

XINXINGZIXUANDIANZIXUE
CAILIAOSHIYANYANJIU

新型自旋电子学 材料实验研究

张永军 王雅新 著

 吉林大学出版社

XINXINGZIXUANDIANZIXUE
CAILIAOSHIYANYANJIU

新型自旋电子学 材料实验研究

张永军 王雅新 著

 吉林大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

新型自旋电子学材料实验研究/张永军,王雅新著. —长春:
吉林大学出版社,2011.10

ISBN 978-7-5601-7816-5

I. ①新… II. ①张…②王… III. ①磁性半导体—磁性
材料—研究 IV. ①TN304.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 209831 号

书 名: 新型自旋电子学材料实验研究
作 者: 张永军 王雅新 著

责任编辑、责任校对: 张显吉 樊俊恒
吉林大学出版社出版、发行
开本: 787×1092 毫米 1/16
印张: 13.125 字数: 234 千字
ISBN 978-7-5601-7816-5

封面设计: 颜 石
长春市泽成印刷厂 印刷
2011 年 10 月第 1 版
2011 年 10 月第 1 次印刷
定价: 29.80 元

版权所有 翻印必究
社址: 长春市明德路 501 号 邮编: 130021
发行部电话: 0431-89580026/28/29
网址: <http://www.jlup.com.cn>
E-mail: jlup@mail.jlu.edu.cn

前 言

科学的发展使我们对材料的性能有了更为深入的认识和了解,对材料的应用也更为丰富多彩。同时,对材料研究的不断深入也促进了科学的长足进步,并催生了许多新的科学研究方向,自旋电子学就是其中很好的例子。自旋电子学的主要目的是创造新一代的电子元件,该电子元件除了利用到载流子的电荷特性,还要利用到载流子的自旋特性。天然磁铁是自然界利用电子自旋的最好例证,而对电子自旋的有目的操控则是近几十年才发展起来的。随着微加工技术的发展,器件的尺寸即将进入量子阶段,电子自旋在很多性能方面比电荷更为优越,成为人们关注的焦点。交换偏置效应、多层膜的垂直界面钉扎等效应都是应用电子自旋的具体例子,在工业生产中产生巨大效益并体现出诱人前景。本书总结了作者在自旋电子学材料实验研究方面的结果,主要包括交换偏置效应、稀磁半导体、半金属、垂直磁各向异性以及纳米结构材料等几个部分。

吉林师范大学杨景海教授、刘洋博士以及南昌航空工业大学任尚坤教授等人为本书提供了帮助,在此一并感谢。

由于著者水平所限,疏漏之处在所难免,恳请读者不吝指正。

著者 张永军 王雅新

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 自旋电子学	1
1.2 自旋电子学材料	4
1.2.1 交换偏置效应材料	4
1.2.2 稀磁半导体	7
1.2.3 半金属	12
1.2.4 垂直磁记录材料	17
1.2.5 图纹结构磁记录材料	21
1.2.6 磁性纳米粒子	22
参考文献	23
第二章 交换偏置效应双层膜材料	26
2.1 CO/CO ₃ O ₄ 中的交换偏置效应	29
2.1.1 CO ₃ O ₄ 的厚度对偏置场的影响	29
2.1.2 覆盖层 Ta 对 Co/CO ₃ O ₄ 交换偏置的影响	32
2.1.3 多层膜的偏置效应	38
2.1.4 交换偏置的角度关系	39

2.2	Co-NiO/FeNi 双层膜的交换偏置效应	41
2.2.1	Co 掺入量的影响	41
2.2.2	阻塞温度随掺杂量的变化	46
	参考文献	49
第三章 稀磁半导体		50
3.1	Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体	51
3.1.1	固相合成方法制备 Mn 掺杂 ZnO 样品	52
3.1.2	溶胶-凝胶方法制备 Mn 掺杂 ZnO 样品	55
3.2	Co 掺杂 ZnO 稀磁半导体	58
3.2.1	溶胶-凝胶法制备 Co 掺杂 ZnO 样品	59
3.2.2	磁控溅射法制备 Co 掺杂 ZnO 样品	63
3.2.3	化学溶液沉积法制备 Co 掺杂 ZnO 样品	68
	参考文献	74
第四章 $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M=Zn, Cu$) 系半金属材料		77
4.1	NiMnSb 制备与性能研究	80
4.1.1	NiMnSb 制备与结构	81
4.1.2	材料的磁性和输运特性	83
4.1.3	NiMnSb 化合物的原子无序对半金属性的影响	87
4.1.4	NiMnSb 半金属铁磁材料的临界特征	90
4.2	$Zn_xNi_{1-x}MnSb$ 制备与性能	95
4.2.1	$Zn_xNi_{1-x}MnSb$ 制备与结构	96
4.2.2	$Zn_{0.1}Ni_{0.9}MnSb$ 的磁性特征	96
4.2.3	$Zn_xNi_{1-x}MnSb$ 的磁致伸缩特性	99

目 录

4.2.4	$Zn_xNi_{1-x}MnSb$ 的电输运特征	100
4.3	$Ni_{1-x}Cu_xMnSb$ 制备与性能研究	101
4.3.1	$Ni_{1-x}Cu_xMnSb$ 制备与结构	102
4.3.2	$Ni_{1-x}Cu_xMnSb$ 的磁性特征	103
4.3.3	$Ni_{1-x}Cu_xMnSb$ 的磁致伸缩特性	106
4.3.4	样品的高温顺磁特征	106
4.3.5	样品的电输运特征	110
	参考文献	111
第五章	垂直磁各向异性材料	112
5.1	薄膜生长速率测定	115
5.2	磁控溅射制备 Co/Pt 垂直多层膜	118
5.3	CoPt 合金膜结果分析	121
5.3.1	不同功率 CoPt 膜结构	121
5.3.2	不同功率 CoPt 薄膜的磁性能	121
5.4	不同退火温度 CoPt 膜研究	124
5.4.1	不同退火温度 CoPt 膜结构研究	124
5.4.2	$L1_0$ -CoPt 合金 TEM 表征	125
5.4.3	不同温度下 $Co_{44}Pt_{56}$ 磁性能	126
5.4.4	不同退火温度 CoPt 膜应力的研究	127
5.5	不同原子比 CoPt 膜研究	129
5.5.1	不同原子比 CoPt 颗粒膜结构	129
5.5.2	不同原子比 CoPt 颗粒膜磁性和有序度的研究	130
5.6	不同厚度 CoPt 膜的研究	132
5.6.1	不同厚度 CoPt 结构表征	132

5.6.2	不同厚度 CoPt 膜磁性能研究	133
5.7	不同外场下 $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ 颗粒膜磁翻转机制的研究	134
	参考文献	136
第六章	图纹结构磁性纳米材料	137
6.1	基于单层胶体模板的纳米结构制备	139
6.2	NiO/FeNi 双层膜纳米阵列结构与性能研究	140
6.2.1	NiO/FeNi 双层膜纳米阵列结构表征	140
6.2.2	NiO/FeNi 双层膜纳米点的性能研究	142
6.3	NiO/FeNi 双层膜纳米帽子结构和性能研究	145
6.3.1	NiO/FeNi 双层膜纳米帽子的结构表征	145
6.3.2	NiO/FeNi 双层膜纳米帽子的性能研究	146
6.4	Co/CoO 双层膜样品的结构及性能研究	150
6.5	纳米结构垂直膜	156
6.5.1	胶体球模板的制备	157
6.5.2	多层膜的性能研究	161
6.5.3	磁性纳米碗的制备及性能研究	166
6.6	涡旋态材料	170
	参考文献	172
第七章	磁性纳米颗粒	174
7.1	CoPt 磁性纳米颗粒	174
7.1.1	不同退火温度下 CoPt 纳米颗粒结构表征	176
7.1.2	不同退火温度下 CoPt 纳米颗粒形貌和粒径分布	177
7.1.3	800°C 退火 CoPt 纳米颗粒 TEM 表征	179

目 录

7.1.4	700°C退火 CoPt 纳米颗粒 XPS 表征	180
7.1.5	CoPt 纳米颗粒生长机制	181
7.1.6	不同退火温度 CoPt 纳米颗粒磁性能表征	182
7.2	Ni-Mg 磁性纳米颗粒	184
7.2.1	六角密排结构样品的 XRD 分析	185
7.2.2	镁掺杂镍纳米颗粒的相转变分析	186
7.2.3	六角密排结构样品的磁学性能分析	188
7.2.4	面心立方结构样品的结构分析	192
7.2.5	面心立方结构样品的磁性能分析	194
	参考文献	197

第一章 绪 论

1.1 自旋电子学

1988年, Baibich 发现在铁铬多层膜中, 当铬的厚度使铁层之间形成反平行耦合时, 没有外加磁场的电阻比外加磁场使多层膜饱和时大得多, 这种将铁磁体与顺磁金属相连接实现的自旋积累称为巨磁电阻(GMR)效应^[1]。这个发现不仅极大地提高了计算机硬盘读取数据的能力, 也由此构成了由双层铁磁金属与单层顺磁/反铁磁金属以三明治结构连接起来的最简单的器件。2001年, Wolf 在《Science》上发表的论文提出自旋电子学(Spintronics)的概念, 它是近年来在凝聚态物理中发展起来的非常重要的新的学科分支^[2]。自旋电子学使人们在利用电荷为种信息载体同时, 进一步研究如何利用电子的自旋自由度。结合当代微电子技术, 自旋电子学的发展将对新一代电子材料和电子产品产生重大影响。

自旋电子学的主要目的是创造新一代的电子元件, 该电子元件除了利用到载流子的电荷特性, 还要利用到载流子的自旋特性。事实上, 尽管对于电子的应用已经有一百多年的历史, 但在传统的电路

和电子器件中,绝大多数情况下人们仅仅利用了电子的电荷特性,而电子的自旋流和自旋自由度却很少加以利用。在研究半导体中载流子、掺杂磁性原子以及原子核等自旋极化性质的基础上,通过对电子自旋态的注入以及运输的控制,半导体将展示许多新颖的功能,由此导致了自旋电子学的出现。近十年来,随着微加工技术和大规模集成电路的发展,电子器件的尺寸越做越小,即将进入量子阶段。而在这超小(纳米)的尺度范围内,自旋在很多性能方面比电荷优越,例如能耗低、数据处理速度快、稳定性强、集成度高等。

自旋电子学包括磁电子学和半导体自旋电子学。磁电子学是基于电子传导和磁性间的关联效应,通过磁场实现对电荷输运特性调制。磁电子学在磁记录、磁头读出、非易失信息随机存储、自旋晶体管及量子计算机等领域将获得广泛应用。磁电子学研究内容包括自旋极化、自旋相关散射和隧穿、自旋积累及弛豫、电荷自旋—轨道—晶格间相互作用等强关联和量子干涉效应等重要方面,也是当今凝聚态物理的前沿热点课题。半导体自旋电子学又可以分为两个分支领域:一是半导体量子自旋电子学,它的主要特点是利用了电子自旋的量子力学特性。由于许多非磁性半导体中的自旋相对于电子极化有比较长的相干时间,并且可以被电场或光场所控制,这样一来在一个量子力学系统中自旋控制就很容易实现。这种特有性质就促进了新的固体量子信息处理器件的发展,如加密/解码器、调制器、T 赫兹光开关以及量子比特等。第二个领域是半导体磁电子学,它的主要特点是利用了磁性半导体材料或者磁性/半导体的复合材料,将磁性引入到半导体中,从而可以研制出磁传感器、光学隔离器以及非挥发性内存等新的半导体器件,更重要的是这些都可以集成到其它半导体器件和电路中。此外,如果将磁学、光学和电学性质结合起来,还会产生自旋发光二极管、自旋场效应晶体管以及自旋共振隧穿器件等全新的多功能自旋器件。

自旋电子器件主要可以分为光子自旋器件、电子自旋器件和量子自旋器件三类。与传统的半导体器件相比,自旋电子器件具有数据处理速度快、稳定性好、集成密度高以及功率损耗低等优点,它的发展主要依赖于半导体维度、缺陷和能带结构对其性质影响的理解以及对固体材料电子间自旋相互作用的认识。

从目前的实际应用来看,自旋电子学的重要成绩就是巨磁电阻(GMR)的发现和磁存储密度的飞跃发展。自从1999年IBM公司首先利用铁磁/反铁磁界面的交换耦合效应研制成功的GMR材料制作的硬盘读出头后,使硬盘记录密度极大提高,从而在世界范围内掀起了在该领域的巨大研究热潮,并形成了庞大的产业,以最短的时间就实现了从物理现象的发现到形成大规模实用产业的转化,成为自然科学史上少有的实例之一。从此,硬盘存储密度得到飞速发展,自从1957年发明硬盘以来,实际的磁记录的密度已经提高了八个量级,到2004年达到了近乎每平方英尺200Gbit。美国科学院和工程院在回顾20世纪影响世界进展的科技大事时,将磁电阻效应的发现列入其中。

GMR的核心是一个自旋阀结构,其中被钉扎的铁磁层的磁化方向垂直于磁盘表面,而自由层的磁化方向在没有杂散磁场时是平行磁盘表面的(如图1.1)。自旋阀结构一类是双矫顽力型,其结构分别为铁磁层/非磁性层/铁磁层三明治或是(F1/N/F2/N)多层结构;另

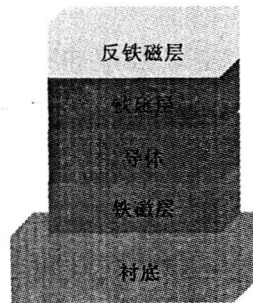


图 1.1 自旋阀结构示意图

一类是钉扎型,其结构为反铁磁层/钉扎铁磁层/非磁性层/自由铁磁层^[3~5]。当读出磁头通过“正”畴壁或“负”畴壁的上方时,自由层的磁化方向由于受到杂散场作用将向上或向下转动,于是磁头的电阻将增大或减小,并在回路中形成相应的电信号,因而通过磁头电阻值的变化,就可以将磁盘上的信息读出。自旋阀结构应用非常广泛,例如:硬盘的读出头、磁场传感器、磁随机存储器(MRAM)等。其中,MRAM还在研究当中,它的特点是写入时间快、功耗低和非挥发性等。

1.2 自旋电子学材料

近年来,在自旋电子学领域出现了丰富多彩的新材料,如交换偏置效应材料、稀磁半导体材料、半金属材料、垂直磁记录材料等。目前研究重点是通过材料选择和条件设计对这些材料的电子自旋行为进行控制,从而实现具有特定功能的器件。随着微加工技术的发展,器件及相应功能单元日趋小型化,器件的尺寸开始向纳米量级进军。因此,纳米粒子及图形化纳米结构材料的研究开始蓬勃发展,从纳米尺度及纳米结构阵列角度对自旋电子学材料进行研究,具有重要的理论及实践意义。

1.2.1 交换偏置效应材料

在自旋电子学中,FM/AFM 双层膜交换偏置起着非常重要的作用,不仅提高了巨磁电阻读出头的灵敏度,使得磁记录存储密度得到了极大的发展,而且还能提高磁记录介质的稳定性,促进磁记录密度的提高。另外,FM/AFM 双层膜交换偏置还是目前广为关注的磁随机存储器(MRAM)的基本结构。所以在基础研究和应用两个方面都得到了广泛的重视。

在高于反铁磁的奈尔温度 T_N 但低于铁磁层的居里温度 T_C 的某温度 T 下 ($T_N < T < T_C$), 将铁磁(FM)/反铁磁(AFM)体系在外加磁场中冷却到反铁磁的 T_N 以下后(即经过场冷过程), 如果沿着场冷时的磁场方向测量, 则会发现铁磁材料的磁滞回线将偏离坐标原点, 这种现象称为交换偏置现象, 其偏离量称为交换偏置场 H_E (图 1.2)。

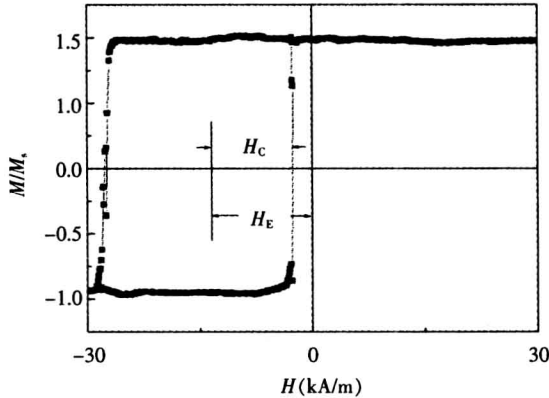


图 1.2 Co/CoO 双层膜经磁场冷却后在 $T=90\text{K}$ 时的磁滞回线

尽管 FM/AFM 交换偏置的物理机制尚未十分清楚, 但是这种效应已经在自旋阀巨磁电阻、磁记录介质等方面得到了重要的应用:

(1) 偏置型自旋阀巨磁电阻

偏置型自旋阀首先是由 B. Dieny 在 $\text{FeMn}/\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Cu}/\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ 薄膜结构中发现的^[6]。其结构是反铁磁层/钉扎铁磁层/非磁性层/自由铁磁层 (AF/F2/N/F1), 如图 1.3 所示。F1 为性能优良的软磁自由层, 由于 F1 和 F2 两铁磁层薄膜被非磁性层厚膜隔开, 因而 F1 和 F2 几乎没有耦合或耦合作用非常弱, 所以 F1 的磁滞回线基本上是以零场为中心, 并且磁矩在很弱的外场下就能改变方向。然而, F2 却与 F1 不同, 它与相邻的 AF 之间存在交换耦合, 导致 F2 被单向各向异性引起的偏置场所钉扎, 使磁滞回线的中心偏离零磁场, 其偏移量称为交换偏置场。在偏置场的作用下, F2 的磁矩方向在外场小于偏置场 H 时, 不发生反转, 所以与 F1 相比, F2 的磁矩的反转需要较

高的外场。当 F1 磁矩与 F2 的磁矩相平行时,体系处于低电阻态,当二者反平行时,体系处于高电阻态。由于 F1 和 F2 的磁矩方向能够在很小的磁场内实现从反平行到平行状态的转变,即高电阻态到低电阻态的转变,所以这种 GMR 读头具有很高的灵敏度。这种偏置型自旋阀巨磁电阻具有饱和场较低、单位磁场电阻变化率较高的优点,更有利于应用。

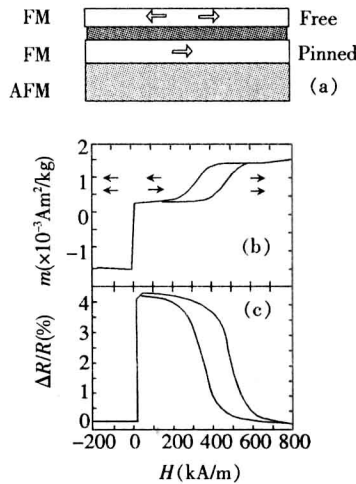


图 1.3 室温 FeMn/Fe₂₀Ni₈₀/Cu/Fe₂₀Ni₈₀ 自旋阀

(a)结构示意图;(b)磁滞回线;(c)磁电阻回线

(2) 稳定磁记录介质

晶粒尺寸的降低所导致的超顺磁效应是实现高密度磁记录的不利因素,交换偏置对铁磁磁矩的稳定起着重要的作用,能够限制超顺磁现象的发生,提高记录介质的热稳定性。最近研究发现,直径只有 4nm 的 Co 的晶粒分散在顺磁材料的基质中,在 10K 时 Co 便失去了铁磁性,而分散在反铁磁材料的基质中,Co 的铁磁性一直保持到 290K,这被归于铁磁/反铁磁系统在界面处的交换耦合作用^[7]。

(3) 抑制噪声

我们已经知道磁畴在外界磁场的作用下会发生偏转,当磁场的

强度恰好能够使磁畴发生偏转时,称之为“临界点”。如果外界磁场处在临界点附近,那么内部的磁畴会很不稳定,时而偏转,时而静止,每次偏转都会产生一系列脉冲电流,这些电流会影响正常的信号读取。如果用探测线圈连接耳机检测这些脉冲电流,会在耳机中听到噪声,巴克豪森在 1919 年发现了这一现象,故而被称为巴克豪森噪声。铁磁/反铁磁双层膜可以作为各向异性磁电阻读出头中的磁畴稳定材料,沉积在铁磁层的边缘,可以避免封闭畴,以减少器件装置的巴克豪森噪声。

1.2.2 稀磁半导体

所谓稀磁半导体,是指磁性过渡族金属元素(Fe、Co、Ni 等)或稀土金属元素(Eu、Gd 等)部分替代半导体中的非磁性元素后形成的一种新型的半导体合金材料。稀磁半导体兼备磁性和半导体特性,可以同时利用电荷的自由度和电子的自旋,被认为是下一世纪利用电子的自旋自由度制造电子组件的最重要的材料。人们通常根据掺杂磁性元素含量的多少将半导体分为非磁性半导体、稀磁半导体和磁性半导体这三种类型(如图 1.4 所示)。

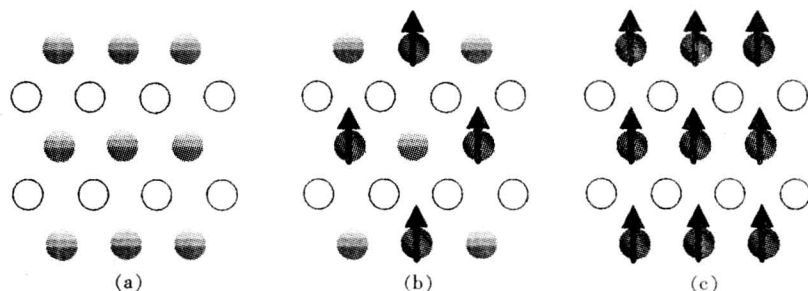


图 1.4 根据磁性元素掺杂量的多少,半导体的分类

(a)传统的不含磁离子的非磁半导体;(b)稀磁半导体;(c)含磁性元素阵列的磁性半导体

稀磁半导体的发展历史最早可以追溯到电子自旋这种属性的提出。1928 年,Dirac 首次提出用相对论波动方程来描述电子的特性,

并解释了电子具有自旋属性的可能。20 世纪 60 年代才被前苏联和波兰科学家对磁性半导体材料的光学和电学特性进行了系统研究,这类半导体材料就是浓缩磁性半导体(Condensed magnetic semiconductor),也称之为第一代磁性半导体。当时所研究的磁性半导体材料多属于天然矿石,其主要特点就是每个晶胞相应的晶格位置上都含有磁性元素原子。上世纪 80 年代初期,美籍华裔物理学家张立纲教授成功地采用分子束外延(Molecular Beam Epitaxy,简称为 MBE)的方法制备出 ZnMnSe, CdMnTe 等 II-VI 族稀磁半导体材料。这类 II-VI 族稀磁半导体也称之为第二代磁性半导体。此类半导体不仅制备方法比较简单,而且 II-VI 族中的 II 族元素可以被等价过渡金属原子所替代,进而获得较高的磁性原子浓度(可达 10%~30%)。但是如果掺杂成 n 型或 p 型却是比较困难的,还有难以控制掺杂均匀度等诸多问题。上世纪 80 年代末 90 年代中期,采用低温分子束外延(LT-MBE)方法制备的 Mn 掺杂 III-V 族稀磁半导体又一次引起了人们的广泛关注。它的出现使得一度沉寂的稀磁半导体研究领域重新活跃起来,再次激起人们对磁性半导体材料的研究兴趣,同时也进一步促进了半导体自旋电子学的发展。人们也把以 (Ga, Mn)As 为代表的 III-V 族稀磁半导体称为第三代磁性半导体。其中,1996 年, p 型 GaMnAs 稀磁半导体的居里温度甚至达到了 110K,该研究成果在当时引起了巨大的轰动。随后在 2004 年,Edmonds 制备的 (Ga, Mn)As 铁磁性半导体薄膜的居里温度提高到接近于 160K^[8]。2000 年, Dietl 等人利用平均场模型从理论上预言了一些半导体材料(包括 III-V、II-VI 和 IV 族)的居里温度,在 Mn 掺杂量以及空穴浓度达到一定水平时完全可以提高到室温以上^[9]。

当前,一些新的研究进展不断涌现。2004 年,南京大学张凤鸣教授利用磁控溅射方法制备的 Si:Mn 稀磁半导体薄膜的居里温度超过