous Zeeman effect)两种情况, 前者可以用轨道角动量的空间量子化来解释, 但后者则无法仅用轨道角动量来解释, 必须认为电子具有除轨道角动量之外的其它半整数角动量。

1922 年, 德国物理学家 O. Stern 和 W. Gerlach 在其著名的实验中发现(Stern-Gerlach Experiment)[2]: 无轨道磁矩的基态氢原子束在垂直于原子行进方向的磁场中分开为两束。Stern-Gerlach 实验直接证实了半整数角动量的存在。1924 年 W. Pauli 猜测电子具有第四个自由度。紧接着, 1925 年 G. E. Uhlenbeck 和 S. Goudsmit[3]在理论上提出猜测: 电子具有固有角动量。1927 年 W. Pauli[4]在量子力学的框架内提出了电子自旋的概念。随即 P. A. M. Dirac[5]建立起相对论量子力学, 在这个理论中很自然得到电子具有内禀角动量的结论, 并且直接和磁矩相联系。可以说, 从历史上看, 电子自旋先由实验上发现, 然后才由 Dirac 方程从理论上导出的。进一步研究表明, 不但电子中存在自旋, 中子、质子、光子等所有微观粒子都存在自旋, 只不过取值不同。自旋和静质量、电荷等物理量一样, 也是描述微观粒子固有属性的物理量。

表 1-1 以磁电阻为代表的自旋电子学 (Spintronics) 大事记。参考文献 [6][7][8][9]。

1896 年	P. Zeeman 发现反常 Zeeman 效应
1922 年	O. Stern 和 W. Gerlach 的著名实验发现
1928 年	P. A. M. Dirac 建立相对论量子力学, 成功解释电子自旋
1975 年	M. Julliere 在 Fe/Ge/Co 多层膜中发现隧穿磁电阻效应(TMR)
1978 年	R. R. Galazka 等人发现稀磁半导体(diluted magnetic semiconductors, DMS)
1983 年	R. A. de Groot 等人在Heusler合金材料NiMnSb中发现半金属特征 (Half-metal)
1988 年	在磁性多层膜 Fe/Cr、Co/Cu 等结构中发现巨磁电阻效应(GMR)
1991 年	IBM 公司将 AMR 效应应用到计算机硬盘读磁头技术中
1993 年	在钙钛矿锰氧化物中发现了庞磁电阻效应(CMR)
1995 年	T. Miyazaki、J. S. Moodera 等人在铁磁性隧道结材料中发现了室温下的高隧穿磁电阻效应(TMR)
1996 年	S. A. Wolf 在 DARPA 中首次提出自旋电子学 Spintronics 的概念
1997 年	L. Berger 和 J. C. Slonczewski 发现自旋转移矩作用(STT)
1997 年	IBM 公司首先推出了基于 GMR 巨磁电阻磁头的硬盘
2001 年	W. H. Butler 和 X.-G. Zhang 等人预言 Fe/MgO/Fe(001)结构的隧道结具有巨大隧穿磁电阻效应
2004 年	2004 年 9 月, Seagate 公司首先推出了基于 Ti-O 势垒隧道结磁头的硬盘 S. Parkin、S. Yuasa 等人成功制备出室温下隧穿磁电阻(TMR)约 200%的单晶 MgO(001)势垒隧道结
2007 年	诺贝尔物理学奖授予给巨磁电阻 GMR 效应的发现者: 法国国家科学研究中心的 A. Fert 和德国 Julich 研究中心的 P. Grünberg
2008 年	S. Ikeda 等人报道的 CoFeB/MgO/CoFeB 磁性隧道结室温磁电阻高达 604%, 低温下 1144%

然而, 人类对电子自旋的利用却起步较晚。在 20 世纪电子学、微电子学的飞速发展过程中, 以电场控制的电荷输运被充分利用, 人们却通常忽略了电子的自旋特性。直到后来巨磁电阻(GMR)、隧穿磁电阻(TMR)等物理现象的发现, 以及磁电阻材料在工业领域的迅速应用, 以磁电阻为代表的自旋电子学材料在操纵自旋这个电子额外的自由度及其所携带的信息给停步不前的传统电子学和微电子学带来了新的机遇。

自旋电子学(Spintronics)这一词, 亦为 Spin Transport Electronics, 目前普遍公认的是 1996 年由 S. A. Wolf 在美国国防部高等研究计划局(Defense Advanced Research Project Agency, DARPA)的提案中首次提出的[10]。这项提案的目的为创造新一代的电子元件, 它除了利用载体的电荷, 还要利用到载体的自旋特性。在 2001 年发表的 *Science Review* 文章中[11], 他又称其为“Spin-Based Electronics”, 这里不妨将它译为“利用电子自旋特性的电子器件”。

1.2 几类主要的磁电阻材料、物理与器件应用

1.2.1 巨磁电阻(GMR)现象

磁电阻效应(Magnetoresistance Effect, MR), 是指材料的电阻随着外加磁场的变化而改变的效应, 其物理量的定义, 是在有无磁场下的电阻差除上原先电阻, 用以代表电阻变化率。磁性金属如 Fe、Ni 和其合金中的常磁电阻现象(Classical Magnetoresistance)和各向异性磁电阻 (Anisotropic Magnetoresistance, AMR) 早在 1857 年就被英国的 William Thomson (Lord Kelvin)发现, 已为常人所知。一般来说, 当金属样品受外加磁场作用时, 洛仑兹力的作用电流会改变其运动的方向, 电子平均自由程减小, 碰撞散射机率增大, 从而引起样品电阻发生改变, 其磁电阻可定义为磁场下电阻的变化值与无磁场下电阻值的比值, 即为常磁电阻现象, 通常这个磁电阻非常小, 即使在 1T 的外场下 MR 也只有 1%左右。薄膜材料中的 AMR 效应主要由自旋轨道耦合 s-d 散射(Spin-orbit s-d scattering)导致。

而所谓的“巨”磁电阻就是指在一定的磁场下电阻急剧变化, 一般变化的幅度比通常磁性金属与合金材料的磁电阻数值高出数倍甚至数十倍。1986 年德国 Jülich 研究中心的 P. Grünberg 等人[12]首次发现在三明治结构 Fe/Cr/Fe 人工制备的纳米磁性多层膜中, 铁磁层间能形成有趣的层间交换耦合振荡。随后 1989 年, 同组的 G. Binasch 等人[13]又证实三明治结构 Fe/Cr/Fe 在铁磁(平行态)和反铁磁(反平行态)耦合状态下电阻有巨大变化, 指出该磁电阻的巨大变化来自于两个铁磁层在反铁磁耦合耦合状态下对传导电子的自旋反转散射。1988 年, 法国 A. Fert 研究组的 M. N. Baibich 等人[14]利用分子束外延方法(MBE), 制备了沿(001)晶向生长的 $[\text{Fe/Cr}]_n$ 磁性多层膜, 当传导电流在磁性多层膜面内通过了(Current in Plane, CIP)时, 在其中首次观察到了磁电阻效应, 在低温 $T=4.2\text{ K}$ 时磁电阻的变化率可达约 50%, 大于传统的各向异性磁电阻最高值的 10 倍以上, 因此将这种新现象命名为巨磁电阻效应(Giant Magnetoresistance, GMR)。

在 GMR 被发现之后, S. S. P. Parkin 等人[15]的研究指出, 用磁控溅射方法制备的多晶薄膜体系以及由各种铁磁层(Fe、Co、Ni 及其合金)和非磁层(包括 3d、4d 以及 5d 非磁金属)交替生长构成的磁性多层膜中, 大多具有 GMR 效应。S. S. P. Parkin 的实验结果还表明, 具有反铁磁耦合的磁性多层膜结构中, 层间交换耦合随非磁层厚度的变化在反铁磁耦合与铁磁耦合之间振荡, GMR 也同时出现振荡现象。GMR 多层膜中的层间交换耦合虽然是 GMR 现象发现的附属品, 但通常被认为是与 GMR 现象并重的重要发现。

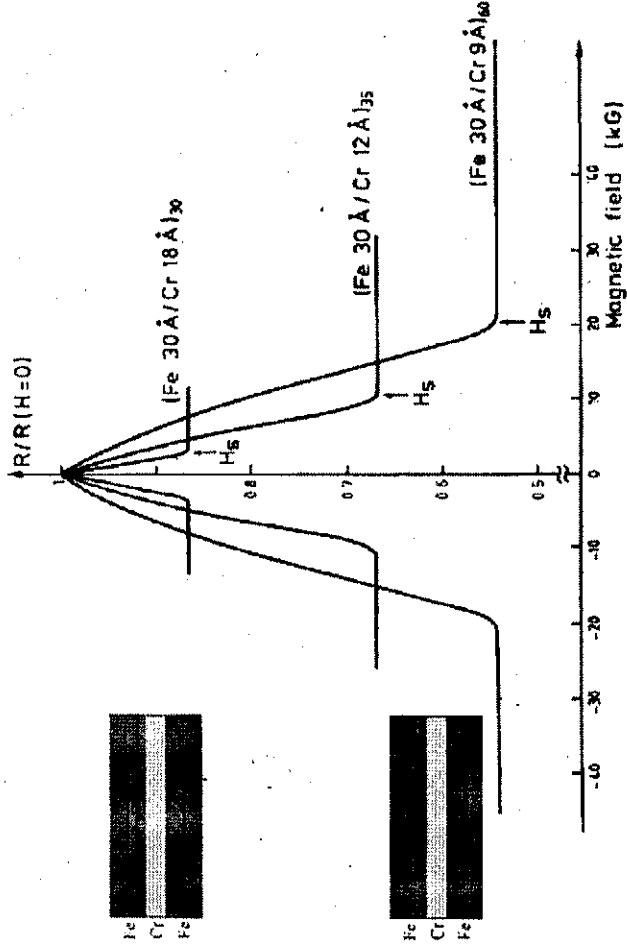


图 1-1 M. N. Baibich 等人(A. Fert 研究组)在 Fe/Cr 多层膜结构中发现随外加磁场改变的巨磁电阻(GMR)现象。图片来源于文献[14]。

GMR 效应目前被广泛接受的简单解释是建立在传导电子自旋相关散射的理论框架内, 提出基于 Mott 的双电流(Two Current)模型。即将传导电子分为自旋向上(以下称为多数自旋, majority-spin)和自旋向下(以下称为少数自旋, minority-spin)两类, 不同的自旋通道互相独立, 在散射过程中自旋取向并不发生反转。电子自旋与磁层的磁化方向相同时, 电子平均自由层较长, 较容易通过, 因此属于低电阻态; 而电子自旋与其磁化方向相反时, 电子散射较强, 处于高电阻态。当 GMR 材料两个磁层磁化反平行时, 电子的自旋取向无论如何, 均会在其中一个磁层中得到较强的散射, 此时对应高电阻态; 而两个磁层磁化平行时, 两个自旋通道中其中一个自旋的电子会受到较强散射, 而另一个通道自旋电子则可以较自由的通过, 形成相对反平行电阻的低电阻态。所以整个 GMR 材料在平行和反平行下电阻会有较大差异, 差异的比值即可以定义为 GMR 比值。

如果定义磁性多层膜磁化方向平行的情况下电阻为 R_p , 而磁化方向反平行的情况下为 R_{AP} , GMR 的定义通常为:

$$GMR = (R_{AP} - R_p) / R_{AP}$$

由于通常情况下电阻在磁化方向反平行时大于磁化平行状态, 即 R_{AP} 通常大于 R_p , 所得的 GMR 为正值, 并用百分比来表示。

1.2.2 磁性隧道结(MTJ)与隧穿磁电阻(TMR)现象

人们并不仅仅满足于 GMR 巨磁电阻这一个发现。早在巨磁电阻多层膜材料被发现之前,1975 年法国的一个研究生 M. Julliere[16]就首先在 Fe/Ge/Co 隧道结(Tunnel Junction)中,首次发现了在两端电极材料磁化平行和反平行的不同情况下隧穿电导存在差异的现象。虽然在他的这篇文章中没有直接提到,但其实这也就是最早期被发现的隧穿磁电阻(Tunneling Magnetoresistance, TMR)效应。当然,当时他的发现纯属偶然,而且实验得到的电导变化很小($\Delta G/G=14\%$),并不足以引起大多数人的注意。不过,他在文献[16]中提到,电导的变化源于传导电子的自旋极化率(Spin Polarization),这个观点却演变为一个非常著名的模型-Julliere 模型,一直沿用至今,在下节中将详细介绍。

如图 1-2 所示,磁性隧道结即为一个包含两层铁磁电极和中间势垒层的三明治结构。从结构上看,相对于 GMR 材料的三明治核心结构,MTJ 材料只是将 GMR 中间的非磁性金属层(如 Cu、Cr 等)换成了 Al-O 之类的绝缘势垒层(Tunnel barrier)。然而从物理上看,磁性隧道结中的隧穿磁电阻(TMR)现象却与 GMR 完全不同。

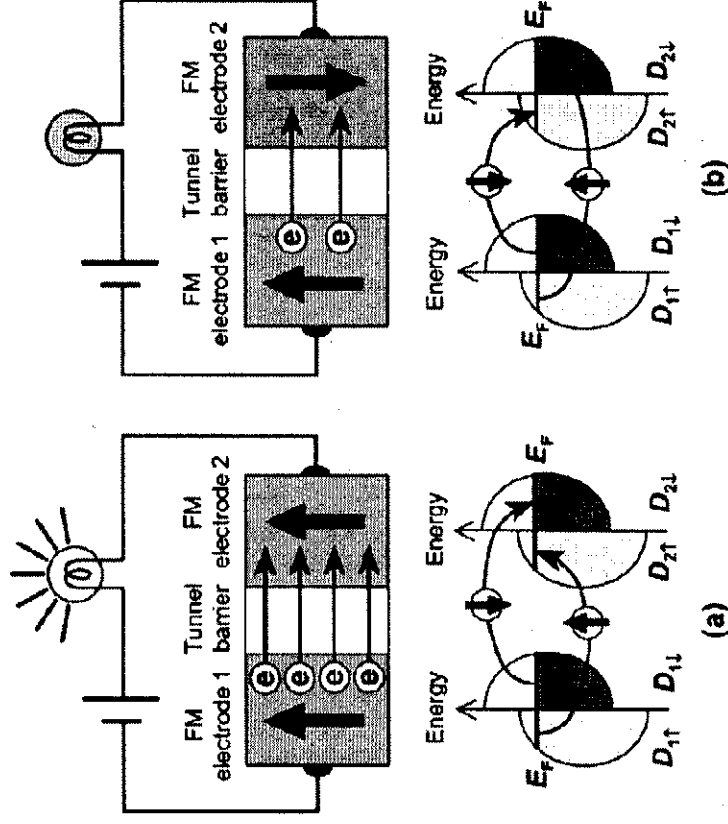


图 1-2 典型的包含两层铁磁电极和中间势垒层的磁性隧道结 MTJ 材料在不同磁化情况下的磁电阻示意图。(a)平行磁化状态,隧道结磁电阻较小,通过隧道结的电流较大;(b)反平行磁化状态,隧道结磁电阻较大,通过隧道结的电流较小。磁电阻的大小可以用不同自旋电子的隧穿来解释。

在 Jullere 的发现之后, 美国 IBM 研究中心的 J. C. Slonczewski 提出了 3 种基于铁磁材料之间隧穿效应的磁性传感器, 并估计其 TMR 效应大约为 40% 左右[17]。然而之后对磁性隧道结的研究进展却十分缓慢, 主要是由于实验上要在铁磁金属上制备良好的势垒薄膜层非常困难, 需要真空和薄膜制备以及微米加工技术达到一定水准。直到 20 年之后, 磁性隧道结实验制备上新的突破, 才使得对 TMR 现象的研究逐渐形成国际热点。1995 年, 日本 T. Miyazaki[18] 和美国 J. S. Moodera[19] 的研究小组, 分别在实验上成功制备了 Fe/Al₂O₃/Fe 和 CoFe/Al₂O₃/Co 型的三明治结构磁性隧道结(Magnetic Tunnel Junction, MTJ); 并分别观测到室温下 18% 和 11.8% 的隧穿磁致电阻效应。这种以“铁磁层/势垒层/铁磁层”三明治结构为核心的磁性隧道结材料, 以及其中自旋相关电子的隧穿输运性质, 引起了实验和理论学者们广泛的研究兴趣。

随后, 以 IBM 研究中心为首的众多研究中心和大学纷纷开展了对磁性隧道结的研究, 主要目标集中在提高隧道结 TMR 比值以及将隧道结应用在磁性传感器和磁头材料上。一方面, 随着实验上薄膜制备和微纳米加工技术的飞速发展, 使得 Al-O 势垒隧道结的实验观测磁电阻不断突破, 目前, 在 CoFeB/Al-O/CoFeB 隧道结中观测到的室温 TMR 磁电阻效应可达 80% 以上; 另一方面, 探索具有更高 TMR 磁电阻的磁性隧道结新材料成为理论和实验学者们追求的对象。在这方面, 磁性隧道结新材料包括对高自旋极化率磁性材料和新的势垒材料的两方面探索和研究。

一般来说, 在 Al-O 势垒隧道结中, 根据 Jullere 模型(本章 1.2 节中将有详细介绍), TMR 比值的定义式通常换算为电极材料的自旋极化率, 即:

$$TMR = (R_{AP} - R_P) / R_{AP} = 2P_1P_2 / (1 - P_1P_2)$$

其中 P_1 、 P_2 是两端铁磁电极材料的自旋极化率。所以, 电极材料的自旋极化率越大, TMR 比值就越高。为了寻找高自旋极化率的新材料做隧道结的电极, 人们在实验中利用各种手段对不同磁性材料中的自旋极化率进行了测定。表 1-2 给出了常见的用于磁性隧道结铁磁电极材料的自旋极化率。对于 Al-O 势垒磁性隧道结, 采用具有高自旋极化率的磁性金属、金属合金和金属氧化物材料做铁磁电极层, 可以有利于提高隧道结磁电阻比值。

表 1-2 常见的用于磁性隧道结铁磁电极材料的自旋极化率[20][21]

铁磁材料	Ni	Co	Fe	Ni ₈₀ Fe ₂₀	Ni ₄₀ Fe ₆₀	Co ₅₀ Fe ₅₀	Co ₈₄ Fe ₁₆
自旋极化率 P	33	42	45	48	55	55	55

最近对 CoMnSi、NiMnSb、铜锑锰氧(LSMO)类的合金半金属(Half Metal)材料的研究发现[22][23],它们具有较普通磁性金属 Fe、Co 和 Ni 更大的自旋极化率,用金属材料制作的隧道结将具有接近理论极限的 TMR 效应[24]。如 Y. Sakuraba 等人[25]在 Co₂MnSi/Al-O/Co₂MnSi 磁性隧道结中获得了低温 2 K 下 570%的 TMR,证明了这种材料在 Al-O 隧道结中的自旋极化率可以高达 86%。但由于这些材料一般都是三元或四元合金,生长这种材料容易引入结构无序和原子占位无序,生长过程对生长参数如衬底温度、缓冲层、靶材化学配比等依赖强,难度较大。另外这些半金属隧道结材料仅在低温下才能够得到较高的 TMR 效应,这对实际中的应用起了很大的局限作用。

另外,人们在新势垒材料的探索和研究上也试图进行突破。如在 2000 年 M. Sharma 等人在 AlN 和 AlON 磁性势垒隧道结中发现 18%的室温磁电阻[26]; 2001 年 P. Rottländer 等人在 Ta-O 势垒磁性隧道结中获得 2.5%的室温磁电阻,低温下为 4%[27];同年, J. Wang 等人在 Zr-O 势垒磁性隧道结中获得高达 20%的室温磁电阻[28];而 A. Gupta 等人则发现 CrO₂ 势垒磁性隧道结中存在负的 8%低温磁电阻[29]。然而这些氧化物材料做势垒并没有超过 Al-O 势垒磁性隧道结,不能满足人们的更高 TMR 磁电阻要求。

2001 年,美国橡树岭国家实验室的 W. H. Butler 和 X.-G. Zhang 等人[30]首先对 Fe/MgO/Fe(001)结构的隧道结进行了电子结构和隧穿性质的计算。该工作指出隧道结电极中传播态和势垒层中渐失态的对称性对隧穿电导都十分重要,证实了费米面附近 Fe(001)的多子 Δ_1 能带的对称性与 MgO(001)势垒中能隙的复能带相符,在 $k_{\parallel}=0$ 处具有较大的隧穿几率,而少子通道中费米面附近并没有 Δ_1 能带,其隧穿几率较小,因而从理论上预测了 Fe/MgO/Fe(001)磁性隧道结将具有高于 1000%的巨大隧穿磁电阻。同年, J. Mathon 等人[31]通过多能带束缚(Tight-binding, TB)计算方法也得到了类似的结论。

果然,在 2004 年,美国 IBM 实验室的 S. S. P. Parkin 等人[32]和日本 AIST 研究所的 S. Yuasa 等人[33],分别利用磁控溅射沉积和分子束外延两种方法,成功制备出了以单晶 MgO(001)为势垒的隧道结材料,室温下 TMR 能够达到 200%,突破了传统非晶 Al-O 势垒隧道结的磁电阻仅依赖于磁电极自旋极化率大小的限制,大幅度提高了隧穿磁电阻值的比值,并验证了 W. H. Butler 和 X.-G. Zhang 等人第一性原理计算的理论预言。之后,以 MgO 为势垒的磁性隧道结材料被全世界各研究所和实验室广泛研究。MgO 磁性隧道结材料的最新研究进展将在本论文 1.3 节中详细介绍。

1.2.3 磁电阻材料在信息领域的主要应用

自旋电子学材料特别是磁电阻材料的迅速发展,其主要动力来源于科学技术应用的需求。磁电阻材料与磁性有关的巨大电阻变化正好可以应用于感应磁场的传感器材料。

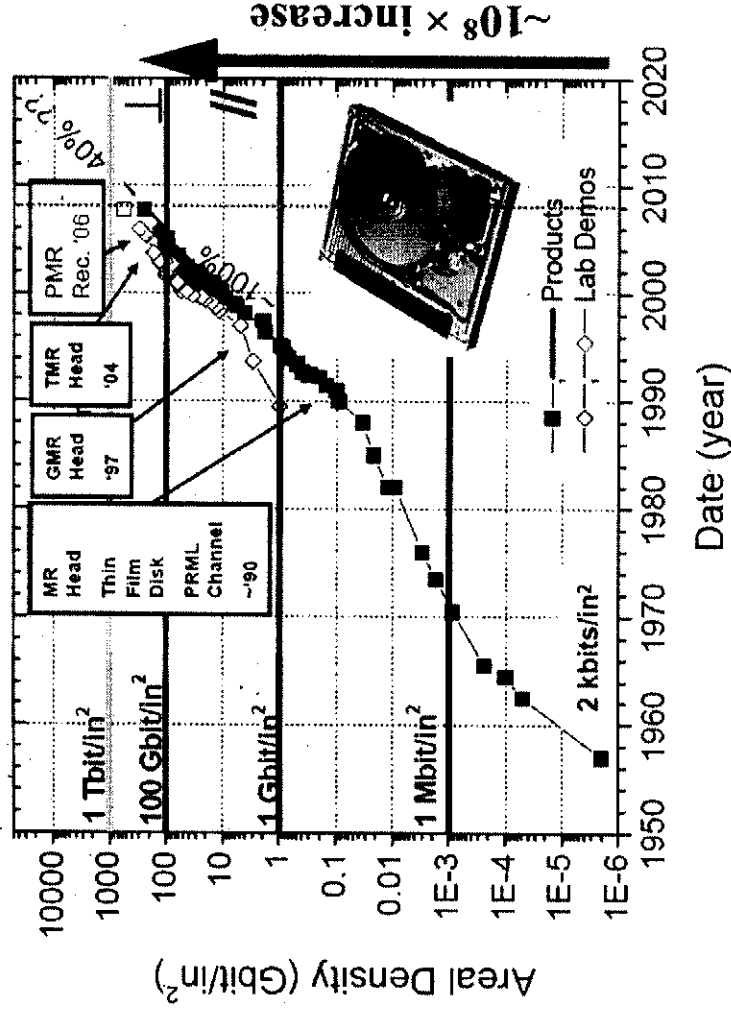


图 1-3 基于磁电阻读头(MR Head)的计算机硬盘磁记录面密度(Areal Density)发展概况。

在 GMR 现象发现之前, AMR 作为第一代磁电阻材料,就被广泛应用于磁记录材料(磁读头, Magnetic Read Head)和传感器(Magnetic Sensor)中,如 IBM 公司最早在 1991 年就首先发布了用 AMR 做磁头材料的 1 Gigabyte(Gb)的硬盘产品[34]。在磁读头中,磁电阻材料能够感应磁记录介质磁化信号,从而将电阻的变化输出成电信号。但 AMR 材料通常体积较大,且磁电阻数值太小($< 5\%$),在一般材料中,电阻的变化通常为 $2\% \sim 6\%$ 。因此 AMR 的应用有所局限,磁头材料灵敏度无法得到提升,信噪比较小,存储数据的每一个 bit 单元不能做的大小,磁记录的存储量有很大局限性。根据 Western Digital 公司的报道[34], AMR 磁头支持的最高记录面密度为 3.3 Gb/in^2 。

而 1988 年发现 GMR 效应后,随即受到了工业界的高度重视,因为 GMR 的磁电阻比值更大,相对 AMR 磁头,可以将小范围内非常微弱的磁场变化转变成电流的差异变化,这保证了硬盘磁读头可以读取更小范围的磁记录信号,

等同于扩大了同样面积下硬磁盘的数据存储量。GMR 被发现后不久,以公司为代表的大量研究开始探索将巨磁阻效应应用于计算机硬盘中的磁读头。1994 年,IBM 公司首先报道了采用 GMR 技术的磁读头传感器[35]; 3 年后的 1997 年 11 月,IBM 就进一步推出了基于 GMR 效应、容量为 16.8 Gb 的 3.5 寸硬磁盘,记录面密度达到 2.69 Gb/in^2 。这个面密度在 1 年后达到 4.10 Gb/in^2 ,一举突破了 AMR 磁头的记录限制。

另外要提及的是,巨磁电阻 GMR 效应的发现也必须感谢 20 世纪 70 年代之后不断发展的一项新技术——纳米薄膜材料的制备。要实现 GMR 效应,多层膜结构每层金属大概只有数个原子的厚度,即纳米尺度。因此,巨磁阻效应在信息存储上的应用,也通常被认为是纳米技术的第一个真正的应用。

最近,由于以非晶 Ti-O、Al-O 和单晶 MgO 势垒磁性隧道结为代表的具有更高磁电阻效应的 TMR 材料被人们所发现,工业界逐渐开始采用具有更高灵敏度的 TMR 磁头以代替 GMR 磁头。2004 年 9 月,美国 Seagate 公司首先推出了基于 Ti-O 势垒隧道结磁头的硬磁盘(型号 Momentus II),其容量为 120 GB。目前利用非晶 Ti-O 或 Al-O 材料做势垒的隧道结已经广泛应用于商业化的记录面密度高达 $100 \sim 130 \text{ Gb/in}^2$ 的硬磁盘[36]。单晶 MgO 势垒磁性隧道结的发现更是锦上添花,如最近日本 Fujitsu 公司已研发出高达 250 Gb/in^2 记录面密度的硬磁盘,其中读磁头部分采用 MgO 势垒的 TMR 材料[37]。

毫无疑问, GMR 巨磁电阻和 TMR 隧穿磁电阻材料在信息存储上的应用,是自旋电子学成功应用的典范。从上个世纪 80 年代 GMR 物理上的发现,到 90 年代硬磁盘 GMR 磁头和传感器件大规模产业化,这一过程仅用了不到 10 年的时间。广泛应用在电子计算机、便携录像机等信息存储设备上的硬磁盘在 GMR 和 TMR 读出头的推动下,其记录面密度和容量的发展可谓是突飞猛进。从 1956 年至今,基于磁电阻读头的计算机硬磁盘记录面密度(Areal Density)发展概况如图 1-3 所示。目前,价格在 800RMB 以下,容量为 1 Terabytes (Tb)¹ 的计算机硬磁盘已经被商业化,广泛被人们所使用。

TMR 效应的另一个应用是利用其电阻变化进行非易失性存储。TMR 电阻的变化正好可以对应电子信息中“0”和“1”两个对立状态,所以以 TMR 效应为基础的磁性隧道结材料还可以用来开发新型的随机存储器:磁随机存取存储器(Magnetic Random Access Memory, MRAM)。

¹ 1 Tb=1000 gigabytes = 10^{12} (1,000,000,000,000) bytes

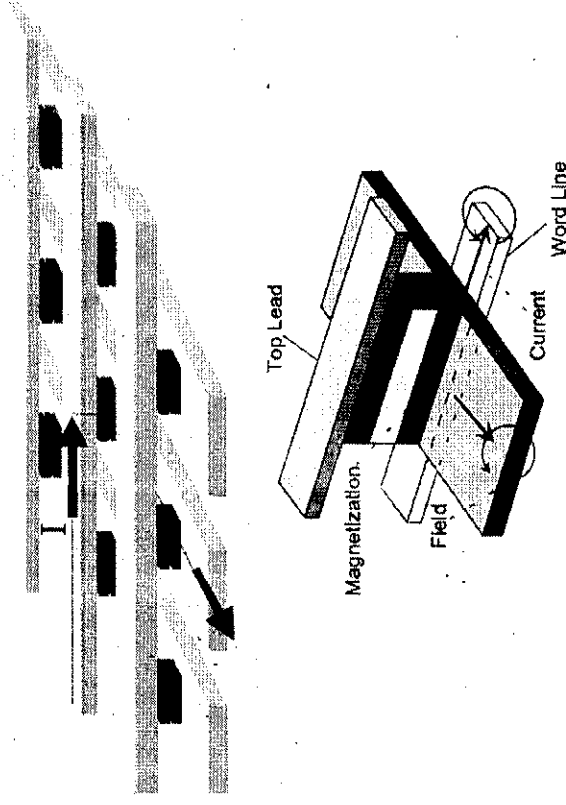


图 1-4 磁性随机存储器 MRAM 阵列和其中每个单元 MTJ 的示意图。

MRAM的单个核心记忆元件即是磁性隧道结(MTJ),由于其磁化状态和电阻非常稳定,不需要外加电场进行维持,所以磁随机存取存储器MRAM具有非易失性,不仅具有和现有常用的动态随机存取存储器(Dynamic Random Access Memory, DRAM)相媲美的存储容量,以及静态随机存取存储器DRAM(Static Random Access Memory, SRAM)相媲美的存储速度,而且耗能更低,寿命更长,并且具有抗辐射特性,便于在军事和其它极端环境下进行应用。图 1-4为传统型MRAM存储单元和阵列结构示意图。

2002和2003年,美国IBM公司和Motorola公司分别展示了4 MB MRAM的演示器件。2006年美国Freescale公司(原Motorola公司半导体部门)推出全球首款4Mbit的小容量MRAM(型号:MR2A16A)商业化产品,其芯片工作电压为3.3V,高速读写周期均为35纳秒,在最差的工作环境下,如军事、航空航天、工业和汽车系统,仍可以经受58万亿次的读写周期。该款MRAM的扩展版(-40°C to 105°C)甚至在2008年2月被Angstrom Aerospace用在磁力计子系统中,该系统被搭载在日本的一颗研究卫星发射进入太空。

另外,基于GMR和TMR的其它磁性传感器更是广泛应用于科研、生产、工业和国防等领域,其应用范围涵盖数控机床的精确步进控制、汽车马达转速传感器、地磁场测量、磁敏助听器、数字罗盘、磁性指纹识别等,被认为是一种具有广泛用途的高科技技术。就目前来看,虽然占有市场份额最大的仍然是传统的AMR传感器和霍尔传感器,但在要求高的空间分辨率和高灵敏度的磁传感领域,GMR和TMR传感器将在未来发挥其主要作用。

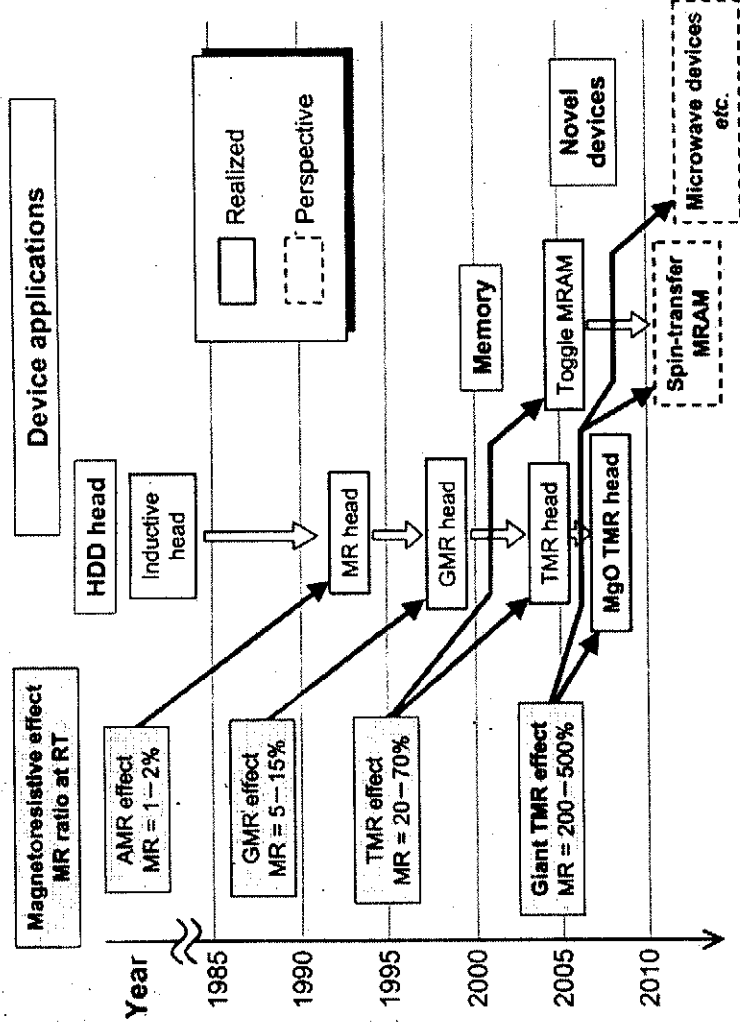


图 1-5 各种磁电阻材料的器件应用。其中自旋转移 MRAM 和微波器件为未来的可能发展方向。图片来源于文献[37]。

1.2.4 磁电阻材料和实用型器件研究的几个可能发展方向

磁电阻材料从早期的AMR、GMR发展到如今的TMR, 已经走过了一个又一个辉煌。但科学和技术的追求是无止境的。在自旋电子学良好应用前景的不断激励下, 即使是已经高达上1000%磁电阻的隧穿磁电阻材料, 人们对其现有的研究和发展的仍然是不够满足的。

从材料研究的角度出发, 磁电阻的新结构和新材料研制是未来发展方向之一。最近在于基于磁和超导、有机的复合磁电阻材料中研究自旋在磁和有机复合材料的相关输运(如磁电阻)现象引起了人们的注意。

例如2009年, Y. Chang等人[38]在Nb/CoFe/AIO/CoFe/NiFe中研究了超导Nb层对CoFe铁磁层以及磁电阻(TMR)的作用。2004年, J. R. Petta等人[39]采用自适配的 π -键合octanethiol作为势垒层, 以金属Ni为磁性电极, 在低温4.2 K下观测到了16%的明显磁电阻现象。2006年, T.-X. Wang和X.-F. Han等人[40]利用LB膜(langmuir-Blodgett film)技术, 采用共轭3为-16碱基-吡咯作为中间隔离层, 制备了磁性/非磁性/磁性的有机复合自旋阀结构隧道结, 在室温下获得了最大20%的磁电阻比值。

从器件应用的角度出发,新的GMR、TMR等磁电阻材料的开发,以及下一代信息存储领域中的应用是非常有可能实现的。

首先,已经被研究和应用多年的GMR巨磁电阻材料仍然有它用武之地。即使是GMR现在,采用电流垂直于平面模式(current perpendicular to plane, CPP)的GMR磁头仍然被信息工业界普遍认为磁头尺寸向小于50纳米微型化不可替代的选择。日本Hitachi公司[41]鉴于CPP-GMR在小尺寸磁头上的广泛技术空间,已经公布了2009年50 nm和2011年30 nm尺度磁头技术的计划。作为对比,目前使用的TMR磁头其尺度仅为70 nm。

另外,基于TMR磁电阻材料的磁随机存储器MRAM,已经成为美国、日本、欧洲公司大力开发和研制的目标。目前MRAM的开发正处于迅速上升阶段,高容量、高密度、高速度、低功耗的MRAM将非常有可能实现,并且可能代替现有的DRAM和SRAM。目前MRAM开发的主要问题仍然集中在容量的进一步提高和成本的降低上。

我们知道,无论是GMR还是TMR材料,它们的应用都离不开对磁性材料磁化状态的方向的控制,而这个控制通常是利用外加磁场来完成的。1996年,L. Berger和J. C. Slonczewski分别发现[42][43]这个控制可以反过来通过外加电流来实现,即电流导致的磁化反转效应(Current-induced Magnetization Switching, CIMS)。在不需要外加磁场的作用下,自旋极化的电流可以转移载流子的角动量至铁磁层(自由层),并导致该铁磁层的磁化反转。这个作用又通常被称为自旋转移力矩(Spin-transfer Torque, STT)效应,近几年来被实验和理论学者广泛研究。

2007年,日本Hitachi公司和日本东北大学H. Ohno实验室联合开发出基于自旋转移力矩(Spin Transfer Torque, STT)效应的STT-MRAM,容量为2 Mbit,采用0.2 μm 的CMOS工艺,写入电流为0.2 mA,写周期可超过 10^9 次。基于自旋转移力矩STT的MRAM是利用自旋极化的电流驱动MTJ材料中铁磁电极的磁化翻转,从而实现MTJ记忆元件高低阻态的写入操作,这种设计相比于传统基于磁场驱动磁化翻转的星形(Astroid)MRAM设计在写操作上减少了一次布线,所以能够直接简化了生产工艺,并且降低了生产成本。2009年2月,日本NEC公司又声称推出了32 Mb MRAM[44],通过采用新的解码电路,有效地减小了延迟时间,高速周期时间达到仅9 ns。

另外,基于STT效应的MRAM记忆元件若进一步将隧道结单元制作成纳米尺度的闭合环形,即纳米环磁性随机存储器(Nanoring MRAM),单个隧道结元件形成闭合磁结构,大大减小了每个单元之间的磁相互作用,能够为高密

度存储的实现提供可能。中国物理研究所 X.-F. Han 等人在这种基于 STT 效应的 MRAM 原理型器件研制上做出了大量原创性前沿工作[45]。磁性随机存储器 MRAM 的发展历程见图 1-6。

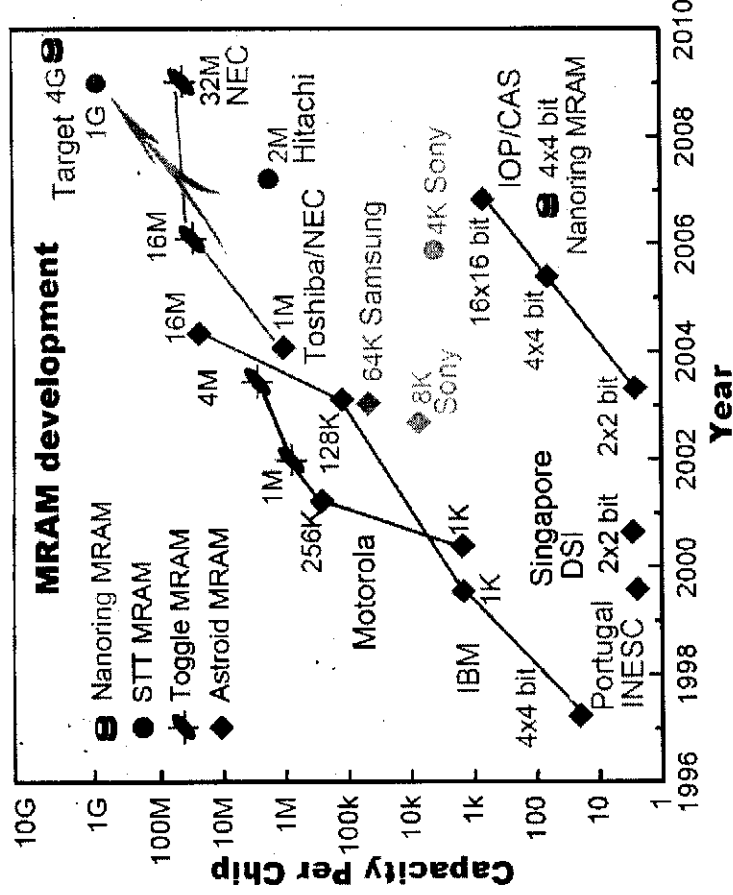


图 1-6 MRAM 发展概况。MRAM 的设计理念由传统星型 MRAM、Toggle MRAM、自旋转移矩 MRAM 发展到 Nanoring MRAM。

在MRAM研究的同时，基于磁电阻的其它形式的存储方案也不断被人们提出。如2008年，S. S. P. Parkin提出的磁畴壁跑道式存储器(Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory) [46]。在如图 1-7所示的立体“U”型或平面“一”型纳米线状记录材料中，分布了10~100个磁畴，磁畴的不同状态代表了“0”、“1”信息记录，通过利用磁畴在电流驱动下的运动，辅助一个脉冲电流下的磁化翻转进行该磁畴位置信息的写入，再利用一个磁电阻传感器装置对该信息进行读出。将立体“U”型单元组合成阵列(Racetrack Storage Array)，即可制成高密度高容量的记录介质。这种Racetrack Memory虽然还在模型阶段，就已经引起了众多关注。包括美国IBM、韩国三星²在内的公司研发机构已经开始了对这种Racetrack Memory的材料和器件研制开发。

将目光放得更远一些。未来自旋电子学的关键挑战是：在纳米电子器件中进行完全的电子自旋探测和操纵。自旋与电、光、磁的融合将产生新型基于自旋的多功能器件，比如自旋晶体管(Spin transistor)、自旋场效应管(spin-field effect

² 本人 2008 年在韩国三星总部高新技术研究所访问学习时的亲自见闻。

transistor, Spin-FET), 自旋发光二极管 (spin- light-emitting diode, Spin-LED), 自旋共振隧穿器件 (spin resonant tunneling device, Spin-RTD), 高频微波器件、量子比特和量子计算等。但这些未来自旋电子器件和其基本单元, 目前仍处于概念性、原理性设计阶段, 需要进一步更深入的研究。正如2001年S. A. Wolf在[11]文献中提到的, 最有趣的器件也许是我们从来都没有想到的。

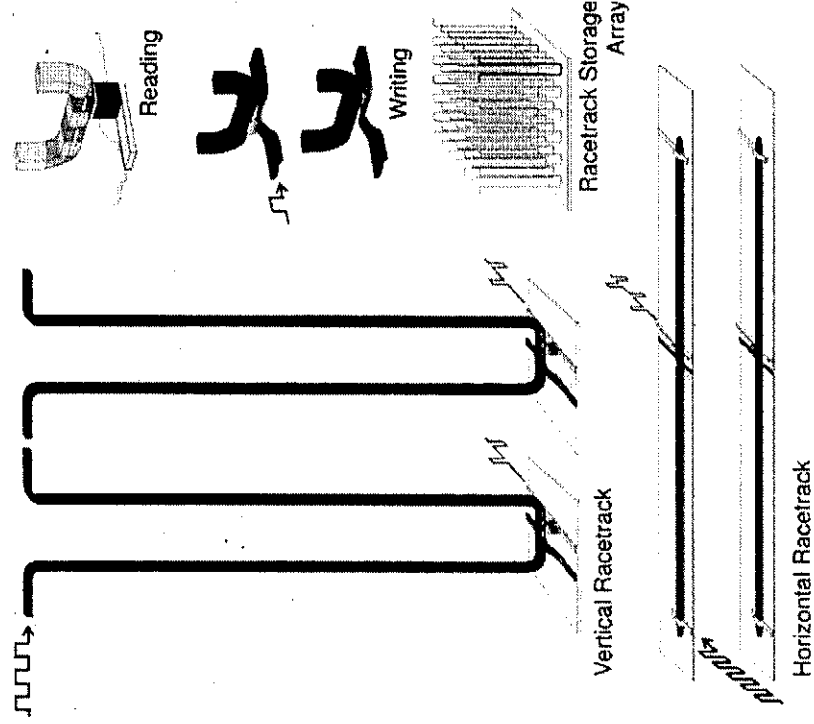


图 1-7 S.S.P. Parkin 提出的磁畴壁跑道式存储器(Racetrack Memory)。图片来源文献[46]。

1.2 隧穿磁电阻现象的几个理论模型

早期人们通常使用自由电子等简单唯象模型来描述巨磁电阻多层膜和磁性隧道结中的自旋电子输运现象。简单模型便于理解、容易使用, 利用一定的假设后, 在某些特定情况下与实验结果符合较好, 所以常常被作为实验判据来使用。但由于这些模型通常基于某些简单假设, 物理图像不够完全和明晰, 在多数情况下并不能完全解释实验中观测到的现象, 甚至还会出现完全矛盾的情况。以下将简单介绍自旋电子学中用以解释隧穿磁电阻现象的几个著名的理论模型。

1.2.1 磁性隧道结中的 Julliere 模型和自旋极化

M. Julliere在1975年首先发现Fe/Ge/Co中的室温隧穿磁电阻现象时就提出了一个简单模型[16]: 隧穿电导的变化来源于传导电子的自旋极化, 即:

$$\Delta G/G = 2PP'/(1 + PP')$$

其中 P 为铁磁金属层的传导电子自旋极化率。进一步的, 根据Julliere这个式子, 可以将磁性隧道结的磁电阻比值(MR)由自旋极化率 P 来定义:

$$MR = 2P_1P_2 / (1 - P_1P_2)$$

其中 $P_i = [D_{\uparrow}(E_F) - D_{\downarrow}(E_F)]/[D_{\uparrow}(E_F) + D_{\downarrow}(E_F)]$, $i=1,2$ 。

这里 P_i 是铁磁电极材料的自旋极化率, $D_{\uparrow}(E_F)$ 和 $D_{\downarrow}(E_F)$ 分别为电极在费米能级(E_F)处多数和少数自旋电子的态密度。在Julliere模型中, 自旋极化率是一个电极材料的本征特性。若电极材料为非磁性金属, 则 $P=0$; 若电极材料在费米能级处完全自旋极化, 则 $|P|=1$ 。

利用Julliere模型可以很好的解释以Al-O为势垒的磁性隧道结材料的隧穿磁电阻现象。另外, 低温下铁磁金属的自旋极化率可以直接通过对铁磁/Al-O/超导体隧道结的测量得到, 如以Fe、Co、Ni为代表的3d铁磁金属和其合金的低温自旋极化率通常在0到0.6之间。用测量得到的自旋极化率代入来Julliere模型推算得到的隧穿磁电阻比值与实验测量的结果符合较好, 然而使用能带理论计算得到的自旋极化率的大小通常与实验测量的自旋极化率和隧穿磁电阻比值却不一致。例如Co和Ni的能带结构表明它们应该具有负的自旋极化率, 即在费米面附近的自旋向上电子(多数自旋电子)态密度低于自旋向下电子(少数自旋电子), 然而实验上观测到的自旋极化率却为正值。另外, 利用Julliere模型推算得到的TMR, 对于 $0 < P < 0.6$ 这个范围内的铁磁电极材料, 最大能够得到的低温磁电阻比值在100%左右, 考虑温度带来的热自旋扰动的影响, 室温磁电阻比值极限应该在70%左右。只有在自旋极化率接近1的半金属材料时, 才能得到比通常使用Fe、Co、Ni铁磁金属和其合金为电极材料的磁性隧道结更高。并且Julliere模型中并没有包含任何跟绝缘势垒层材料有关的信息。例如1995年Moodera在实验中发现TMR很大程度上不仅取决于所用势垒的材料, 而且还取决于势垒的高度和厚度[19]。还有许多研究发现TMR的大小与温度和外加偏压十分相关。后来M. B. Stearns[47]通过只考虑巡游电子的态密度将这个模型进行了修正, 但其解释隧穿磁电阻的物理本质并没有改变。

W. H. Butler 等人通过仔细分析, 证明了Julliere模型只在Al-O非晶势垒层较厚的极限下完全成立[48]。特别是2001年理论预言和2004年实验发现的单晶MgO势垒磁性隧道结巨大TMR现象之后, Julliere模型已经基本不能在MgO

势垒单晶隧道结体系中适用。尽管现在看来 Julliere 模型作为一个简单物理模型并不能够全面地反映真实的隧道结材料中的隧穿现象, 但在磁性隧道结的发展历史上起到的作用却是至关重要的。

1.2.2 Slonczewski 模型和磁子激发模型

第一个能够精确解释 TMR 现象的理论模型由 J. C. Slonczewski 于 1989 提出 [47]。通过假设铁磁电极可以被两个抛物线能带 (模拟自旋能带的交换分裂) 来描述, J. C. Slonczewski 求解了 Schrödinger 方程并得到了电导随着两个铁磁层磁化方向的相对排列的变化。在较厚势垒的极限情况下, J. C. Slonczewski 发现电导可以表示为两个铁磁层磁化方向夹角 θ 的余弦线性形式:

$$G(\theta) = G_0(1 + P^2 \cos \theta)$$

其中 P 为有效自旋极化率, 表示为:

$$P = \frac{k^\uparrow - k^\downarrow}{k^\uparrow + k^\downarrow} \frac{\kappa^2 - k^\uparrow k^\downarrow}{\kappa^2 + k^\uparrow k^\downarrow}$$

式中, κ 是波函数在势垒处的衰减率, 由势垒高度 U 决定: $\kappa = \sqrt{(2m/\hbar^2)(U - E_F)}$; 而 $k^\uparrow$ 和 $k^\downarrow$ 是多数自旋和少数自旋电子的费米波矢。可以看到这个有效自旋极化率 P 跟势垒高度是密切相关的。Slonczewski 模型实际上相当于指出了电导的自旋极化率并不是铁磁电极材料的本征特性, 一定厚度的势垒实际上对两端的铁磁电极之间磁性耦合以及隧穿磁电阻有重要意义。在势垒相当厚的情况下, Slonczewski 模型跟 Julliere 模型趋于一致; 在势垒不够厚的情况下, κ 与电子波矢相当或者小于电子波矢, 则自旋极化率随着势垒高度 U 的减小而降低, 甚至有可能为负值。

后来, 国内 Y. Qi 和 D. Y. Xing(邢定钰)等人 [50] 对 Julliere 模型和 Slonczewski 模型进行了更为详细的分析。通过使用 δ 势来描述绝缘势垒并结合 Slonczewski 模型, 发现在厚势垒情况下, 隧穿磁电阻的表达式和 Julliere 模型一致, 但电子自旋极化率的定义并不相同。他们同时指出为准确描述隧穿磁电阻, 隧穿几率的自旋相关性应被考虑。另外, Fei-fei Li、Z.-Z. Li(李正中)和 A. Hu(胡安)等人 [51] 通过将 Slonczewski 模型中方势垒推广到梯形势垒的情况, 解释了隧道结隧穿磁电阻随着偏压增加而迅速减小甚至为负值的实验现象。他们发现除了电子态密度, 还存在一个量子一致因子对解释这类实验现象起到重要作用。理论计算结果能够定性解释实验的观测结果。

另外磁性隧道结输运性质测量的实验中通常观测到一个奇异现象: 磁性隧

道结的隧穿磁电阻随着外加偏压的增加而迅速减小。1999年 S. Zhang(张曙丰)等人[52]提出了磁子激发模型来解释这种现象:由铁磁/绝缘体界面处的磁子激发导致的非弹性散射是磁电阻随着偏压增加而迅速减小的主要原因。在存在外加偏压的情况下,电子能量高于费米能级,这些热电子在穿越势垒的时候通过放射出磁子并丧失能量,并同时发生电子自旋翻转。当增加偏压后,更多的磁子被激发出来,导致隧穿磁电阻的减小。利用这个理论, S. Zhang 等人解释了隧穿磁电阻在 200 mV 之内的偏压关系。

随后,2001年 X. F. Han(韩秀峰)等人[53]通过定义各向异性波长截至能量(小于 1.0 meV)的自旋波,推广了磁子辅助非弹性隧穿的理论,对 CoFe/Al-O/CoFe 磁性隧道结材料电导和磁电阻随偏压和温度变化的关系进行了更为详细的分析。C. Lü 等人在同样系统中还发现[54]声子激发和磁子激发一样,都在隧穿过程中起到重要作用。

1.3 磁电阻材料的第一性原理计算进展

自旋电子学的未来进展将由实验制备和测量技术的不断发展和精确的物理理论研究同时驱动。在实际的纳米材料和器件中,通过电子结构计算,可以让我们更深入的了解这些材料中真实的物理性质,以及从理论上指导和证实实验中观测到的新奇现象。

在单晶 MgO(001)势垒材料被实验证实可以得到更大的隧穿磁电阻之前,实验室和工业应用上通常以非晶 Al-O 材料作为隧道势垒,因为在铁磁电极上连续生长 Al-O 时可以做到基本没有孔洞。然而正因为 Al-O 的非晶结构以及铁磁电极通常采用 CoFe 或者 CoFeB 合金非晶材料,想要对这种磁性隧道结的结构进行模型化和计算是相当困难的。对于非晶 Al-O 势垒的隧道结,人们通常使用 Jullere 模型等电子隧穿唯象模型来解释实验中的隧穿磁电阻现象。简单的自由电子隧穿理论模型图像明晰,实际上有其来源于半导体物理的背景。对大多数半导体材料,自由电子模型都可以适用,通常只需要提供电子的有效质量和能带偏移(band offset)就能够很好的描述一个半导体隧道结的性质。但在磁性材料体系的自旋输运系统里, d 能带电子起决定性作用,因而简单的自由电子模型不再适用[48]。因此,基于真实电子结构计算的第一性原理理论方法成为对这个体系的理论研究中至关重要的部分。

在局域自旋密度近似(local spin density approximation, LSDA)下基于密度泛函理论(density function theory, DFT)的第一性原理计算方法为精确描述磁性隧道结中的电子结构以及自旋相关隧穿现象提供了可靠依据。相对自由电子等简单模型和唯象理论(如 Jullere 模型等),第一性原理方法在磁性隧道结研究中的主要优势源于对材料本身电子结构的准确描述,包括铁磁电极中电子态的自旋极

化性质、电极和势垒界面局域态以及绝缘势垒中的渐失态(evanescent state)。如最近 J. M. MacLaren、W. H. Butler 和 X.-G. Zhang 等人发展的 Layer Korringa-Kohn-Rostoker(LKKR)第一性原理方法即是一种在自旋电子学和磁性隧道结材料研究中具有代表性的计算方法。

1999 年, J. M. MacLaren 等人[55]利用 LKKR 对 Fe/ZnSe/Fe(100)磁性隧道结进行了电子结构和输运性质的计算, 并发现随着势垒厚度的增加, 电导的自旋不对称性有极大的提升。在费米能级附近隧穿通过势垒的多数电子和少数电子通道中, 不同对称性的 Bloch 电子态, 在势垒中具有不同的衰减率。对于具有 s 电子特征的能带, 在势垒中的衰减率要比只有 d 电子特征的能带小很多。比如 Fe(100)电极中的多数电子通道中的 Δ_1 能带, 因为它主要是 s 电子性质, 能够与 ZnSe 势垒层中的衰减 sp 态有效的耦合, 所以在隧穿电导中 Δ_1 能带的贡献最大。而对于少数电子通道, 在费米能级附近并没有 Δ_1 能带, 因此少数电子通道的隧穿电导与多数电子通道相比要小几个数量级。

J. M. MacLaren 等人同时指出, 这种不对称性与电极材料的晶向密切相关。对于 [111]、[110]晶向的 Fe 电极材料, 都存在 s 特征的多数电子能带和少数电子能带通过费米能级, 而对于 [100] 晶向的 Fe, 只存在 s 特征的多数电子能带通过费米能级。所以采用 [100]晶向的 Fe 所得到的隧穿电导应该具有最大的自旋不对称性。虽然理论预测的结果非常有意义, 但实际实验上制备高质量的无针孔(pin-hole)和互扩散的隧道结界面非常困难, 所以在 ZnSe(001)晶体势垒磁性隧道结中从未观察到较高的磁电阻效应。2001 年, 这种方法在 Fe/MgO/Fe 三明治结构的磁性隧道结中取得了极大的成功, 利用该方法的计算预言了 Fe/MgO/Fe 隧道结中的巨大隧穿磁电阻, 并成功解释了 MgO 势垒和不同电子对称性对其隧穿机制的作用。本文第二章将主要介绍 Layer-KKR 第一性原理方法, 并且基于这种方法围绕单晶 MgO 势垒磁性隧道结的计算将作为本文的主要研究工作, 在其它章节中进行详细论述。

2001 年, 英国 J. Mathon 等人[31] 利用多能带束缚(Tight-binding, TB)计算方法, 与 W. H. Butler 等人几乎同时发现 Fe/MgO/Fe 中的巨大隧穿磁电阻效应。随后的 2003 年, J. Mathon 等人[56]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。

2006 年, 德国 B. Yu. Yavorsky 等人[57]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[58]。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。

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。基于密度泛函(DFT)和 Keldysh 非平衡格林函数(Non-Equilibrium Green's Function, NEGF)的输运理论是描述这一体系有限偏压输运特性的一种较合适的方法。2007 年,加拿大 H. Guo 研究组的 Derek Waldron 等人[59]利用基于 DFT+NEGF 的第一性原理计算,对 Fe/MgO/Fe 磁性隧道结在有限偏压下的非平衡态电子结构和输运性质进行了计算。结果解释了 TMR 随着偏压的增加而单调下降的现象。但该理论的计算结果仍然与实际实验中测量得到的输运特性有一定差距。

2008 年,日本 Y. Miura 等人[60]利用基于平面波赝势的 PWscf 第一性原理计算方法研究了 $\text{Co}_2\text{YZ}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{YZ}$ ($\text{YZ}=\text{MnSi}, \text{CrAl}$)隧道结的性质。计算中应用 GGA 近似来处理交换关联能,界面结构应用 PWSCF 超软赝势方法来计算。 k 点网格数目取 $10 \times 10 \times 1$,能量截断和波函数截断分别为 30 和 300 Ry。在电导的计算中,把材料分为散射区域和左右电极三部分,通过求解无限边界条件的散射方程得到。在 $\text{Co}_2\text{YZ}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{YZ}$ 隧道结有两种可能的界面:以 YZ(MnSi and CrAl)在界面处作为结束的和以 Co 结束的。他们发现前者比后者要稳定;并且在 $\text{Co}_2\text{CrAl}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{CrAl}$ 隧道结中没有界面共振态出现,材料保留了 CrAl 的半金属特性(半金属特性可以大大抑制由界面共振导致的反平行电导),但是 $\text{Co}_2\text{CrAl}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{CrAl}$ 在费米面处没有 Δ_1 对称性,因此平行多子电导比具有 Δ_1 对称性的 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ 隧道接材料要低很多。因此 Y. Miura 建议在 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ 隧道结界面处插入超薄 Co_2CrAl 层,这样使得隧道结既可以通过 Co_2CrAl 半金属特性降低反平行电导,又能利用 Co_2MnSi 的 Δ_1 对称性获得较高的平行电导,最终获得较高的隧穿磁电阻比值(TMR)。

2008 年, P. Bose 等人[61]应用第一性原理计算的方法研究了 Fe/MgO/Fe 隧道结,发现即便是很低浓度的 FeO 出现在 Fe-MgO 界面处,也会大大降低隧道结的 TMR 值。在计算中,他们应用 spin-polarized-KKR 和 layer-KKR 方法得到隧道结的自洽势,电荷密度用 Lloyd 方程($l_{\max}=3$)规格化。FeO 层中 O 的位置及比例都来自于实验值。他们的计算试图一方面将理论计算与实验测得的 Fe/MgO/Fe 隧道结的 TMR 进行统一,另一方面强调了提高界面的质量对提高材料的 TMR 是非常有利的。

2009 年, I. Runger 等人[62]利用基于密度泛函下非平衡 Green 函数的全自洽方法,研究了 Fe/MgO/Fe 的电子隧穿几率和 TMR 的偏压关系。他们区分了

偏压下两种电子共振隧穿现象出现的条件: 界面共振态和能带边界。在 20 mV 偏压之下, I - V 性质和磁电阻取决于少数自旋电子界面态的共振隧穿。在平行情况下, 共振界面态的贡献被一个与界面态能量宽度相当的偏压所抑制, 但在反平行情况下, 却不受外加偏压影响。在高偏压下, 输运性质很大程度上取决于 Δ_1 能带边界的相对位置, 所以 TMR 随偏压增加而降低。

真实材料的第一性原理计算的难点主要集中在三个方面: 计算方法的准确性, 计算对象的尺度和计算速度。准确性主要取决于计算方法和近似方法的选择, 而方法准确性越高, 通常在计算速度上将有所牺牲。对于大尺度复杂体系, 综合考虑准确性和计算速度是选择计算方法的一个必要前提。在磁性隧道结等自旋电子学材料体系, 最近理论研究工作中大多数集中在第一性原理电子结构的计算上, 一方面是由于隧道结材料和物理研究对第一性原理电子结构和输运理论的迫切需要, 另一方面也是由于近年来电子计算机技术和高性能计算的实现, 对较复杂体系的大型计算成为可能。

1.4 单晶 MgO 势垒磁性隧道结的最新研究进展

在 W. H. Butler 和 X.-G. Zhang 等人对 MgO 势垒的磁性隧道结巨大隧穿磁电阻的第一性原理理论预言之后, 引起了全世界各研究所和实验室的广泛研究兴趣。单晶 MgO 势垒磁性隧道结的研究更是已经成为目前自旋电子学实验和理论的研究热点, 以 MgO 为势垒的磁性隧道结其实验测得的 TMR 比值也不断攀升。

如 2001 年, 法国的 M. Bowen 等人[63]在 Fe/MgO/FeCo(001)中获得了低温 30K 下 60%的 TMR; 2003 年, 法国的 J. Faure-Vincent 等人[64]在 Fe/MgO/Fe (001) 中获得了室温 67%, 低温 80K 下约 100%的 TMR。紧接 2004 年 S. Yuasa 和 S. S. P. Parkin 发现的约 200%室温 TMR[32][33](本章 1.3 节中已有介绍)之后, 日本 Anelva 公司的 D. D. Djayaprawira 等人[65]采用磁控溅射的方法在以非晶 CoFeB 为电极、高度取向的 MgO(001)为势垒的磁性隧道结中报道了室温下 230%的隧穿磁电阻比值。

目前, 实验上制备的基于单晶 MgO(001)势垒的磁性隧道结, 其室温隧穿磁电阻比值已超过 600%, 低温下已远超过 1000%。如 Y. M. Lee 等人最近在 CoFeB/MgO/CoFeB 中观测到 500%的室温 TMR 和 1010%的低温 TMR 现象[66]; 2008 年, 同一个研究小组, 通过进一步控制 Ta 在隧道结中的扩散作用, S. Ikeda 等人[67]又将 CoFeB/MgO/CoFeB 室温隧穿磁电阻提升至 604%, 低温下高达 1144%, 为目前文献报导的 MgO 势垒磁性隧道结最高磁电阻比值。

截至到 2009 年 5 月, 在美国物理协会的 Physical Review 杂志的主页上以

"MgO magnetic tunnel junction"或者"MgO magnetoresistance"作为论文题目和摘要的关键词进行搜索,可以找到22篇近几年发表的Physical Review Letters (PRL)论文和50篇Physical Review B (PRB),其中有超过半数(PRL 13篇, PRB 25篇)发表在近4年。至于在Applied Physics Letters、Journal of applied Physics和其它物理、应用物理刊物上相关的文章,更是不计其数。

另外一方面从应用角度来看, $\text{MgO}(001)$ 为磁性隧道结中间势垒层是一种较好的选择,不仅可以获得很大的磁电阻效应和其它量子物理特性,也可以利用磁控溅射等工业方法在CoFeB等磁性金属合金层上有效地制备,这将隧穿磁电阻效应向着实际应用的方向又推进了一大步。事实上,近年来工业界制造硬盘的磁头已开始普遍采用MgO单晶势垒的隧道结材料。如图1-8为日本Fujitsu公司用于 250 Gb/in^2 记录密度硬盘的MgO势垒隧道结磁读头透射电子显微镜(TEM)截面图。

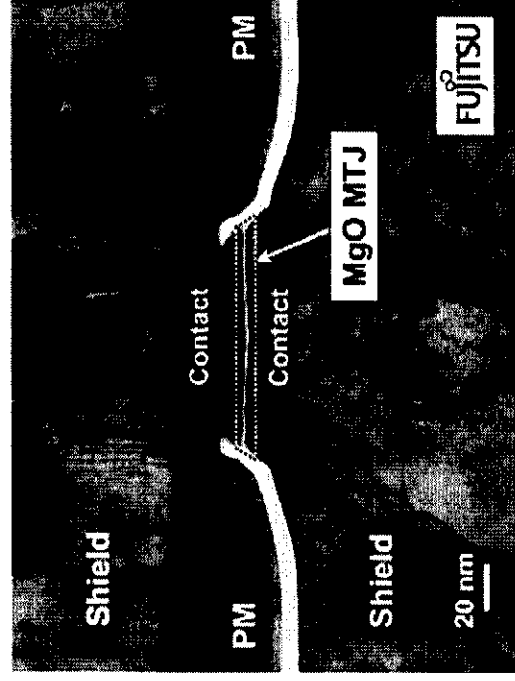


图 1-8 Fujitsu 公司用于 250 Gb/in^2 记录密度硬盘的 MgO 势垒隧道结磁读头透射电子显微镜(TEM)截面图。图片来源于文献[37]。

不仅是磁头材料,磁性随机存取存储器(MRAM)中也逐渐开始采用MgO单晶势垒隧道结做单元材料。图1-9为日本Sony公司用于4 kbit STT-MRAM的CoFeB/MgO/CoFeB磁性隧道结的透射电子显微镜(TEM)截面图。这些MgO单晶势垒隧道结在自旋电子学器件中的直接应用,也从需求的层面进一步推动了其中的物理和材料学研究。

为进一步实现超过 250 Gb/in^2 甚至达到 500 Gb/in^2 超高密度的磁记录,记录介质中bit尺度的进一步缩小将导致信噪比(Signal-to-Noise)的减小。因此在磁记录材料性能进一步提升的同时,需要同时提高磁读头的灵敏度,亦即磁性多层膜材料的GMR磁电阻比值或磁性隧道结材料的TMR磁电阻比值。尽管磁性隧道结已经被证实具有更高的TMR比值和灵敏度,但通常隧道结材料具有较高

的电阻值,极大地限制了器件的控制频率并同时增加了约翰逊噪声(Johnson noise)和散粒噪声(shot noise)。

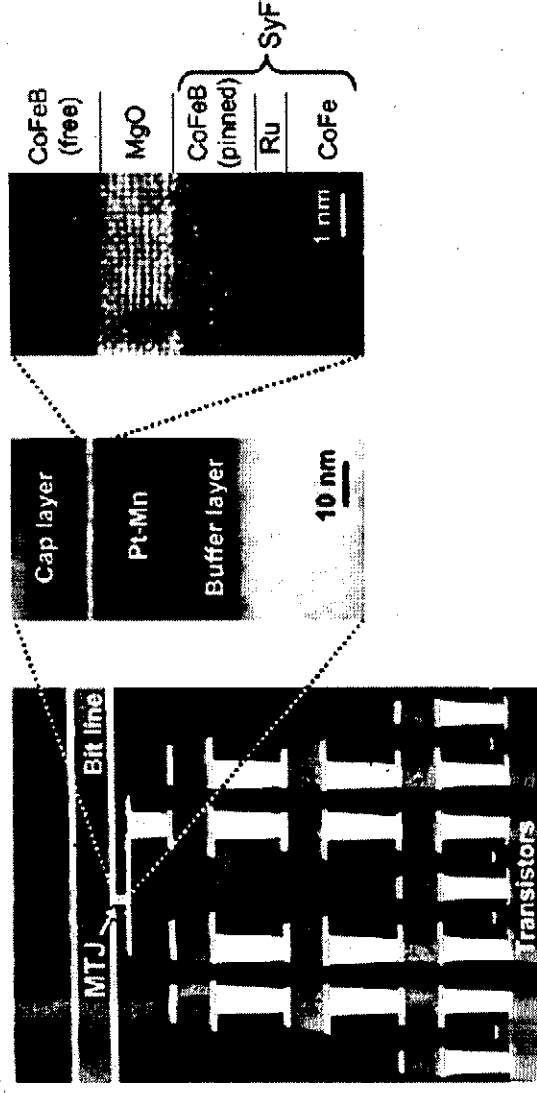


图 1-9 Sony 公司用于 4 kbit STT-MRAM 的 CoFeB/MgO/CoFeB 磁性隧道结的透射电子显微镜(TEM)截面图。图片来源于文献[37]。

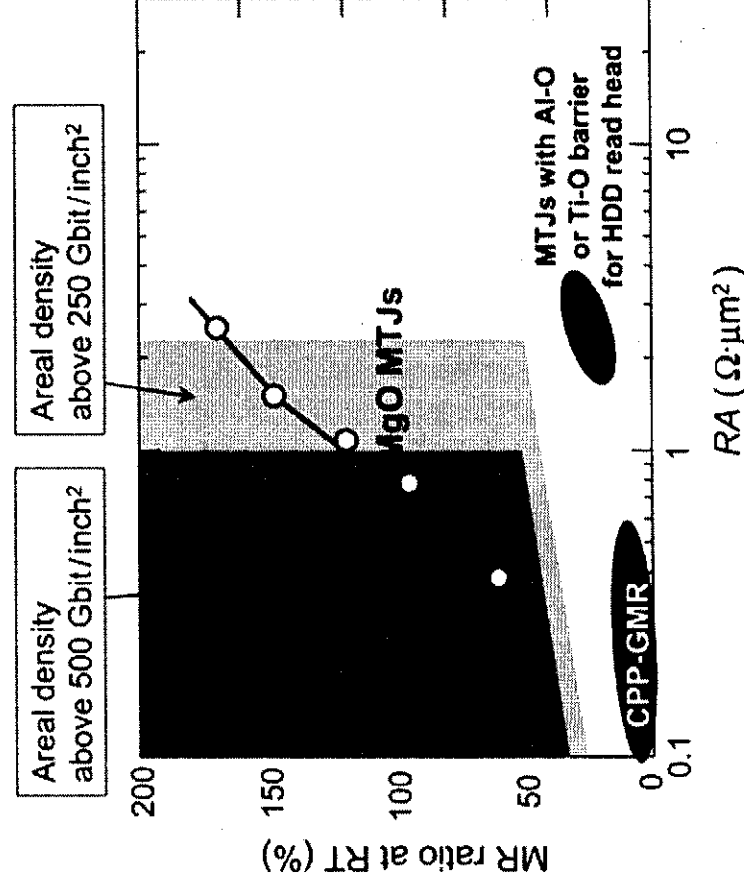


图 1-10 室温磁电阻与电阻 RA 关系。阴影部分表示为实现 250 Gb/in² 和 500 Gb/in² 记录密度分别所需要的磁电阻比值和电阻 RA。图片来源于文献[37]。

通常情况下,从数据读出率和噪声的控制角度来看, TMR 磁读头中的隧道结电阻或者电阻-面积乘积(Resistance-Area product, RA)需要小于 4 $\Omega \mu\text{m}^2$, 才能

保证优于通常使用的巨磁电阻 GMR 自旋阀(spin-valve)型磁读头[36]。图 1-10 为目前 CPP-GMR、Al-O 或 Ti-O 磁性隧道结, 以及 MgO 磁性隧道结所能达到的室温磁电阻与其电阻 RA 的关系。图中阴影部分表示为实现 250 Gb/in² 和 500 Gb/in² 记录密度分别所需要的磁电阻比值和电阻 RA。可以看到, 为实现更高记录密度, 电阻 RA 需要较小的同时室温磁电阻比值 MR 需要更大。

1.5 本论文选题意义与研究价值

从以上对自旋电子学和磁电阻材料的介绍中可以看到, 自旋电子学以及磁电阻材料的物理性质和器件应用, 一直是当前国际上凝聚态物理学的研究前沿热点之一, 而 MgO 单晶磁性隧道结材料则是最近磁电阻材料研究中的一大突破。

本文主要介绍了本人在博士研究生学习、工作期间所从事的主要理论计算工作。论文选择“MgO 单晶磁性隧道结电子结构和输运性质的第一性原理研究”作为研究课题, 通过利用 Layer-KKR 第一性原理电子结构和输运计算方法, 结合最新的实验进展, 系统地研究了 Fe(001)/Mg/MgO/Fe、Fe(001)/Co/MgO/Co/Fe 和 Fe(001)/MgO/Fe/MgO/Fe 等不同结构 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。

全文按照如下思路展开: 首先在第一章完成对自旋电子学和磁电阻材料的介绍后, 第二章主要介绍 Layer-KKR 第一性原理电子结构和输运计算方法; 在第三章中, 主要对 Fe(001)/Mg/MgO/Fe 和 Fe(001)/Mg/MgO/Mg/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; 第四章对 Fe(001)/Co/MgO/Co/Fe 磁性隧道结材料的界面共振态效应进行了详细分析, 第五章则主要对 Fe(001)/MgO/Fe/MgO/Fe 双势垒磁性隧道结中存在的自旋相关量子阱态和 Coulomb 阻塞效应进行了探讨。

论文中每一章中都尽量详实充分地介绍前人的相关工作, 特别是所有的工作都结合了最近在 MgO 单晶磁性隧道结实验研究上的最新报道进行讨论, 理论计算的结果在证实实验发现的同时还具有一定的预言性。这些第一性原理定量计算的结果, 不仅在物理学术研究上对加深了解 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有积极意义, 而且对于在新型高磁电阻隧道结材料和相关自旋电子学器件中的应用, 具有一定的参考价值。

参考文献

- [1] P. Zeeman, “Light radiation in a magnetic field”, Nobel Lecture, (1903).
www.Nobelprize.org.
- [2] O. Stern, “The method of molecular rays”, Nobel Lecture, (1946).

www.Nobelprize.org.

- [3] G. E. Uhlenbeck and S. Goudsmit, *Nature* **117**, 164 (1926).
- [4] W. Pauli, "Exclusion principle and quantum mechanics", Nobel Lecture, (1946). Nobelprize.org
- [5] P. A. M. Dirac, "The Principles of Quantum Mechanics", 4th edn (Oxford Univ. Press, Oxford, UK, 1982).
- [6] P. Grünberg, "FROM SPINWAVES TO GIANTMAGNETORESISTANCE (GMR) AND BEYOND", Nobel Lecture, (2007).
- [7] G. A. Prinz, "Magnetotronics". *Science* **282**, 1660 (1998)
- [8] 詹文山, "自旋电子学研究进展", *物理* **35** (10), 811(2006)
- [9] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets", *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983)
- [10] S. A. Wolf, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, "Spintronics—A retrospective and perspective", *IBM J. RES. & DEV.* **50**, 101 (2006)
- [11] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, "Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future". *Science* **294**, 1488 (2001).
- [12] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky and H. Sowers, "Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers", *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442 (1986).
- [13] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange", *Phys. Rev.B* **39**, 4828 (1989).
- [14] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices", *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472(1988).
- [15] S. S. P. Parkin, N. More, and K. P. Roche, "Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr", *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2304 (1990).
- [16] M. Julliere, "Tunneling between ferromagnetic films", *Phys.Lett.A* **54**, 225 (1975).
- [17] J. C. Slonczewski, "Magnetic Bubble Tunnel Detector"; "Magnetic-Field Tunnel-Sensor"; "Magnetic-Barrier Current Amplifier", *IBM Tech. Disclosure Bull.*, **19**, No. 6, 2328–2336 (1976).
- [18] T. Miyazaki and N. Tezuka, "Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe

- junction", *J. Magn. Mater.* **139**, L231 (1995).
- [19] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, "Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions", *Phys. Rev. Lett.* **74** 3273 (1995).
- [20] J. S. Moodera, J. Nassar and G. Mathon, "SPIN-TUNNELING IN FERROMAGNETIC JUNCTIONS", *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 381 (1999).
- [21] D. J. Monsma and S. S. P. Parkin, "Spin polarization of tunneling current from ferromagnet/Al₂O₃ interfaces using copper-doped aluminum superconducting films", *Appl. Phys. Lett.* **77**, 720 (2000).
- [22] A. M. Bratkovsky, "Tunneling of electrons in conventional and half-metallic systems: Towards very large magnetoresistance", *Phys. Rev. B* **56**, 2344 (1997).
- [23] D. Ristoiu, et al., "The surface composition and spin polarization of NiMnSb epitaxial thin films", *Europhys. Lett.* **49**, 624 (2000).
- [24] M. Bowen, et al., "Nearly total spin polarization in La₂/3Sr₁/3MnO₃ from tunneling experiments", *Appl. Phys. Lett.* **82**, 233 (2003).
- [25] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, and H. Kubota, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 192508 (2006).
- [26] Manish Sharma, Janice H. Nickel, Thomas C. Anthony and Shan X. Wang, "Spin-dependent tunneling junctions with AlN and AlON barriers", *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2219 (2000).
- [27] P. Rottländer, M. Hehn, O. Lenoble, and A. Schulz, "Tantalum oxide as an alternative low height tunnel barrier in magnetic junctions", *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3274 (2001).
- [28] Jianguo Wang, P. P. Freitas, E. Snoeck, P. Wei and J. C. Soares, "Spin-dependent tunnel junctions with ZrOx barriers", *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4387 (2001).
- [29] A. Gupta, X. W. Li and Gang Xiao, "Inverse magnetoresistance in chromium-dioxide-based magnetic tunnel junctions", *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1894 (2001).
- [30] 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).
- [31] J. Mathon and A. Umerski, "Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial Fe/MgO/Fe (001) junction", *Phys. Rev. B* **63**, 220403 (2001).
- [32] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, "Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions", *Nat. Mater.* **3**, 868 (2004).

- [33] S. S. P. Parkin, Ch. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and See-Hun Yang, "Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers", *Nat. Mater.* **3**, 862 (2004).
- [34] Western Digital Corporation, "GMR Head Technology Increased Areal Density and Improved Performance", <http://www.wdc.com/en/library/2579-890043.pdf>
- [35] J. M. Daughton, et al., *IEEE Trans. Magn.* **30**, 4608 (1994)
- [36] J.-G. Zhu and C. Park, "Magnetic tunnel junctions", *Mater. Today* **9** (11) 36 (2006).
- [37] S. Yuasa and D. D. Djayaprawira, "Giant tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with a crystalline MgO(001) barrier", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** R337-R354 (2007).
- [38] Yin-Ming Chang, Kai-Shin Li, Wen-Chung Chiang, Jiunn-Yuan Lin and Minn-Tsong Lin, "Superconductivity-induced magnetoresistance suppression in hybrid superconductor/magnetic tunnel junctions", *Phys. Rev. B* **79**, 012401 (2009).
- [39] J. R. Petta, S. K. Slater, and D. C. Ralph, "Collective Polarization Exchanges in Collisions of Photon Clouds", *Phys. Rev. Lett.* **93**, 136601 (2004).
- [40] T. X. Wang, H. X. Wei, Z. M. Zeng, X. F. Han, Zhenmin Hong, G. Q. Shi, "Magnetic/nonmagnetic/magnetic multilayers based on hybrid organic LB-films," *Appl. Phys. Lett.* **88**, 242505 (2006).
- [41] www.hitachi.com/New/cnews/071015a.html
- [42] J. C. Slonczewski, "Current-driven excitation of magnetic multilayers", *J. Magn. Magn. Mater.* **159**, L1 (1996).
- [43] L. Berger, "Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current", *Phys. Rev. B* **54**, 9353 (1996).
- [44] <http://www.mram-info.com/nec-develops-32mb-embeddable-mram>
- [45] X. F. Han, Z. C. Wen, Y. Wang, L. Wang and H. X. Wei, "Nano-scale Patterned Magnetic Tunnel Junction and Its Device Applications (Invited)", *AAPPS Bulletin* **18**(6), 24-32 (2008).
- [46] Stuart S. P. Parkin, Masamitsu Hayashi, Luc Thomas, "Magnetic domain-wall racetrack memory", *Science* **320**, 190 (2008).
- [47] M. B. Stearns, *J. Magn. Magn. Mater.* **5**, 1062 (1977).
- [48] J. M. MacLaren, X.-G. Zhang, W. H. Butler, "Validity of the Julliere model of spin-dependent tunneling", *Phys. Rev. B* **56**, 11827 - 11832 (1997).
- [49] J. C. Slonczewski, "Conductance and exchange coupling of two ferromagnets

- separated by a tunneling barrier", *Phys. Rev. B* **39**, 6995 (1989).
- [50] Yunong Qi, D. Y. Xing, and Jinming Dong, "Relation between Julliere and Slonczewski models of tunneling magnetoresistance", *Phys. Rev. B* **58**, 2783 (1998).
- [51] Fei-fei Li, Zheng-zhong Li, Ming-wen Xiao, Jun Du, Wang Xu, and An Hu, "Bias dependence and inversion of the tunneling magnetoresistance in ferromagnetic junctions", *Phys. Rev. B* **69**, 054410 (2004).
- [52] S. Zhang, P. M. Levy, A. C. Marley and S. S. P. Parkin, "Quenching of Magnetoresistance by Hot Electrons in Magnetic Tunnel Junctions", *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3744 (1997).
- [53] X. F. Han, Andrew C. C. Yu, M. Oogane, J. Murai, T. Daibou, and T. Miyazaki, "Analyses of intrinsic magnetoelectric properties in spin-valve-type tunnel junctions with high magnetoresistance and low resistance", *Phys. Rev. B* **63**, 224404 (2001).
- [54] C. Lü, M. W. Wu and X. F. Han, "Magnon- and phonon-assisted tunneling in a high-magnetoresistance tunnel junction using $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ ferromagnetic electrodes", *Phys. Lett. A* **319**, 205–210 (2003).
- [55] J. M. MacLaren, X.-G. Zhang, W. H. Butler, and X. D. Wang, *Phys. Rev. B* **59**, 5470 (1999).
- [56] J. Mathon and A. Umerski, "Theory of resonant tunneling in an epitaxial $\text{Fe}/\text{Au}/\text{MgO}/\text{Au}/\text{Fe}(001)$ junction", *Phys. Rev. B* **71**, 220402(R) (2005).
- [57] B. Yu. Yavorsky and I. Mertig, "Noncollinear interface magnetism and ballistic transport in $\text{Fe}/\text{FeO}/\text{MgO}/\text{Fe}$ tunnel junctions: Ab initio calculations using the KKR method", *Phys. Rev. B* **74**, 174402 (2006).
- [58] B. Yu. Yavorsky, P. Zahn, and I. Mertig, "Ab initio study of the magnetic structure of fcc Fe grown on a $\text{Cu}(001)$ substrate", *Phys. Rev. B* **70**, 014413 (2004).
- [59] Derek Waldron, Lei Liu and Hong Guo, "Ab initio simulation of magnetic tunnel junctions", *Nanotechnology* **18**, 424026 (2007).
- [60] Yoshio Miura, Hirohisa Uchida, Yoshihiro Oba, Kazutaka Abe, and Masafumi Shirai, "Half-metallic interface and coherent tunneling in $\text{Co}_2\text{YZ}|\text{MgO}|\text{Co}_2\text{YZ}$ ($\text{YZ}=\text{MnSi}, \text{CrAl}$) magnetic tunnel junctions: A first-principles study", *Phys. Rev. B* **78**, 064416 (2008).
- [61] P. Bose, A. Ernst, I. Mertig, and J. Henk, "Large reduction of the magnetoresistance in $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ tunnel junctions due to small oxygen concentrations at a single FeO interface layer: A first-principles study", *Phys. Rev. B* **78**, 092403 (2008).

- [62] Ivan Runger, Oleg Mryasov, and Stefano Sanvito, "Resonant electronic states and I-V curves of Fe/MgO/Fe(100) tunnel junctions", *Phys. Rev. B* **79**, 094414 (2009).
- [63] M. Bowen, V. Cros, F. Petroff, A. Fert, C. Martínez Boubeta, J. L. Costa-Krämer, J. V. Anguita, A. Cebollada, F. Briones, J. M. de Teresa, L. Morellón, and M. R. Ibarra, "Large magnetoresistance in Fe/MgO/FeCo(001) epitaxial tunnel junctions on GaAs(001)", *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1655 (2001).
- [64] J. Faure-Vincent, C. Tiusan, E. Jouguelet, F. Canet, M. Sajieddine, C. Bellouard, E. Popova, M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, "High tunnel magnetoresistance in epitaxial Fe/MgO/Fe tunnel junctions", *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4507 (2003).
- [65] David D. Djayaprawira, Koji Tsunekawa, Motonobu Nagai, Hiroki Maehara, Shinji Yamagata, Naoki Watanabe, Shinji Yuasa, Yoshishige Suzuki, and Koji Ando, "230% room-temperature magnetoresistance in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions", *Appl. Phys. Lett.* **86**, 092502 (2005).
- [66] 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).
- [67] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno, "Tunnel magnetoresistance of 604% at 300 K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature", *Appl. Phys. Lett.* **93**, 082508 (2008).

第二章 Layer Korringa-Kohn-Rostoker 第一性原理计算方法

本章的主要目的是详细介绍J. M. MacLaren、W. H. Butler和X.-G. Zhang等人最近发展的Layer Korringa-Kohn-Rostoker (以下简称Layer-KKR)第一性原理计算方法[1][2][3][4]。它适合于研究多层纳米结构系统的电子结构和输运性质,特别是层状的过渡磁性金属材料。在基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的局域自旋密度近似(Local Spin Density Approximation, LSDA)框架下,对于自旋电子学和磁性隧道结材料的电子结构和输运性质计算,这种方法满足我们通常所需的要求:(1)能够清楚地描述金属等材料中的电子散射等物理过程;(2)基于密度泛函的第一性原理,没有可调参数;(3)能有效的处理GMR、TMR等材料层状系统中的界面电子结构;(4)可以结合其它输运模型进行GMR、TMR等材料的输运性质计算。

2.1 Layer-KKR 第一性原理电子结构计算方法简介

Layer Korringa-Kohn-Rostoker (Layer-KKR)方法是J. M. MacLaren、W. H. Butler和X.-G. Zhang等人近年来发展的一种计算层状铁磁材料电子结构和输运性质的第一性原理方法。Layer-KKR方法源于上个世纪J. Korringa、W. Kohn和N. Rostoker针对固体材料电子态的计算而发展的多次散射理论(Multiple-scattering theory, MST)[5][6],后来在70年代被J. B. Pendry等人用作计算低能电子衍射(Low-energy electron diffraction, LEED)实验中的I-V曲线[7]。基于J. B. Pendry的LEED计算程序,第一个版本的Layer-KKR程序在80年代末完成,主要用于计算表面和界面的自洽电子结构[8]。1990年后在美国橡树岭国家实验室由J. M. MacLaren、W. H. Butler和X.-G. Zhang等人发展成为目前能够计算电子输运性质的一套完整的第一性原理理论方法[1][2][3]。

2001年, W. H. Butler等人利用Layer-KKR对Fe/MgO/Fe三明治结构的单晶磁性隧道结进行了计算。该工作指出隧道结电极中传播态和势垒层中渐失态的对称性对隧穿电导都十分重要,证实了费米面附近Fe(001)的多子 Δ_1 能带的对称性与MgO(001)势垒中能隙的复能带相符,在 $k_{\parallel}=0$ 处具有较大的隧穿几率,而少子通道中费米面附近并没有 Δ_1 能带,其隧穿几率较小,因而从理论上预测了Fe/MgO/Fe(001)磁性隧道结将具有高于1000%的巨大隧穿电阻。该研究工作被认为是首次预言和证明了MgO势垒单晶磁性隧道结的巨大隧穿电阻现象,引起了实验和理论上广泛的研究热潮。这篇研究论文[Phys. Rev. B **63**, 054416 (2001)]目前已有超过220篇SCI收录论文的引用。

2.1.1 KKR Green 函数与 MTA、ASA 近似

通常说来,诸如DFT-LDA、Hartree-Fock等理论框架被选用之后,电子结构

计算方法的区别主要在于基组(Basis Sets)的选择。例如常见的平面波(Plane Wave, PW)基组。然而基于多重散射理论MST的KKR方法(通常也成为KKR Green 函数方法), 能够通过利用Green函数, 将微分薛定谔方程替换为对原子实体积积分Green函数方程, 从而有效的避开了基组展开以及求解DFT中的Kohn-Sham 方程本征函数和本征值的问题。

Green函数 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ 定义为Kohn-Sham方程的因果解(causal solution):

$$\left(-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - E\right)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

进而可以直接得到对所有占据态Green函数虚部积分求得的电荷密度(Charge Density):

$$n(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \int_V^{E_F} dE \operatorname{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E)$$

通过一个确定体积 V 内的积分得到态密度(Density of States)为:

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \int_V d\mathbf{r} \operatorname{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E)$$

并且为使得积分Green函数简单化, 采用球形式的对称势近似--通常称作丸盒势近似(Muffin-tin Approximation, MTA), 即将复杂多面体原子实近似看为一个球形, 周围半径 r 的球体内部的势近似为球对称的, 而球与球之间的部分为常数势。更进一步的, 可选取适当的参考能量使得这个常数为零。

一个比丸盒势近似MTA更为准确的是原子球近似(Atomic Sphere Approximation, ASA), 在1973年由O. K. Anderson首先提出[9]。原子球近似ASA与丸盒势近似MTA的主要区别在于ASA采用扩大了Wigner-Seitz Cell半径(由P. Wigner and Frederick Seitz的名字命名)作为Muffin-tin半径, 所以原子间变得更加紧密(仅部分交叠), 消除了间隙区域。所以势矩阵元包括球势的主要贡献和交叠部分的少许修正, 而这个修正原则上是可以忽略的。事实证明忽略交叠或间隙部分影响的ASA近似, 比MTA近似更为准确[9]。

在真实的计算中, 若使用ASA近似, 在大多数表面和界面的计算情况下, 需要在界面或原子间隙中加入合适大小的空势球(Empty Sphere), 以填充整个胞所有体积。这种空势球在大多数使用ASA近似的计算方法中被广泛使用。

另外, 若在自旋极化的系统中考虑不同自旋的情况, 则需要区分自旋向上的 $n^+(\mathbf{r})$ 和自旋向下的 $n^-(\mathbf{r})$, 而电荷密度和磁化密度(magnetization density)分别为 $n(\mathbf{r}) = n^+(\mathbf{r}) + n^-(\mathbf{r})$ 和 $m(\mathbf{r}) = n^+(\mathbf{r}) - n^-(\mathbf{r})$ 。

2.1.2 表面、界面电子结构计算以及 Layer KKR 方法

另外,虽然表面和界面原子数目在实际的晶体结构中只占少数部分,但表面和界面通常却在材料的物理化学性质中起重要作用。与块材(Bulk)电子结构计算精度可比的表面界面电子结构计算方法在近年来才得以实现和完善。由于对称性的降低以及原子数目的增多,使得人们在计算中构建原子结构时通常引入厚片(Slab)和超元胞(Supercell)的边界条件。Slab计算几乎是表面计算的唯一方法,用一定厚度的原子层内有限数目的原子代替整个体系的性质。Slab计算能成功模拟薄膜电子结构及衬底吸附问题,包括金属如Al(001)的局域表面态等。Supercell则主要用于界面计算,包含缺陷或异质结构的计算区域在z方向周期重复,但通常需要付出Supercell元胞中原子过多的代价。另外,引入此类边界条件有许多弊端,例如缺陷引起的局域态以及在薄膜材料计算中两边的表面态可能通过相邻的超元胞耦合。

Layer-KKR方法处理磁性隧道结等材料系统,是在密度泛函理论(DFT)的局域自旋密度近似(LSDA)框架下,对自旋向上和向下的电子密度计算分别处理,并采用丸盒势近似MTA或者原子势近似ASA,即:1.球对称势限于离子实周围半径 r 的球体内部,在这部分区域电子波函数采用球谐函数展开;2.球与球之间彼此并不相交;3.球外为常数势,在这部分区域电子波函数采用平面波展开。4.所有区域的波函数用多次散射理论(MST)求解。

Layer-KKR方法能计算三维固体却不需要三维的平移对称性。计算对象被当成沿着晶面方向的所有原子层的无限堆积(即划分为原子平面),每个原子层需要有二维平移对称性,但不需要垂直于原子层面方向上的周期性,如图所示。Layer-KKR方法进一步利用局部波基底,计算每层的散射性质;进而将层与层耦合在一起,构成固体。对于界面计算,只有界面层势在计算过程中允许改变,bulk区域的势被固定。这个约束允许递归地构建体态态(bulk)的散射性质,半无限bulk区域的散射矩阵通过迭代求解自洽方程计算,消除了处理体材料时三维平移对称性的限制。因此它非常适用于类似GMR金属多层膜和TMR隧道结多层结构的系统。另外在相应的表面计算中,边界条件可以用真空或表面势垒代替不变的bulk区域。所以用这种方法,同样能应用于通常电子结构计算中使用的周期重复的超元胞supercell和由有限原子构成的厚片slab的边界条件。实际上,势可变的层数选取依赖于所研究的系统,这种近似的精度可以通过增加更多的势可变层数来检验。当然,计算时间与总的势可变的原子层的数量成线性正比。不过实际计算证实,这种方法不仅在精确性上和bulk KKR方法比拟,而且速度更快[1]。而且Inglesfield、Benesh和Crampin等发现,一般情况下,这种方法同slab和supercell等人为引入边界的方法相比需要的层数更少。

另外,Layer-KKR还可以计算Bloch电子的入射和反射矩阵,进而得到k空间

(动量空间)的隧穿几率,并结合Landauer-Büttiker方程计算弹道输运(Ballistic Transport)下的隧穿电导[3]。

要注意的是, Layer-KKR所有计算中均忽略了自旋轨道耦合(spin-orbit coupling)、自旋翻转散射(spin-flip scattering)和其它效应等,诸如由Fe电极自场可能导致的自发Hall效应(spontaneous Hall effect)。

以下二节将进一步说明Layer-KKR方法更为详细的方法和计算步骤。读者可以结合参考文献[1][2][3][30]进行理解。Layer-KKR方法的这些特点证明它正好是作为处理自旋电子学中巨磁电阻和磁性隧道结等多层膜结构的最佳方法之一。

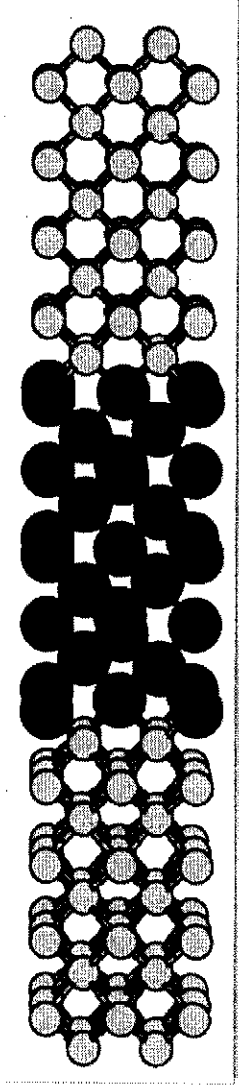


图 2-1 由 1 个势垒层和 2 个半无限长电极组成的系统。在平行于界面的面内具有晶格周期性(二维平移对称性)。

2.2 Layer-KKR 方法的电子结构计算

2.2.1 单电子格林函数和电荷密度

Layer-KKR电子结构计算主要围绕系统单电子格林函数的计算来展开,并由此可以得到态密度(density of states, DOS)、总电荷密度(total charge density)以及总能量(total energy)。其中,由电荷密度可以得到自洽场(self-consistent field, SCF)计算所需的原子势。在Hartree原子单位中,位于 i 层的原子 α_i (能量 E ,自旋 σ ,角动量基 $L=(l,m)$)的格林函数可以表示为:

$$G^{\alpha_i}(r, r'; E) = -2i\sqrt{2E} \sum_L Y_L^*(r') \mathcal{Z}_L^{\alpha_i}(r; E) S_L^{\alpha_i}(r; E) Y_L(r) - 2i\sqrt{2E} \sum_{LL'} Y_L^*(r') \mathcal{Z}_L^{\alpha_i}(r; E) \Gamma_{LL'}^{\alpha_i}(E) Z_L^{\alpha_i}(r; E) Y_{L'}(r)$$

式中右边第一项为球对称原子贡献项,第二项为包含周围介质的嵌入贡献项。 Z 和 S 分别为径向薛定谔方程的正规和非正规解, Y 为复球谐函数, Γ 包含了周围介质的信息,可以由单原子传输矩阵 i 和第 i 层的散射路径算符 $\tau_i^{\alpha\alpha}$ 表示:

$$\Gamma_{LL'}^{\alpha_i} = \left[(t^{\alpha_i})^{-1} \left[\frac{1}{\Omega_{\Omega}} \int d^2 k \tau_i^{\alpha\alpha}(k) - t^{\alpha_i} \right] (t^{\alpha_i})^{-1} \right]_{LL'}$$

散射路径算符 $\tau_i^{\alpha\alpha}$ 可以由包含所有多重散射路径的透射算符 T 和有效反射率 R 表示:

$$[\tau_i^{\alpha\alpha}(k)]_{LL'} = [T_i(k)R_i^{\text{eff}}(k)T_i(k) + T_i(k)]_{LL'}^{\alpha_i}$$

其中 T_i 是第 i 层的散射算符,包含了所有对应区域之内的散射路径。 R_i^{eff} 是不包括第 i 层的有效反射算符。

Γ 的矩阵元是整个电子性质计算的核心。进而可以得到单原子格林函数以及电荷密度(Charge Density):

$$\rho^{\alpha_i}(r; E, \sigma) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G^{\alpha_i}(r, r; E, \sigma)$$

对存在表面和界面电荷重分布的系统,单电子薛定谔方程的自洽求解是基本的。同绝大部分其它电子结构方法一样,计算得到的电荷密度用来构建下一次的迭代势,从而迭代求解。在Layer-KKR方法中,每个原子的电荷密度通过对上式的合适展开求解,进而从Green函数的虚部得到。在构建总电荷密度时,格林函数对 E 和 $\mathbf{k}$ 积分。对能量从负无穷到费米能级 E_F 的积分首先分为芯态(Core states)和价态(V States),其中芯态意味着没有能带色散的点态。前者可以处理为原子计算,而后的贡献可以表达为从带底到 E_F 的积分。实能的积分化为上半复能平面的积分,在此平面Green函数是解析的。

2.2.2 Layer-KKR 方法的计算步骤

下图 2-2详细给出了Layer-KKR方法电子结构自洽计算的主要步骤。首先在初始给定的原子势 V 下求解薛定谔方程,得到单原子传输矩阵和路径算符 $\tau_i^{\alpha\alpha}$,进一步求得单原子Green函数和电荷密度,从而得到新的原子势并进行循环自洽迭代计算。

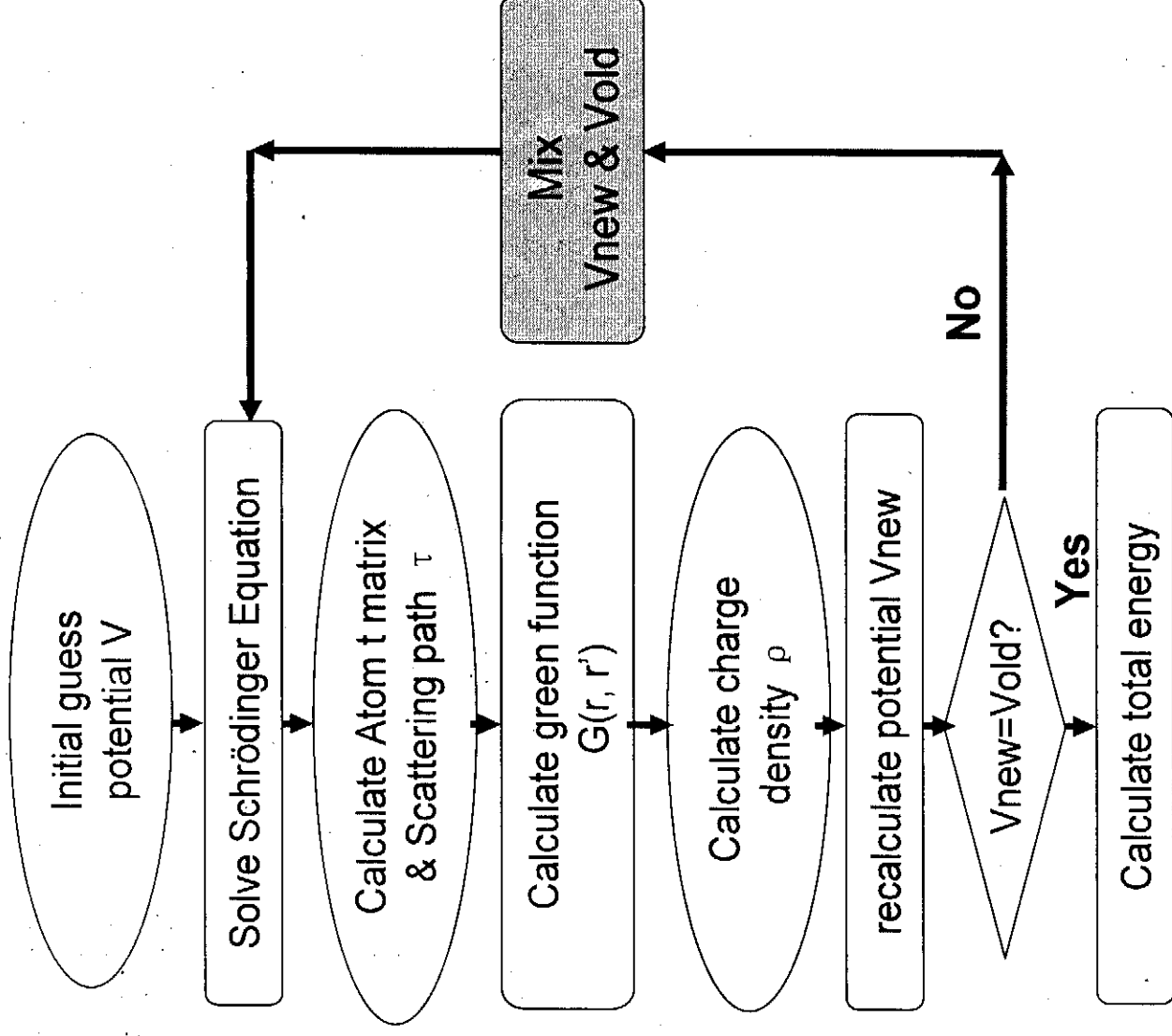


图 2-2 Layer-KKR 电子结构计算方法的主要流程图。

2.3 Layer-KKR 方法的电子输运计算

Layer-KKR 在计算电子结构时可以提供平面波透射和反射系数($r_{\text{gg}}^{\pm\pm}$), 进而可以转化为计算 Bloch 电子波的透射和反射系数, 得到 k 空间(动量空间)的隧穿几率, 并结合 Landauer-Büttiker 公式计算零偏压下的隧穿电导。

2.3.1 Bloch 波的散射矩阵和透射系数

具体求解时, 先将平面波透射和反射转化为 Bloch 透射和反射问题。对每个 Bloch 电子波用平面波函数展开:

$$\phi_{k_z^\pm}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} c_{k_z^\pm}^+ \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{g}} c_{k_z^\pm}^- \exp(i\mathbf{k}^- \cdot \mathbf{r})$$

其中, 平面波 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ 的波矢为: $\mathbf{k}_\pm^\pm = \left\{ \mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g}, \pm \sqrt{\frac{2mE_\pm}{\hbar^2} - (\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{g})^2} \right\}$ 。这里+和-

代表向前和向后两个不同方向。

反过来, 平面波也可以用 Bloch 波 $\phi_{k_z}(\mathbf{r})$ 展开:

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \sum_{k_z^\pm} \mu_{k_z^\pm}^+ \phi_{k_z^\pm}^+(\mathbf{r}) + \sum_{k_z^\pm} \mu_{k_z^\pm}^- \phi_{k_z^\pm}^-(\mathbf{r})$$

其中展开系数 μ 可以从和 c 的互逆关系中得到。

我们考虑 Bloch 波的散射问题, 从左侧电极入射波矢为 $\mathbf{k}_\pm^+$ 的平面波可以用

Bloch 波展开, 形式为:

$$\psi_{\mathbf{g}}^{L+} = \sum_{k_z^\pm} A_{\mathbf{g}^+ k_z^\pm}^L \phi_{k_z^\pm}^L(\mathbf{r}) + \sum_{k_z^\pm} A_{\mathbf{g}^+ k_z^\pm}^L \phi_{k_z^\pm}^L(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{K}_{\mathbf{g}^+} \cdot \mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{g}'} t_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{L+} e^{i\mathbf{K}_{\mathbf{g}'} \cdot \mathbf{r}}$$

其中 Bloch 波振幅:

$$A_{\mathbf{g}^+ k_z^\pm}^L = \mu_{\mathbf{g}^+ k_z^\pm}^{L+} + \sum_{\mathbf{g}'} t_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{L+} \mu_{\mathbf{g}' k_z^\pm}^{L-}$$

右侧透射平面波函数则为:

$$\psi_{\mathbf{g}}^{R+} = \sum_{k_z^\pm} A_{\mathbf{g}^+ k_z^\pm}^R \phi_{k_z^\pm}^R(\mathbf{r}) + \sum_{k_z^\pm} A_{\mathbf{g}^+ k_z^\pm}^R \phi_{k_z^\pm}^R(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}'} t_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{R+} e^{i\mathbf{K}_{\mathbf{g}'} \cdot \mathbf{r}}$$

其中 Bloch 波振幅:

$$A_{\mathbf{g}^+ k_z^\pm}^R = \sum_{\mathbf{g}'} t_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{R+} \mu_{\mathbf{g}' k_z^\pm}^{R+}$$

同样的, 可以求得从右入射的平面波对应的系数:

$$A_{\mathbf{g}^- k_z^\pm}^L = \sum_{\mathbf{g}'} t_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{L-} \mu_{\mathbf{g}' k_z^\pm}^{L-}$$

$$A_{\mathbf{g}^- k_z^\pm}^R = \mu_{\mathbf{g}^- k_z^\pm}^{R-} + \sum_{\mathbf{g}'} t_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{R+} \mu_{\mathbf{g}' k_z^\pm}^{R+}$$

上面 4 个系数中的 $t_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{\pm\pm}$ 为平面波在层间的散射矩阵, 可以在 Layer-KKR 电

子结构计算中直接给出:

$$t_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{\pm\pm} = -\frac{16\pi^2 im}{Ak_g^+ \hbar^2} \sum_{LL'} Y_L(\mathbf{k}_g^{\pm}) \tau_{LL'}(\mathbf{k}_g^{\pm}) Y_{L'}^*(\mathbf{k}_g^{\pm}) + \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} \delta_{\pm\pm}$$

$$\text{其中 } \tau_{LL'}(\mathbf{k}_g) = \sum_{\mathbf{r}} \tau_{LL'}^{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{r}}}$$

所以进而通过求解 Bloch 波的散射矩阵可以求得透射系数矩阵 T :

$$\begin{pmatrix} A^L_+ k_z^+ & A^R_+ k_z^- \\ A^L_- k_z^+ & A^R_- k_z^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T^{++} & T^{+-} \\ T^{-+} & T^{--} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A^R_+ k_z^+ & A^L_+ k_z^- \\ A^R_- k_z^+ & A^L_- k_z^- \end{pmatrix}$$

2.3.2 Landauer 电导方程和隧穿电导

在不考虑扩散(diffusive)输运情况的前提下, 对电子弹道输运(ballistic transport)计算的一个有效方法是采用 R. Landauer 关于透射几率和隧穿电导的关系, 即隧穿电导与隧穿电子在一端电极通过中间样品(比如势垒)传输到另一端电极的几率有关。如图 2-3 所示, 为理解 Landauer 电导方程, 我们可以通过两个电子闸室通过样品(势垒)连接的图式来解释。

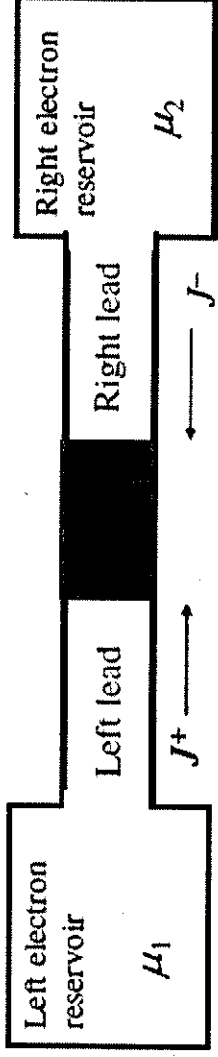


图 2-3 描述电极/样品/电极结构的透射和电导 Landauer 关系的示意图。

如果左边化学势为 μ_1 的电子闸室(Reservoir)作为向右发射电子的发射极, 可以写出离开左闸室进入右闸室的这些电子的电流密度为:

$$J^+ = \frac{e}{V} \sum_{\vec{k}} v_z^+(\vec{k}) f(\mu_1)$$

其中 $V = Al$ 为体积, $v_z^+(\vec{k})$ 为电子速率在垂直界面方向上从闸室 1 到闸室 2 的方向分量, 对波矢 $\vec{k}$ 的求和包含平行界面分量和垂直界面分量。由对垂直界面分量的求和化为积分, 我们有:

$$J^+ = \frac{e}{A} \sum_{k_{\parallel,j}} \frac{1}{2\pi} \int dk_z \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_z} f_0(\mu_1) T^+(\vec{k})$$

其中: $T^+(\vec{k}) = \sum_{\vec{k}} T^{++}(\vec{k}\vec{k})$ 。

因此面积 A 中的电流表示为:

$$I^+ = \frac{e}{h} \int_{\mu_1}^{\mu_2} dE \sum_{k_{\parallel}, j} T^+(k_{\parallel}, j)$$

这里对不同 Bloch 态 j 的求和是必要的, 因为通常对于一个给定的 $k_{\parallel}$ 会存在多于一个的 Bloch 态。类似上式可以写出 $-z$ 反方向上从右室到左闸室的电子电流:

$$I^- = \frac{e}{h} \int_{\mu_2}^{\mu_1} dE \sum_{k_{\parallel}, j} T^-(k_{\parallel}, j)$$

假设时间反转不变, 有 $T^+ = T^-$ 。(为严格表述时间反转, 电子方向反转时动量方向应该同时反转。如果忽视自旋-轨道耦合, $T^+ = T^-$ 对每个自旋通道成立。) 所以净电流可以写出:

$$I = I^+ - I^- = \sum_{k_{\parallel}, j} T^+(k_{\parallel}, j) \frac{\mu_1 - \mu_2}{e}$$

即得到 Landauer 传导方程:

$$G = \frac{e^2}{h} \sum_{k_{\parallel}, j} T^+(k_{\parallel}, j)$$

这里要注意到: 虽然原始的 Landauer 方程中[10]包含透射和反射几率的比值(T/R), 然而这里在上式中仅含有透射几率。目前通常认为因子 $1/R$ 的存在取决于测量过程, 即是否使用同样的导线来测量电流和电压或者用不同的探针在连接处测量电压。对于中间为绝缘势垒的隧穿过程, 这两种形式的方程之间的区别通常可以忽略, 因为在这种情况下, 隧穿透射几率通常很小, 而反射几率则接近于 1。

对于磁性隧道结, 不同自旋电子通道的隧穿电导则为:

$$G^{\sigma} = \frac{e^2}{h} \sum_{k_{\parallel}, j} T^{\sigma}(k_{\parallel}, j)$$

其中 $T^{\sigma}(k_{\parallel}, j)$ 是自旋为 σ , 波矢为 $k_{\parallel}$, 对称性为 j 的 Bloch 电子的隧穿概率, 由上节中透射系数矩阵 T 得到。透射系数的计算以及 Landauer-Büttiker 公式的运用, 是这里 Layer-KKR 计算 Fe/MgO/Fe 隧道结等电子结构输运性质的基本方法。

2.4 Layer-KKR 方法在 GMR 多层膜材料计算中的应用

2.4.1 基于 Layer-KKR 的 Kubo-Greenwood 输运计算

在对 GMR 磁性多层膜巨磁电阻的理论研究中,人们不再仅仅满足于经典的唯象模型,而逐渐在量子力学的输运理论框架下引入第一性原理电子结构方法,来试图解释 GMR 现象。第一性原理方法的主要优势在于可以在考虑界面电荷和自旋转移的同时,能够用自洽计算的方式来处理整个系统的电子结构。然而,利用第一性原理方法来建立 GMR 中的真实散射模型也同时存在着相当大的挑战。若仅考虑界面扩散(interdiffusion)作为唯一的 GMR 多层膜散射机制,不能够完全解释 GMR 实验结果,必须考虑其它部分散射机制对电阻变化的影响,例如内禀的结构缺陷导致的电阻变化。但是能够考虑所有可能散射机制的这样一种合适的第一性原理电子结构方法却基本无法实现[11]。

考虑到真实处理所有可能散射机制的难度, W. H. Butler 等人[12]采用了一种较为简单的近似。仅用一个自旋相关的局域散射率(Scattering rate)来囊括性地描述真实 GMR 系统中的所有散射机制(例如杂质、颗粒边界、空隙和声子),利用 Kubo-Greenwood 线性相应理论计算电导率。对于 CIP(current-in-plane, 电流在面内)结构的 GMR 材料,可忽略电子散射中的顶角修正(vertex corrections),非局域电导可以写为:

$$\sigma_{ij}^{\mu\nu} = \frac{\hbar e^2}{\pi \Omega_i} \int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \int_{\Omega_j} d\mathbf{r}' v^\mu \text{Im}\langle G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rangle v^\nu \text{Im}\langle G(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \rangle,$$

Kubo-Greenwood 公式中积分对每个 i, j 原子位置附近的元胞进行,其中 Green 函数的计算通过使用前面介绍的 Layer-KKR 方法对薛定谔方程的解和散射路径算符的计算来完成。这里注意,若是 CPP(current-perpendicular-to-plane, 电流垂直面内)结构的 GMR 材料,顶角修正(vertex corrections)不可忽略,否则电流不守恒。

W. H. Butler 等人对 Co/Cu/Co 结构的 GMR 自旋阀(spin-valve)进行了计算[12]。计算中为反应出 Co 中不同自旋电子态密度的差异,假设在 Co 层中少数自旋(minority-spin)电子的散射率是多数自旋(majority-spin)电子的 7 倍。由于考虑到真实系统中界面的 Co 和 Cu 原子混合(intermixing),界面层少数自旋(minority-spin)电子的散射率被设为其它层的 12 倍,系数 12 是基于对无序界面电阻的相干势近似(coherent Potential Approximation, CPA)计算得来。另外还考虑了外边界较强的自旋无关散射。图 2-4 所示为计算出的 Co/Cu/Co 结构的 GMR 多层膜的非局域电导率和巨磁电阻(GMR)比值。

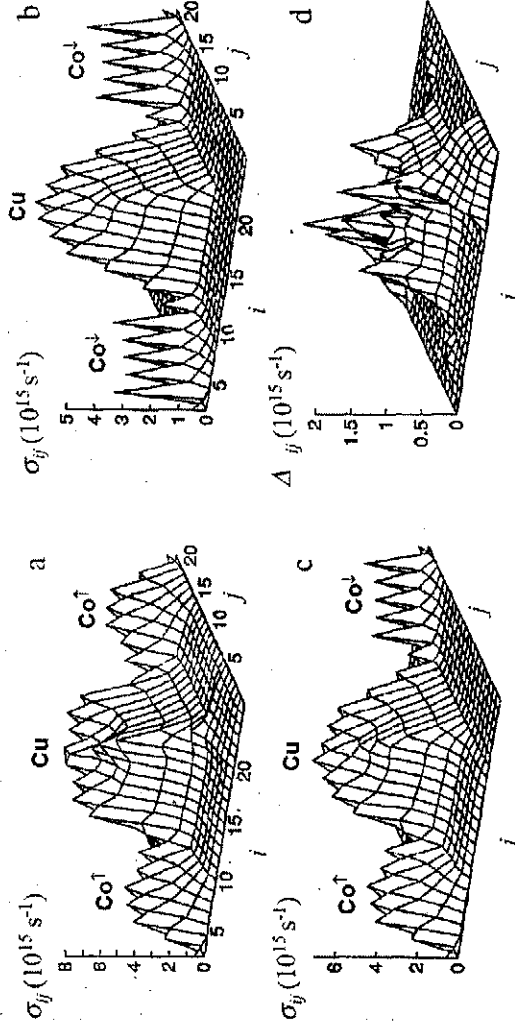


图 2-4 利用结合 Kubo-Greenwood 公式的 Layer-KKR 方法计算出的 Co/Cu/Co 结构的 GMR 多层膜的非局域电导率(a)(b)(c)和巨磁电阻(d)。其中 i 和 j 为 Co 和 Cu 原子层编号。

1996 年, W. H. Butler 等人还在 Co/Cu/Co 结构中发现电子波导(Electron waveguide effect)效应。由于 Co 和 Cu 的费米球存在差异, Co 中的多数自旋电子相对 Cu 其费米动量(Fermi momentum)较小, 导致 Cu 中部分具有较大平行动量的多数自旋电子出现禁闭作用, 这些电子态成为通道态(channeling states)。

另外, 利用 Layer-KKR 方法也对 Co/Cu/Co、Fe/Cr/Fe 等 GMR 多层膜的电子结构进行了计算。图 2-5 为用 Layer-KKR 方法计算出的(111)Co/Cu/Co、(001)Fe/Cr/Fe 三层结构中不同自旋的价电子数目。可以看到, 对于多数自旋电子(图中显示为 $\uparrow$), Co/Cu/Co 结构匹配较好, 而对于 Fe/Cr/Fe 结构则为少数自旋电子较匹配。这从一个侧面反映了 GMR 中自旋相关电子特性。

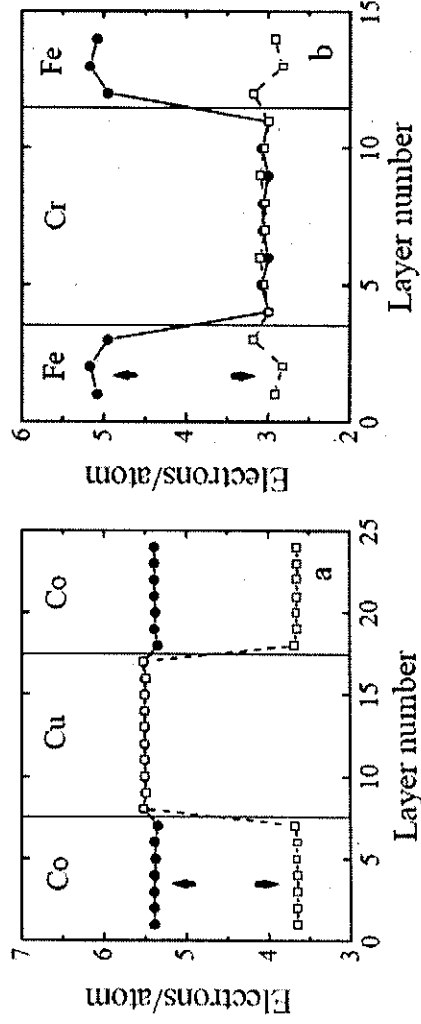


图 2-5 计算出的(111)Co/Cu/Co、(001)Fe/Cr/Fe 中不同自旋的价电子数目。

2.4.2 Co/Cu/Cu/Co 多层膜材料中的自旋相关量子阱态

本人在 2005~2006 年也利用 Layer-KKR 方法对 fcc (111) [Co/Cu]_n 超晶格和 Co/Cu/Co 自旋阀结构的 GMR 多层膜的电子结构进行了计算。

电子结构的计算发现: [Co/Cu]_n 超晶格结构的 GMR 多层膜中, 在 Cu 层存在多数自旋电子的态密度尖峰, 如图 2-6 所示。这些尖峰由 bulk fcc (111) Cu 中的 *s* 电子衍生而成。

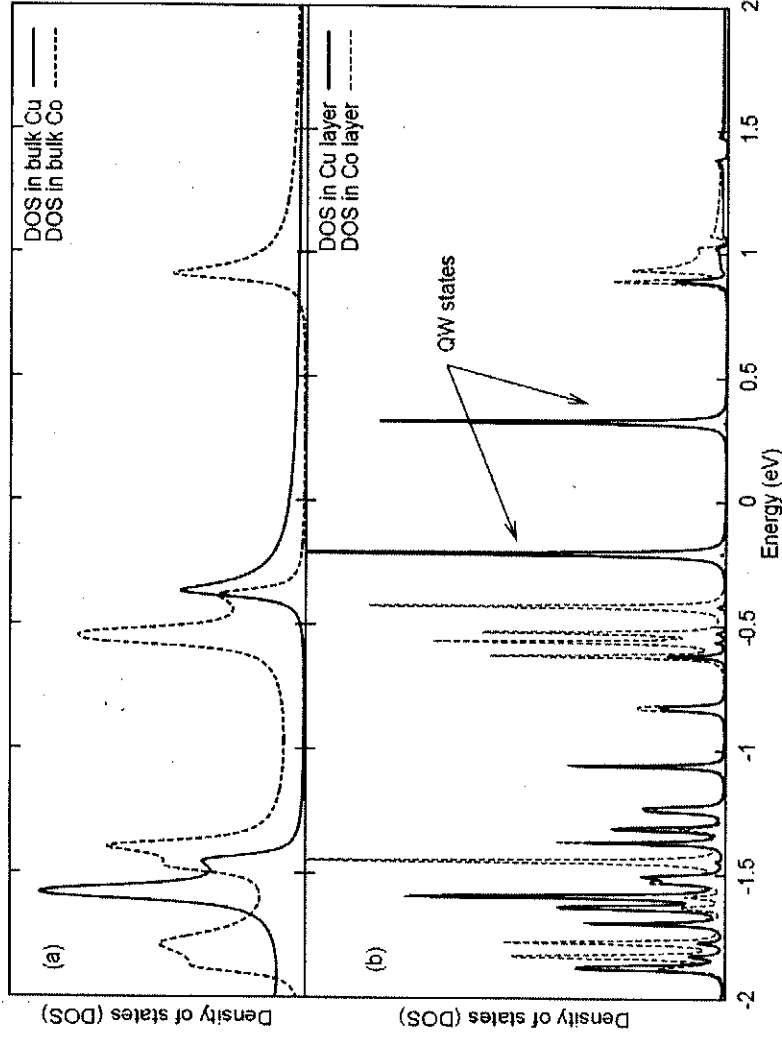


图 2-6 在 $k_{\parallel}=0.65$ 处 bulk Cu、bulk Co (a)和 fcc (111) [Co/Cu]_n 超晶格中 Cu 和 Co (b)的电子态密度。在费米能级附近, Cu 层中形成量子阱态。

进一步发现 Co/Cu/Cu/Co 三明治结构 GMR 中也存在同样位置的态密度尖峰, 证实这些确实是 Cu 层中形成的多数自旋电子的量子阱态(Quantum-well states, QWS), 而非为只能在 [Co/Cu]_n 周期性结构中存在的超晶格态(superlattice states)。

计算出的量子阱态能级与 Cu 层厚度(AP: atomic plane)的关系, 与不同厚度下量子阱的自由电子模型结果基本符合, 如图 2-7 所示。自由电子模型中电子有效质量和势垒高度等参数由 Layer-KKR 电子结构的计算定出。

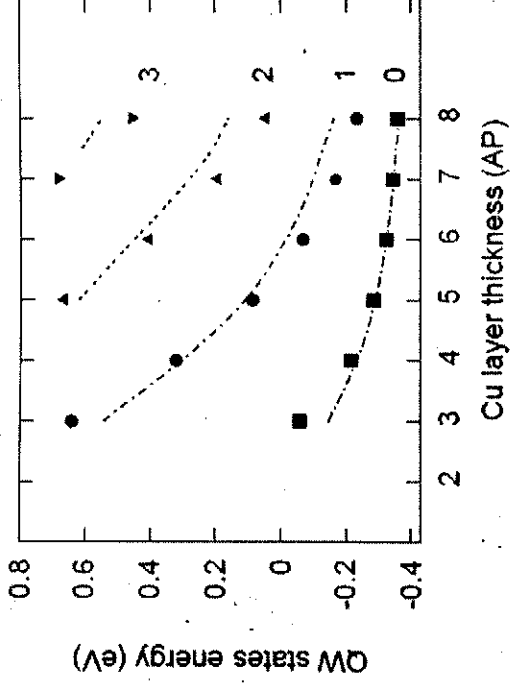


图 2-7 $[\text{Co/Cu}]_n$ 超晶格中计算出的量子阱态能级与 Cu 层厚度的关系。虚线为自由电子模型拟合的结果。

2.5 Layer-KKR 方法在磁性隧道结计算中的应用

2.5.1 Fe/MgO/Fe 单晶隧道结的第一性原理计算

2001 年 W.H. Butler 等人首先对 Fe/MgO/Fe(001)结构的隧道结电子结构和隧穿性质进行了第一性原理计算[30], 并理论预言: 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电阻的主要原因, 因为 Fe 费米面多子 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。计算中, 通过建立可靠的 Fe(100)和 MgO 之间界面物理模型, 然后利用 Layer KKR 方法对 Fe/MgO/Fe(001)电子结构进行了计算, 并结合 Landauer 方程进行了输运性质的计算, 能得到该系统的隧穿电导和电阻。

2.5.1.1 Fe/MgO/Fe 原子和界面结构

首先介绍一下 Fe/MgO/Fe(001)的原子和界面结构。MgO 为 NaCl 结构, 如图 2-8 所示, 晶格常数为 4.212 Å。Fe 为体心立方结构, 晶格常数为 2.866 Å, 因此 MgO 长在 Fe 单晶上有 3.8%的晶格失配($a_{\text{MgO}} > \sqrt{2}a_{\text{Fe}}$)。这种失配在薄的 MgO 厚度($< \sim 3\text{nm}$)下通过沿[001]方向的拉伸应变和水平方向的压应变而可能保留。实验证明[32], 在 Fe(001)面内, 相对晶轴方向为 Fe[100]/MgO[110]。基于局域自旋密度近似(LSDA)和全势线性性级加平面波方法(Full-potential Linearized Augmented Plane Wave-FLAPW)的密度泛函理论(DFT)计算, 以及低能电子衍射(LEED)的实验结果, 均证明 Fe/MgO 界面处 Fe 原子位于 O 原子的正上方。普遍认为, Fe-O 原子面的距离为 2.16 Å, Fe 和 MgO 的电子结构之间仅有很弱的相互作用。

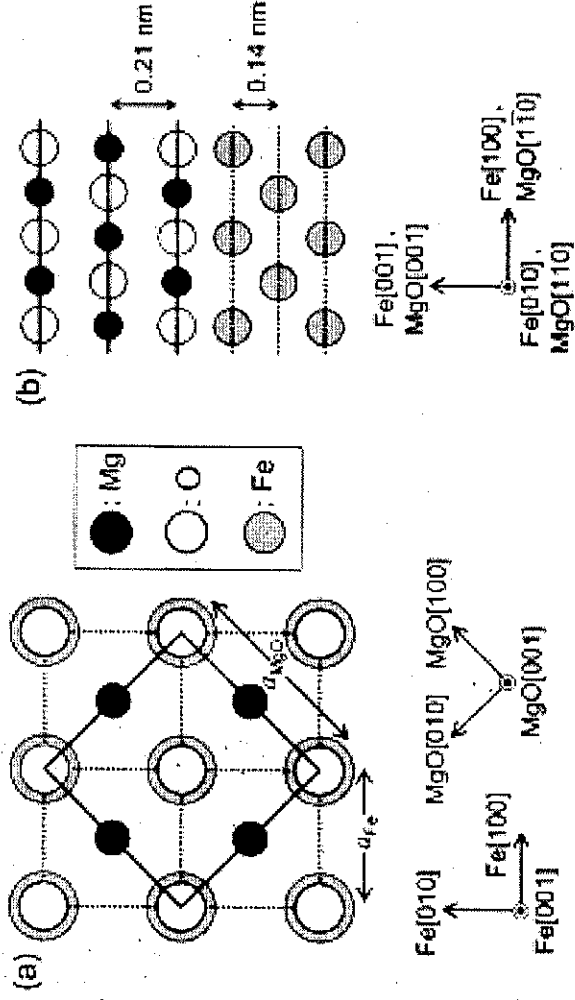


图 2-8 NaCl 结构的 MgO, 以及 Fe(001)/MgO(001)界面原子结构。图片来源于文献[14]。

2.5.1.2 Fe/MgO/Fe 中多数自旋 Δ_1 对称性电子态的隧穿

图 2-9 为二维布里渊区中, $k_{\parallel}=0$ 处每个 Fe(100) Bloch 态在隧道结中相关的隧穿态密度(Tunneling DOS)。Layer-KKR 计算中, 定义隧穿态密度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。

对在 $k_{\parallel}=0$ 处平行态多数电子和少数电子、反平行态多子-少子和少子-多子的 4 个通道中计算出的隧穿态密度可以解释 Fe/MgO/Fe 具有巨大隧穿磁电阻的原因。

由电子波函数的立方对称性, 可以将费米面附近沿 Fe(001)方向运动的 spd 电子波函数分成 $\Delta_1(s, p_z, d_z^2)$ 、 $\Delta_5(p_x, p_y, 3d_{xz}, 3d_{yz})$ 、 $\Delta_2(d_{xy})$ 和 $\Delta_2(d_{xy})$ 对称性, 如图 2-10 所示。

这些对称性普遍概括了 fcc 和 bcc 过渡金属的电子波函数对称性, 不同对称性的波函数在 MgO 势垒中的衰减率有很大的差别。对 Fe 而言, 多数自旋电子带(Majority-spin band)电子波函数具有 Δ_1 、 Δ_5 和 Δ_2 对称性, 少数自旋电子带(Minority-spin band)电子波函数具有 Δ_5 、 Δ_2 和 Δ_2 对称性。

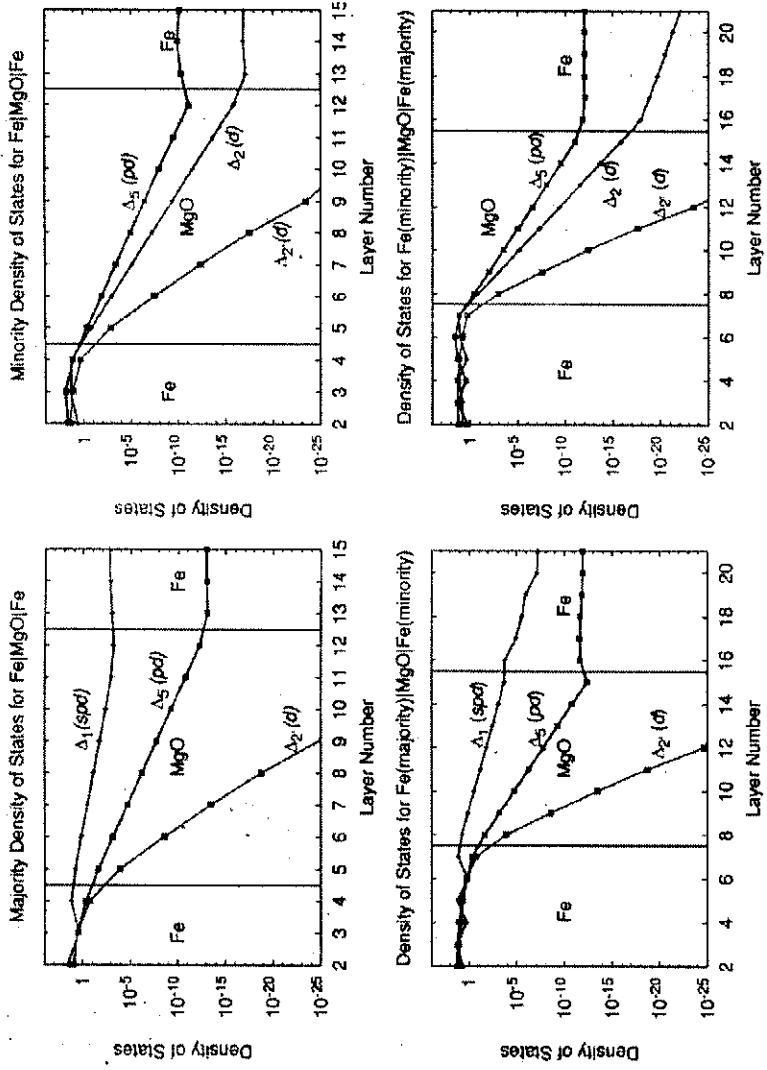


图 2-9 Fe/MgO/Fe 在 $k_{\parallel}=0$ 处平行态多数电子和少数电子、反平行态多子-少子和少子-多子的 4 个通道中的不同对称性 Bloch 电子隧穿态密度[4]。

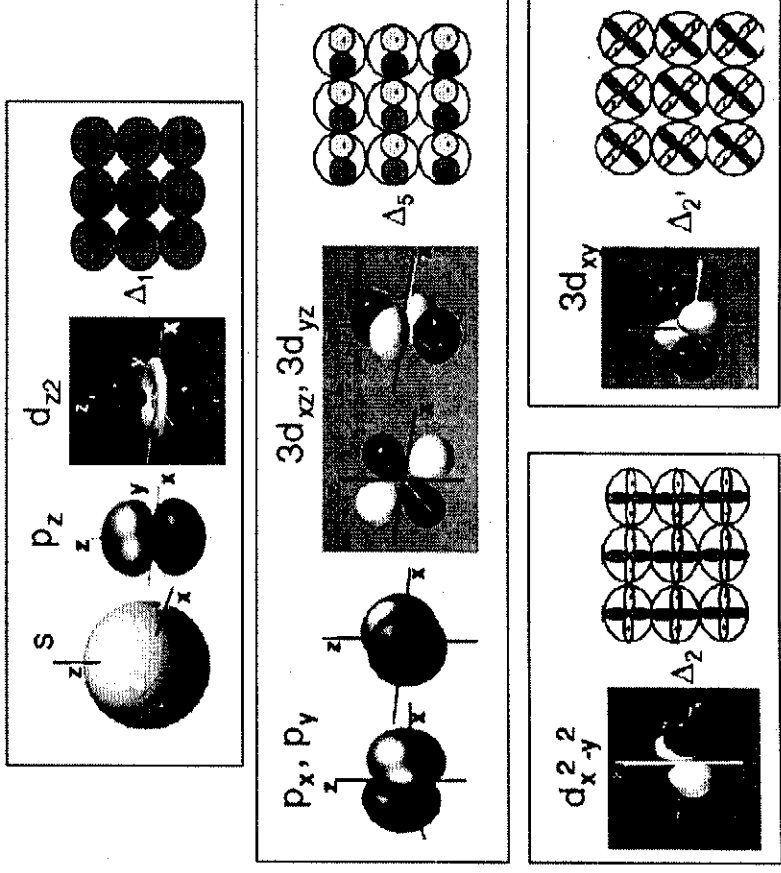


图 2-10 根据不同电子波函数对称性的原子轨道重组。

从图 2-9 的计算结果中可以看到, 对于两个 Fe 电极平行磁矩排列情况下, 只有多数电子通道中存在较慢衰减的 Δ_1 态, 所以其电导将高于少数电子通道情况。另外一个较慢衰减的为 Δ_3 态, 它在两种通道中均有出现。Fe 的多子和少数通道中均有一个 Δ_2 态和 MgO 中的 Δ_2 态耦合, 由于在费密能级附近没有 Δ_2 能带, 所以它很快衰减。另外在 Fe 少数通道存在 Δ_2 态与 MgO 中 Δ_2 态耦合, 其衰减速度比 Δ_3 态快, 但较慢于 Δ_2 态。而两个 Fe 电极平行反磁矩排列情况下, Δ_1 态在右端 Fe 电极中衰减较快, 所以隧穿几率低。因此对称性 Δ_1 的多数自旋电子在平行态中的较大隧穿几率是 Fe/MgO/Fe 具有高巨磁电阻效应的主要原因。而反平行情况下, 多数自旋 Δ_1 对称性电子隧穿受阻, 可以从图 2-11 所示的 Fe 多数自旋电子(自旋向上)和少数自旋电子(自旋向下)的不同对称性电子能带色散看出。

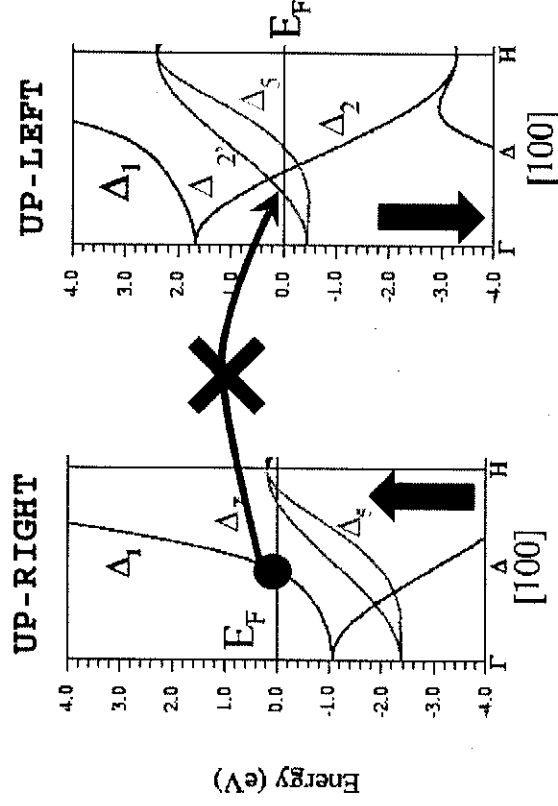


图 2-11 Fe 多数自旋电子(自旋向上)和少数自旋电子(自旋向下)的不同对称性电子能带色散。Fe/势垒/Fe 中磁化反平行情况下多数自旋 Δ_1 对称性电子隧穿受阻, 在反平行 Fe 层中没有相应的多数自旋 Δ_1 对称性电子对应入射电子。

2.5.1.2 相干隧穿和非相干隧穿

通过第一性原理的电子结构计算, 可以用图 2-12 来简要描述单晶 MgO(001) 势垒隧道结中的相干隧穿(coherent tunneling)和非晶 Al-O 势垒的磁性隧道结中非相干隧穿(incoherent tunneling)的区别。

由于在单晶 MgO(001)势垒隧道结中, 电子波函数在垂直于输运方向具有二维晶体周期对称性, 电子的横向晶体动量不为零。若假定隧穿过程是理想的, 自旋和电子横向晶体动量在隧穿过程中保持守恒, 即所谓的相干隧穿(Coherent Tunneling)。

图 2-12 中(a)和(b)分别是不同对称性的电子隧穿通过 Al-O 势垒和 MgO 势垒的示意图, 隧道结电极材料选为典型的 3d 铁磁材料 Fe(001)晶体。在铁磁电极中存在不同对称性波函数的 Bloch 态电子。对于非晶 Al-O 势垒的磁性隧道结, 如图 2-12 (a)所示, 在势垒处没有晶体对称性, 铁磁电极中不同对称性的 Bloch 态电子都可以和 Al-O 势垒中的渐失态(Evanescent states)耦合, 即都有一定的穿透几率, 这种隧穿可以称为非相干隧穿。而对于单晶 MgO (001)势垒的隧道结, 如图 2-12 (b)所示, 在势垒处存在晶体对称性, 铁磁电极中不同对称性的 Bloch 态电子在势垒处具有不同的隧穿几率, 对于 Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)的情况, 多数电子具有 Δ_1 对称性的 Bloch 态相对其它对称性的 Bloch 电子态(如 Δ_2 和 Δ_5 等)具有较大的隧穿几率。因此在这样的系统中, 隧穿电流具有更大的自旋极化率, 导致巨大的隧穿磁电阻效应。

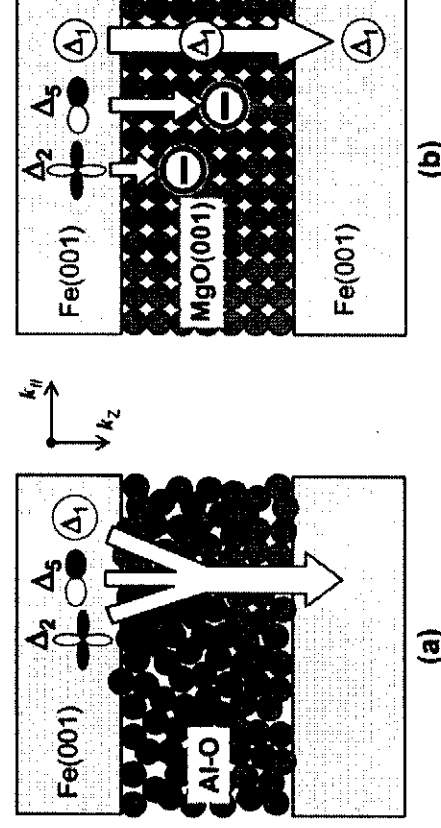


图 2-12 不同对称性的电子隧穿通过 Al-O 势垒(a)和 MgO 势垒(b)的示意图。

2.5.1.3 Fe、Co、Ni 不同晶面 Bloch 电子态类型和对称性

也许读者会提出问题, Fe(001)/MgO/Fe 中会存在以如此大的 TMR, 即存在自旋相关的 Δ_1 对称性电子会出现通过 MgO 势垒的较大隧穿差异, 这是否仅是一个巧合? 若使用其它铁磁性金属晶体, 如 bcc Fe、fcc Co 和 fcc Ni 等, 是否可以发现同样的现象? 通过对能带结构和电子对称性的仔细分析不难回答这个问题。

bcc Fe、fcc Co 和 fcc Ni 三种常用铁磁金属的自旋极化能带结构可见于参考文献[19]。可以将 bcc Fe、fcc Co 和 fcc Ni 在 [100]、[110]和[111]三种不同晶面下 $k_{\parallel}=0$ 的 Bloch 态类型和对称性列于表 2-1 中。

对 bcc Fe 来说, 能带结构显示除了 [100]晶面的少数自旋电子通道之外(不存在含 s 电子的 Δ_1 对称性能带), 其它晶面如 [111]和 [110]方向各自旋通道都有多数具有 s 特征的 Δ_1 对称性能带(如 [110]为 Σ_1 , [111]为 Δ_1), 并且具有该对称性的能带也横

跨少数自旋通道的费米能级。因此,基于这样的对称性区分, bcc Fe在[100]方向应当在隧穿电导上呈现最大的差异。

表 2-1 bcc Fe、fcc Co 和 fcc Ni 三种常用铁磁金属在[100]、[110]和[111]三种不同晶面下 $k_{\parallel}=0$ 的 Bloch 电子态类型和对称性。

		[100]	[110]	[111]
bcc Fe	多数自旋	$\Delta_1 \Delta_2 \Delta_3$	$\Sigma_1 \Sigma_3$	Λ_1
	少数自旋	$\Delta_2 \Delta_2' \Delta_3$	$\Sigma_1 \Sigma_3$	Λ_1
fcc Co	多数自旋	Δ_1	Σ_1	Λ
	少数自旋	$\Delta_1 \Delta_3$	$\Sigma_2 \Sigma_4$	Λ
fcc Ni	多数自旋	Δ_1	Σ_1	Λ
	少数自旋	$\Delta_1 \Delta_2 \Delta_3$	$\Sigma_1 \Sigma_2$	Λ_3
不同对称性电子 所含的角动量分量		$\Delta_1(s,p,d)$	$\Sigma_1(s,p,d)$	$\Lambda_1(s,p,d)$
		$\Delta_2(d)$	$\Sigma_2(p,d)$	$\Lambda_3(d)$
		$\Delta_2'(d)$	$\Sigma_4(d)$	
		$\Delta_3(p,d)$		

所以不难预计,对于bcc Fe、fcc Co和fcc Ni,仅有bcc Fe在[100]晶面上具有 Δ_1 电子的完全极化性质,即仅在多数自旋电子通道中存在 Δ_1 对称性电子。在bcc Fe的其它晶面方向上,或者在fcc Co和fcc Ni的任意晶面上,又或者在多晶材料中,多数和少数两个自旋方向上同时具有 s 特征状态的存在,将导致电子在势垒区域衰减速率相近,这使得磁电阻(TMR)较小,并不受势垒厚度变化的影响。

2.5.2 Fe/FeO/MgO/Fe 的隧穿磁电阻效应

早期理论预言的Fe/MgO/Fe中超过1000%的TMR的现象[4][15],而随后在实验上典型的TMR观测数值为200%左右[16][17],近年来随着材料制备的不断优化,才有所提高,如Y. M. Lee等人最近在CoFeB/MgO/CoFeB中观测到500%的室温TMR和1000%的低温TMR现象[18]。Meyerherm等提供的证据表明[20][21],当MgO沉积到Fe(001)面上时通常会在Fe和MgO的界面形成一层FeO。这会提出一些疑问:FeO层的形成是否会导致理论与实验TMR之间差别产生的原因?能否通过防止界面FeO层的形成极大的提高TMR? FeO层导致TMR减小的机制究竟是什么? X.-G. Zhang等人[22]对Fe/FeO/MgO/Fe的电子结构和自旋相关隧穿电导第一性原理计算结果回答了这些疑问。

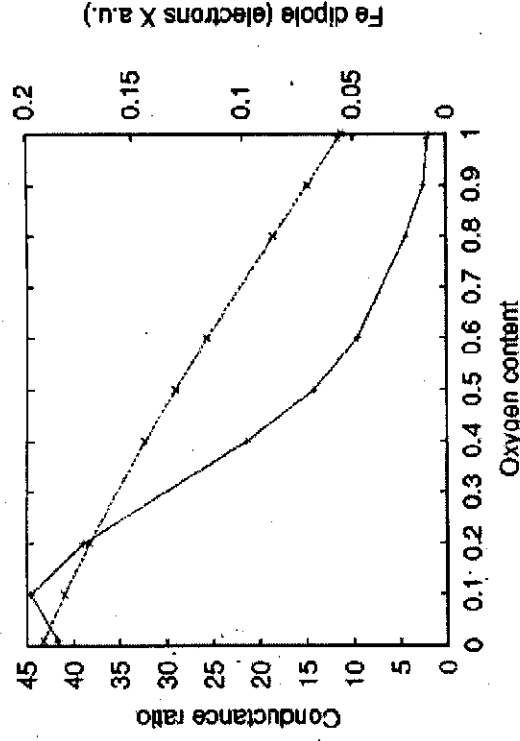


图 2-13 Fe/FeO/MgO/Fe 隧道结中, 随着 FeO 层中 O 含量的增加电导比值(亦为隧穿磁电阻)呈指数单调下降趋势。图片来源于文献[22]。

2003年, X.-G. Zhang等人[22]利用Layer-KKR方法, 通过对Fe/FeO/MgO/Fe和Fe/MgO/Fe隧道结的电子结构和隧穿磁电导的第一性原理计算发现: 在Fe衬底和MgO层界面间一个原子层的FeO的形成会极大减小隧穿磁电阻。这是因为Fe和O的结合减小了平行情况下的隧穿电导, 而对反平行电导几乎无影响。计算表明随着FeO层中O含量的增加隧穿磁电阻呈指数单调下降趋势, 如图 2-13所示。

参考文献

- [1] J. M. MacLaren, S. Crampin, D. D. Vvedensky, and J. B. Pendry, "Layer Korringa-Kohn-Rostoker technique for surface and interface electronic properties", *Phys. Rev. B* **40**, 12164 (1989).
- [2] J. M. MacLaren, S. Crampin, D. D. Vvedensky, R. C. Albers, and J. B. Pendry, "Layer Korringa-Kohn-Rostoker electronic structure code for bulk and interface geometries", *Comput. Phys. Commun.* **60**, 365 (1990).
- [3] 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).
- [4] 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).
- [5] J. Korringa, "On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal", *Physica* **13**, 392 (1947).

- [6] W. Kohn, N. Rostoker, "Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium", *Phys. Rev.*, **94**, 1111 (1954).
- [7] J. B. Pendry, *Low-Energy Electron Diffraction* (Academic, New York, 1974).
- [8] A. Gonis, X.-G. Zhang, J. M. MacLaren, and S. Crampin, "Multiple-scattering Green-function method for electronic-structure calculations of surfaces and coherent interfaces", *Phys. Rev. B* **42**, 3798 (1990).
- [9] O. K. Anderson, "Simple approach to the band-structure problem", *Solid State Comm.* **13**, 133-136 (1973).
- [10] R. Landauer, *IBM J. Res. Develop.* **1** 223 (1957).
- [11] E. Y. Tsymbal and D. G. Pettifor, "Perspectives of Giant Magnetoresistance", *Solid State Physics*, **56**, 113 (2001).
- [12] W. H. Butler, X.-G. Zhang and D. M. C. Nicholson, "First-Principles Calculations of Electrical Conductivity and Giant Magnetoresistance of Co[Cu/Co Spin Valves]", *Phys. Rev. B* **52**, 13399 (1995).
- [13] W. H. Butler, X.-G. Zhang, D. M. C. Nicholson, T. C. Schulthess and J. M. MacLaren, "Giant Magnetoresistance from an Electron Waveguide Effect in Cobalt-Copper Multilayers", *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3216 (1996).
- [14] S. Yuasa and D. D. Djayaprawira, "Giant tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with a crystalline MgO(001) barrier", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** R337-R354 (2007).
- [15] J. Mathon and A. Umerski, "Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial Fe/MgO/Fe (001) junction", *Phys. Rev. B* **63**, 220403 (2001).
- [16] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, "Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions", *Nat. Mater.* **3**, 868 (2004).
- [17] S. S. P. Parkin, Ch. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and See-Hun Yang, "Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers", *Nat. Mater.* **3**, 862 (2004).
- [18] 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).
- [19] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, "Calculated Electronic

Properties of Metals", Pergamon, New York, 1978.

- [20] 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).
- [21] H.L. Meyerheim, R. Popescu, N. Jedrecy, M. Vedpathak, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, B. Heinrich, and J. Kirschner, "Surface x-ray diffraction analysis of the MgO/Fe (001) interface: Evidence for an FeO layer", *Phys. Rev. B* **65**, 144433 (2002).
- [22] 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).

第三章 Fe/Mg/MgO/Fe 单晶隧道结的隧穿特性

3.1 MgO 单晶势垒隧道结中的界面超薄 Mg 插层

在第一章曾经提到,为进一步实现超过 250Gb/in^2 甚至达到 500Gb/in^2 的高密度磁记录,需要在提高磁读头的灵敏度、亦即磁性隧道结材料的 TMR 磁电阻比值的同时,降低磁读头中的隧道结电阻或者电阻-面积乘积 (Resistance-Area product, RA)。因此隧道结磁读头中的结势垒厚度需要进一步减小,但同时又必须至少保持隧道结材料的隧穿电阻(TMR)比值。对于 MgO 单晶势垒的磁性隧道结,若减小势垒厚度至 1 nm 以下,在材料制备过程中 MgO 势垒将较难形成单晶结构。所以,具有较高 TMR 效应、并同时具有小于 1 nm 势垒层厚度隧道结的制备,是目前对隧道结材料特别是 MgO 单晶势垒隧道结加工技术的一个挑战。

最近在 MgO 势垒磁性隧道结的实验制备[1-8]中,为使 MgO 势垒在铁磁电极上形成良好的单晶(001)晶相,通常在底部铁磁电极和 MgO 之间生长一层较薄的非磁性金属 Mg,厚度一般为 $0\sim 10\text{ \AA}$ 。

例如 2005 年日本 Anelva 公司电子设备部的 K. Tsunekawa 等人[1]通过在 CoFeB/MgO(001)/CoFeB 隧道结中底部 CoFeB 和 MgO(001)势垒中插入约 $4\text{ \AA}$ 的 Mg,部分代替 MgO 势垒的 Mg 薄层的插入不仅可以使隧道结电阻 RA 有效降低至 $2.4\text{ }\Omega\mu\text{m}^2$,并同时保持甚至提升 TMR 比值。其中 Mg 层部分但没有全部被氧化,对 MgO 势垒较薄的情况下能够很好地提升 MgO(001)的晶向。

随后,2006 年美国 Delaware 大学的 T. Moriyama 等人[3]在 FeCo/MgO/FeCo 隧道结的制备中同样使用了增加界面 Mg 层的技术,证明 Mg 的加入有效地避免了 FeCo 层的氧化,在 FeCo 和 MgO 之间的 Mg 层为 0.29 nm 厚度时, TMR 具有极大值 84% 。

2007 年美国 Cornell 大学 J. C. Read 等人[4]对 CoFeB/MgO 双层薄膜使用 X 光电子发射谱(x-ray photoemission spectroscopy)进行了界面氧化结构的细致分析,结果表明:CoFeB/MgO 易形成 FeO_x 和 CoO_x ,虽然 375°C 的真空退火(Vacuum Annealing)后能够有效减小 FeO_x 和 CoO_x 的形成,但同时会形成一层混合物 MgB_xO_y 。界面 Mg 的加入能够有效减小甚至消除 B、Fe 和 Co 氧化物的形成。这与同年同单位的 J. J. Cha 等人[5]在 CoFeB/MgO/CoFeB 隧道结中使用电子能量损失谱(Electron energy-loss spectroscopy)得到的 B 氧化物被插入 Mg 层并退火后所消除的证据基本一致。

同年,法国 Y. Lu 等人[6]对 CoFeB/MgO/CoFeB 隧道结中 Mg 层的作用进行了更为仔细的分析,原位高能电子衍射(in situ reflection high energy electron

diffraction, RHEED) 和高分辨透射电镜 (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 的结果表明: CoFeB/MgO 界面插入 $2\sim 6\text{ \AA}$ Mg 层的磁性隧道结, 随后生长的 MgO 层更容易形成(001)单晶结构, 如图 3-1 所示。在一定厚度的 Mg 情况下, 例如插入 $4\text{ \AA}$ 的界面 Mg 层并在 400°C 度退火后, 所得到的隧道结的 TMR 比值(120%)能够相对没有 Mg 插层的情况(47%)有较大幅度提升, 如图 3-2 所示。Mg 较厚时, 由于 Mg 的六角结构会导致降低 MgO 的晶化, 所以磁电阻在 Mg 达到一定厚度后反而有所降低。

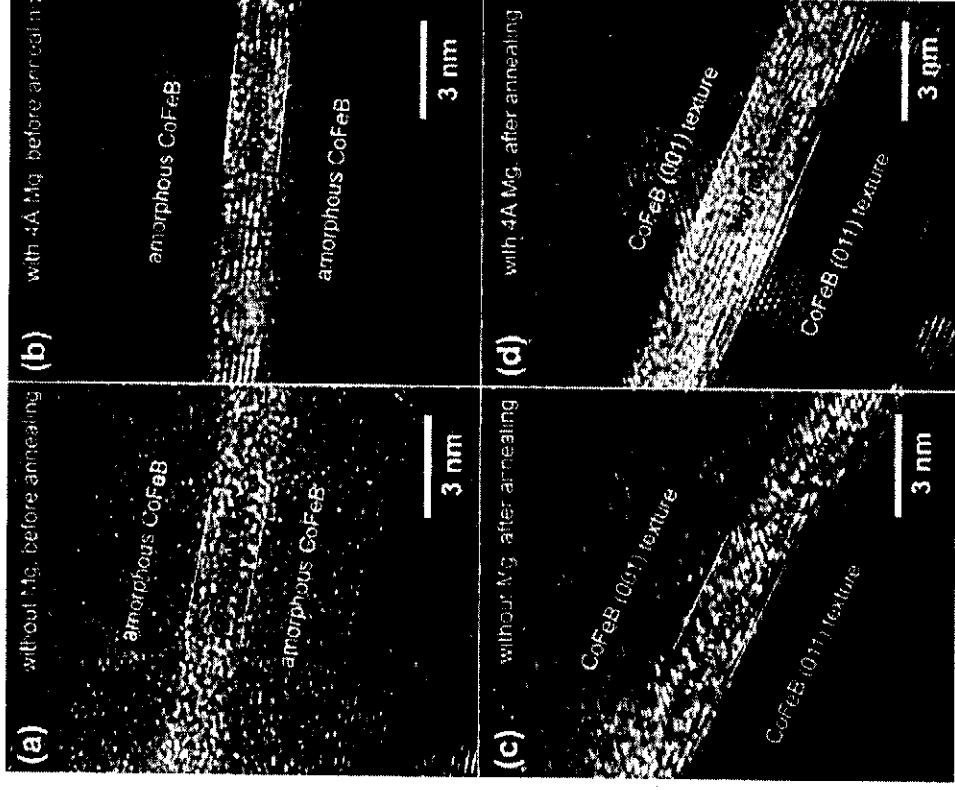


图 3-1 CoFeB/MgO/CoFeB 隧道结截面的高分辨透射电镜图。(a)和(c)是没有 Mg 层插入的情况, (b)和(d) 是 MgO 和底部 CoFeB 中插 Mg 的情况。可以看到界面处 Mg 层的插入对 MgO(001)良好单晶结构势垒的形成起到了重要作用。来源于文献[6]。

2008 年, 台湾 Yunlin 科技大学 L. Ye 等人[8]对使用垂直磁化电极材料、并在 MgO 势垒两边都插入 Mg 层的 $(\text{Co/Pd})_{10}/\text{MgO}/(\text{Co/Pt})_5$ 隧道结进行了研究, 发现 Mg 的加入不仅增加了自由层和钉扎层的矫顽力, 而且对隧道结 TMR 比值有较为显著的提升(从 10%至 32%)。

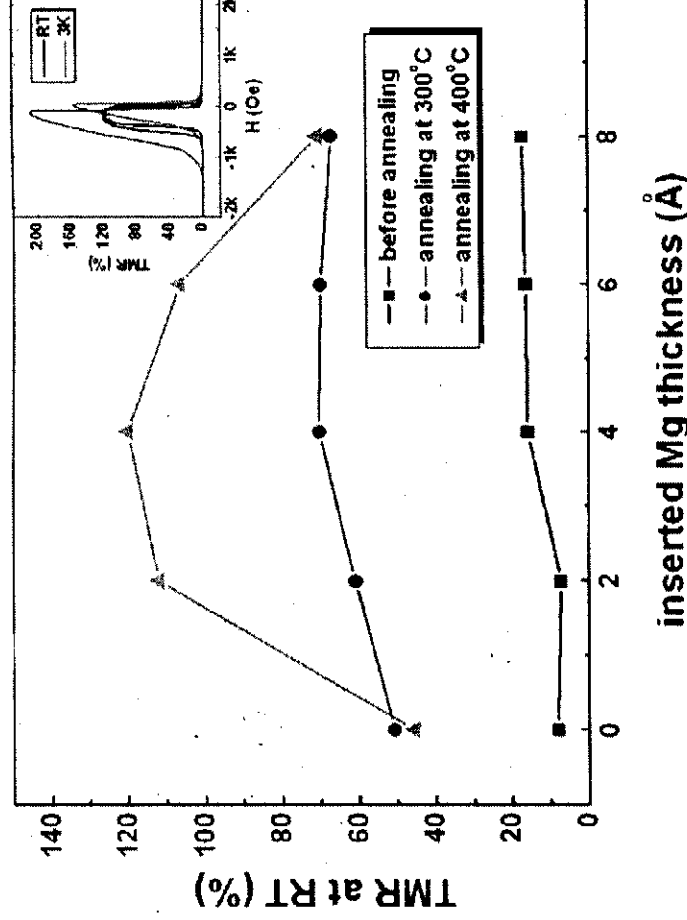


图 3-2 CoFeB/MgO/CoFeB 隧道结磁电阻在不同退火情况下, 随插入 Mg 层厚度的变化。右上角小图为插入 4 Å 的 Mg 层并在 400 度退火后, 室温和低温 (3 K) 下 TMR 随磁场变化的曲线。图片来源于文献[6]。

总结以上诸多已发表的实验中的结论, MgO 势垒隧道结中铁磁电极和 MgO 之间界面中插入非磁性金属 Mg 薄层的作用可以体现为以下几个方面:

- 1) 部分氧化但没有完全氧化成为 MgO 的 Mg 层可以有效地降低隧道结的电阻, 并且保持了较高的 TMR 效应;
- 2) 较为容易形成单晶的 Mg 可以作为一个晶种子层 (crystalline seed), 为随后在 Mg 上生长的 MgO 层形成单晶结构提供保障。相比 MgO 势垒直接生长在铁磁电极的情况, 铁磁电极/MgO 界面插入 Mg 层的磁性隧道结, 随后生长的 MgO 层更容易形成(001)单晶。
- 3) 铁磁电极/MgO 界面 Mg 层的插入可以有效地避免铁磁电极层中界面金属的部分氧化。通常情况下, 以 Fe 元素为主的铁磁电极, 在靠近 MgO 势垒附近的界面处容易出现 FeO 等氧化物, 而界面存在的 FeO 已经被证实它是减弱隧道结磁电阻 TMR 信号的主要原因之一。
- 4) 隧穿电子在 Mg 层中的自旋相干性可以得到有效保持: 文献[2]中的实验证明, 插入 10 Å 的 Mg 层后仍有明显的 TMR 磁电阻信号, 证明隧穿电子的自旋相干性可以得到有效保持, 表明 Bloch 电子在 Mg 层中具有较长的扩散长度 (diffusion length)。

尽管这些实验上已证实 Mg 的插入会提高隧道结界面和势垒质量,并且在一定情况下会增大隧道结的磁电阻 TMR 比值,但不难提出这样一个问题:由于这些 Mg 层并没有在界面处完全被氧化成 MgO,那么非磁性金属 Mg 在磁性隧道结的界面处究竟起到什么样的内禀作用?这个问题仍需要从理论计算上来进行分析和回答。

2008 年,北京航空航天大学 F. Yang 和 X. Bi 对 Fe(100)/MgO(100)/Fe(100)和 Fe(100)/Mg/MgO(100)/Mg/Fe(100)结构隧道结进行了第一性原理电子结构计算[9]。计算中采用基于局域自旋密度近似(LSDA)的 discrete variational 方法(DVM)。DVM 方法通过求解原子团簇(cluster)的单电子 Kohn-Sham 方程来得到特征向量、本征值和 Mulliken 原子轨道占据(Mulliken atomic orbital populations),进而利用 Lorentzian 函数的分立本征值谱(discrete eigenvalues spectrum)得到局域自旋态密度和局域磁矩。但该计算中仅从电子结构角度给出 Mg 对磁电极材料磁矩的影响,表明界面 Mg 的加入增强了界面 Fe 层磁矩和自旋极化,而且计算中得到的界面电荷转移较大,如图 3-3 所示,在存在 Mg 的情况下,界面 Mg 层中的原子获得了约 0.55 个电子。

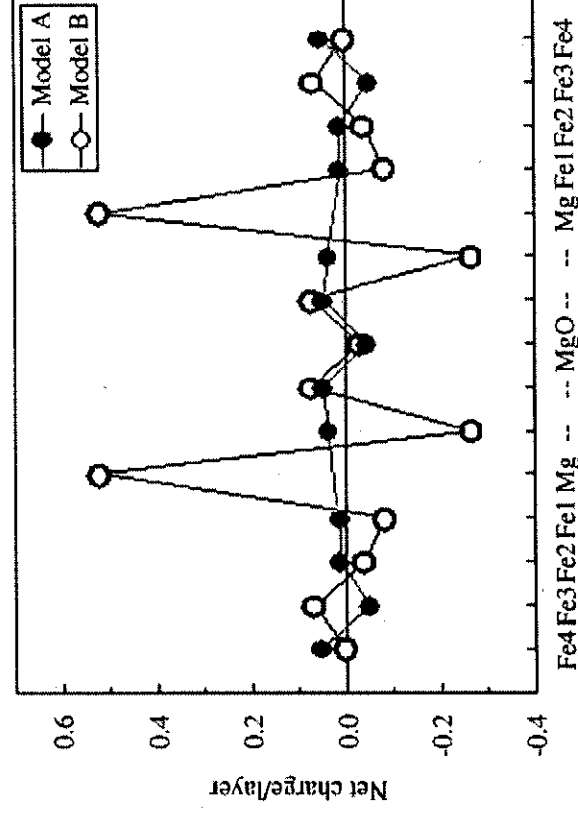


图 3-3 文献[9]中报道的 Fe/Mg/MgO/Mg/Fe 的电子结构计算中,存在(Model B)和不存在 Mg 插入层(Model A)分别计算得到的每层静电荷(net charge)。

本章中以下数节,将详细介绍通过利用 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。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 MgO 势垒的隧道结中 Mg 插入层不仅不会降低隧道结电阻,反而能够保持甚至提高 TMR 比值。

3.2 非对称 Fe/Mg/MgO/Fe 单晶隧道结的电子结构与输运计算

3.2.1 Fe/Mg/MgO/Fe 的原子与界面结构

通常情况下,块体 Mg 的稳定晶体结构为六角密堆(hcp),且其晶格常数比 Fe 要大。但这里由于 Mg 薄层生长在 Fe 上,较容易形成 Fe bcc (001)的外延晶体结构。简单起见,这里对 Fe(001)/Mg/MgO/Fe 的计算仅考虑了界面处插入厚度为 1 ML Mg 层的情况,并假设在 Fe 上生长的 Mg 继承了 Fe 层的 bcc (001) 外延晶体结构。

在隧道结平行于界面的 2 维平面(沿[100]轴)内,插入层 Mg 在 2 维平面内的晶格常数与 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 Å,而势垒层 MgO 的面内晶格常数则取为 Fe 的 $\sqrt{2}$ 倍。这样所有原子层晶格能够在平面上全部外延匹配。

隧道结垂直于界面方向(沿[001]轴)上的原子间距允许弛豫(relaxation)。这里势垒层 MgO 的晶面间距(lattice spacing)的取法有两种,一种取为 Fe 的 $\sqrt{2}$ 倍(为 2.026 Å);另一种取为 2.21 Å,与实验制备外延结构的 Fe/MgO/Fe 中 MgO 的晶面间距一致。MgO 势垒层的厚度固定为 8 原子层(ML),总厚度约 2 nm。对于底部含有 Mg 插入层的 Fe/Mg/MgO 界面结构弛豫,我们使用了基于平面波基组展开的 PWscf 平面波赝势程序[10]对 Fe-Mg 和 Mg-MgO 界面间距进行优化,具体细节见下一节;对于非对称的 Fe(001)/Mg/MgO/Fe 隧道结,顶部 MgO/Fe 的界面结构直接采用之前 Fe/MgO/Fe 中的计算结构。

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 原子球的半径根据 MgO 晶面间距的不同选取:分别选为 1.022 Å 和 1.427 Å(对应 MgO 晶面间距 2.026 Å),或对应晶面间距的增大而相应比例增大。

特别的,插入的 Mg 层各原子假设和 MgO 中 Mg 原子一样,ASA 球半径取为 1.022 Å,并且在与 MgO 邻近的 Mg 原子层空位上(垂直界面方向上完全对应紧邻层的 O 原子),放置一个半径为 0.9476 Å 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 Å,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。

3.2.2 Fe/Mg/MgO 的界面结构弛豫

在对 Fe/Mg/MgO 界面结构的 PWscf 平面波赝势程序弛豫计算[10]中, 我们使用了 16 原子/超元胞(atom/supercell)的结构, 即超晶胞中含有 5 个(001) Fe 层、1 个(001) Mg 层和 5 个(001) MgO 势垒层。计算采用了 PWscf 的 Quantum ESPRESSO 软件包³中的结构优化(Structural Optimization)功能计算。

平行于界面的 2 维平面(沿[100]轴)的晶格常数取为 2.866 Å, 而垂直于界面方向(沿[001]轴)的所有原子间距(lattice spacing)允许弛豫。PWscf 程序中计算 Fe/Mg/MgO 超元胞的原子结构(y,z)平面如图 3-4 所示。

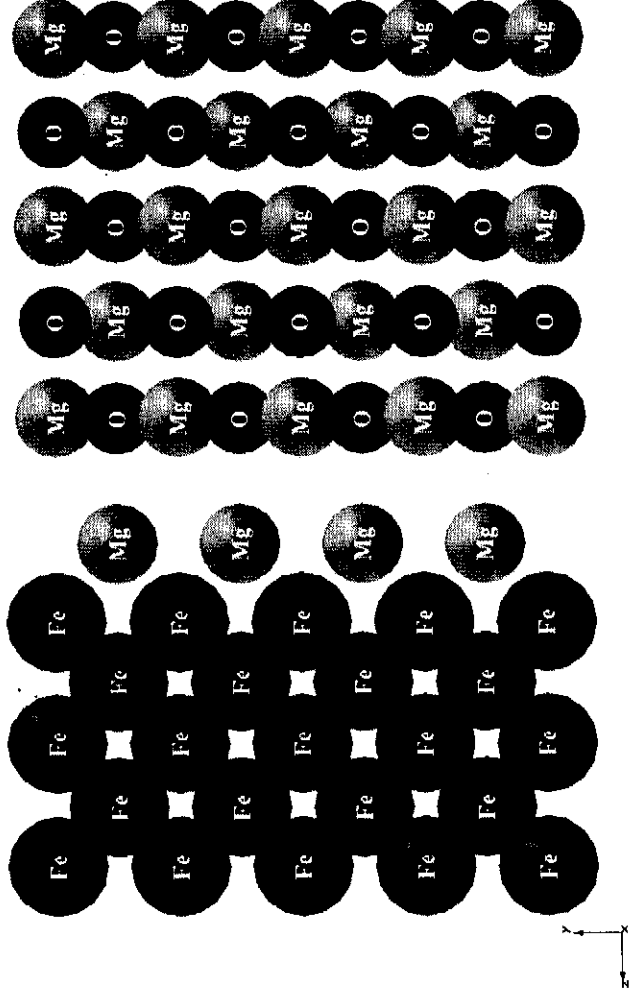


图 3-4 PWscf 中计算 Fe/Mg/MgO 超元胞的原子结构(y,z)平面示意图。图中 Fe-Mg 和 Mg-MgO 在 z 方向上的间距为弛豫优化后的结果。

计算中使用的平面波截断能量取为 54 Ry (约为 735 eV)⁴, k 点选取采用以 Gamma 点为中心的 Monkhorst-Pack 网格选取方法, k 网格参数为 $9 \times 9 \times 1$ 。交换关联能泛函使用 PW-91 形式的 GGA 泛函⁵。结构弛豫优化中使用了 PWscf 程序中定义的 BFGS 准牛顿 (Quasi-Newton)算法, 其中对力收敛参数定为 1×10^{-3} Ry/a.u.。

优化计算的结果表明: 垂直隧道结界面方向上, Fe/Mg/MgO 界面处 Fe-Mg 间距为 1.837 Å, Mg-MgO 间距为 2.943 Å。

³ PWscf 程序是基于 GNU General Public License 的 Open Source Package。

<http://www.quantum-espresso.org/project.php>

⁴ 1 Ry = 13.6058 eV。

⁵ Perdew 和 Wang 于 1991 年提出的 GGA 交换泛函。

3.2.3 Fe/Mg/MgO/Fe 的电子结构和磁性

具体对 Fe(001)/Mg/MgO/Fe 隧道结的电子结构计算采用 Layer-KKR 方法, 在两端 bcc Fe 半无限长电极之间的 Fe/Mg/MgO/Fe 各层势迭代自洽 (self-consistent) 计算求解。自洽计算收敛后, 对 Fe/Mg/MgO/Fe 各层原子的电子结构进行了分析。

为准确得到 MgO 能带与电极 Fe 和 Mg 的相对位置, 通常需要在 Layer-KKR 的自洽计算中允许层与层之间的电荷重分布 (Rearrangement of Charge)[11]。图 3-5 给出了 Fe/Mg/MgO/Fe 的各原子层之间的电荷重分布情况, 其中势垒层 MgO 的晶面间距 (lattice spacing) 取为 Fe 的 $\sqrt{2}$ 倍 (为 2.026 Å)。

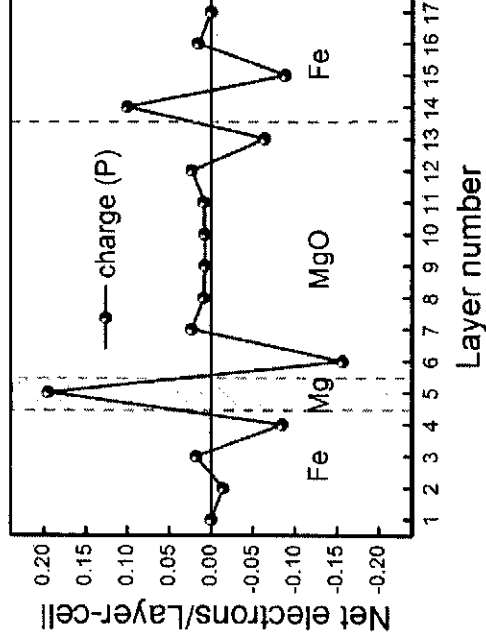


图 3-5 Fe/Mg/MgO/Fe 的各原子层之间的电荷重分布。势垒层 MgO 的晶面间距 (lattice spacing) 取为 Fe 的 $\sqrt{2}$ 倍 (为 2.026 Å)。

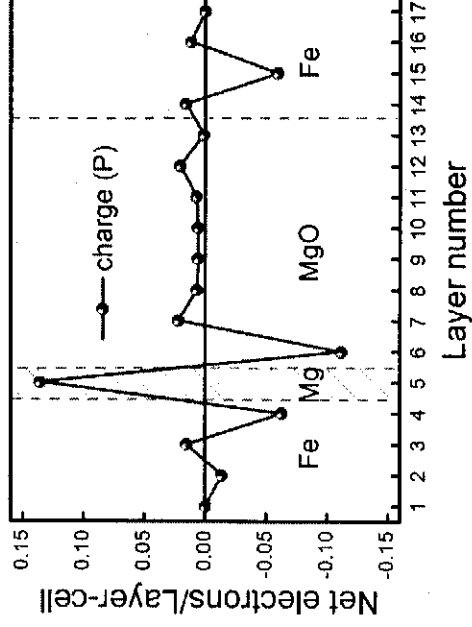


图 3-6 Fe/Mg/MgO/Fe 的各原子层之间的电荷重分布。势垒层 MgO 的晶面间距 (lattice spacing) 取为 2.21 Å, 与实验制备外延结构的 Fe/MgO/Fe 中 MgO 的晶面间距一致。

可以看到右侧界面 MgO/Fe 中(对应 Fe/Mg/MgO/Fe 顶部势垒界面), 在界面 MgO 层和 Fe 层中出现了一定的电荷转移, 靠近 MgO 势垒界面的 Fe 层得到了大约 0.10 个电子。而对于左侧界面 Fe/Mg/MgO(对应 Fe/Mg/MgO/Fe 底部势垒界面), 在界面 MgO 层和 Mg 层中同样出现了一定的电荷转移, 界面 Mg 层大约得到了 0.19 个电子。

如果将 MgO 势垒层中的晶面间距取为 2.21 Å, 与实验制备外延结构的 Fe/MgO/Fe 中 MgO 的晶面间距一致, 再次得到的电荷重分布显示为图 3-6。可以看到, 这时顶部界面处 MgO 和 Fe 的电荷转移大幅度减小, 并且底部界面中 Mg 层中的电荷转移同样减小为约 0.14 个电子。这样的界面电荷转移通常认为还是比较小并且合理的, 并且远比文献[9]中报道的电荷转移要小。因此后续计算中, 将使用 2.21 Å 的 MgO 晶面间距。

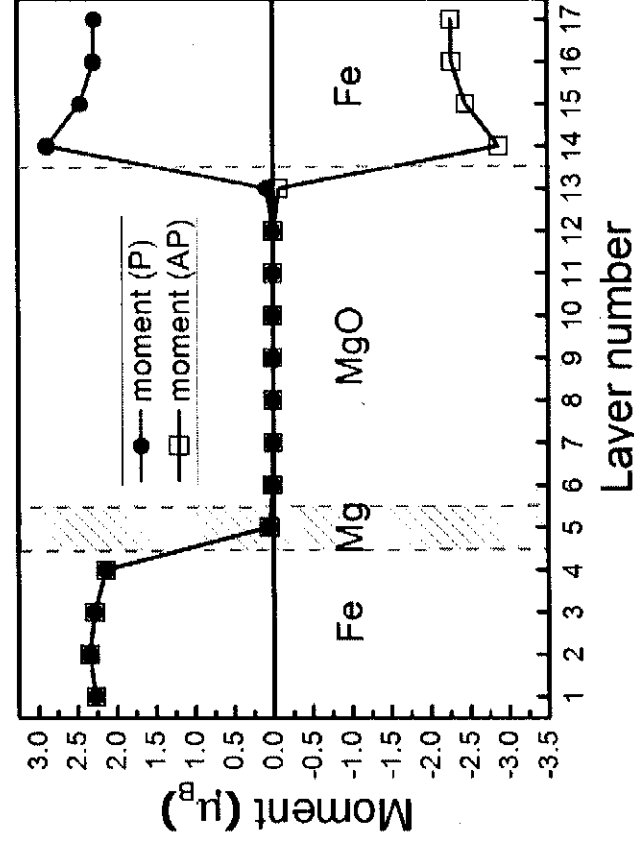


图 3-7 Fe/Mg/MgO/Fe 中各原子层的原子磁性。实心圆为两端 Fe 电极平行磁化状态, 空心方块为两端 Fe 电极反平行磁化状态。

两端 Fe 电极平行和反平行磁化状态下, Fe/Mg/MgO/Fe 中各原子层的原子磁性显示为图 3-7 所示。可以看到, 在顶部界面处靠近 MgO 势垒的界面 Fe 层原子磁性约 $2.9 \mu_B$, 相对半无限长 Fe 电极中的磁性(约为 $2.3 \mu_B$)得到一定增强。而相反地, 底部界面处, 靠近 Mg 层的 Fe 磁性却得到一定抑制, 并且同时在 Mg 层中观察到 $0.56 \mu_B$ 的磁性, 并平行于同侧电极 Fe 的磁化。进一步的分析得到: 这一层中的磁性主要来源于 Mg 层中空球的诱导磁性, 而界面处 Mg 原子的磁性则基本可以忽略。

靠近 MgO 势垒的界面 Fe 层原子磁性的增强, 以及靠近 Mg 层的 Fe 磁性的抑制, 这与文献[9]所述结果出现较大分歧。然而在早期 A.J. Freeman 等人利用

全势线性缀加平面波方法(Full-potential Linearized Augmented Plane-Wave, FLAPW)对 Fe 层在普通金属 Cu 之间和生长在 MgO 衬底的两种情况下分别进行了电子结构计算[14][15], 得到界面情况下的 Fe 在 Cu/Fe/Cu(001)体系中磁性的减弱(相对无 Cu 覆盖层的 Fe/Cu 情况下, Fe 的磁性减小约 $0.25 \mu_B$), 而 Fe 在 MgO 衬底上磁性得到增强(约 $3.07 \mu_B$)。其结论与这里 Fe/Mg/MgO/Fe 中的结论一致。

3.2.4 Fe/Mg/MgO/Fe 的自旋电子隧穿几率和电导

在 Fe/Mg/MgO/Fe 电子结构的自洽(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 $\mathbf{k}$ 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, 从而得到 Fe/Mg/MgO/Fe 隧道结的平行/反平行各电子自旋通道的电导和电阻, 进而得到磁电阻比值。

图 3-8 为 Fe 电极磁化平行和反平行情况下, Fe/Mg/MgO/Fe 中任一自旋电子在 2 维布里渊区中的隧穿几率。这里没有考虑自旋翻转(spin-flip scattering)散射效应, 所以平行和反平行情况下, 各有 2 个自旋电子隧穿通道。在反平行情况下, 两端 Fe 电极磁化反对称, 同一自旋取向电子在两侧电极反对称, 所以存在多数自旋-少数自旋电子和少数自旋-多数自旋隧穿电子 2 个通道。

计算中对 bcc Fe 的 2 维布里渊区 $\mathbf{k}(k_x, k_y)$ 的划分为 1024×1024 , 即共选取了 1048576 个 $\mathbf{k}$ 点进行计算⁶。

从图 3-8 中可以看到, 对于平行情况下的多数自旋电子隧穿通道, 其电子隧穿主要集中在 2 维布里渊区中的 Γ 点($k_{\parallel}=0$)处。在这个通道的计算结果, 与 Fe/MgO/Fe 的平行情况下的多数自旋电子通道基本一致。

而在少数自旋电子隧穿通道, 以及反平行情况下的多数自旋-少数自旋、少数自旋-多数自旋 2 个电子隧穿通道, 电子隧穿主要集中于界面共振态(Interface Resonance States, IRS), 即在 2 维布里渊区中部分区域, 出现较大强度的电子隧穿几率。在这里, 这些界面共振态区域集中于靠近 2 维布里渊区中的 Γ 点, 或者在 k_x 、 k_y 轴附近, 但不包括 Γ 点($k_{\parallel}=0$)。这是由于在第二章中已经叙述过, 在 Γ 点($k_{\parallel}=0$)处 Fe 的少数自旋电子并没有 Δ_1 对称性, 所以这里在 Γ 点位置并没有较大的电子隧穿。可以看到, 通过界面共振态的电子隧穿在反平行情况的少数自旋-多数自旋电子隧穿通道中较为明显。这与 Mg 层中形成的较强的少数自旋界面共振态有关。对界面共振态的讨论在第三章中对 Fe/Co/MgO/Co/Fe 的计算中将详细进行分析和介绍。

⁶ 实际计算中, 由于已知该正方形 2 维布里渊区为 $\mathbf{k}(k_x, k_y)$ 对称的, 先求取了 1/8 的布里渊区的 $\mathbf{k}$ 点, 再进行对称性变换即得到所有 2 维布里渊区的结果。

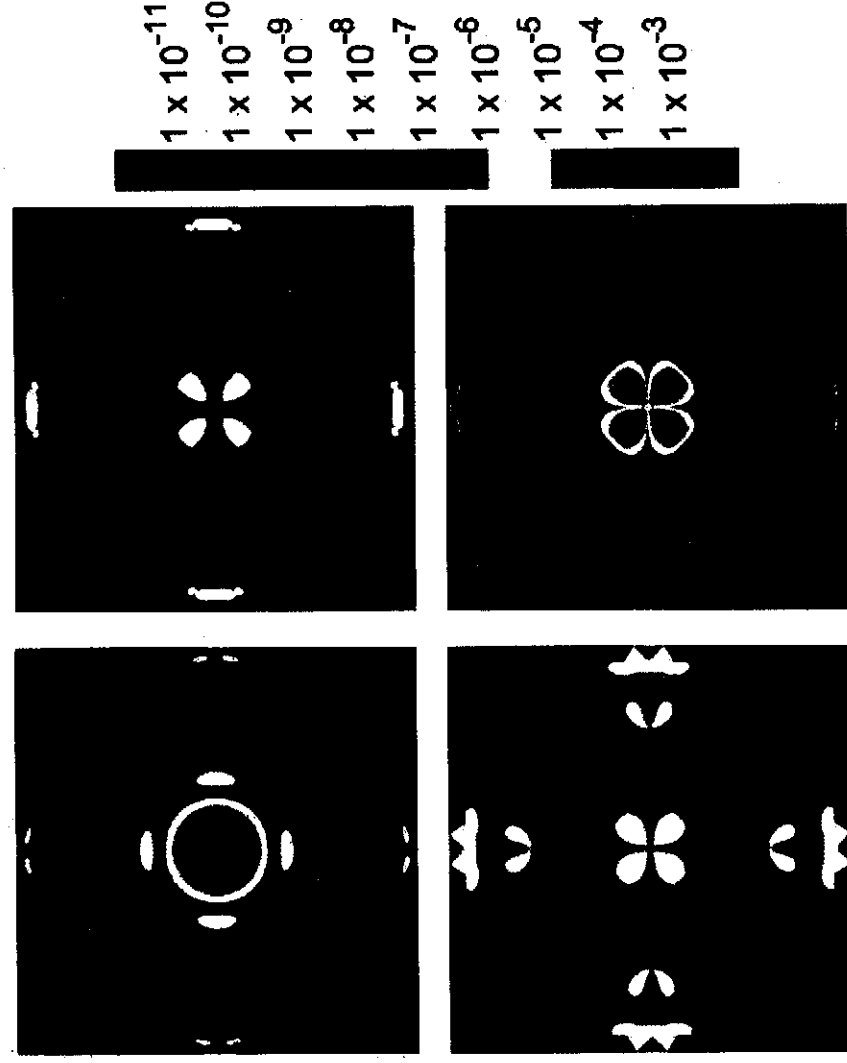


图 3-8 Fe 电极磁化平行(上左和上右)和反平行(下左和下右)情况下, Fe/Mg/MgO/Fe 中任一自旋电子⁷在 2 维布里渊区中的隧穿几率。上左:多数自旋电子隧穿通道;上右:少数自旋电子隧穿通道;下左:多数自旋-少数自旋电子隧穿通道;下右:少数自旋-多数自旋电子隧穿通道。

通过利用 Landauer-Büttiker 公式, 对 2 维布里渊区的所有 $\mathbf{k}$ 点隧穿几率进行积分⁸, 可以得到 Fe/Mg/MgO/Fe 隧结的平行/反平行各电子自旋通道的电导和电阻比值。计算出的各自旋通道下的电导见表 3-2, 所得结果与 Fe/MgO/Fe 的计算结果进行了对比。可以看到, 对于多数自旋电子隧穿通道, Fe/MgO/Fe 和 Fe/Mg/MgO/Fe 的计算结果相近, 而对于其它通道, 由于 Fe/Mg/MgO/Fe 和 Fe/MgO/Fe 的界面共振强度不一致, 所以得到的电导有所不同。总的来看, 由于多数自旋电子的高隧穿几率仍然在 Fe/Mg/MgO/Fe 得到了保持, 所以平行情况下, 加入了 Mg 插层的 Fe/Mg/MgO/Fe 隧结电导相对 Fe/MgO/Fe 并没有下降。

由 TMR 比值的定义,

$$TMR = (R_{Ap} - R_p) / R_p = R_{Ap} / R_p - 1 = G_p / G_{Ap} - 1$$

对于 Fe/Mg/MgO/Fe 非对称结构, 反平行情况下两种自旋电子通道(多数自旋-少数自旋和少数自旋-多数自旋)不同。

⁸ 这个积分, 数值上可以对所有 1048576 个 $\mathbf{k}$ 点的隧穿几率进行权重求和得到。

其中, R_p 和 G_p 分别为平行情况下的电阻和电导, R_{AP} 和 G_{AP} 分别为反平行情况下的电阻和电导。可以看到, 若不考虑反平行情况下电导 G_{AP} 的变化, G_p 的变化将直接导致 TMR 比值的变化。

根据表 3-2 中的结果, 可以看到, 相对 Fe/MgO/Fe, Fe/Mg/MgO/Fe 隧道结电导在平行情况下的多数自旋电子通道并没有直接变化, 平行情况下总电导的部分降低主要来源于少数自旋电子通道电导的降低, 亦即界面共振态的抑制; 而对于反平行情况, 少数-多数自旋电子通道电导在 Fe/Mg/MgO/Fe 中有所增强; 所以反平行电导有所增加, 导致 TMR 部分降低。但通常认为, 使用溅射制备薄膜的实验中由于界面不够完好, 界面共振态的贡献难以预计。所以若不考虑反平行情况下电导 G_{AP} 的变化, Fe/MgO/Fe 和 Fe/Mg/MgO/Fe 隧道结的 G_p 的基本不变, 证明了 TMR 比值能够在 Fe/Mg/MgO/Fe 隧道结有可能得到保持。

表 3-2 Fe/MgO/Fe 和 Fe/Mg/MgO/Fe 隧道结的平行/反平行各电子自旋通道的电导。

计算的单位面积电导 ($\Omega^{-1}\text{m}^{-2}$)		Fe/MgO/Fe	Fe/Mg/MgO/Fe
平行情况	多数自旋	4.49×10^9	3.76×10^9
	少数自旋	3.08×10^9	4.35×10^7
	总电导	7.57×10^9	3.80×10^9
反平行情况	多数-少数	5.67×10^7	9.59×10^7
	少数-多数	5.67×10^7	1.14×10^9
	总电导	1.13×10^8	1.23×10^9

不难想象, 第 3.1 节中介绍的大量实验中制备的 Fe/Mg/MgO/Fe 隧道结, 在有效避免界面氧化物的形成的同时, 保证了 MgO 势垒隧道结平行情况下多数自旋电子的主要隧穿特性, 平行电导得到了保持。这里计算结果表明, 对于加入 Mg 插层的 Fe/Mg/MgO/Fe 隧道结, 其磁电阻 TMR 的比值相对早期 X.-G. Zhang 等人对 Fe/FeO/MgO/Fe 的计算结果较高[12]。其主要原因是而诸如 FeO 之类的电极材料氧化物, 在界面处的形成将导致平行电导的大幅降低, 从而导致隧道结磁电阻 TMR 比值的大幅降低。从这个观点上来看, 实验上加入 Mg 插层的 Fe/Mg/MgO/Fe 隧道结可以预计要优于没有 Mg 插层并可能形成界面氧化物的 Fe/MgO/Fe 隧道结。这亦即证实了实验上在 MgO 势垒隧道结中加入 Mg 插层的制备工艺和方法能在保证 MgO 势垒隧穿特性的同时, 还有可能防止氧化的影响从而增加隧穿磁电阻比值。