

特约专栏

新型磁性隧道结材料及其隧穿磁电阻效应

韩秀峰, 刘厚方, 张 佳, 师大伟, 刘东屏,
丰家峰, 魏红祥, 王守国, 詹文山
(中国科学院物理研究所, 北京 100000)

摘 要: 典型的磁性隧道结是“三明治”结构, 即由上下两个铁磁电极以及中间厚度为 1 nm 量级的绝缘势垒层构成。当外加磁场使两铁磁电极的磁矩由平行态向反平行态翻转时, 隧穿电阻会发生低电阻态向高电阻态的转变。自从 1995 年发现室温隧穿磁电阻(TMR)以来, 非晶势垒的 AlO_x 磁性隧道结在磁性随机存储器(MRAM)和磁硬盘磁头(Read Head)中得到了广泛的应用, 2007 年室温下其磁电阻比值可达到 80%。下一代高速、低功耗、高性能的自旋电子学器件的发展, 迫切需要更高的室温 TMR 比值和新型的调制结构。2001 年通过第一性原理计算发现: 由于 $\text{MgO}(001)$ 势垒对不同对称性的自旋极化电子具有自旋过滤(Spin Filter)效应, 单晶外延的 $\text{Fe}(001)/\text{MgO}(001)/\text{Fe}(001)$ 磁性隧道结的 TMR 比值可超过 1 000%, 随后 2004 年在单晶或多晶的 MgO 磁性隧道结中获得室温约 200% 的 TMR 比值, 2008 年更是在赝自旋阀结构 $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ 磁性隧道结中获得高达 604% 的室温 TMR 比值。伴随着新势垒材料的不断发现和各种磁性隧道结结构的优化, 共振隧穿和自旋依赖的库仑阻塞磁电阻等新效应以及磁性传感器、磁性随机存储器和自旋纳米振荡器及微波检测器等新器件逐渐成为科学和工业界所关注的研究与应用热点。对磁性隧道结(MTJ)材料及其器件应用研究和进展进行了简要介绍。

关键词: 巨磁电阻效应; 隧穿磁电阻效应; 磁性隧道结; 第一性原理计算; 自旋转移力矩效应; 库仑阻塞磁电阻; 磁随机存储器
中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)06-0339-15

A Typical Magnetic Tunnel Junction Material and Effects of Tunnel Magneto-Resistance

HAN Xiufeng, LIU Houfang, ZHANG Jia, SHI Dawei, LIU Dongping,
FENG Jiafeng, WEI Hongxiang, WANG Shouguo, ZHAN Wenshan
(Institute of Physics of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100000, China)

Abstract: A typical magnetic tunnel junction (MTJ) consists of a thin insulating layer (a tunnel barrier), sandwiched by two ferromagnetic electrode layers. When the relative magnetic configuration of both ferromagnetic electrode layers changes from parallel state to anti-parallel state with external magnetic field, the resistance of MTJ would become high from low, exhibiting tunnel magneto-resistance (TMR) due to spin-dependent electron tunnelling. Amorphous AlO_x barrier MTJs were extensively studied and have been used in magneto-resistance random access memory (MRAM) and read heads of hard disk drives, since the discovery of room-temperature TMR in 1995. However, the spin electronic devices development of the next-generation high-speed, low-power-consumption and high-performance need much higher TMR ratio and a novel structure. In 2001, the first-principle calculation predicted that the TMR ratio of epitaxial $\text{Fe}(001)/\text{MgO}(001)/\text{Fe}(001)$ MTJs would be over 1 000%, due to spin filter effect of MgO barrier for different symmetry spin polarized electron. In 2004 TMR ratios of about 200% were obtained in MTJs with a single-crystal $\text{MgO}(001)$ barrier or a textured $\text{MgO}(001)$ barrier. In 2008, the TMR ratio of 604% has been reported in pseudo-spin-valve MTJs with core structure of $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$. Recently, Quantum well (QW) resonances tunneling and spin-dependent Coulomb blockade magneto-resistance (CBMR) effect in MgO -barrier MTJs were proposed and demonstrated in theories and experiments. Magnetic sensors, MRAM, spin nano-oscillator and microwave detector based on MTJs have attracted attention of electron science and devices. In the paper we briefly introduced the investigation and development of magnetic tunnel junction material and its device applications.

Key words: giant magnetoresistance; tunneling magnetoresistance; magnetic tunnel junction; first-principles calculation; spin transfer torque effect; coulomb blockade Magneto-resistance; magnetic random access memory

收稿日期: 2012-11-03

第一作者及通讯作者: 韩秀峰, 男, 1962 年生, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.06.02

1 前言

在新兴的自旋电子学领域,新型材料及其结构的研究在自旋电子学的发展过程中起着至关重要的推动作用。新材料结构的发现可以提升作为自旋电子学核心器件单元的性能,同时在新材料结构中又可以发现新的物理效应,应用于新的自旋电子学器件中。自旋电子学的几次革命性的进展都由新材料、新结构的发现推动的。1988 年法国的 Albert Fert 教授和德国的 Peter Grünberg 教授分别报道了在金属纳米磁性多层膜 Fe/Cr/Fe 中观测到了巨磁电阻 (Giant Magnetoresistance, GMR) 效应^[1-2]。在 GMR 效应发现之前,传统的磁敏传感器和硬盘磁读头利用的是各向异性磁电阻 (Anisotropy Magnetoresistance, AMR) 效应。典型的 AMR 比值为 1% ~ 2%, 由于 AMR 的比值较低,限制了磁敏传感器的灵敏度以及硬盘磁读头的信噪比和硬盘密度的提高。而室温下典型的 GMR 比值为 10% ~ 20%, 与 AMR 相比将磁电阻比值提高了一个数量级,因此 GMR 材料迅速被应用在各种自旋电子学器件中。1993 年 GMR 效应就被应用于磁性传感器; 1997 年 GMR 磁读头代替了计算机硬盘 (HDD) 中的 AMR 磁读头,使得硬盘磁记录密度从 1 Gbit/in² 提高到 100 Gbit/in² 以上。硬盘存储密度的提高一方面使硬盘容量进入到 Tera 比特的时代,另一方面极大减小了笔记本电脑或便携式多媒体播放器等移动设备的尺寸。因此上述两位 GMR 效应的发现者被授予 2007 年的诺贝尔物理学奖,以表彰他们在巨磁电阻效应研究方面所做出的开创性工作。

继 GMR 效应被发现之后,具有高的室温磁电阻比值的磁性隧道结 (Magnetic Tunnel Junction, MTJ) 材料的发现,使得磁性隧道结以及隧穿磁电阻 (Tunneling Magnetoresistance, TMR) 迅速成为自旋电子学研究的另一个核心内容。1995 年日本东北大学的 Miyazaki 教授等人^[3]和美国麻省理工大学的 Moodera 教授等人^[4]在以非晶氧化铝为势垒的磁性隧道结中分别观察到了 20% 的室温隧穿磁电阻效应,并由此开启了关于磁性隧道结的研究工作。如图 1 所示,一个典型的磁性隧道结是一个“三明治”结构,即由上下两个铁磁电极以及中间厚度为纳米量级的绝缘势垒层构成。当外加磁场使两铁磁电极的磁矩由平行态向反平行态翻转时,隧穿电阻会发生低电阻态向高电阻态的转变。通常将电阻的相对变化由下式定义为隧穿磁电阻比值: $TMR = (G_P - G_{AP}) / G_{AP} \times 100\%$ 。

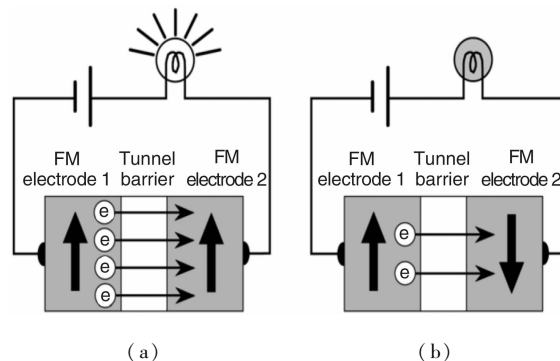


图 1 磁性隧道结的结构和原理示意图^[5]: (a) 两电极的磁矩平行态,通常为低电阻态; (b) 磁矩反平行,通常为高电阻态

Fig. 1 Schematic illustration of the TMR effect in a MTJ^[5]: (a) magnetizations in the two electrodes are aligned parallel (P state) and (b) magnetizations are aligned antiparallel (AP state)

图 2 为几种重要的磁电阻效应的发展历程以及典型的磁电阻比值。目前磁性隧道结中的磁电阻比值最大,已经远远超出其它磁电阻效应。尤其是在单晶 MgO 势垒的磁性隧道结中,室温磁电阻比值已超过 600%^[6]。由于其巨大的室温 TMR 效应, MgO 磁性隧道结在磁性随机存储器、高密度硬盘读头、磁性传感器以及纳米微波振荡器和纳米微波检测器等器件方面都有着重要的应用。

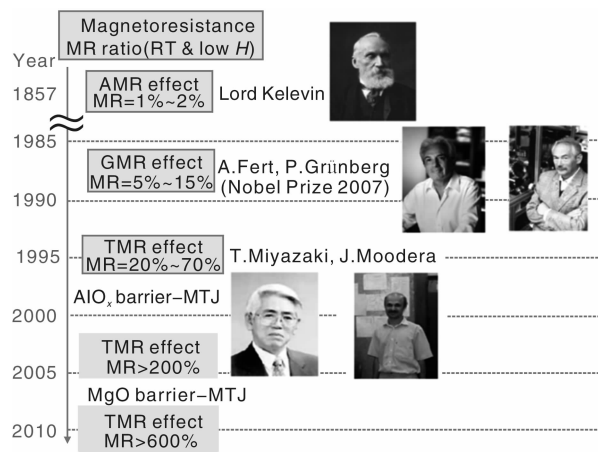


图 2 几种重要的磁电阻效应及室温磁电阻比值、发展历史及其发现者 (引自 S. Yuasa 的报告“Tunnel Magnetoresistance Effect and Its Applications”)

Fig. 2 History of improvement in MR ratio at room temperature (RT) and low H for several types of magnetoresistance with their inventors (Reprinted from S. Yuasa's report “Tunnel Magnetoresistance Effect and Its Applications”)

作为目前自旋电子学研究的核心材料结构以及自旋电子学器件的核心单元,磁性隧道结及隧穿磁电阻效应

的研究一直是当今国际上自旋电子学研究的前沿热点之一。下一代高速、低功耗、高性能的自旋电子学器件发展的需求,迫切需要在具有高隧穿磁电阻、新型调制结构的隧穿型磁性隧道结研究方面再一次取得突破。以下将对几个较有研究前景的研究方面做简要介绍。

2 MgO(001)单晶势垒磁性隧道结的发展及其器件应用

2001年Butler等人^[7]计算了Fe/MgO/Fe(001)磁性隧道结的电子结构和隧穿输运性质,并预言:由于Fe(001)电极自旋极化的 Δ_1 能带和MgO势垒在[001]方向具有 Δ_1 自旋过滤效应,Fe/MgO/Fe单势垒磁性隧道结将具有高隧穿磁电阻效应。他们的计算首先采用了Fe(001)/MgO的界面物理模型,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方程得到了该系统的隧穿电导和磁电阻。

从Fe和MgO的能带特性,可以初步分析Fe/MgO/Fe(001)的隧穿特性。如图3所示分别为Fe的

实能带图和MgO的复能带图。在体材料晶体中,周期性边界条件要求Bloch波失为实数。但在晶体的表面或界面处,为了满足波函数的匹配通常要引入复波失,能量与复波失的色散关系叫做复能带。从MgO的复能带图可以看出:具有 Δ_1 对称性的电子将在MgO势垒中衰减最慢(对应的波失纯虚数模值最小), Δ_1 对称性对应 s , p_z 和 d_{z^2} 对称性轨道的线性组合。其次衰减较慢的态是双简并的 Δ_5 对称性的态, Δ_5 态对应 d_{xz} 和 d_{yz} 对称性轨道的线性组合。Fe电极中具有 Δ_1 对称性的多子Bloch态,在MgO势垒中与 Δ_1 对称性的渐失态(Evanescence States)耦合而衰减。同样 Δ_5 对称性的多子和少子Bloch态在MgO势垒中与相同对称性的渐失态耦合而衰减。而 Δ_2 对称性的Bloch态与MgO中的 Δ_2 对称性的渐失态耦合, Δ_2 对称性的Bloch态与MgO中的 Δ_2 对称性的渐失态耦合,原因是MgO的(001)面相对于Fe的(001)晶面为了晶格失配度旋转了 45° 。因此 $d_{x^2-y^2}$ 轨道(Δ_2 态组成的轨道)会变成 d_{yz} 轨道(Δ_2 态组成的轨道)。

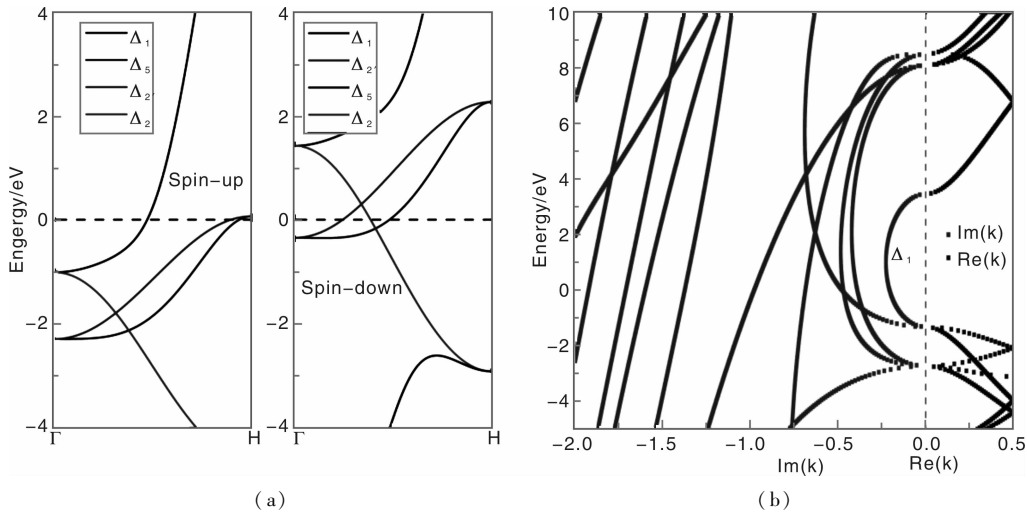


图3 (a) Fe沿[001]方向的能带图^[8], (b) MgO沿[001]方向的实能带和纯虚能带^[9]

Fig. 3 (a) band dispersion of bcc Fe in the [001] (Γ -H) direction^[8] and (b) real and imaginary bands along [001] direction for MgO [001]^[9]

在单晶磁性隧道结中,磁性电极中电子的波函数是被周期性的势所调制的Bloch波,其中波矢可以写成:

$$\kappa_i^\sigma = \sqrt{\frac{2m_\sigma}{\hbar^2}(E + \hbar\sigma) - k_\parallel^2}$$

其中势垒中衰减态的波矢为:

$$\kappa^\sigma = \sqrt{\frac{2m_\sigma}{\hbar^2}(V_B - E) + k_\parallel^2}$$

其中, m_σ 是自旋为 σ 的电子的有效质量, V_B 为势垒高度, k_\parallel 为平行界面的电子波矢, E 为电子能量。

图4二维布里渊区中 $k_\parallel = 0$ 处每个Fe(001) Bloch

态在隧道结中相关的隧穿态密度(Tunneling DOS)。对在 $k_\parallel = 0$ 处平行态多子-多子和少子-少子、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,可以用来解Fe/MgO/Fe具有巨大隧穿磁电阻的原因。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。从图1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,只有多子通道中存在较慢衰减的 Δ_1 态,所以其电导将高于少子通道的情况。另

外一个较慢衰减的为 Δ_5 态, 它在两种通道中均有出现. Fe 的多子和少子通道中均有一个 Δ_2 态和 MgO 中的 Δ_2 态耦合, 由于在费米能级附近没有(实) Δ_2 能带, 所以它很快衰减. 另外在 Fe 少子通道存在 Δ_2 态与 MgO 中 Δ_2 态耦合, 其衰减速度比 Δ_5 态快, 但较慢于 Δ_2 态. 而两个 Fe 电极磁矩在反平行排列情况下, Δ_1

态在右端 Fe 电极中衰减较快, 所以隧穿概率低. 因此, 具有 Δ_1 对称性的多子在平行状态下具有最大的隧穿概率是 Fe/MgO/Fe 具有高隧穿磁电阻效应的主要原因. 以 8 层 MgO 为例, Fe 电极中 Δ_1 电子的隧穿几率为 10^{-3} 量级, 而对于 Δ_5 电子隧穿概率为 10^{-15} 量级, Δ_2 几乎不能透过 MgO 势垒.

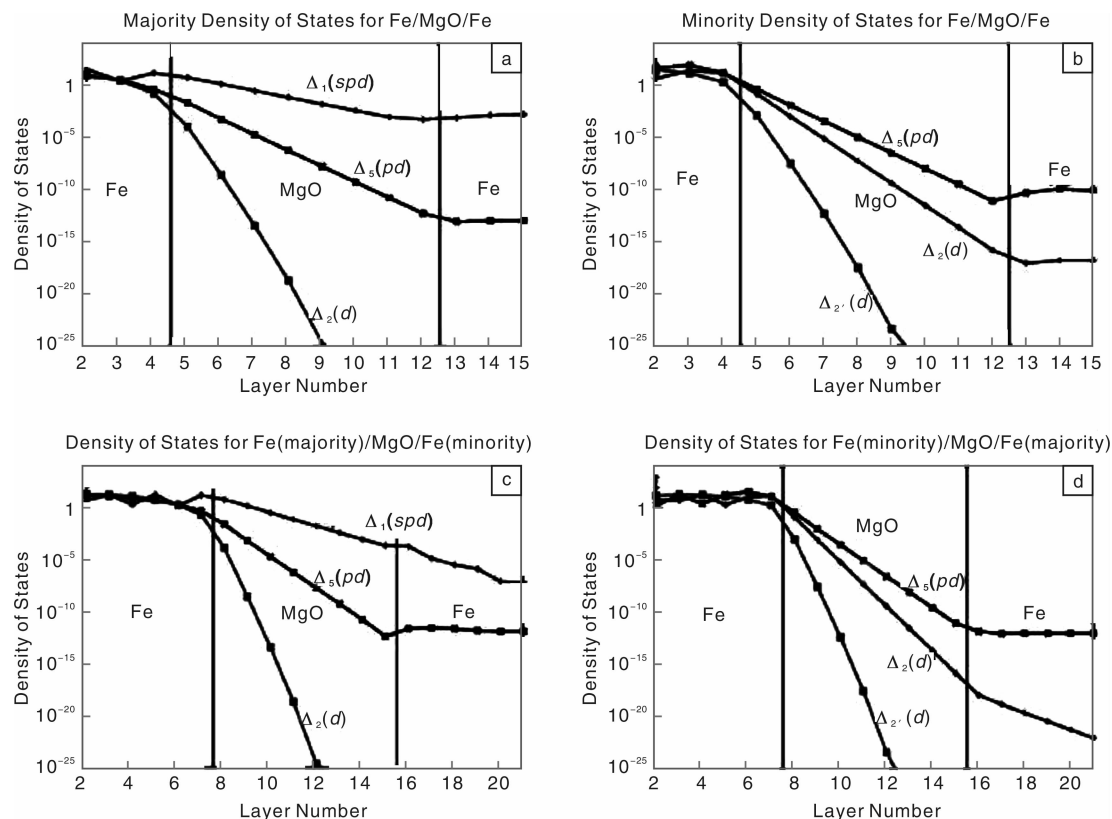


图 4 Fe/MgO/Fe 在 $k_{\parallel} = 0$ 处平行态多数电子 (a) 和少数电子 (b), 反平行态多子 - 少子 (c) 和少子 - 多子 (d) 的 4 个通道中的隧穿态密度^[7]

Fig. 4 Tunneling DOS for $k_{\parallel} = 0$ of Fe(100)/8MgO/Fe(100) for majority (a), minority (b), and antiparallel alignment of the moments in the two electrodes (c) and (d)^[7]

图 5 可以用来简要描述单晶 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. 图 5a 和 5b 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 5a 所示, 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, 即都有一定的穿透概率. 所以 Al-O 势垒本身对多子和少子的隧穿过程没有选择性, 因此 Al-O 势垒磁性隧道结的隧穿磁电阻主要取决于两边铁磁电极的相对电子结构. 而对于单晶 MgO

(001) 势垒的隧道结, 如图 5b 所示, 势垒处存在晶体对称性, 铁磁电极中具有不同对称性的 Bloch 态电子在势垒处具有不同的隧穿概率. 在 Fe(001)/MgO(001) 的情况下, Fe 电极的多子中具有 Δ_1 对称性的电子相对于具有其他对称性 (如 Δ_2 、 Δ_5 等) 的电子具有更大的透过 MgO 势垒的隧穿概率. 因此在 Fe/MgO/Fe(001) 隧道结中, MgO(001) 势垒对具有不同对称性的自旋极化电子可以起到自旋过滤 (Spin Filter) 的效应, 因此可以导致巨大的隧穿磁电阻效应.

2004 年, 研究人员报道了在单晶 MgO(001) 势垒磁性隧道结中取得的突破性进展, 美国 IBM 公司的 S. S. P. Parkin 领导的研究组^[10] 利用磁控溅射方法, 在非晶衬底上沉积生长出以多晶 Co-Fe、Fe 或非晶 Co-

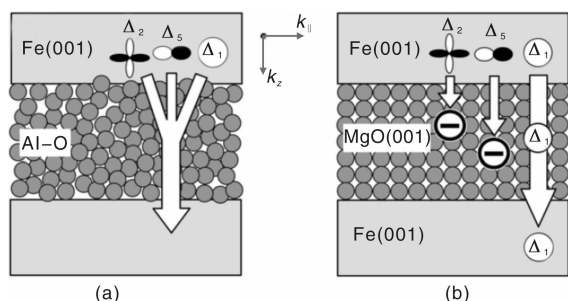


图5 具有不同对称性的电子通过 Al-O 势垒 (a) 和 MgO 势垒 (b) 的隧穿过程示意图^[5]

Fig. 5 Schematic illustrations of electron tunneling through (a) an amorphous Al-O barrier and (b) a crystalline MgO (001) barrier^[5]

Fe-B 为铁磁电极、MgO(001) 为势垒层的磁性隧道结。他们在制备的 Co-Fe/MgO/Co-Fe-B、Co-Fe/MgO/Co-Fe 磁性隧道结中, 经过 350 °C 退火后, MgO 势垒层表现出了自组装的 (001) 取向织构, 同时铁磁电极也有沿着 (001) 取向晶化的趋势。在该类磁性隧道结中获得了室温高达 220%、4 K 时 300% 的隧穿磁电阻比值。

Yuasa 等^[11]也在利用分子束外延 (MBE) 生长的单晶 Fe(001)/MgO(001)/Fe(001) 磁性隧道结中得到了室温下 180% 的巨大隧穿磁电阻, 图 6 给出了单晶 Fe(001)/MgO(001)/Fe(001) 的高分辨 TEM 照片和室温及低温下的隧穿磁电阻曲线。巨大隧穿磁电阻效应来源于自旋极化的相干隧穿, 即电子波函数的对称性以及势垒的电子结构扮演了一个重要的角色, 证实了 MgO 势垒具有自旋过滤的作用。更进一步, 还观察到了隧穿磁电阻作为一个势垒厚度的函数而发生振荡, 这显示了自旋极化的电子在穿过势垒时电子波函数保持相干性。

上述实验结果表明: 在基于 MgO 势垒的磁性隧道结中, 获得高隧穿磁电阻效应的关键是形成良好晶体结构的 MgO(001) 层。MgO 隧道结中的高隧穿电阻效应的获得是通过铁磁材料和势垒的能带结构的分析, 有目的的设计出具有特定量子效应的磁性隧道结结构, 是人们操纵纳米结构和利用量子效应的成功范例。这两个关于 MgO 势垒磁性隧道结的开创性的实验研究结果证实了 Butler 等人的理论预言, 也激发了随后关于 MgO 势垒磁性隧道结的研究热潮。

随后 MgO 磁性隧道结的磁电阻比值不断被刷新。2006 年 Yuasa 等人^[12]在单晶 bcc-Co(001)/MgO/Co 隧道结中, 获得的室温磁电阻高达 410%, 这一数值为目前利用分子束外延制备得到的 MgO-MTJ 中的最高 TMR 比

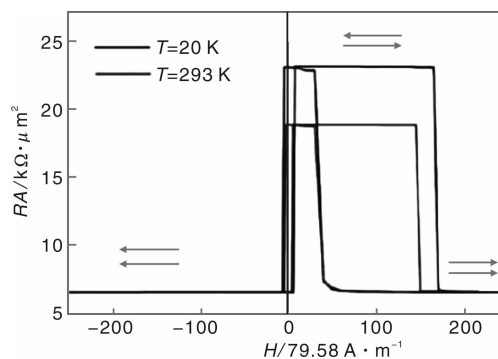
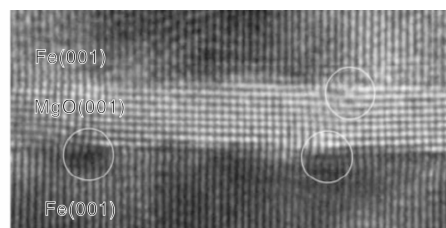


图6 (a) 单晶 Fe(001)/MgO(001) (1.8 nm)/Fe(001) 磁性隧道结的高分辨 TEM 照片, (b) 室温及低温下隧穿磁电阻曲线^[11]

Fig. 6 (a) cross-sectional transmission electron microscope (TEM) images of an epitaxial Fe(001)/MgO(001) (1.8 nm)/Fe(001) MTJ and (b) MR loop at RT and low temperature^[11]

值。目前 MgO 磁性隧道结的主流结构是磁控溅射制备的核心结构为 CoFeB/MgO/CoFeB 的磁性隧道结。2005 年 D. D. Djayaprawira 等人^[13]制备了 CoFeB/MgO/CoFeB 隧道结, 得到室温下 230% 的磁电阻。2006 年 J. Hayakawa 等人^[14]在 CoFeB/MgO/CoFeB 赝自旋阀结构中, 获得室温磁电阻为 472%。2007 年 Y. Lu 等人^[15]在 CoFeB/Mg/MgO/CoFe 体系中, 发现较薄的金属 Mg 插层 (0.2 ~ 0.6 nm) 可以有效地改善 MgO 势垒 (001) 织构, 并在金属 Mg 层为 0.4 nm 时获得室温 120% 的磁电阻比值。2008 年 S. Ikeda 等人^[6]同样在赝自旋阀结构的 CoFeB/MgO/CoFeB-MTJ 中, 经过高温退火以后得到室温 604% 磁电阻比值和 5 K 下 1144% 的磁电阻比值, 这是目前国际上报道的单势垒磁性隧道结中的最高 TMR 磁电阻比值。

2010 年 H. Ohno 小组等人^[16]报道了 Ta/CoFeB/MgO 体系经过 300 °C 退火以后, 当 CoFeB 薄膜厚度小于 1.5 nm 时具有垂直磁各向异性, 并在垂直 MgO 势垒磁性隧道结中获得了室温下为 120% 的 TMR 比值。文中也指出 CoFeB/MgO 界面各向异性是 CoFeB 电极具有垂直磁各向异性的关键因素。由于 CoFeB 材料具有高自旋极化率, 而且相比 Co/Pt、Co/Pd 等垂直磁各向异性材料, CoFeB 薄膜具有较小的矫顽力和较小的 M_s , 因而用它

作为磁性电极的纳米隧道结具有较小的临界驱动电流密度。并在直径为 40 nm 的纳米柱状磁性隧道结中获得了较高的热稳定性 ($E/k_B T = 43$) 和较低的临界驱动电流

($I_c = 49 \mu A$)。如图 7 所示。CoFeB 是目前磁控溅射生长 MgO 势垒磁性隧道结的最优化材料, 因此其垂直磁各向异性受到非常大的关注。

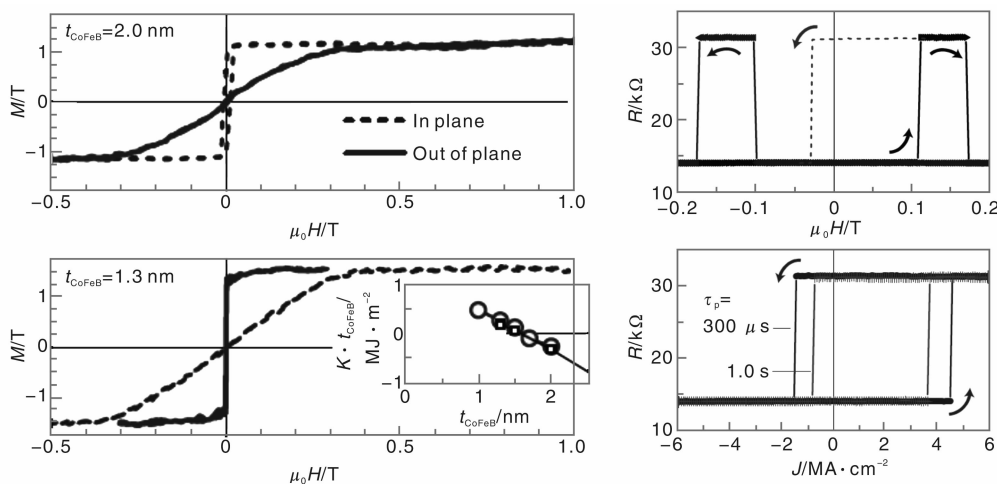


图 7 Ta/CoFeB/MgO 的面内和垂直的磁化翻转曲线; 40 nm 直径的纳米柱状 CoFeB/MgO/CoFeB 垂直磁性隧道结的磁电阻随磁场和电流的翻转曲线^[16]

Fig. 7 In-plane and out-of-plane magnetization curves for CoFeB/MgO. Inset: t_{CoFeB} dependence of the product of K and t_{CoFeB} . TMR and CIMS curves for PMA CoFeB/MgO/CoFeB MTJ with a 40nm diameter^[16]

自旋电子学的迅速发展与其在信息产业中的快速应用是分不开的。下面主要介绍以 MgO 为基础的磁电阻材料在磁性传感器(包括硬盘磁读头)、磁随机存储器(MRAM)和纳米自旋微波振荡器和检测器等方面的三个代表性重要应用。

2.1 磁性传感器 (HDD 读头)

MgO 磁性隧道结由于具有巨大的磁电阻比值, 可以对非常微弱磁场信号进行传感。磁读头 (Read Head) 是这类

磁性传感器最典型最重要的应用之一。磁头是硬盘的重要组成部分, 用于检测磁盘上磁性介质的磁矩方向。从 1997 年 IBM 公司将基于巨磁电阻效应的磁读头应用到硬盘中以后, 硬盘的存储密度飞速上升。2009 年, 美国希捷公司利用 MgO 磁性隧道结的磁读头技术, 使硬盘演示盘片的存储面密度已达到 800 Gbit/in^2 ^[17], 2012 年已达到 1000 Gb/inch^2 。图 8a 和 8b 分别为基于永磁埋入技术和 MgO 磁性隧道结材料的磁读头的示意图和 SEM 照片。

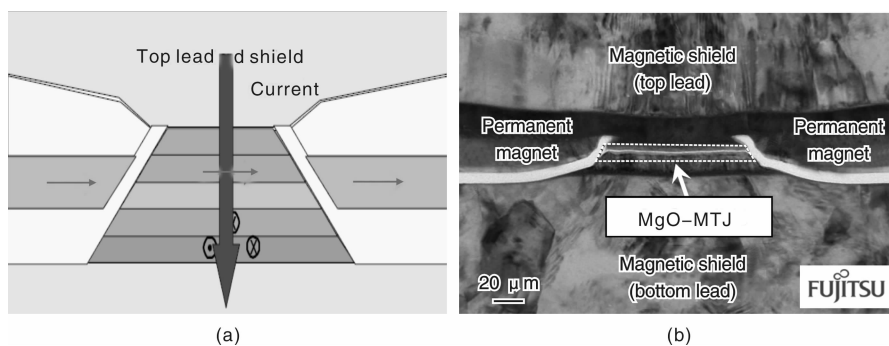


图 8 (a) 为基于永磁埋入偏磁技术的磁读头示意图, (b) MgO 磁性隧道结材料的磁读头的 SEM 照片^[18]

Fig. 8 (a) schematic illustrations of magnetic HDD read head based on hard bias technology and (b) TEM images of HDD read head with MgO barrier^[18]

2.2 磁随机存储器(MRAM)

磁电阻效应的另一个应用是利用其电阻变化进行非易失性信息存储。磁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, 因此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)。磁随机存储器 (MRAM) 是利用磁性层的磁矩作为信息存储的载体, 拥有静态随机存储器 (SRAM) 的高速读取写入能力、以及动态随机存储器

(DRAM)的高集成度,而且几乎可以无限次地重复写入。目前现有的MRAM主要分成两大类:一类是场驱动型MRAM,即通过磁场驱动存储单元的磁矩进行读写;一类是电流驱动型的MRAM(STT-MRAM),即通过极化电流对存储单元进行读写,如图9所示。由于具有低能耗、高灵敏度、防辐射等优点,MRAM可以被广泛应用于计算机内存芯片、信息网络中的数据中继交换和存储、无线移动通讯的信息存储和飞机安全控制系统的信息存储等领域。

2.3 纳米自旋微波振荡器和检测器

自旋转移力矩效应(Spin Transfer Torque Effect)指出当通过磁性材料的电流在一定合适范围内时,磁性层中会出现磁矩进动,即磁矩绕着某个对称轴旋转,进而产生微波的发射。自旋转移力矩效应的一个主要的应用是自旋微波器件,在施加外磁场或未施加外磁场的磁性隧道结或自旋阀纳米柱中通直流电流,就能输出高频微波信号,改变磁场的大小或电流大小可以调节微波频率,频率调节范围为1 GHz至100 GHz。利用这个原理可以研制纳米尺度(约100 nm)的微波器件,从而进行微波的产生或检测。2008年A. M. Deac等人^[20]利用直径为100 nm左右MgO势垒磁性隧道结纳米柱产生了约0.43 μW 微波信号输出功率。这种微波器件尺寸与传统的射频振荡器相比小7个量级,如图10所示。自旋纳米振荡器具有体积小、高集成度、频率高、稳定性好以及功耗低等,具有现有的微波器件无法比拟的优势,因此在微波振荡器、信号发射源以及微波检测器等器件中

有着极大的应用潜力和前景。

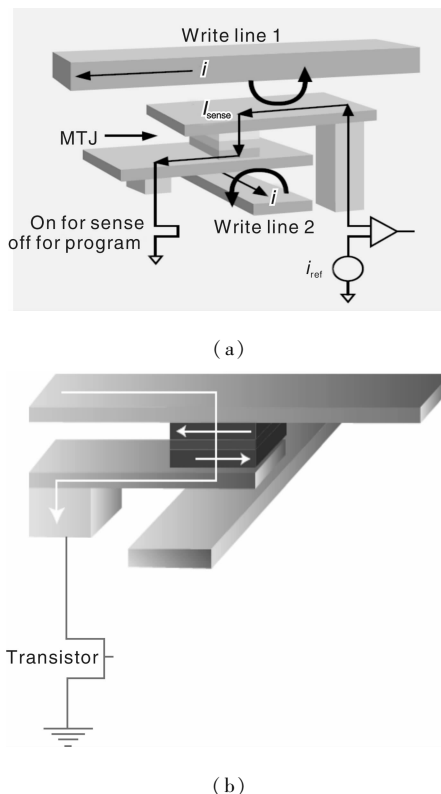


图9 场驱动型MRAM(a)和基于STT效应的“1T + 1MTJ”(b)MRAM示意图^[19]

Fig. 9 Schematic illustrations of (a) magnetic field-driven MRAM and (b) “1T + 1MTJ” MRAM based on STT effect^[19]

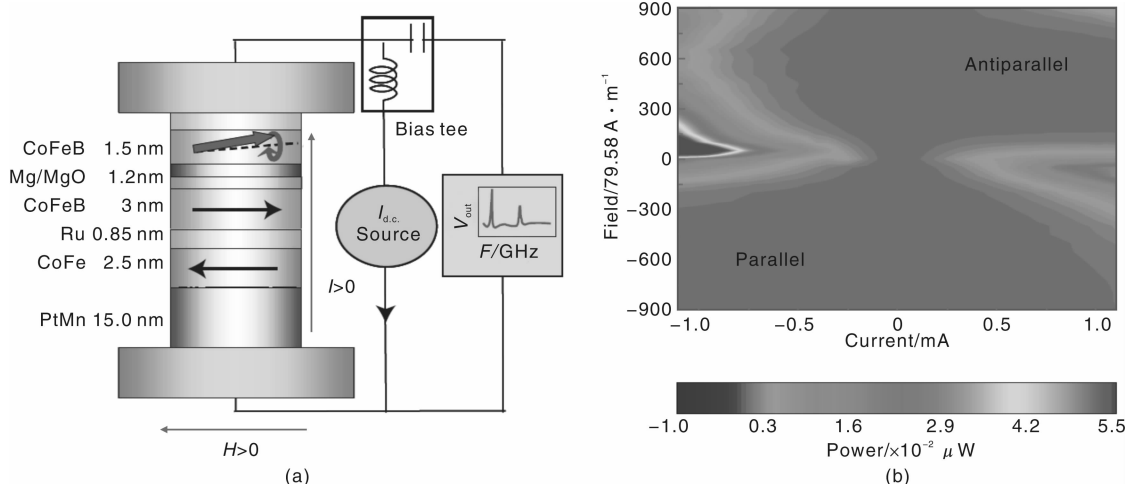


图10 $70 \times 160 \text{ nm}^2$ MgO势垒的磁性隧道结的结构示意图(a)和高输出功率的微波信号相图(b)^[20]

Fig. 10 (a) schematic structure of MgO-based magnetic tunnel junction with size of $70 \times 160 \text{ nm}^2$ and (b) phase diagram of output high frequency signal^[20]

3 单晶磁性隧道结中的共振隧穿效应

在传统磁性隧道结结构中结合自旋相关的量子阱共

振隧穿和磁电阻效应,可以获得较高的磁电阻效应。例如在双势垒磁性隧道结中,当中间铁磁层的磁矩与两电极处于平行和反平行态时,发生共振隧穿电压不同。因

此通过施加磁场改变双势垒磁性隧道结中磁性层的相对取向,有望获得巨大的隧穿电阻效应。在单晶 MgO 磁性隧道结中隧穿是相干的,因此较易在磁性层中形成量子阱态并实现量子阱共振隧穿现象。国际上这部分研

究工作主要集中 Fe/MgO/Fe/MgO/Fe 双势垒磁性隧道结^[21-22]和 Fe/MgO/Fe/Cr 磁性隧道结结构^[24-25]中(图 11)。在这两种结构中,量子阱形成机制在本质上相同,即量子阱态都是由 Fe 中多子 Δ_1 电子形成的。

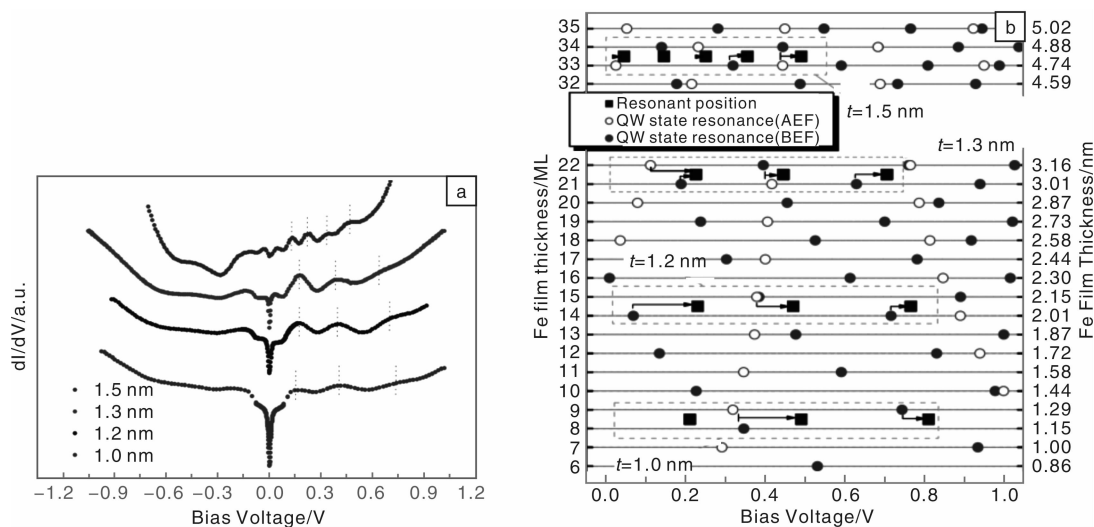


图 11 (a) T. Nozaki 等人在 Fe/MgO/Fe/MgO/Fe 双势垒磁性隧道结中观测到的不同中间层 Fe 厚度下的微分电导随偏压的依赖关系^[21], (b) Wang 等人利用第一性原理计算得到的 Fe/MgO/Fe/MgO/Fe 双势垒磁性隧道结中量子阱能级位置与 T. Nozaki 等人实验结果的比较^[22]

Fig. 11 (a) designed middle layer thickness (t) dependence of conductance curves in the parallel magnetization configuration (measured at 4.5 K) reported by T. Nozaki et al.^[21] and (b) applied bias voltage positions of the QW state resonances for different middle Fe film thickness reported by Wang et al. with first-principle calculation^[22]

在 Fe/MgO/Fe/MgO/Fe 双势垒磁性隧道结中,中间 Fe 层的 Δ_1 电子由于 MgO 势垒的束缚作用而形成量子阱态^[22]。2006 年 T. Nozaki 等人^[21]制备了全外延的 Fe/MgO/Fe/MgO/Fe 双势垒磁性隧道结,并观察到了由量子阱共振隧穿引起的隧穿电导随偏压清晰的振荡变化。当外加偏压和中间 Fe 层的某个量子阱能级匹配时,隧道结发生共振隧穿,在微分电导谱上表现出尖峰。Wang 等^[22]利用第一性原理计算详细计算了 Fe/MgO/Fe/MgO/Fe 的双势垒隧道结中的量子阱能级,并将其位置与 T. Nozaki 等人的实验结果相对比,发现二者符合的很好。2010 年 D. Herranz 等人^[23]为了验证上述理论计算结果,制备了全外延的 Seed Layers/Co(5 nm)/Fe(3 nm)/MgO(2 nm)/Fe(5 nm)/MgO(2 nm)/Fe(10 nm)/Co(20 nm)/Cover layers 双势垒磁性隧道结,其中 MgO 势垒为 2% 的氮掺杂,并在室温下观察到了平行态和反平行态电阻随正负偏压的准周期性变化,并指出该效应是由通过量子阱态的局域共振隧穿所引起的。

除 MgO 双势垒磁性隧道结外,另一类磁量子阱共振隧穿结构利用的是金属 Cr 层的 Δ_1 电子势垒作

用。如图 12a, b, c, d 所示为 bcc-Fe 和 bcc-Cr 在 [001] 方向的能带结构以及 Fe/MgO/Fe/Cr-MTJ 中量子阱的形成机制。从该图可以看到 bcc-Cr 在费米能级处没有的 Δ_1 能带,该能带位于其费米能级之上 0.9 eV,相当于 Δ_1 的势垒。因此在 Fe/MgO/Fe/Cr 这类隧道结中,夹在 MgO 势垒和 Cr 层中的超薄 Fe 层中也能形成 Δ_1 的量子阱态。2005 年 Lu 等^[24]首先从第一性原理计算研究了 Fe/MgO/FeO/Fe/Cr 和 Co/MgO/Fe/Cr-MTJ 中的量子阱能级位置并计算了偏压依赖关系。直到 2008 年, T. Niizeki 等人^[25]在全外延的 Fe(001)/MgO(001)/ultrathin Fe(001)/Cr(001)中观测到了如图 12e, f, g, h, i 所示的由量子阱共振引起的微分电导的共振峰,与 Lu 等^[24]的计算结果符合得很好。

上述基于共振隧穿的磁电阻效应的研究主要集中在第一性原理计算和理论研究上,在实验上并没有获得预言和所期望的显著共振隧穿磁电阻效应。这主要是因为实验制备上想要获得高质量单晶的共振隧穿隧道结构尚存在较大的困难。例如在 Fe/MgO/Fe/MgO/Fe 的双势垒磁性隧道结中,实际上中间的 Fe 层很容易发生岛

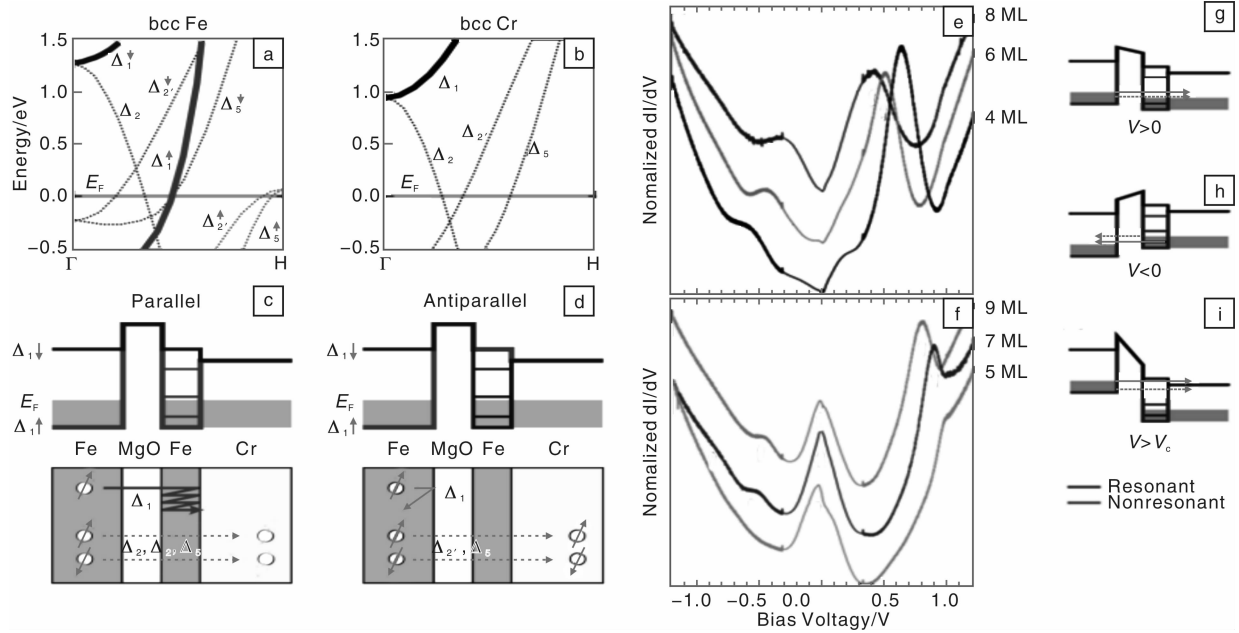


图12 (a)和(b)分别为bcc-Fe和Cr在[001]方向的能带结构, (c)和(d)分别是平行和反平行态下在超薄Fe层中形成的量子阱能级示意图, (e)和(f)分别为超薄Fe层厚度为4, 6, 8个原子单层和5, 7, 9个原子单层时的平行态微分电导, (g~i)为不同偏压下Fe中 Δ_1 电子的势分布示意图^[25]

Fig. 12 Band dispersion of (a) bcc Fe and (b) bcc Cr in the [001] (Γ -H) direction. The potential profiles and schematic illustrations of Fe/MgO/ultrathin Fe/Cr(001) structure in (c) the parallel and (d) the antiparallel magnetization configurations. The differential conductance (dI/dV) spectra in the parallel magnetization configuration for (e) $d=4, 6, 8$ ML and (f) $5, 7, 9$ ML. Each spectrum is normalized by the minimum value, and is offset. The potential profiles for the states of Δ_1 symmetry in the parallel magnetization configuration at (g) $V > 0$, (h) $V < 0$, and (i) $V > V_c$ ^[25]

状生而不是二维的理想外延模式生长^[21], 导致共振隧穿效应被抑制和削弱, 从而不能得到高的共振隧穿磁电阻效应。今后需要通过探索新的材料以及优化生长工艺, 制备出更高质量的外延隧道结单晶结构, 才有可能在该种共振隧穿结构中获得巨大的共振隧穿磁电阻效应。如果该种结构的共振隧穿效应得以实现, 其科学意义和实用价值将极其显著, 例如, 可在共振隧穿二极管等新型自旋电子学器件设计中获得实际应用。

4 库仑阻塞磁电阻效应(CBMR)

另一种具有高磁电阻效应的材料可能是结合传统量子点中的库仑阻塞效应和自旋相关输运性质的磁性纳米结构材料。最近美国橡树岭国家实验室的张晓光博士和我们合作提出了一种新型的库仑阻塞磁电阻 (Coulomb Blockade Magnetoresistance, CBMR) 效应^[26], 预期在这种包含磁性纳米颗粒的隧道结中有可能获得超过1000%的室温隧穿磁电阻效应。其中的基本思想是将势垒层中包含的磁性纳米金属颗粒作为磁性量子点, 通过自旋极化电子在量子点之间的隧穿, 使量子点之间产生耦合, 来实现库仑阻塞电压的自旋相关性。图13为这一结构

的简单示意图, 当位于绝缘材料中的两磁性量子点的

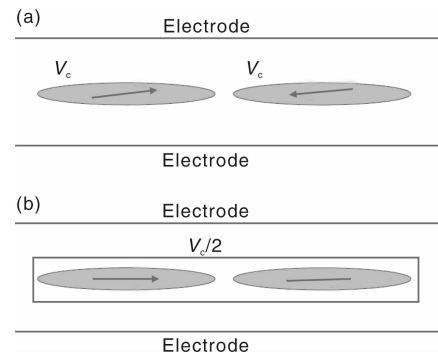


图13 (a) 当两个磁性量子点的磁矩反铁磁耦合时, 每一个量子点的库仑阻塞电压是 V_c ; (b) 在外磁场下, 两个量子点的磁矩平行排列时, 量子点间的自旋极化电子的隧穿增强, 使量子点相互产生耦合, 形成一个大的量子点, 库仑阻塞的电压变为 $V_c/2$ ^[26]

Fig. 13 (a) when the moments of two magnetic QDs are anti-ferromagnetically oriented, the CB voltage is V_c for each dot. (b) an external magnetic field aligns the moments of the two dots, which are now coupled electronically due to enhanced interdot tunneling, and the CB voltage is reduced to $V_c/2$ ^[26]

磁矩相对反平行时由于量子点之间没有耦合,库仑阻塞电压为 V_c ; 当外磁场使得量子点磁矩相互平行时量子点之间由于耦合库仑阻塞电压减小为 $V_c/2$ 。因此在一定的偏压下,通过外磁场调节量子点间的耦合及库仑阻塞电压,理论上可以获得巨大的磁电阻效应。

以下简要介绍该理论的关键内容。假设在绝缘势垒中包含有大小尺寸不同的磁性量子点。第 i 个量子点为直径为 d_i 的圆盘,库仑阻塞电压为真空中的介电常数:

$$V_c^i = \frac{8eD}{\pi\epsilon_0\epsilon d_i^2}$$

其中 D 和 ϵ 为势垒的有效厚度以及介电常数, ϵ_0 为真空中的介电常数。

在一定的偏压下,该结构中总的隧穿电导可以简单的写成所有颗粒的电导的贡献之和:

$$G(V) = \sum_i G_i(V) = \frac{e^2}{h} \sum_{V \geq V_c^i} \frac{VA_i}{V_c S}$$

引入一个与磁场相关的描述量子点尺寸的物理量 x_v 和 $F(x)$, 总电导可以表示为:

$$G(V) = \frac{\pi}{4} \frac{e^2}{hSx_v^2} \sum_{d_i \geq \sqrt{\frac{8eD}{\pi\epsilon_0\epsilon V}}} d_i^4 = \frac{\pi}{4} \frac{e^2}{hSx_v^2} \int_{x_v}^{\infty} x^4 F(x) dx$$

最终可以得到在一定偏压和磁场下的磁电阻比值为:

$$\frac{G_H(V)}{G_0(V)} = \frac{(\lambda_0/\lambda_H)^2 \int_{x_v}^{\infty} x^4 F_H(x) dx}{\int_{x_v}^{\infty} x^4 F_0(x) dx}$$

其中, λ_H 和 λ_0 分别为外磁场为 H 和无外加磁场下的有效平均颗粒尺寸。有效平均颗粒尺寸与磁性量子点之间的耦合强度直接相关,因此受到磁场的控制从而产生巨大的磁电阻效应。如图 14a 为典型的库仑阻塞磁电阻比值,可以看出该效应具有比现有的各种磁电阻效应大得多的磁电阻比值。

自旋相关的库仑阻塞磁电阻 (CBMR) 效应可以利用通常的磁性纳米多层膜结构,例如巨磁电阻、隧穿磁电阻、庞磁电阻和聚合物间隔层的磁性纳米结构,甚至在非铁磁电极的结构中,由磁性颗粒间自旋相关的耦合而导致库仑阻塞电压具有强烈自旋相关依赖性而产生巨大磁电阻。这种自旋相关库仑阻塞磁电阻 (CBMR) 效应,不同于以往已知的各向异性磁电阻 (AMR)、弹道运输磁电阻 (BMR)、庞磁电阻 (CMR)、巨磁电阻 (GMR) 和隧穿磁电阻 (TMR) 等效应,有可能成为一种有重要应用前景的、全新的磁电阻效应。例如对于巨磁电阻磁性多层膜类型的磁性颗粒耦合情况,考虑一个由 Cu 和 Co 纳米颗粒组成的纳米尺寸的巨磁电阻自旋阀。当两个 Co 颗粒平行排列和反平行排列的时,自旋阀量子点具有不同的库仑阻塞电压。

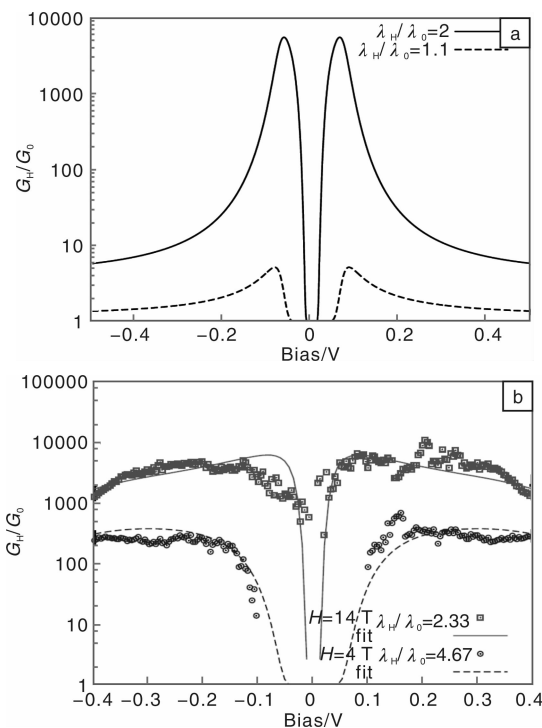


图 14 (a) $\lambda_H/\lambda_0 = 1.1$ 和 $\lambda_H/\lambda_0 = 2$ 时, $G_H(V)/G_0(V)$ 的比值; (b) 实验结果^[27]和理论拟合的比较^[26]

Fig. 14 (a) Ratio $G_H(V)/G_0(V)$ for two spin-dependent QD size distributions, $\lambda_H/\lambda_0 = 1.1$ and $\lambda_H/\lambda_0 = 2$. (b) comparison of theory with experiment^[27] for a LaSrMnO/SrTiO/LaSrMnO junction with the fitted parameters $\lambda_H/\lambda_0 = 2.33$ for $H = 4$ T and $\lambda_H/\lambda_0 = 4.67$ for $H = 14$ T^[26]

在庞磁电阻结构中利用不同成分、不同性质的锰氧化物材料可以构成 CBMR 结构。例如在一个特定成分的 Sr 或 Ca 掺杂的 La (Sr/Ca) MnO 是一个反铁磁绝缘体^[27], 其中这些化合物中会有铁磁和反铁磁等混合相的涨落^[27]形成相分离结构,在反铁磁绝缘相中包含有具有铁磁性的金属相。这样与上面讨论的自旋相关库仑阻塞的机制类似,使用锰氧化物材料作为隧道结的绝缘层可能提供库仑阻塞效应。其实,实验上已有观察到该效应的迹象,我们在 LaSrMnO/SrTiO/LaSrMnO 隧道结中观测到的巨大隧穿磁电阻效应,可以用 CBMR 效应进行很好的理论解释。

上述库仑阻塞磁电阻效应可以通过磁性颗粒间自旋相关的库仑阻塞电压而产生巨大的磁电阻。随着磁记录密度的进一步提高,要求磁性隧道结的尺寸进一步减小,势垒变得更薄,造成信噪比下降,读操作的错误率提高。如果采用具有自旋相关库仑阻塞 (CBMR) 效应的磁性隧道结来做磁读头和磁敏传感器,其更高的磁电阻比值可使输出信号增强,有助于提高信噪比、降低误码率。由于 CBMR 对于磁场独特的电压输出曲

线, 所以这种磁性纳米结构材料有望实现自旋二极管和自旋晶体管, 从自旋的维度上来实现对器件的自旋量子调控。

5 单晶磁性隧道结势垒材料的发展

虽然以非晶 AlO 和单晶 MgO 为势垒的磁性隧道结在材料性能和器件应用上都取得了巨大的成就, 但是仍存在可提升的空间。例如: 这两类磁性隧道结的磁电阻比值都随着外加电压的增大而快速衰减。AlO 和 MgO 为势垒的磁性隧道结的典型半高宽为 0.5 V 左右(磁电阻比值降到最大值一半时的外加电压称为磁性隧道结的半高宽)。并且当外加电压超过 1 V 时, 磁性隧道结发生击穿的概率增大。这些磁电性质的缺陷限制了相关器件的性能和稳定性。

目前单晶 MgO 磁性隧道结的室温磁电阻比值已高达 600%, 远超过非晶氧化铝为势垒的磁性隧道结, 成为最有应用前景的磁性隧道结。但是 MgO 势垒和常用 bcc 铁磁金属如 Fe、CoFe 等铁磁合金电极的晶格失配度较大, 通常达到 3% ~ 5%, 这将导致 MgO 势垒磁性隧道结中存在大量位错、氧空位等结构缺陷, 不仅限制其磁电阻比值的进一步提高。而且在实际操作时, 影响其读写的稳定性。因此进一步寻找和制备结构缺陷更少的、特别是晶格匹配度更高的单晶磁性隧道结, 无论对于更好的理解磁性隧道结物理内涵, 还是为新一代高密度、高频、低功耗器件提供更好的材料都具有非常重要的科学意义。

回顾磁性隧道结的发展历程可以注意到隧道结研究的突破与相关进展都伴随着新势垒材料的发现。除目前被广泛采用的非晶氧化铝和单晶 MgO 势垒外, 国际上的研究小组曾尝试过其它多种势垒材料。例如 2000 年 M. Sharma 等人^[28]采用 AlN 和 AlON 为势垒, 得到 18% 的室温磁电阻; 2001 年 J. Wang 等人^[29]在 Zr_2O 势垒磁性隧道结中获得高达 20% 的室温磁电阻比值; A. Gupta 等人^[30]在 CrO_2 势垒磁性隧道结中得到负 8% 的低温磁电阻比值。而以此些氧化物为势垒的磁性隧道结的磁电阻比值普遍较低, 甚至都未能超过非晶 AlO 势垒。理论计算也尝试预言一些新的势垒材料。例如第一性原理计算表明以 $ZnSe(001)$ ^[31] 和 $SrTiO_3(001)$ ^[32] 为势垒的磁性隧道结也可能具有较高的隧穿磁电阻, 但是这类材料容易形成缺陷或者产生界面互扩散, 因此实际实验上制备的隧道结的磁电阻并不可观。2009 年美国康奈尔大学的 D. A. Steward 等人^[33]通过第一性原理计算预言了镁橄榄石结构的 $Mg_3B_2O_6$ 具有类似于 MgO 的对 Δ_1 对称性电子的过滤特性, 因此将具有可观的磁电阻比值。但是该材料结构复杂, 并且存在多种晶体结构, 不易于实验

制备相应的单晶外延隧道结。

最近日本国立材料研究所的 H. Sukegawa 等人^[34]在新势垒磁性隧道结的研究取得突破进展。如图 15 所示, 他们成功制备出全单晶外延的 $Fe/MgAl_2O_4/Fe$ 磁性隧道结, 并获得超过 110 % 的室温磁电阻效应。该单晶磁性隧道结同时显示了优异的偏压依赖关系, 获得了 1 V 的室温半高宽。此外, 在该隧道结中采用的 $MgAl_2O_4$ 势垒(晶格常数 0.807 nm)与 bcc-Fe (晶格常数 0.286 nm)形成近似完美的外延结构(图 15b)。同 Fe 与 MgO 的外延关系一样, Fe (001) 电极相对于 $MgAl_2O_4$ (001) 旋转 45° , 晶格失配度仅有 0.2%, 远低于 MgO 和 Fe 的失配度(-3%)。

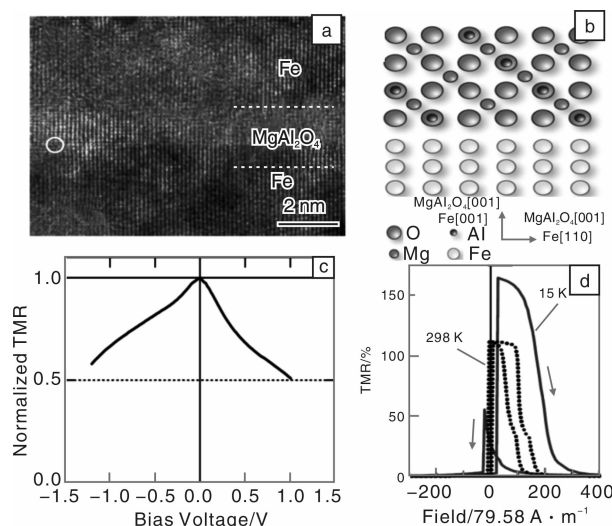


图 15 (a) $Fe/MgAl_2O_4/Fe$ 磁性隧道结的高分辨透射电镜 (HR-TEM), (b) $Fe/MgAl_2O_4/Fe$ 磁性隧道结的晶格外延结构示意图, (c) $Fe/MgAl_2O_4/Fe$ 磁性隧道结在室温下的归一化磁电阻的偏压依赖关系, (d) $Fe/MgAl_2O_4/Fe$ 磁性隧道结在 15 K 和室温的磁电阻曲线^[34]

Fig. 15 (a) cross-sectional HRTEM image of Fe (30 nm)/[Mg (1.04 nm)/Al (1.16 nm)] - O_x /Fe (5 nm) structure along [110] direction of Fe layers with dislocation circled, (b) schematic illustration of spinel $MgAl_2O_4$ structure, (c) bias voltage dependence of normalized TMR ratio for MTJ, and (d) resistance-magnetic field (R - H) curves measured at 15 and 298 K^[34]

我们注意到类似于 $MgAl_2O_4$ 的简式为 AB_2O_4 的尖晶石氧化物是一类电学和磁学性质丰富的材料^[35]。尖晶石氧化物的晶格常数通常在 0.8 ~ 0.9 nm 之间, 与常用做磁性隧道结电极材料的铁磁金属 Fe、Co、FeCo 合金及半金属 Heusler 合金 Co_2MnSi 、 Co_2FeAl 等的晶格失配度都很小 (<1%)。例如对 bcc-Fe 而言, 与之完美匹配的尖晶石的晶格常数是 0.8103 nm, 表 1 所列的 4 种

尖晶石氧化物 MgAl_2O_4 、 ZnAl_2O_4 、 SiMg_2O_4 、 SiZn_2O_4 等晶格与 bcc-Fe 几乎完全匹配 (适配度 $< 1\%$)。因此单从结构上来看, 这类尖晶石氧化物材料很适合作为新型单晶磁性隧道结的势垒材料。但是以这类氧化物为势垒的磁性隧道结是否能具有高电阻是一个关键问题。一个简单方法是研究这些材料在 $[001]$ 方向的复能带结构, 来判断这些材料是否具有类似于 MgO 的对 Δ_1 对称性电子的自旋过滤效应 (Δ_1 Spin-Filter Effect)。复能带结构计算被广泛采用来研究单晶磁性隧道结的隧穿性质。例如早在 2001 年, Butler 等人就从复能带的角度指出了 $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ 磁性隧道结具有高电阻的主要起源是 MgO 势垒在 $[001]$ 方向具有 Δ_1 自旋过滤效应^[36], 即在 MgO 的能隙中, $[001]$ 方向虚部最小的复能带具有 Δ_1 对称性。因此通过分析上述几种尖晶石氧化物在 $[001]$ 方向的复能带就可以判断这些材料是否适合作为高隧穿电阻的磁性隧道结势垒材料。

中科院物理研究所 M02 课题组等采用平面波第一

表 1 四种尖晶石氧化物的实验晶格常数以及与 bcc-Fe 的晶格失配度

Table 1 The test lattice constants of 4 spinel oxides and lattice mismatch to bcc-Fe lattice

Structure	MgO	MgAl ₂ O ₄	ZnAl ₂ O ₄	SiMg ₂ O ₄	SiZn ₂ O ₄
Test lattice constants / nm	0.421 2	0.808 3	0.808 6	0.807 6	0.808 3
Lattice mismatch to bcc-Fe lattice/ %	-3.7%	0.25%	0.21%	0.33%	0.25%

性原理计算方法, 从理论上系统研究了 MgAl_2O_4 、 ZnAl_2O_4 、 SiMg_2O_4 和 SiZn_2O_4 等四种典型尖晶石材料的电子结构, 重点研究了它们在 $[001]$ 方向的复能带结构特性, 考察这些尖晶石氧化物作为新型磁性隧道结势垒材料的可能性^[37]。计算中采用了包含 28 个原子的四方 (Tetragonal) 点阵来计算尖晶石的复能带。这四种尖晶石氧化物在 $[001]$ 方向的复能带如图 16 所示, 对 MgAl_2O_4 、 ZnAl_2O_4 和 SiMg_2O_4 图中仅给出了对输运性质

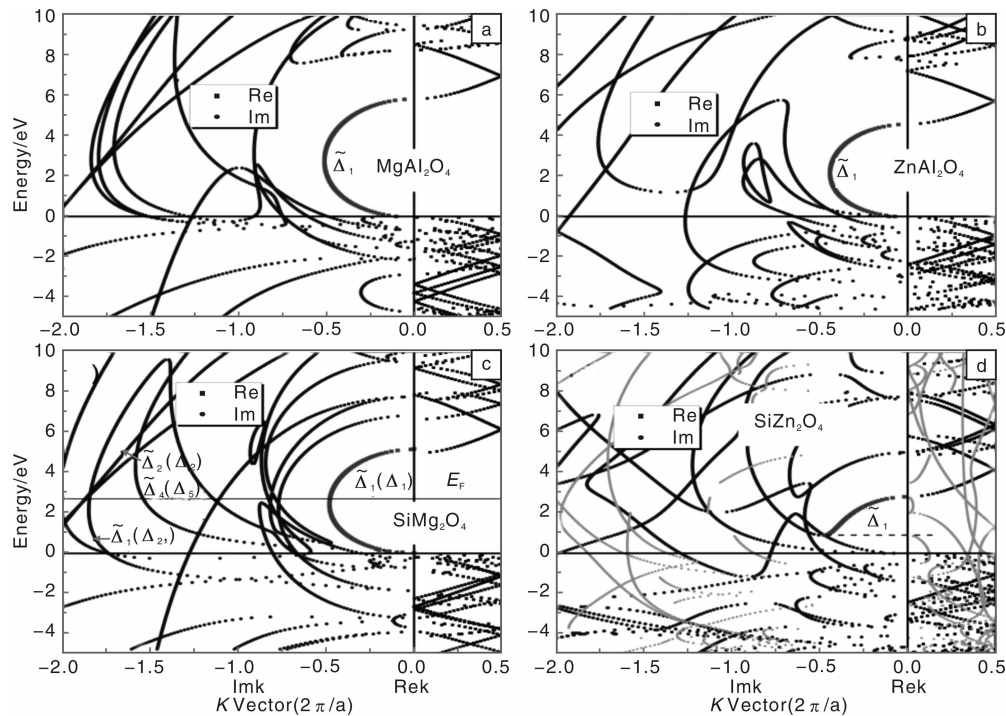


图 16 尖晶石氧化物 (a) MgAl_2O_4 , (b) ZnAl_2O_4 , (c) SiMg_2O_4 , (d) SiZn_2O_4 在 $[001]$ 方向的复能带。其中蓝色数据点表示虚能带, 黑色数据点为实能带 (只画出了 k_z 为正的部分)。红色数据点示出了虚部最小的 $\tilde{\Delta}_1$ 复能带。在 (c) 中同时指出了在 $k_{\parallel}=0$ 点处, 对平行态隧穿其主要作用的几条虚能带。实线位置为 $\text{Fe}/\text{SiMg}_2\text{O}_4/\text{Fe}$ -MTJ 的费米能级。(d) 中橙色数据表示 SiZn_2O_4 复数能带 (即同时包含实部和虚部的复能带), 虚线表示 $\tilde{\Delta}_1$ 虚能带底部与复数能带相连^[37]

Fig. 16 Real (black), imaginary (blue), and complex (orange for SiZn_2O_4) bands along $[001]$ direction for (a) MgAl_2O_4 , (b) ZnAl_2O_4 , (c) SiMg_2O_4 (symmetry of the matched majority bands in bcc-Fe are shown in parentheses), (d) SiZn_2O_4 . The Δ_1 imaginary bands are shown in red. Dashed line in (d) indicates the bottom of the Δ_1 imaginary band where it is connected to the top of a complex Δ_1 band. (Adapted from [37])

- [9] Derek A, Stewart. New Type of Magnetic Tunnel Junction Based on Spin Filtering through a Reduced Symmetry Oxide: $\text{FeCo}/\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{FeCo}$ [J]. *Nano Lett*, 2010 (10): 263–267.
- [10] Parkin S S P, Kaiser C, Panchula A, *et al.* Giant Tunneling Magnetoresistance at Room Temperature with MgO (100) Tunnel Barriers[J]. *Nat Mater*, 2010 (3): 862.
- [11] Yuasa S, Nagahama T, Fukushima A, *et al.* Giant Room-Temperature Magnetoresistance in Single-Crystal $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ Magnetic Tunnel Junctions[J]. *Nat Mater*, 2010 (3): 868.
- [12] Yuasa S, Katayama T, Nagahama T, *et al.* Giant Tunneling Magnetoresistance in Fully Epitaxial Body-Centered-Cubic $\text{Co}/\text{MgO}/\text{Fe}$ Magnetic Tunnel Junctions[J]. *Appl Phys Lett*, 2005 (87): 222–508.
- [13] Djayaprawira D D, Tsunekawa K, Nagai M, *et al.* 230% Room-Temperature Magnetoresistance in $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ Magnetic Tunnel Junctions[J]. *Appl Phys Lett*, 2005 (86): 092–502.
- [14] Hayakawa J, Ikeda S, Lee Y M, *et al.* Effect of High Annealing Temperature on Giant Tunnel Magnetoresistance Ratio of $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ Magnetic Tunnel Junctions[J]. *Appl Phys Lett*, 2006 (89): 232–510.
- [15] Lu Y, Deranlot C, Vaurès A, *et al.* Effects of a Thin Mg Layer on the Structural and Magnetoresistance Properties of $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ Magnetic Tunnel Junctions [J]. *Appl Phys Lett*, 2007 (91): 222–504.
- [16] Ikeda S, Miura K, Yamamoto H, *et al.* A Perpendicular-Anisotropy CoFeB/MgO Magnetic Tunnel Junction[J]. *Nat Mater*, 2010 (9): 721.
- [17] GAO Kaizhong. *Magnetic Thin Films for Perpendicular Recording*[R]. V7. 00001, APS March Meeting, 2009.
- [18] ZHU Jiangang (Jimmy), Park Chando. Magnetic Tunnel Junction[J]. *Materials Today*, 2006 (9): 36.
- [19] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, *et al.* *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*[J]. *Science*, 2001(294): 1–488.
- [20] Deac A M, Fukushima A, Kubota H, *et al.* Bias-Driven High-Power Microwave Emission from MgO -Based Tunnel Magnetoresistance Devices[J]. *Nat Phys*, 2008 (4): 803.
- [21] Nozaki T, Tezuka N, Inomata K. Quantum Oscillation of the Tunneling Conductance in Fully Epitaxial Double Barrier Magnetic Tunnel Junctions [J]. *Phys Rev Lett*, 2006 (96): 027–208.
- [22] Wang Y, Lu Z Y, Zhang X G, *et al.* First-Principles Theory of Quantum Well Resonance in Double Barrier Magnetic Tunnel Junctions[J]. *Phys Rev Lett*, 2006 (97): 087–210.
- [23] Herranz D, Aliev F G, Tiusan C, *et al.* Tunneling in Double Barrier Junctions with “Hot Spots” [J]. *Phys Rev Lett*, 2010 (105): 047–207.
- [24] Lu Zhongyi, Zhang X G, Sokrates T Pantelides. Spin-Dependent Resonant Tunneling through Quantum-Well States in Magnetic Metallic Thin Films[J]. *Phys Rev Lett*, 2005 (94): 207–210.
- [25] Tomohiko Niizeki, Nobuki Tezuka, Koichiro Inomata. Enhanced Tunnel Magnetoresistance due to Spin Dependent Quantum Well Resonance in Specific Symmetry States of an Ultrathin Ferromagnetic Electrode[J]. *Phys Rev Lett*, 2008 (100): 047–207.
- [26] Zhang X G, Wen Z C, Wei H X, *et al.* Giant Coulomb Blockade Magnetoresistance in Magnetic Tunnel Junctions with a Granular Layer[J]. *Phys Rev B*, 2010 (81): 155–122.
- [27] Feng J F, Kim T H, Han X F, *et al.* Space-Charge Trap Mediated Conductance Blockade in Tunnel Junctions with Half-Metallic Electrodes[J]. *Appl Phys Lett*, 2008 (93): 192–507.
- [28] Manish Sharma, Janice H Nickel, Thomas C Anthony, *et al.* Spin-Dependent Tunneling Junctions with AlN and AlON Barriers[J]. *Appl Phys Lett*, 2000 (77): 2–219.
- [29] Jianguo Wang, Freitas P P, Snoeck E, *et al.* Spin-Dependent Tunnel Junctions with ZrO_x Barriers[J]. *Appl Phys Lett*, 2001 (79): 4–387.
- [30] Gupta A, Li X W, Xiao Gang. Inverse Magnetoresistance in Chromium-Dioxide-Based Magnetic Tunnel Junctions [J]. *Appl Phys Lett*, 2001 (78): 1–894.
- [31] Mavropoulos Ph, Papanikolaou N, Dederichs P H. 题? [J]. *Phys Rev Lett*, 2000 (85): 1–088.
- [32] Velez J P, Belashchenko K D, Stewart D A, *et al.* Negative Spin Polarization and Large Tunneling Magnetoresistance in Epitaxial $\text{Co}/\text{SrTiO}_3/\text{Co}$ Magnetic Tunnel Junctions[J]. *Phys Rev Lett*, 2005 (95): 216–601.
- [33] Derek A Stewart. New Type of Magnetic Tunnel Junction Based on Spin Filtering through a Reduced Symmetry Oxide: $\text{FeCo}/\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6/\text{FeCo}$ [J]. *Nano Lett*, 2010 (10): 263–267.
- [34] Sukegawa H, Xiu H, Ohkubo T, *et al.* Tunnel Magnetoresistance with Improved Bias Voltage Dependence in Lattice-Matched $\text{Fe}/\text{Spinel MgAl}_2\text{O}_4/\text{Fe}$ (001) Junctions [J]. *Appl Phys Lett*, 2010 (96): 212–505.
- [35] Wei S H, Zhang S B. First-Principles Study of Cation Distribution in Eighteen Closed-Shell $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ and $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_2\text{O}_4$ Spinel Oxides[J]. *Phys Rev B*, 2001 (63): 045–112.
- [36] Butler W H, Zhang X G, Schulthess T C, *et al.* Spin-Dependent Tunneling Conductance of $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ Sandwiches [J]. *Phys Rev B*, 2001 (63): 054–416.
- [37] Zhang Jia, Zhang X G, Han X F. Spinel Oxides: Δ_1 Spin-Filter Barrier for a Class of Magnetic Tunnel Junctions [J]. *Appl Phys Lett*, 2012 (100): 222–401.
- [38] Pantelides S T, Harrison W A. Structure of the Valence Bands of Zinc-Blende-Type Semiconductors [J]. *Phys Rev B*, 1975 (11): 3–006.
- [39] Wang C S, Klein B M. First-Principles Electronic Structure of Si, Ge, GaP, GaAs, ZnS, and ZnSe. I. Self-Consistent Ener-

- gy Bands, Charge Densities, and Effective Masses [J]. *Phys Rev B*, 1981 (24): 3 393.
- [40] Pantelides Sokrates T. Universal Valence Bands for Rocksalt Type Compounds and Their Connection with Those of Tetrahedral Crystals[J]. *Phys Rev B*, 1975 (11): 5 082.
- [41] Pandey R, Jaffe J E, Kunz A B. Ab Initio Band Structure Calculations for Alkaline Earth Oxides and Sulfides [J]. *Phys Rev B*, 1991 (43): 9 228.
- [42] Mattheiss L F. Energy Bands for KNiF_3 , SrTiO_3 , KMoO_3 , and KTaO_3 [J]. *Phys Rev B*, 1975 (6): 4 718.
- [43] Mattheiss L F. Electronic Structure of the 3d Transition-Metal Monoxides. I. Energy-Band Results [J]. *Phys Rev B*, 1972 (5): 290.
- [44] Velev J P, Duan C G, Belashchenko K D, *et al.* Effect of Ferroelectricity on Electron Transport in $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Pt}$ Tunnel Junctions [J]. *Phys Rev Lett*, 2007 (98): 137 201.



专栏特约编辑李卫



特约撰稿人张志东



特约撰稿人韩秀峰

李卫: 男, 1957年生, 钢铁研究总院教授, 博导; 1992年获国务院政府津贴, 1995年为国家人事部“重点资助优秀留学回国人员”, 1996年获国家“中青年有突出贡献专家”, 2000年获“全国劳动模范”称号, 2012年获全国“讲理想、比贡献”科技标兵称号; 中国稀土学会理事会理事, 全国磁性材料与器件行业协会专家委员会委员, 中国稀土学会永磁专业委员会副主任委员, 中国电子学会应用磁学分会委员会委员, 中国电子元件行业协会磁性材料与器件分会副理事长, 《金属学报》、《中国稀

土学报》、《磁性材料与器件》、《功能材料与器件学报》编委, 科技部国家秘密技术审查专家; 主要在稀土及其它永磁新材料基础、工程化关键技术、新产品创新等方面开展研究, 在高稳定性和高磁能积稀土永磁材料及工程化关键技术, 热压金属永磁产业技术、整体烧结稀土永磁环的近终成型短流程技术, 特高温钕钴永磁、特种性能永磁材料及制备工艺等研究方面取得重要进展; 主持和主研了28项国家攻关、“863”、“973”、国家自然科学基金重点、国际合作和军工配套等项目工程; 曾获国家和

省部级奖16项, 包括中国工程院光华工程科技奖、国家科技进步一等奖1项、国家科技进步二等奖2项; 发表SCI和EI论文120余篇, 获国家发明专利12项。

张志东: 男, 1963年生, 工学博士(中国, 1989), 中国科学院金属研究所研究员, 博导, 973首席科学家, 国家杰出青年基金获得者, 中国材料研究学会理事、中国稀土学会理事、中国物理学会磁学分会副主任等; 主要从事磁性和磁性材料、凝聚态物理研究, 在三维伊辛模型精确解的猜想、新型稀土过渡金属化合物的结构和磁性、

轻稀土基巨磁致伸缩材料、新型磁制冷材料、双量子阱系统的量子干涉效应、纳米复合永磁材料的复合机制、磁性纳米胶囊的制备和电磁性能研究等方面取得研究成果; 主持国家“863”项目、国家自然科学基金委重点基金和面上项目等10余项; 获国家自然科学奖三等奖、辽宁省自然科学奖一等奖、中国科学院科技进步奖一等奖等奖励; 在国际学术刊物上发表综述报告8篇、学术论文400余篇。

韩秀峰: 男, 1962年生, 中国科学院物理研究所研究员、博导、物理所和北京凝聚态物理国家实验室M02课题组组长; 1984年毕业于兰州大学物理系获学士学位, 1990年和1993年在吉林大学获硕士和博士学位, 1998~2002年先后在日本东北大学和美国新奥尔良大学等从事磁电子学和自旋电子学的研究; 2000年获中科院“百人计划”资

助; 2003年获国家杰出青年基金资助, 2007年获国家基金委创新研究群体基金资助, 2007年入选“新世纪百千万人才工程国家级人选”, 2010年获国家基金委创新研究群体基金二期资助; 目前应聘国际期刊《J Magn Magn Mater》和《SPIN》杂志的编委, 是50余种国际SCI学术刊物的邀请审稿人; 主要从事自旋电子学材料和物理及器件原理研究, 已在物理和材料方面的国际学术杂志上发表SCI论文200余篇, 在国际学术会议上邀请报告50余次, 参与合作出版2部专著; 2003年以来与合作者一起提交中国发明专利申请70余项, 已获授权40余项; 提交国际发明专利申请7项, 已获授权4项; 与合作者研制成功1种新型纳米环磁随机存取存储器(MRAM)原理型演示器件、4种磁电阻磁敏传感器原理型演示器件。