



中国科学技术大学
University of Science and Technology of China

巨磁电阻效应及应用

李晓光

物理系

中国科学技术大学

2008年6月7日

内容提要

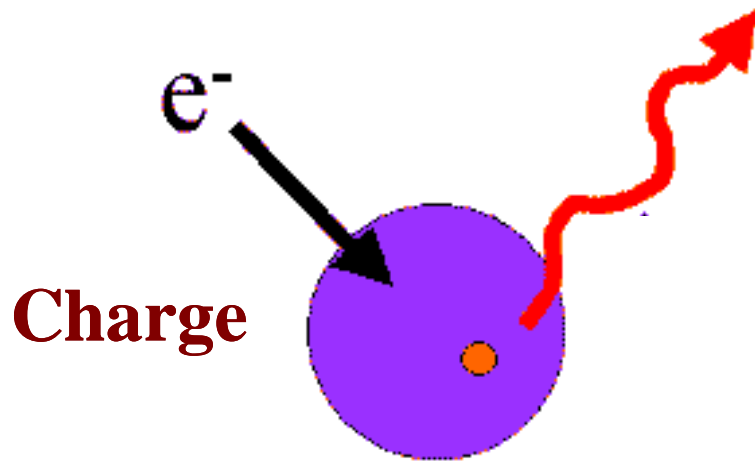
- 一. 集成电路的摩尔定律——电荷行为
- 二. 神奇的磁性及其应用——自旋和电荷行为
- 三. 巨磁电阻效应——可爱活泼的自旋行为
- 四. 交换偏置效应——再次显示自旋的伟大
- 五. 锰氧化物庞磁电阻——自旋的又一非凡表现
- 六. 纳米尺度下自旋行为的调控——看我是多么配合
- 七. 目前存在的问题——未来世界属于你们

一. 集成电路的摩尔定律

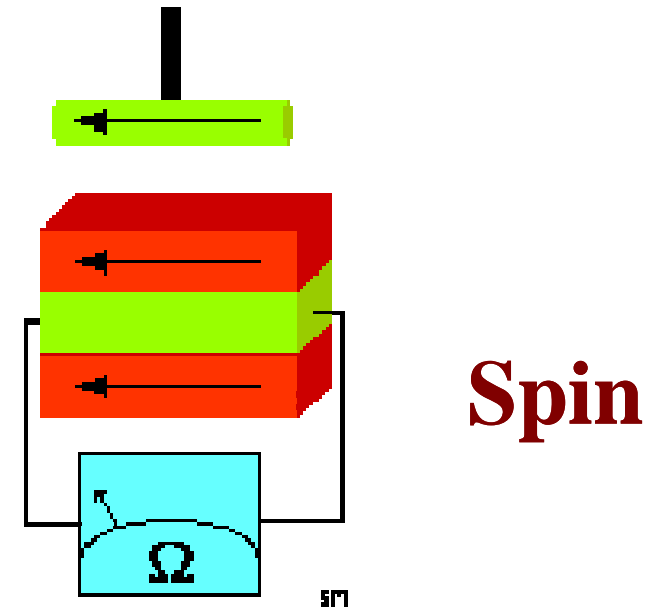
——电荷行为

电子状态与物理性能密切相关

电子是自旋和电荷的统一载体



Charge-Charge: 1eV

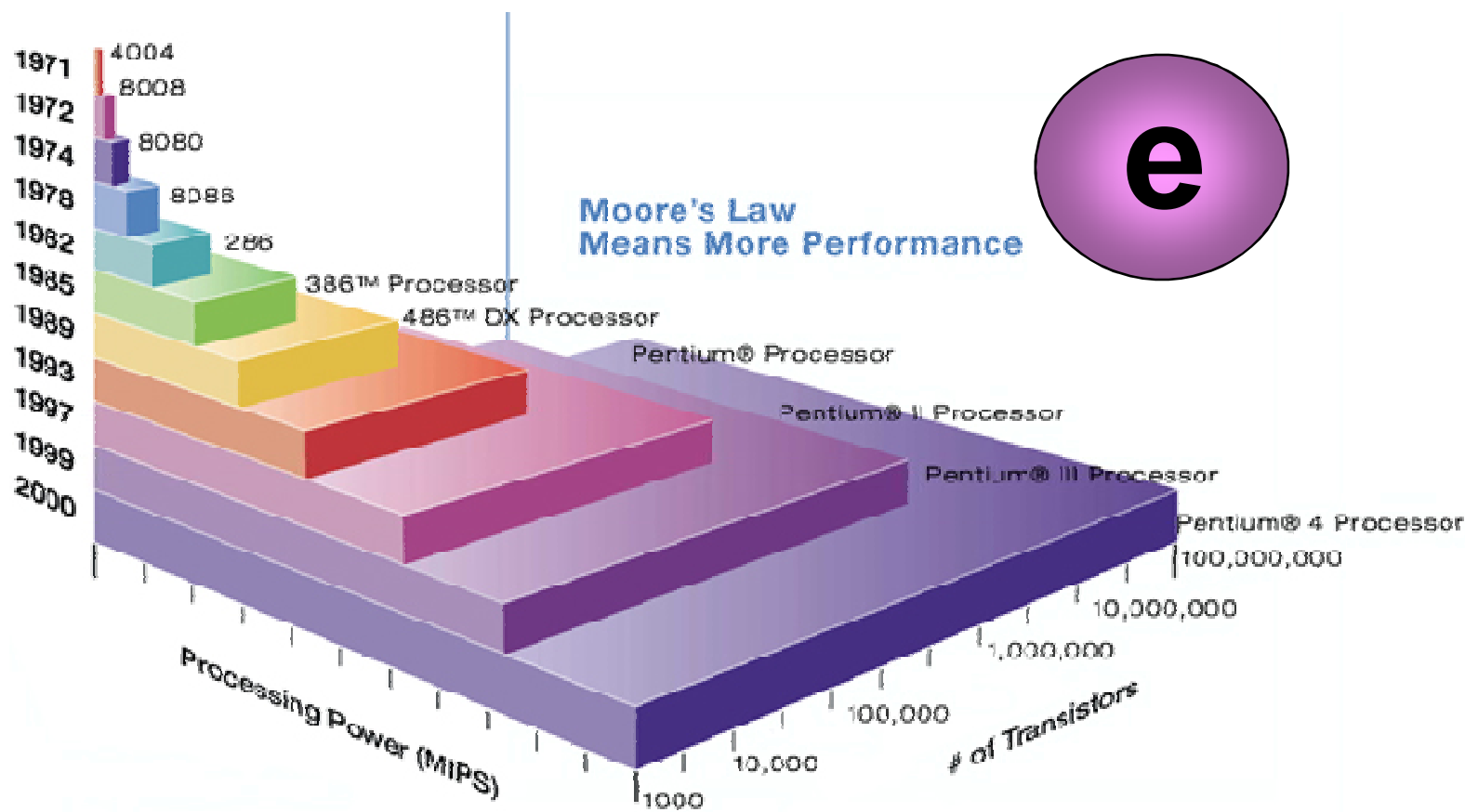


Spin-Spin: 10-100meV

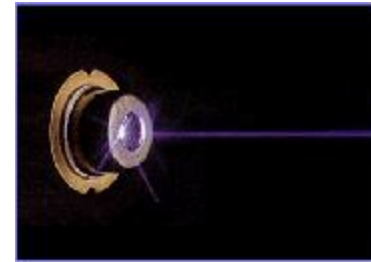
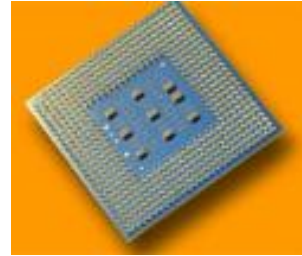
自旋有序和电荷有序行为直接影响材料的物理性能

电子电荷的积累和输运：微电子和光电子器件

根据摩尔定律，集成电路中每平方英寸面积里的晶体管数和性能每18个月翻一番。



传统 半导体

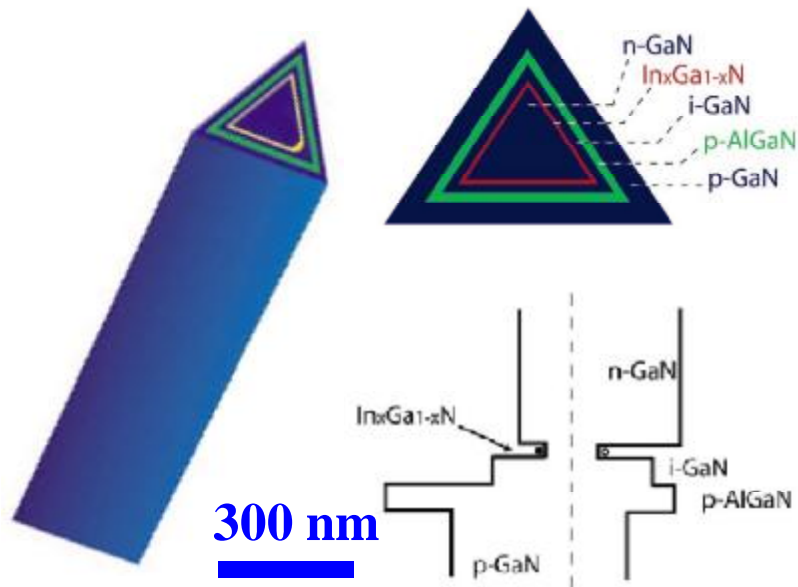


而国际上目前的生产技术已达到 $0.13\text{-}0.09\mu\text{m}$ ，在实验室 70nm 的技术也已经通过考核。然而由于量子效应、磁场及其热效应等影响，专家预测硅半导体芯片的特征尺寸到2010年将达到极限（约 $0.07\mu\text{m}$ ）。

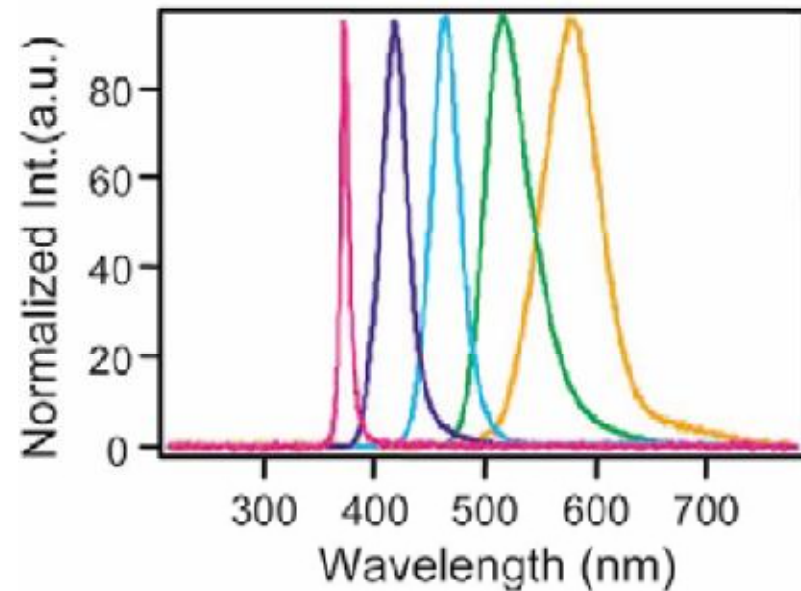
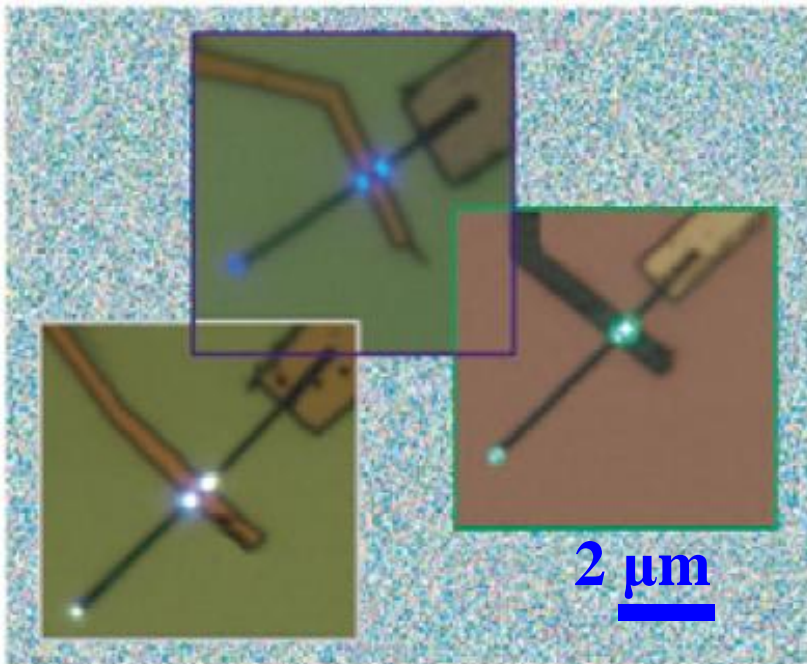
突破
极限

纳米：纳米材料、分子调控。
自旋：自旋电子材料





在一维半导体纳米线 $p-n$ 结激光器中人工设计调控量子阱结构，实现高效发光并且波长连续可调的纳米激光器件，为实现高集成度的光电器件提供极大的可能。



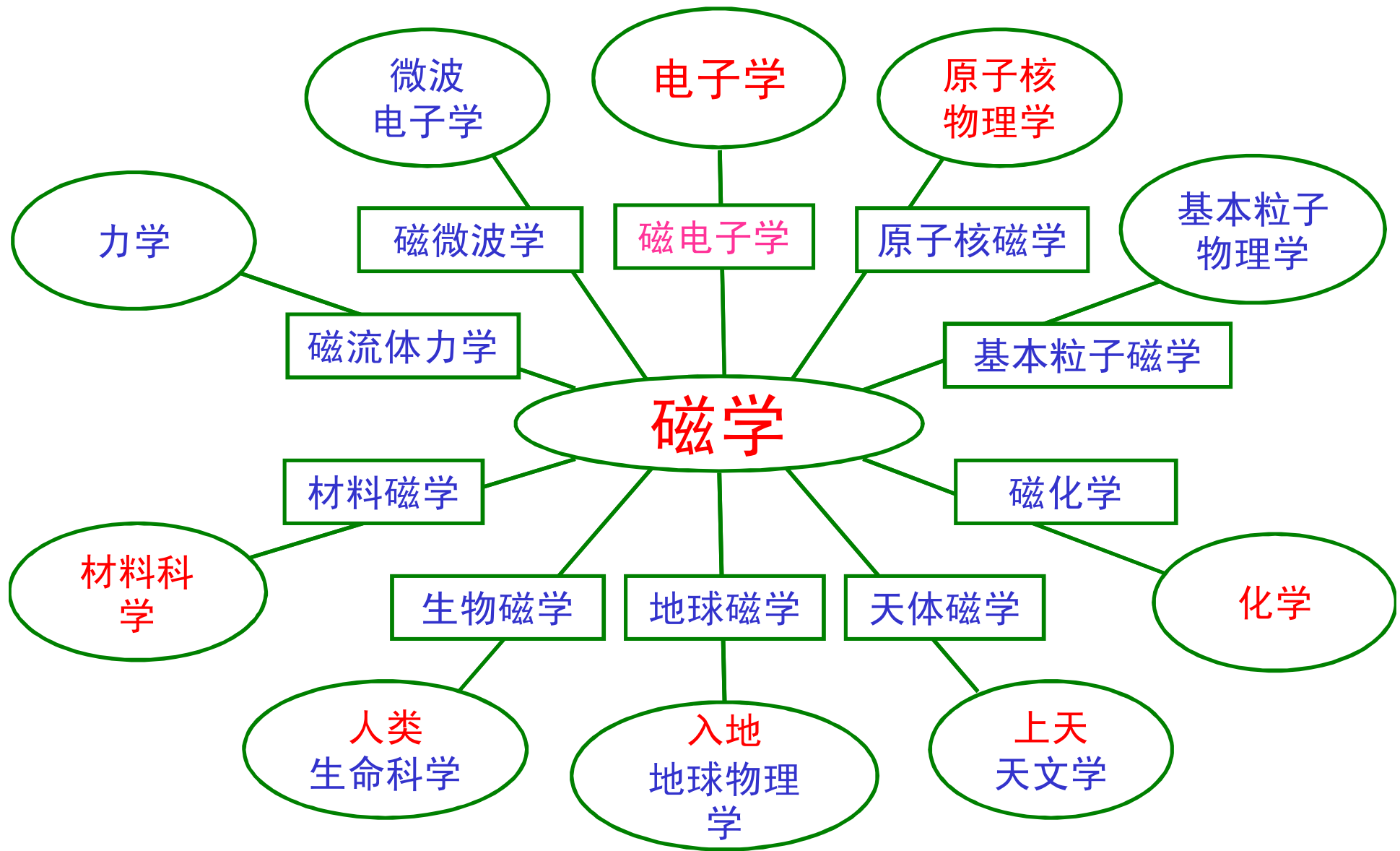
C. M. Lieber *et al.*, *Materials today*, **9**, 18 (2006)



二. 神奇的磁性及其应用

——自旋和电荷行为

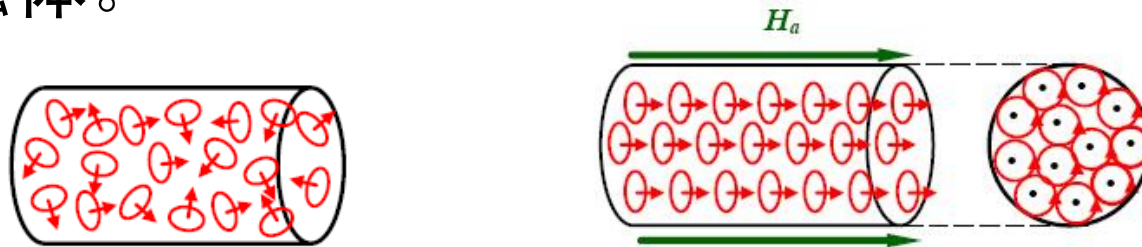
磁性是物质的基本属性



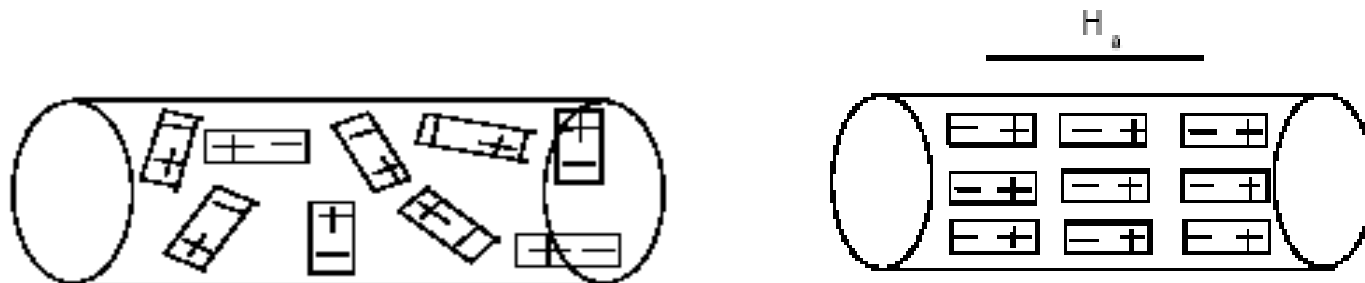
一) 磁性的来源

1、早期观点

1) **安培分子电流**: 在磁介质中分子、原子存在着一种环形电流——分子电流, 分子电流使每个物质微粒都成为微小的磁体。

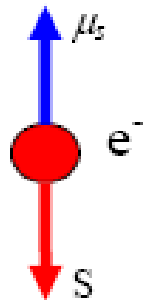


2) **磁荷**: 磁介质的最小单元是磁偶极子。介质没有被磁化, 磁偶极子的取向无规。处于磁场中, 各磁偶极子在一定程度上沿着磁场的方向排列, 显示磁性。

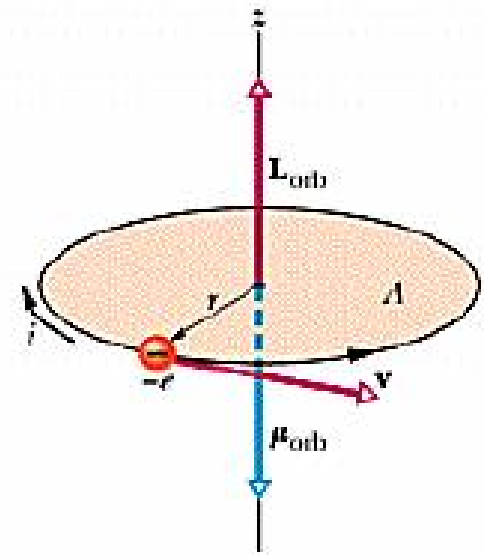


2、现代观点：物质的磁性来源于组成物质中原子的磁性

1) 电子的自旋。



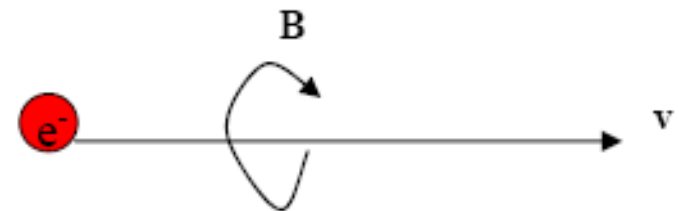
2) 电子的轨道运动：核外电子的运动相当于一个闭合电流，具有一定的轨道磁矩。



3) 原子核的磁矩。

材料的磁性主要来源于电子的轨道磁矩和自旋磁矩。原子核的磁矩很小，不足电子的千分之一，通常可以略去不计。

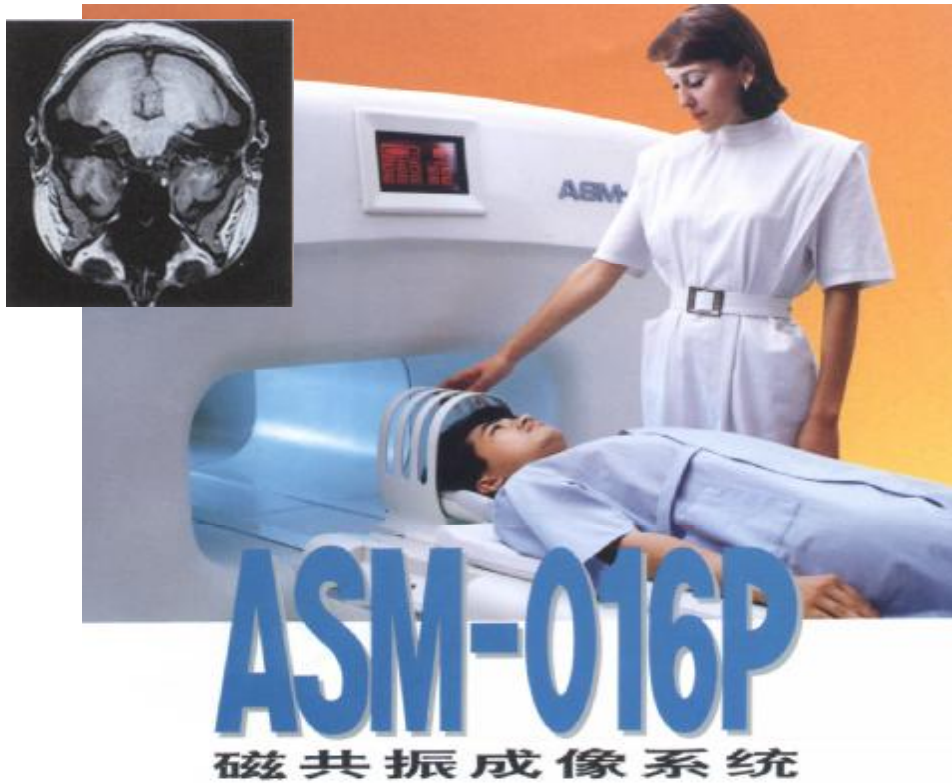
4) 带电粒子漂移或运动产生磁场。



二) 电磁学的应用

1. **电气化**: 发电用的发电机和动力用的电动机内磁钢
2. **信息化**: 磁记录器和磁存储器
3. **高能加速器和粒子检测器**: 需要使用强磁场
4. **原子核和基本粒子的微观物理学研究**: 产生磁场的装置
5. **生物学和医学**: 生物体为弱磁体, 各组织和器官的弱磁性有所不同, 疾病诊断
6. **地球科学研究和应用**: 研究地磁场的起源和演化。
7. **天文学的研究和航天新技术**: 目前已知的最强磁场 (脉冲星即中子星的磁场高达 10^8 - 10^9 T) 和最低磁场 (星系际磁场低到 10^{-13} T) 均存在于天文学的研究中。

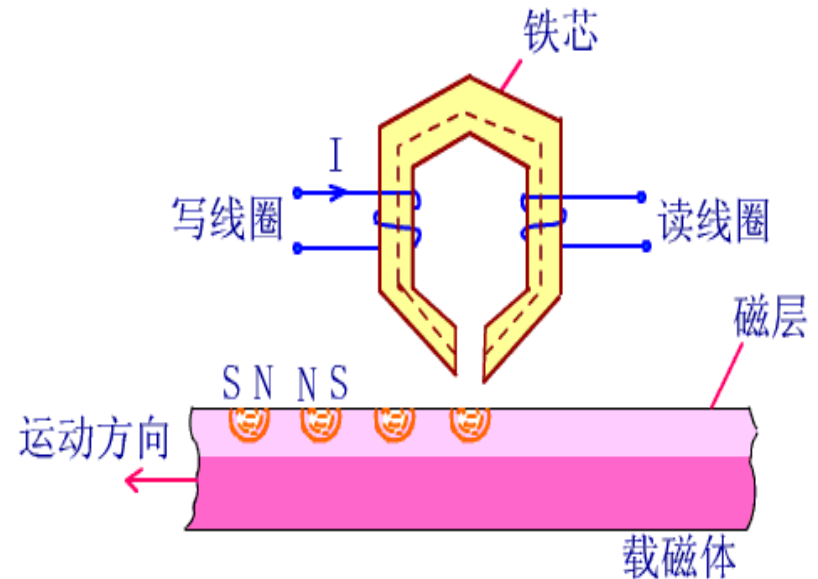
1、医疗设备：电磁学与医学



心磁图仪

2、电磁学与计算机

磁记录：利用铁磁材料的特性和电磁感应规律。用来记录信息（如声音，图象）的铁磁材料常制成粉状而用粘结剂涂敷在特制的带或圆盘的表面。录音或录象时，需要一个录音磁头，它实际上是一个具有微小气隙的电磁铁（如图）。



录音：使磁带靠近磁头的气隙走过，磁头的线圈内此时将通入由声音或图象转化成强弱和频率都在改变着的电流，将使铁心的磁化状态以及缝隙中的磁场发生同步的变化。从而使得磁盘上磁粉的磁化状态发生同步的变化。这样就在磁带上记录下了声音或图像。

3、科学研究装置：高能粒子加速器



4、交通运输：磁悬浮列车

- 两个互相平行的线圈的电流同向时，互相吸引；反之互相排斥。
- 把许多对电流方向相反的线圈分别安装在列车和轨道上，列车会悬浮起来。同样，在列车和轨道的适当位置分别安装许多对电流方向相同的线圈，由于互相吸引，使列车前进。
- 将上述线圈改用超导线圈就得到一种能耗小，功率大的超导磁浮列车了。



世界首辆载人高温超导磁
悬浮实验车诞生周年纪念

Anniversary of the First Man-Loading HTS Maglev Vehicle in the World

5、生物体和植物磁悬浮



在 $\text{Ø}32\text{mm}$ 超导磁体产生16T磁场中的悬浮，动画来自于Nijmegen High Field Magnet Laboratory.

$$\text{悬浮力 } F = M \nabla B, \quad M = \chi V B$$

$$F = \chi V \nabla B^2 / 2$$

$$\text{重力 } mg = \rho V g$$

如果 $F > mg$ ，即 $\nabla B^2 > 2\rho g / \chi$ ，物体被悬浮。

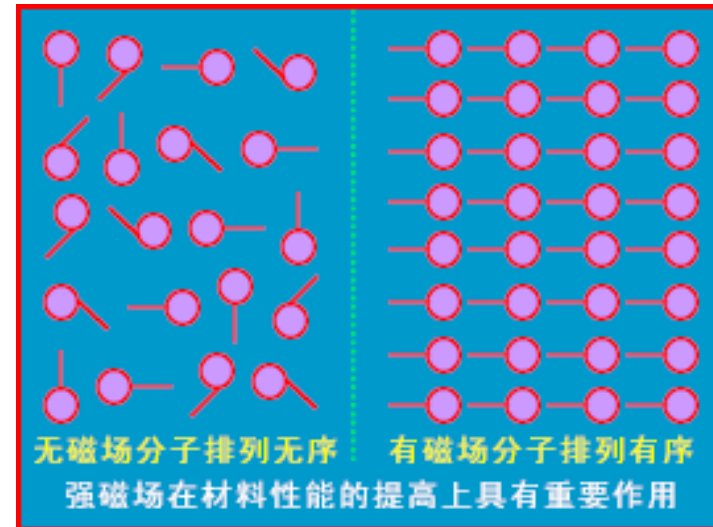
6、材料工程

晶体生长



在坩埚区加一横向磁场，则会抑制熔融单晶的表面波动，有效控制氧含量及减小由于杂质和涡旋条纹而产生的缺陷。

材料变性



强磁场对材料分子，特别是液晶高分子材料、功能材料和工程塑料的分子具有取向作用。

与磁场有关的新现象、新发现枚不胜数。获**诺贝尔奖**的工作有许多（至少16项）或多或少与磁场条件的运用有关：

1. 1902年：关于磁场对辐射现象影响的研究
2. 1939年：发明回旋加速器，并获得人工放射性元素
3. 1943年：发现质子磁矩
4. 1944年：核磁共振法 (物理奖)
5. 1952年：创立原子核磁力测量法 (物理奖)
6. 1955年：用射频束技术精确地测定出电子磁矩，创新了核理论
7. 1966年：发明并发展用于研究原子内光、磁共振的双共振方法
8. 1970年：磁流体动力学的基础研究和发现，关于反磁性铁性和铁磁性的基础研究和发现

9. 1977年：对磁性和无序体系电子结构的基础性研究
10. 1985年：量子霍尔效应并开发了测定物理常数的技术
11. 1991年：对开发高分辨率核磁共振(NMR)的贡献 (化学奖)
12. 1998年：电子的分数量子霍尔效应
13. 2002年：生物大分子的鉴定和结构分析方法（核磁共振应用于生物大分子）（化学奖）
14. 2003年：核磁共振成像的研究(生理或医学奖)
15. 2003年：超导体和超流体领域中做出的开创性贡献
- 16. 2007年：巨磁电阻效应的研究**

三. 巨磁电阻效应

——可爱活泼的自旋行为

一门新兴学科——自旋电子学

Spintronics

一) 自旋电子的发展

88年，磁性多层膜的巨磁电阻效应

92年，颗粒膜的巨磁电阻效应

93年，掺杂氧化物的庞磁电阻效应

94年，磁性随机存储器

95年，自旋电子学——一门新兴学科的诞生

什么是磁电阻效应？

金属或合金在外磁场的作用下会产生电阻率的改变，其变化率称为磁致电阻(magnetoresistance, MR)。

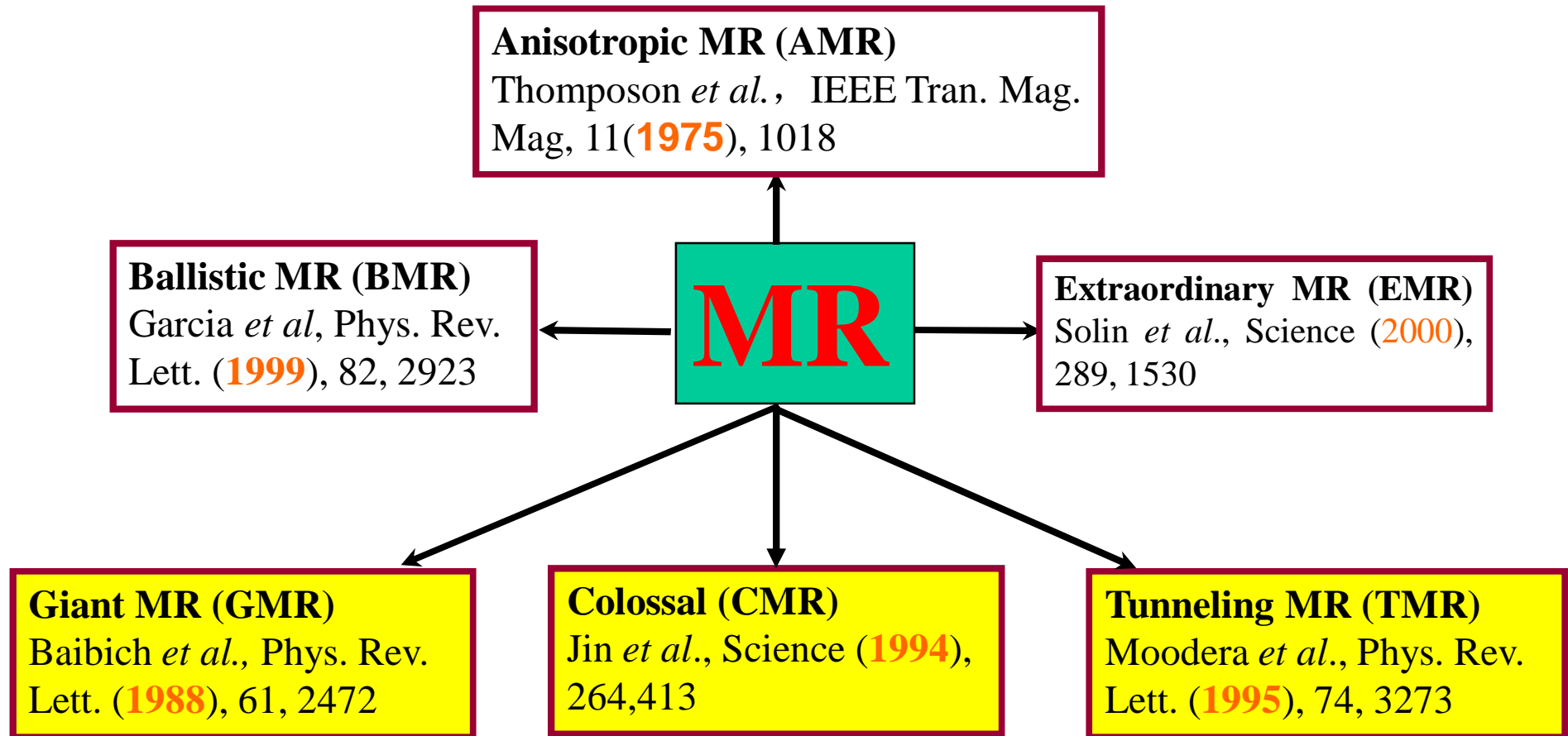
$$MR = \frac{\Delta r}{r_0} = \frac{r_H - r_0}{r_0} \quad \text{或} \quad \frac{\Delta r}{r_H} = \frac{r_H - r_0}{r_H}$$

r_0 和 r_H 分别表示无外加磁场和有外场时的电阻率。

在大多数金属中，电阻的变化是正的；在大多数过渡金属的合金及铁磁体中，其变化是负的。一般情况下，磁场的方向与电流的方向相互垂直时的磁电阻要明显大于相互平行时的磁电阻。

为什么？？

磁电阻分类



磁阻定义:

$$MR = \frac{\Delta R}{R_H} = \frac{R_H - R_0}{R_H}$$

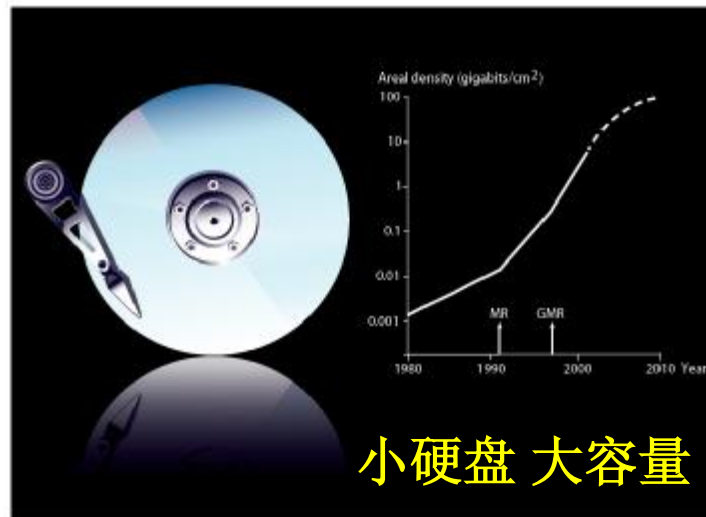
或

$$MR = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_H - R_0}{R_0}$$

二) Giant Magnetoresistance (GMR)

2007 Nobel 物理奖

GMR 硬盘 (IBM)



Peter Gruenberg

Albert Fert

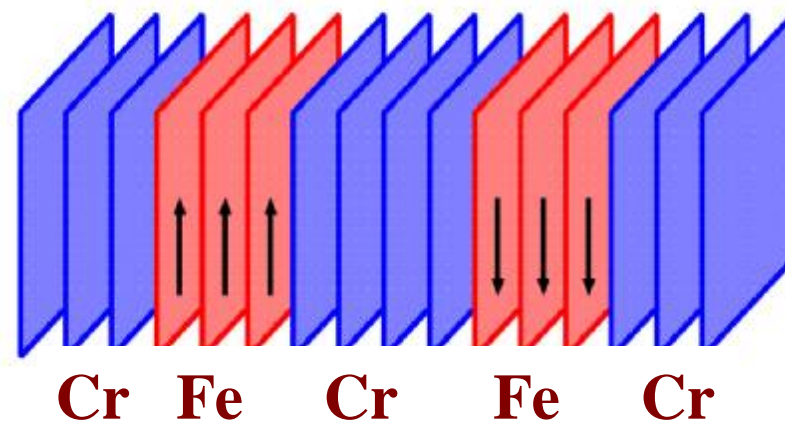
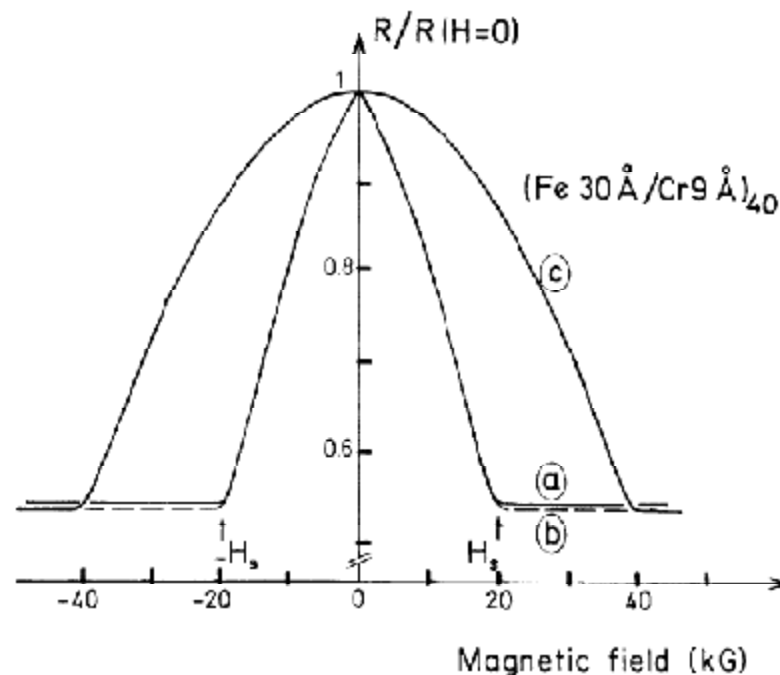
1988年法国Paris-Sud大学的Albert Fert以及德国尤里希研究中心（Forschungszentrum Jülich）的Peter Grünberg，独立发现巨磁阻效应（GMR: Giant Magnetoresistance）。他们的发现极大地提高了电脑硬盘的数据存储量。



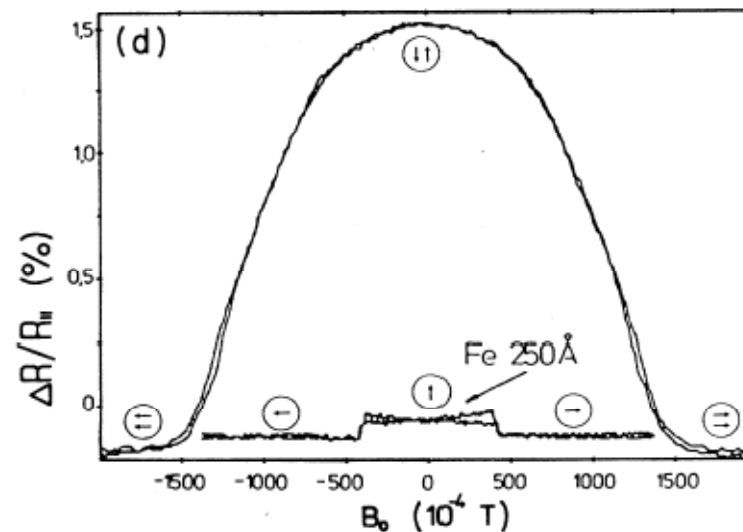
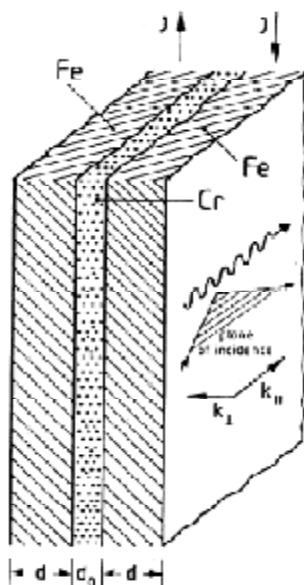
Albert Fert于1938年生于法国的卡尔卡松(Carcassone), 获得法国奥赛的Paris-Sud大学博士学位。他目前是奥

赛CNRS/Thales Unité Mixte de Physique科学主管。

M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fertt, Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices, Phys. Rev. Lett. 61, 2472 - 2475 (1988) (1988年8月24日收到稿件)



磁电阻变化约50%

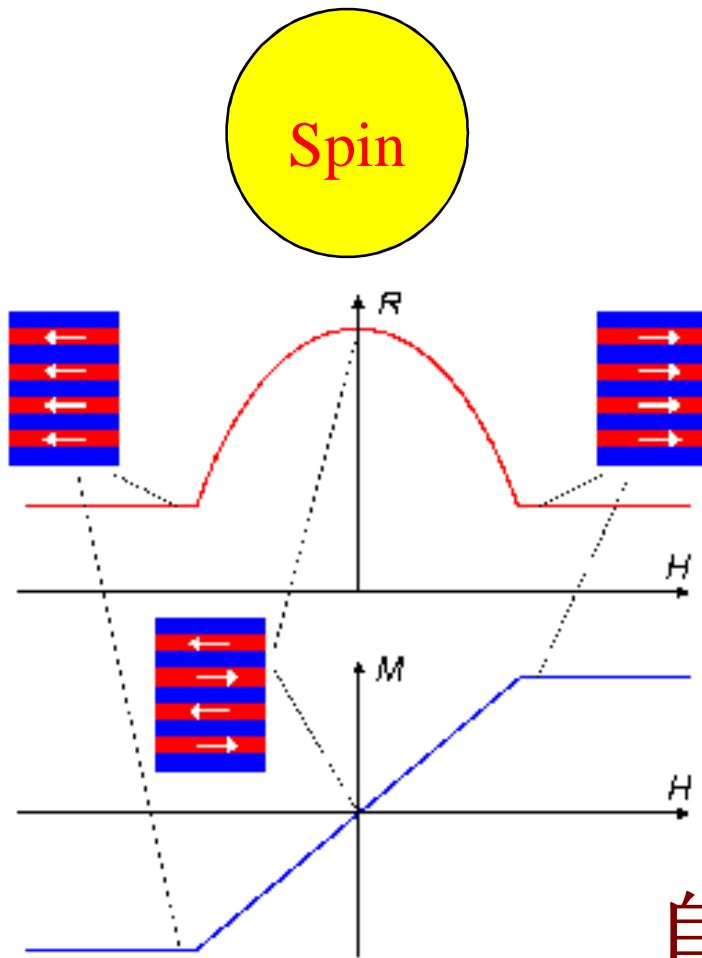


电阻下降了百分之一点五

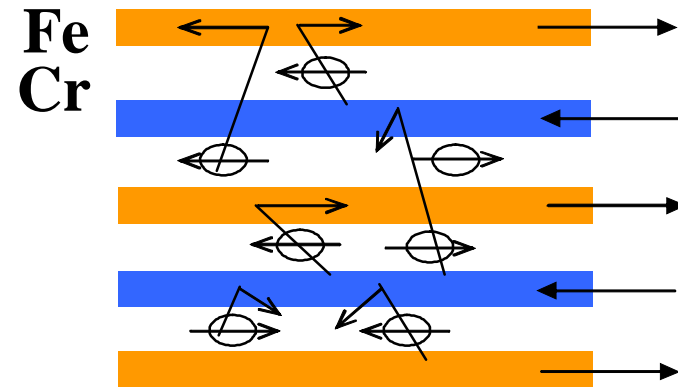
Peter Grünberg于1939年生于皮尔森（Pilsen）市（目前属于捷克共和国），德国国籍。获得德国达姆施塔特（Darmstadt）工业技术大学（Technische Universität）物理学博士学位。Grünberg享有巨磁阻技术的一项专利。

G. Binasch, P. Grunberg etc., Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structure with antiferromagnetic interlayer exchange, Phys. Rev. B 39 (1989) 4828 （1988年5月31日投稿）

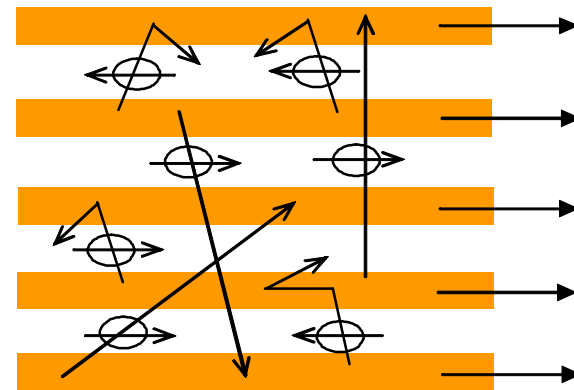
为什么会产生GMR效应？



自旋阀



(a)



(b)

Multilayer

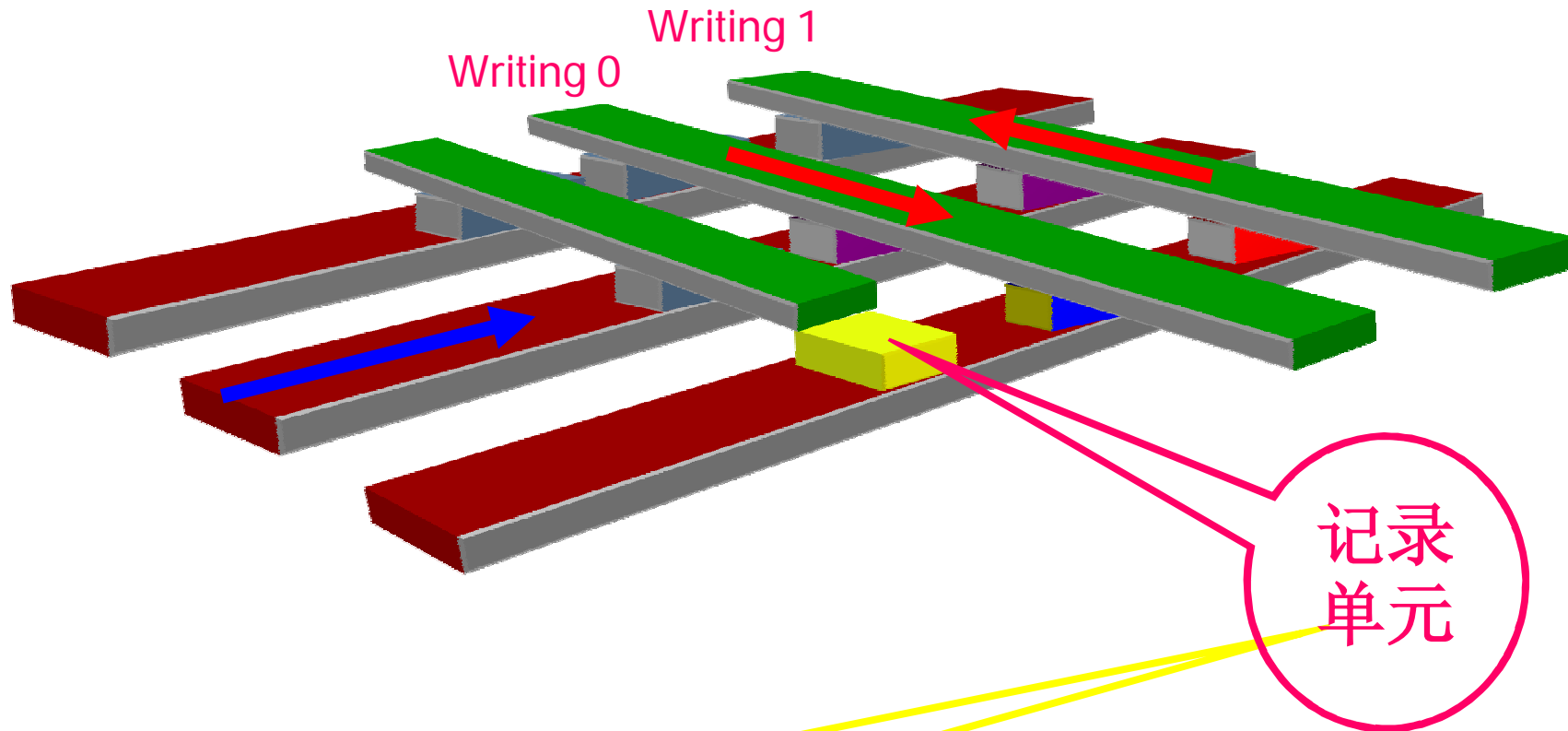
自旋电子学——一门新兴学科

四) 自旋电子材料的应用

94年—至今

- (1) MR磁记录读出磁头灵敏度高（源于大的磁电阻）是实现新型超高密度磁记录的关键技术。
- (2) 磁电阻(MR)磁性传感器比半导体和金属合金磁性传感器性能更优异，稳定性更好（比如断电信息仍存在）。
- (3) MR随机存储器。

随机存储器

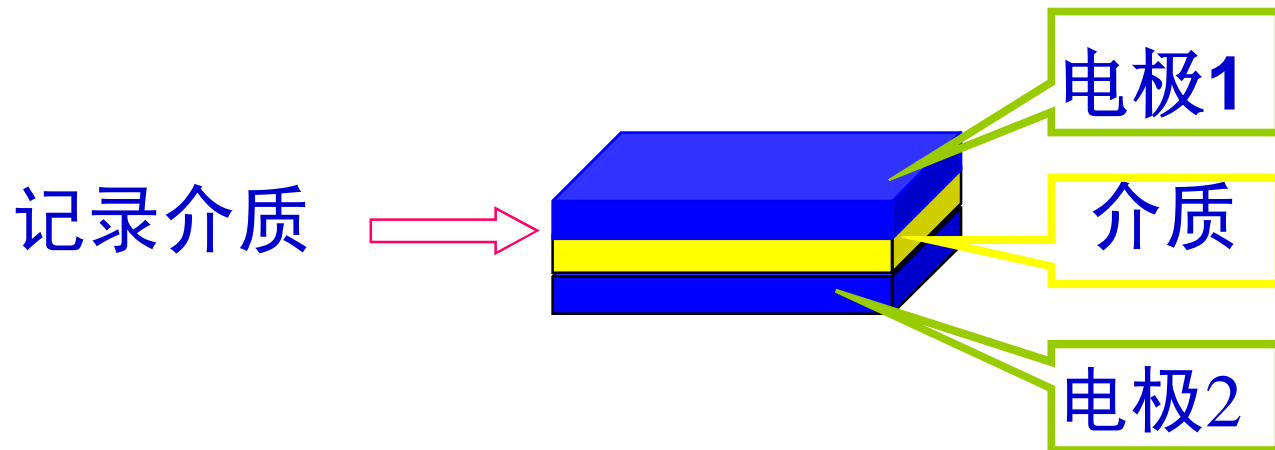


1、电容式 go... ?

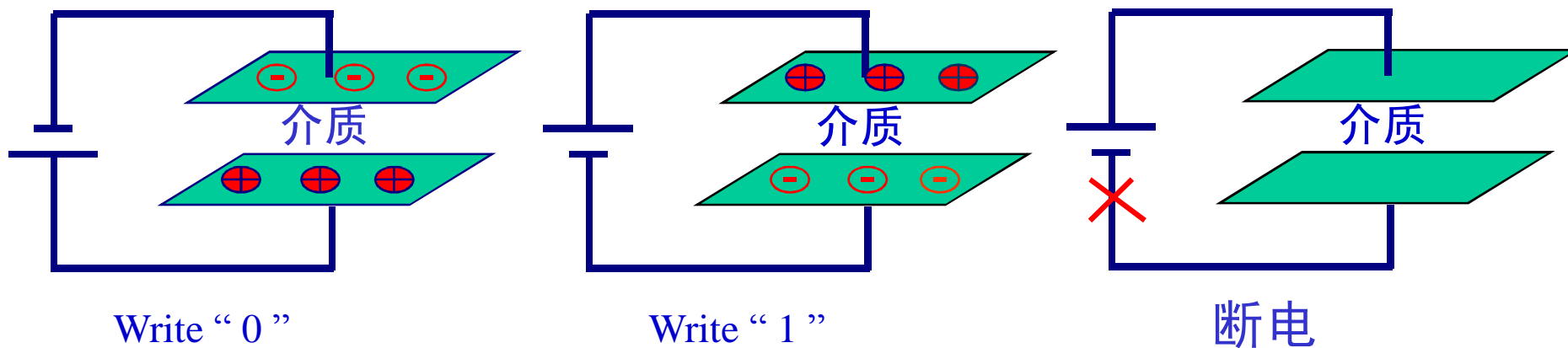
2、磁电阻式 go... ?

半导体随机存储器

结构图:



原理图:



缺点：断电时存储的信息容易丢失



磁性随机存储器——自旋电子材料一个重要应用

结构图：

记录介质

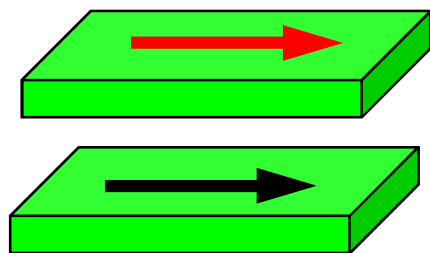


磁层1

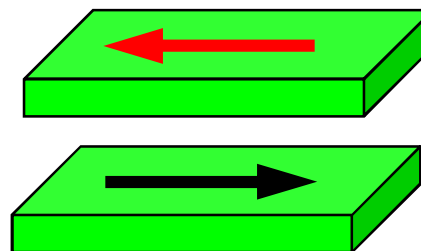
非磁层

磁层2

原理图：不同电子自旋排列表示“0”和“1”



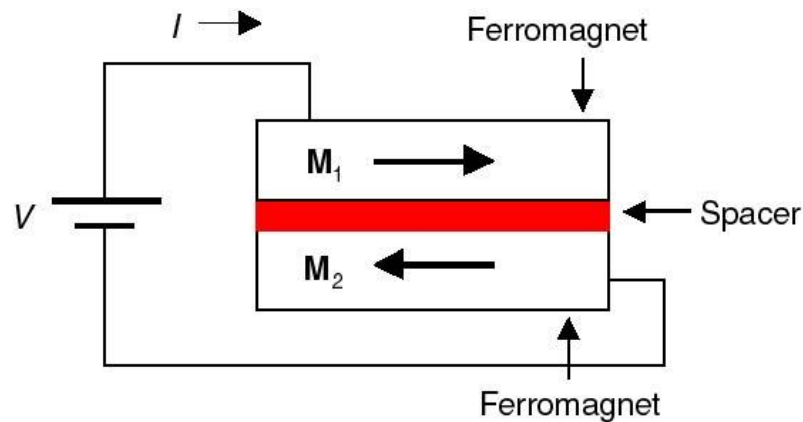
Write “0”



Write “1”

优点：断电时存储的信息不丢失

巨磁阻效应自从被发现以来就被用于开发研制用于磁性硬盘驱动中的体积小而且灵敏的数据读取探头。这使得存储单字节数据所需的磁性材料尺寸大为减少，从而使得磁盘的存储能力得到大幅度的提高。



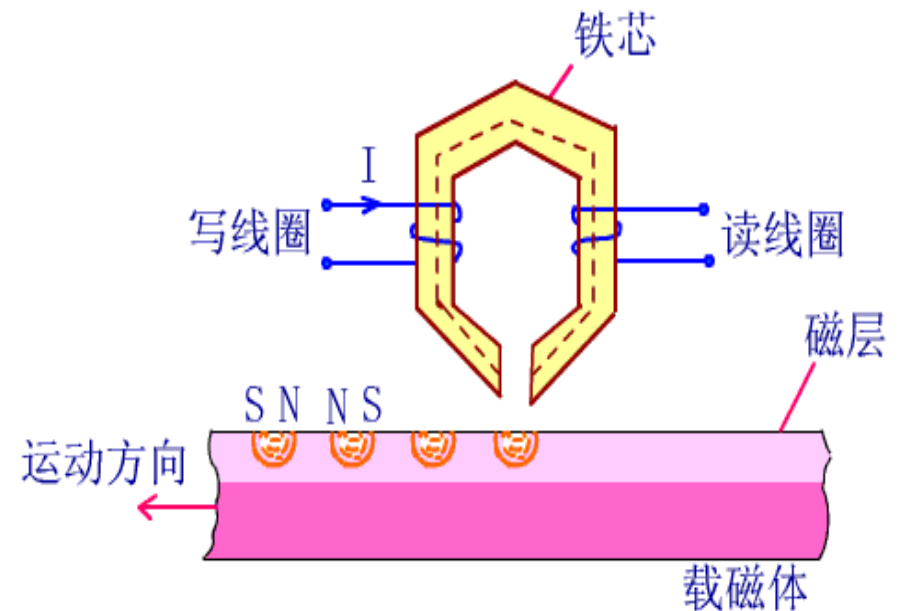
Spacer = Non-magnetic Metal
it becomes GMR spin valve

Spacer = Insulator
it becomes TMR spin valve

$$GMR = \frac{R_{ap} - R_p}{R_p}$$

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}$$

现代的CMR或TMR效应材料



传统的磁粉记录材料



第一个商业化生产的数据读取探头是由IBM公司于1997年投放市场的。巨磁阻技术已经成为全世界几乎所有电脑、数码相机、MP3播放器的标准技术。

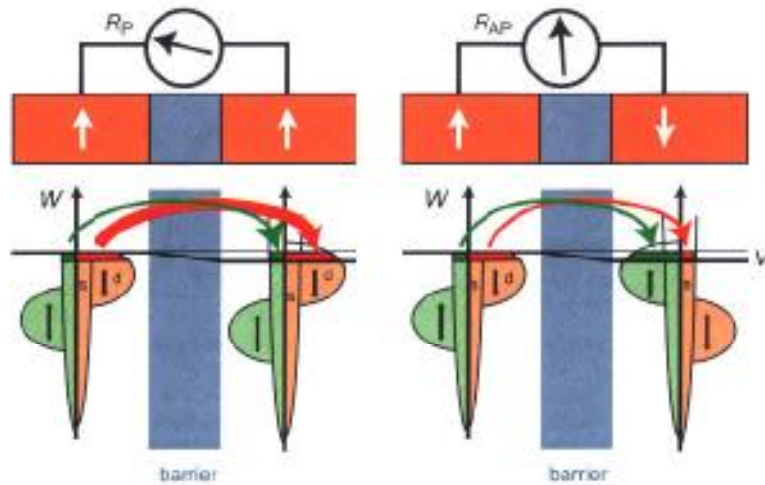


- 这些材料为生产商业化的大容量信息存储器铺平了道路。
- 同时它们也为进一步探索新物理——奠定了基础：
 - p 隧穿磁阻效应（TMR: Tunneling Magnetoresistance）；
 - p 自旋电子学（Spintronics）；
 - p 新的感应器技术。
- 目前，巨磁阻效应已经是一种非常成熟的技术了，现在人们感兴趣的问题是如何将隧穿磁阻效应开发为未来的新技术宠儿。

二) 隧穿磁电阻 Tunnel magnetoresistance (TMR)

电子隧穿势垒

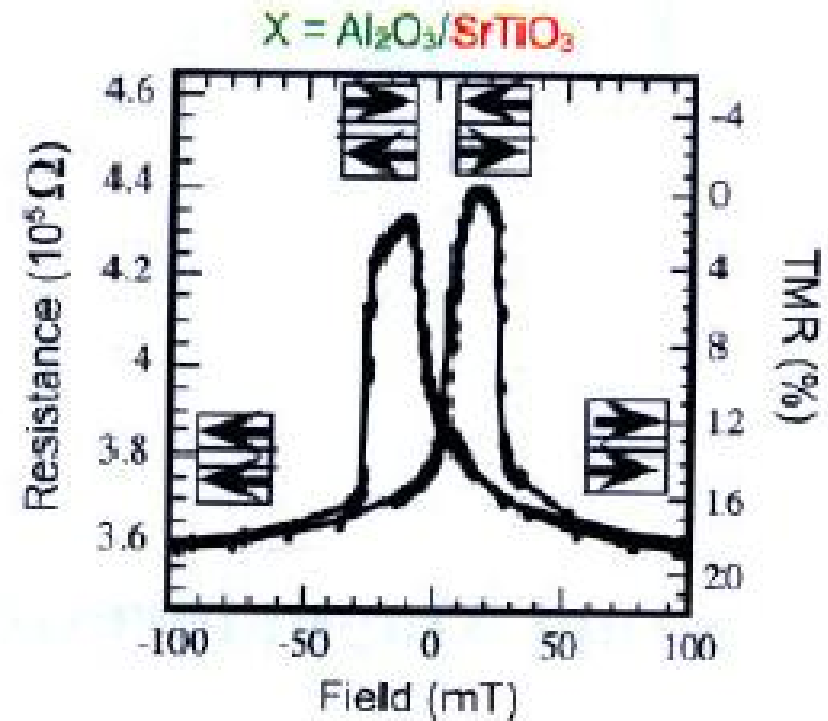
Spin-dependent tunnelling.



铁磁耦合：高的隧穿几率
反铁磁耦合：低的隧穿几率

$$\text{TMR} = \frac{R_{Ap} - R_p}{R_p}$$

TMR 比GMR效应要大。
通常在室温下30%-50%。



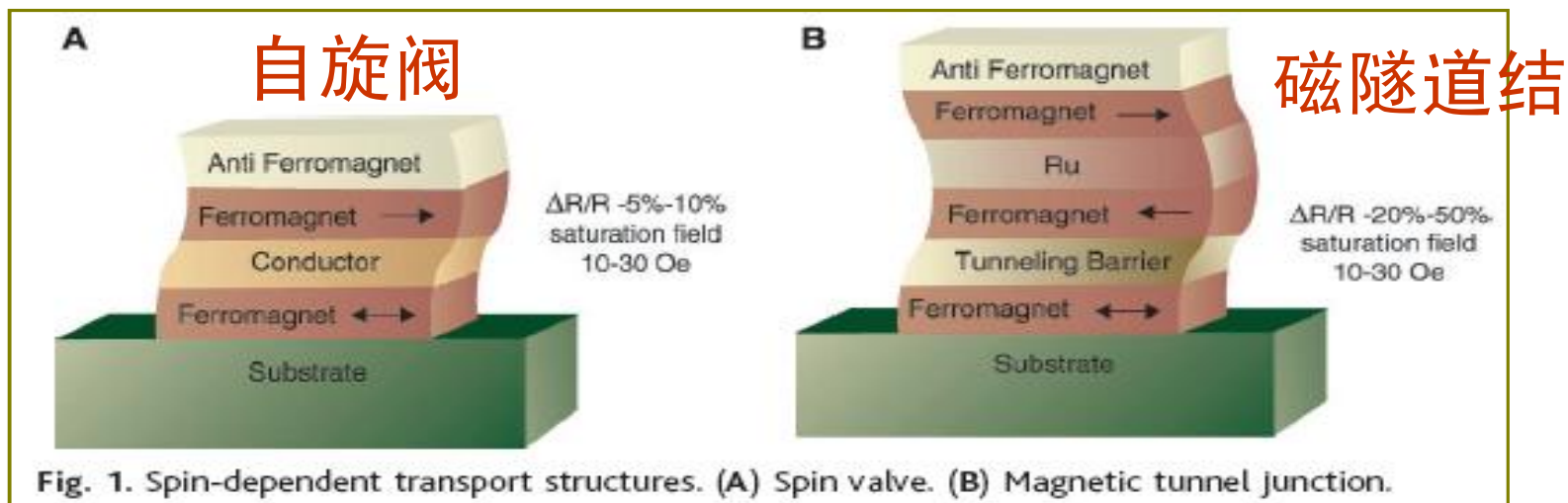
TMR of Co / X / $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$
Hard F / X / Soft F

Moodera *et al.*, Phys. Rev. Lett. (1995), 74, 3273

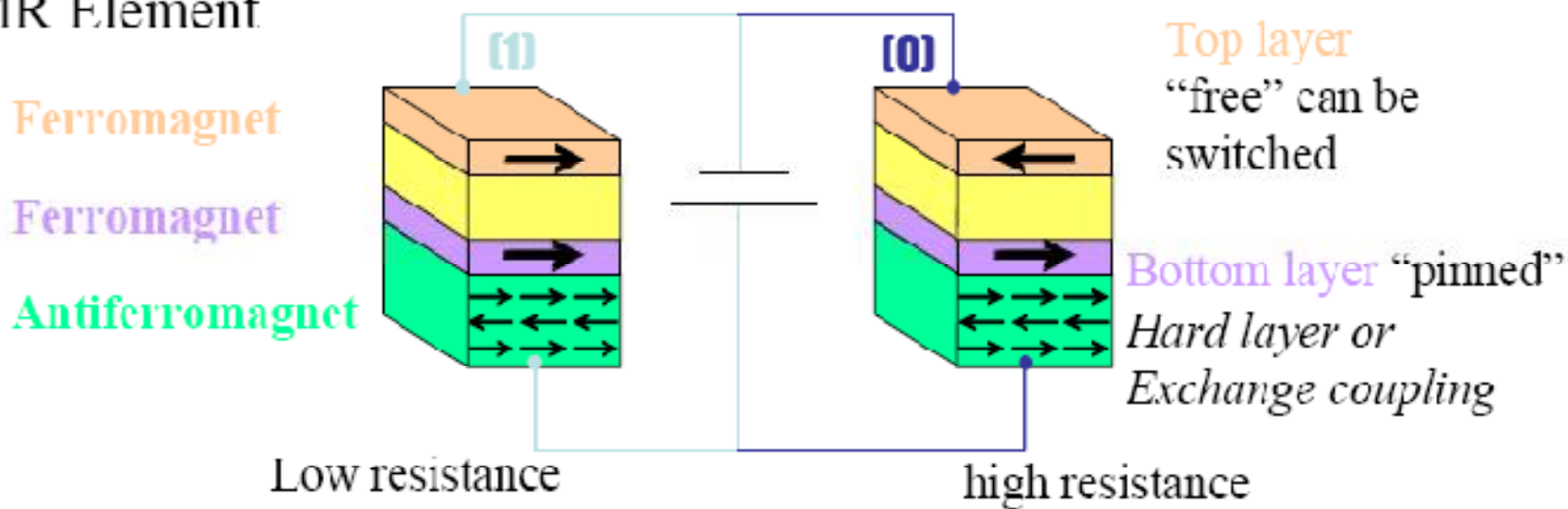
四. 交换偏置效应

——再次显示自旋的伟大

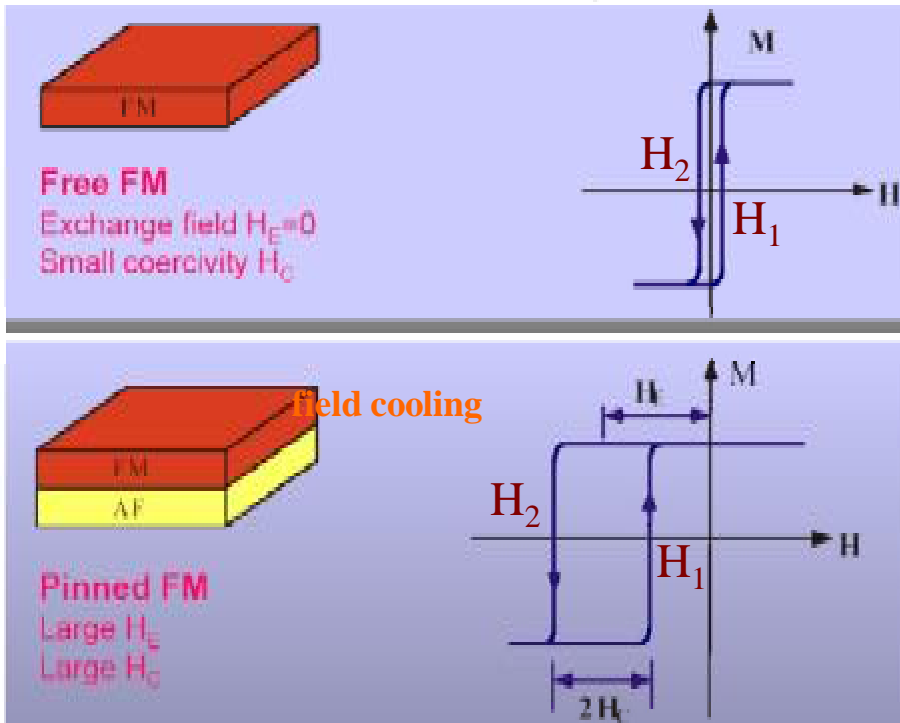
一) 交换偏置现象和作用



GMR Element



通常有一层反铁磁层，有什么作用？？

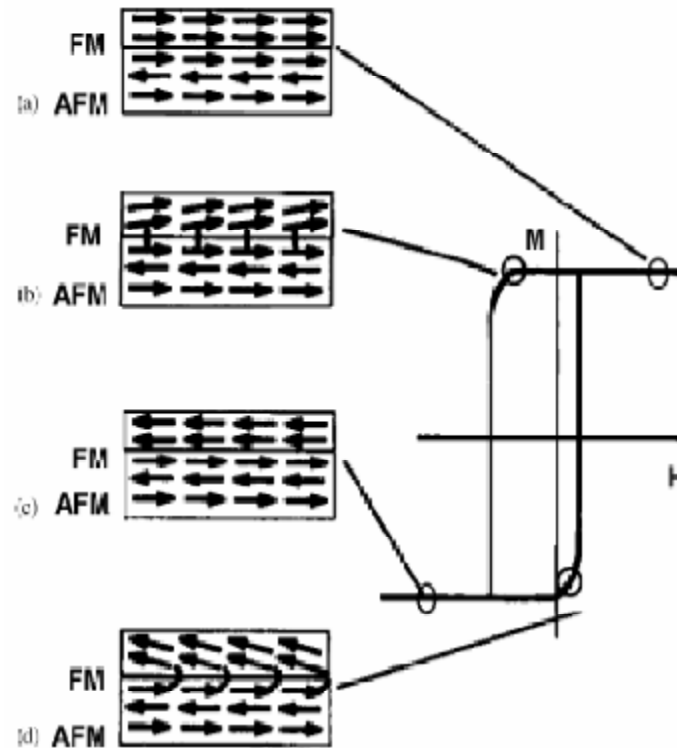
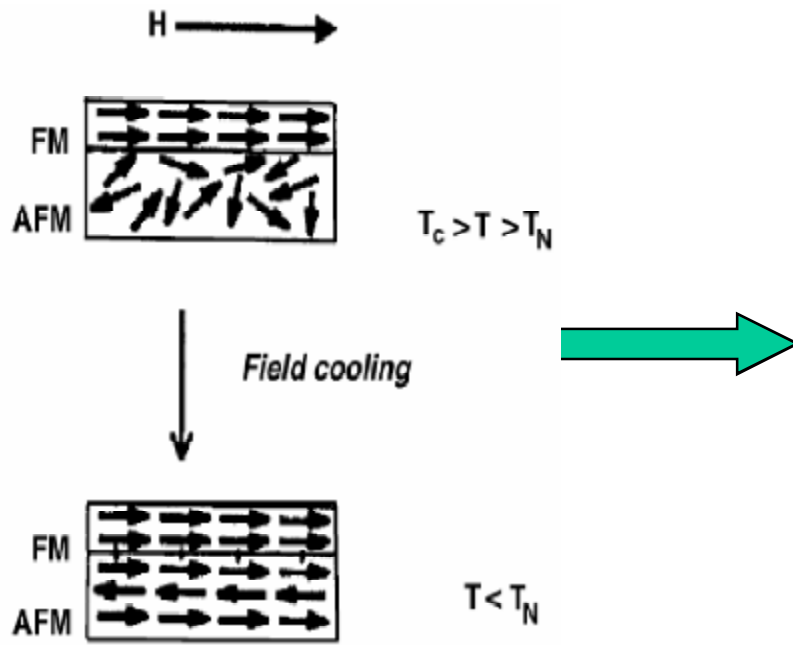


交换偏置

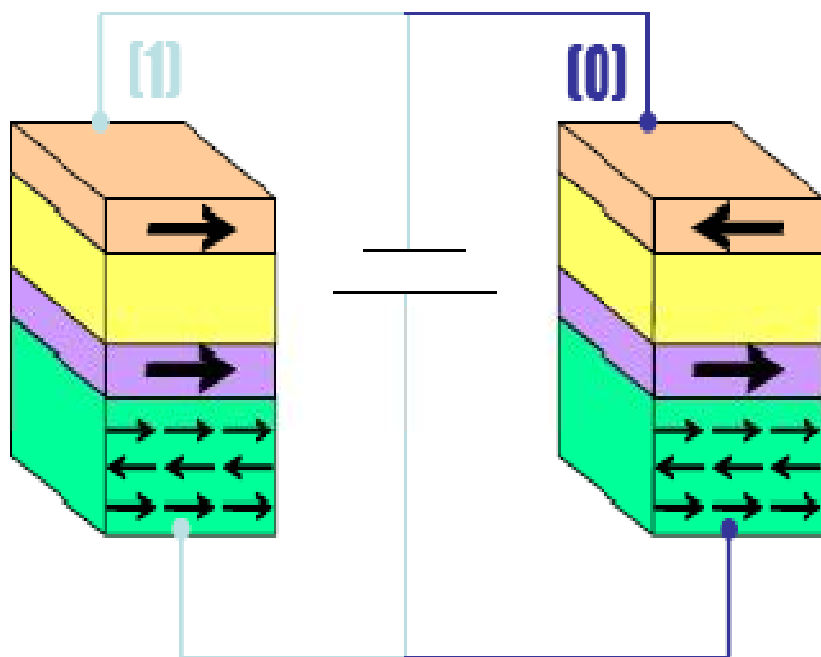
界面效应——反铁磁对铁磁的“钉扎”作用

$$H_c = (H_1 - H_2)/2$$

$$H_{EB} = -(H_1 + H_2)/2$$



二) 影响交换偏置的因素

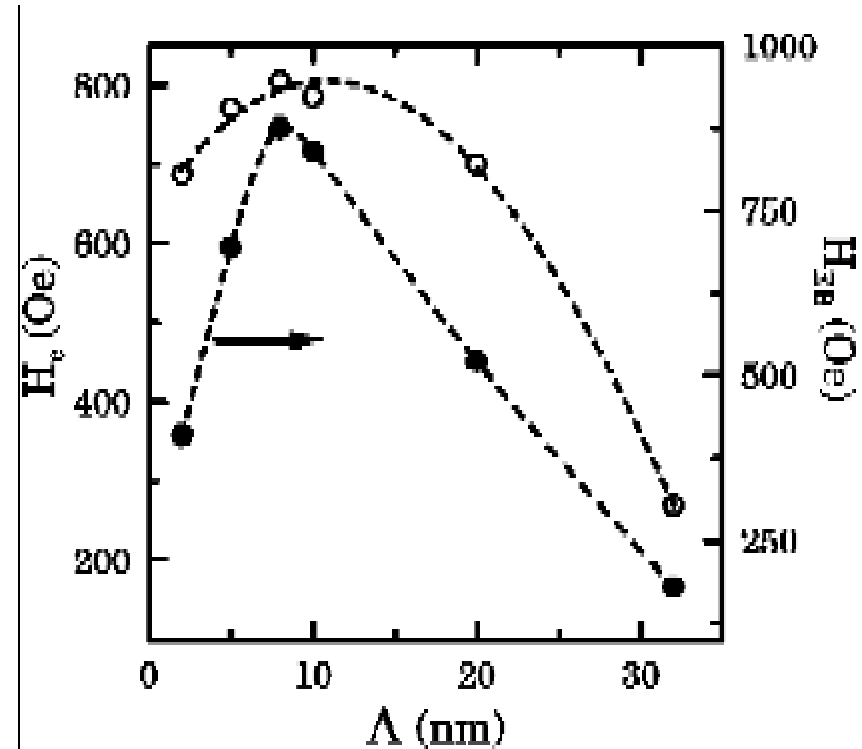
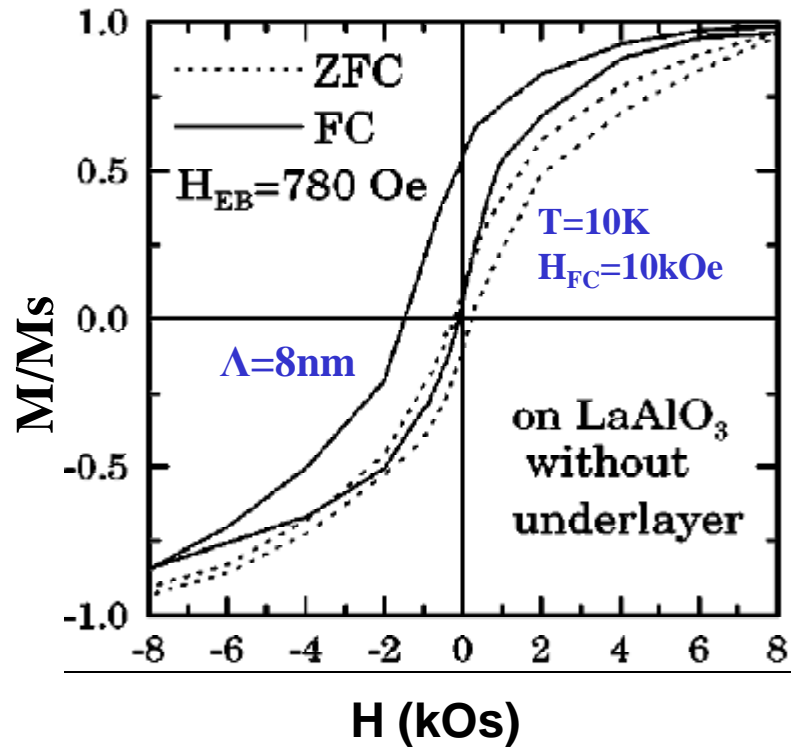


反铁磁的钉扎作用使得调控铁磁层的铁磁方向变得容易。

- 铁磁层厚度对交换偏置场 H_{EB} 的影响
- 反铁磁层的反铁磁相互作用
- 磁锻炼对交换偏置的影响
- 温度效应
- 自旋各项异性的影响
- 冷却磁场 (H_{cool}) 对 H_{EB} 的影响.....



1. FM层厚度的影响



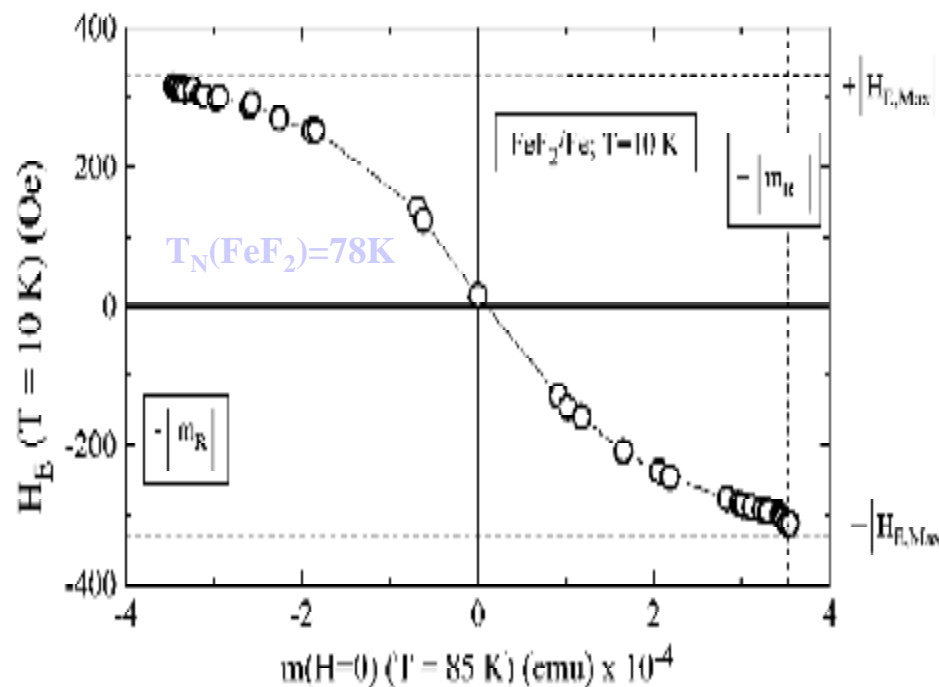
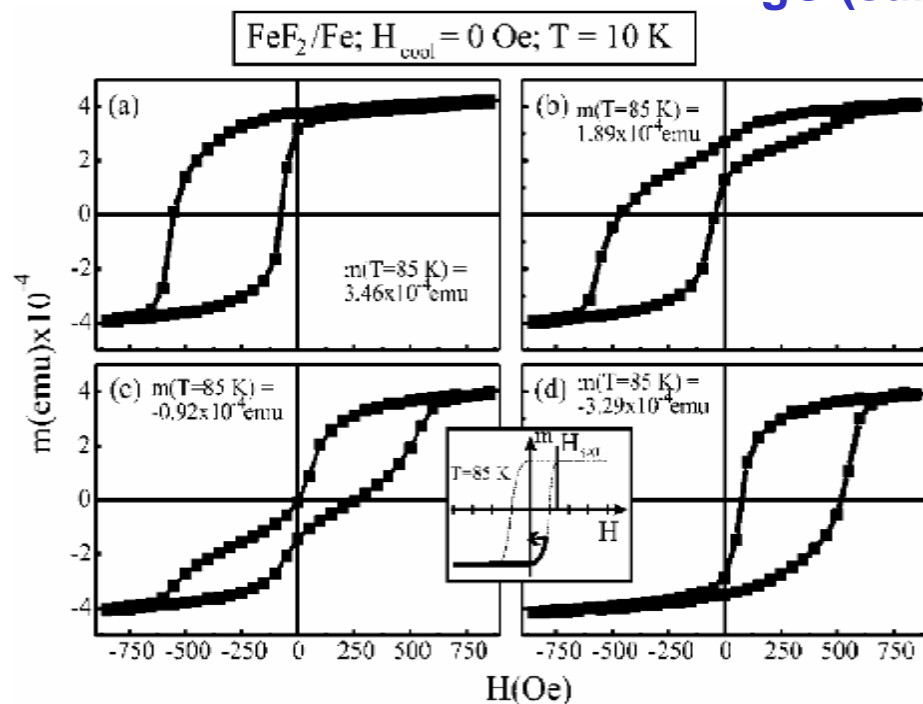
$[\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3 \Lambda/2\text{nm} / \text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3 \Lambda/2\text{nm}]_{15}$ multilayers

■ 当 $\Lambda = 8\text{nm}$ 时获得的 H_{EB} 最大。

I. Panagiotopoulos et al. Phys. Rev. B 60, 485(1999)

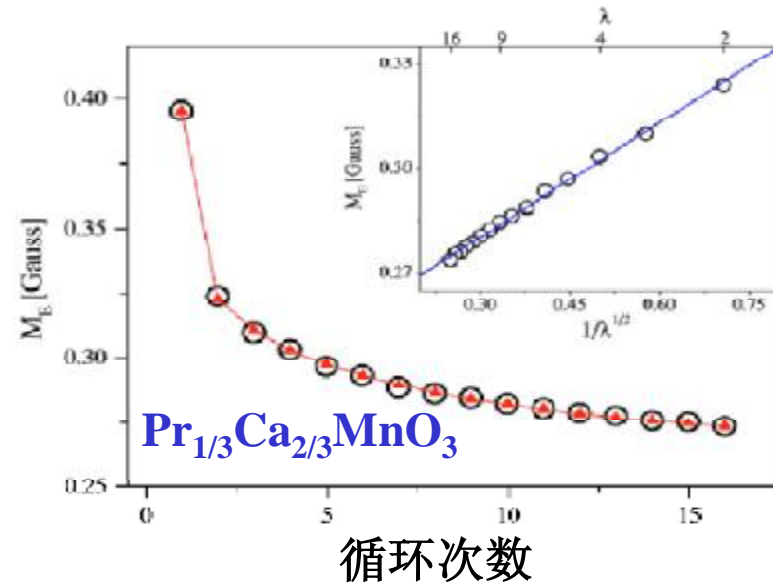
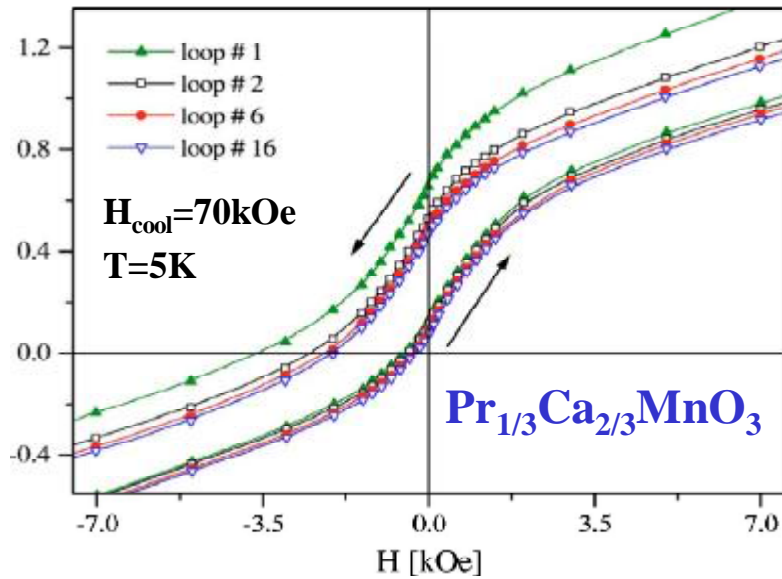
2. 冷却磁场 H_{cool} 的影响

MgO (substrate)



- 样品在 $H_{cool}=0$ 冷却到85K，将样品磁化到不同的状态，磁化后降场 $H=0$ ，继续冷却至10K，进行M-H测量。
- (a)-(d)为在 $T=85\text{K}$ 获得不同磁化状态后交换偏置效应。
- T_N 以上某个温度的FM磁化状态决定 H_{EB} 大小。

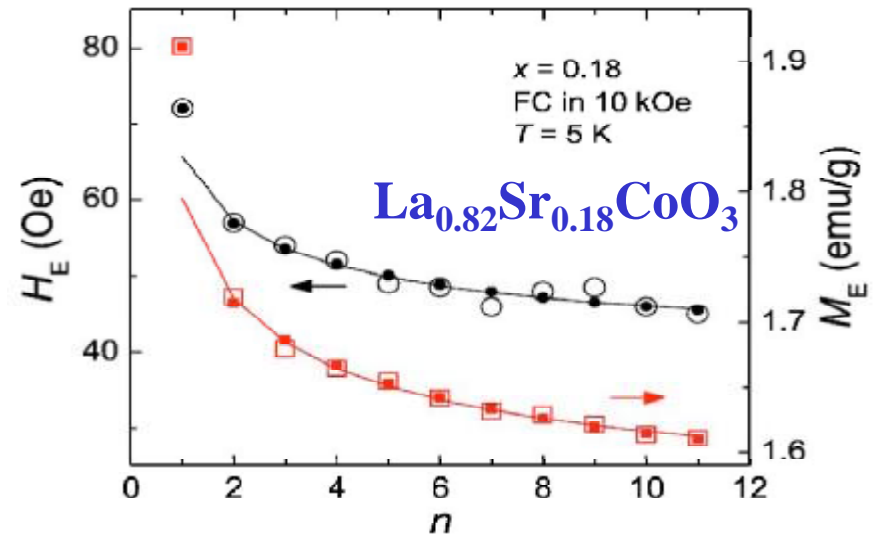
3. 磁锻炼对交换偏置的影响



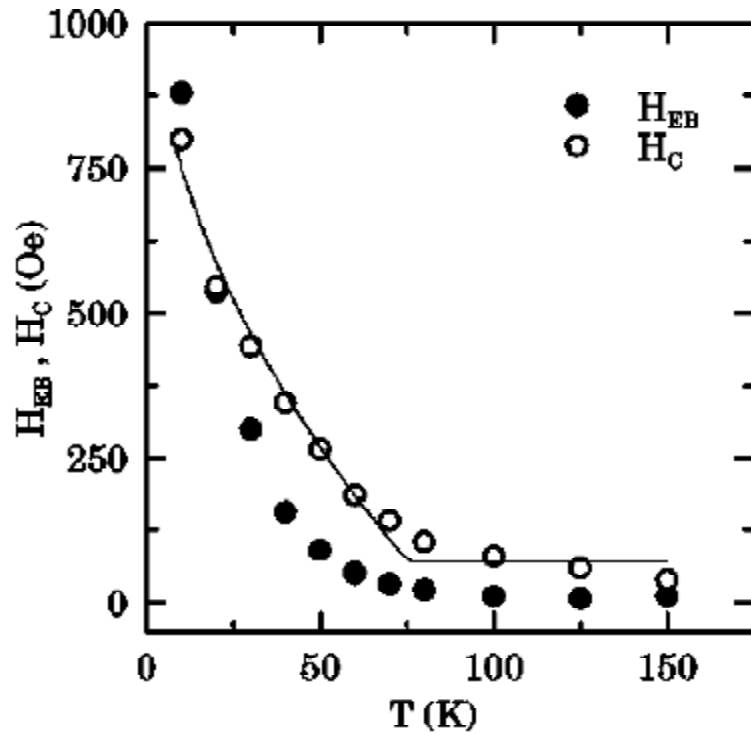
铁磁团簇被反铁磁背景包围。
铁磁团簇反覆改变方向，对反铁磁界面上的自旋产生影响，
由此改变交换偏置现象。

$$M_E(n) - M_E^{eq} \propto 1/\sqrt{n}$$

$$H_E(n) - H_E^{eq} \propto 1/\sqrt{n}$$

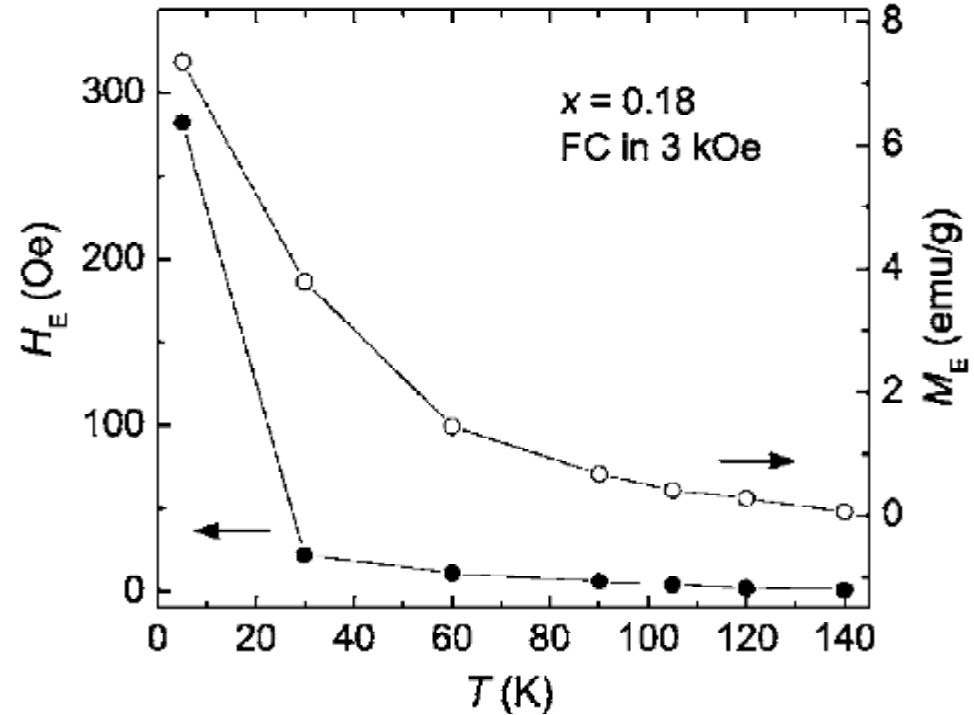


4. 交换偏置磁场 H_{EB} 随温度的变化



[$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 4nm /
 $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ 4nm]₁₅/AFM
 buffer layer(40nm)/ LaAlO_3
 substrate

I. Panagiotopoulos *et al.* Phys. Rev. B 60 ,
 485(1999)



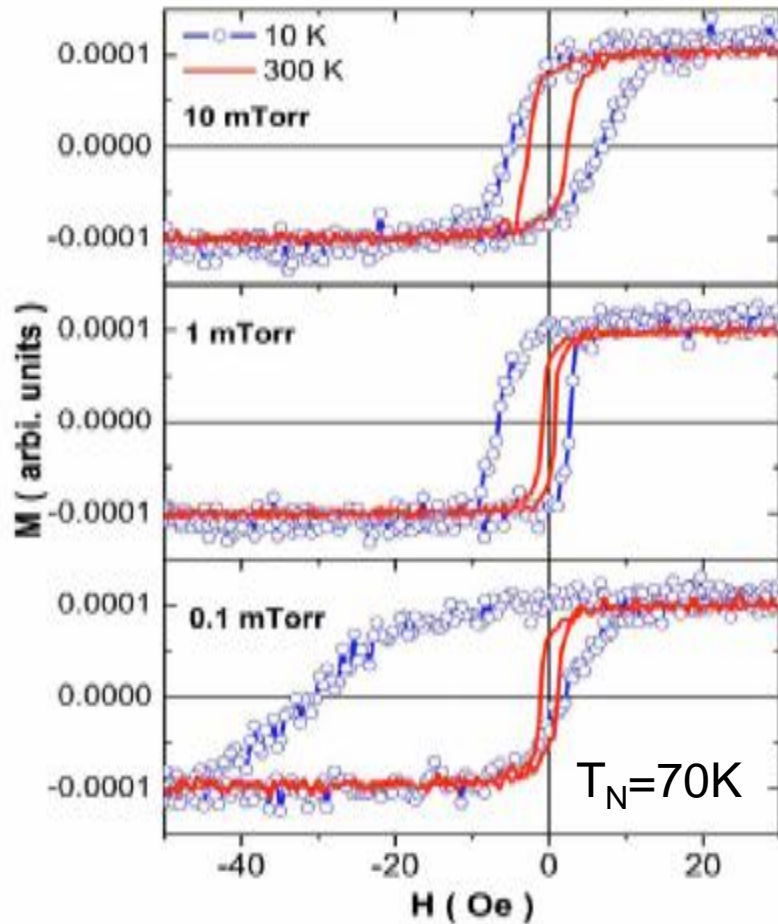
Polycrystalline $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$

$T_f = 120$ K

Yan-kun Tang *et al.* Phys. Rev. B 73, 174419 (2006)

5. 自旋取向的影响

YMnO₃ Film



Ni₈₁Fe₁₉:Tc = 850K

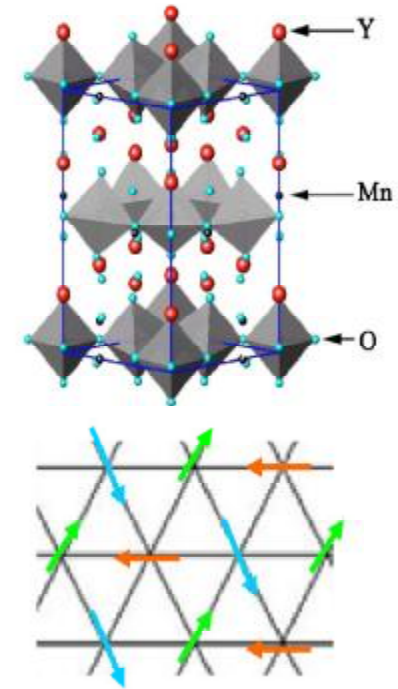
Ni₈₁Fe₁₉(FM)/YMnO₃(AFM)/Si substrate

○ (0001) 方向自旋耦合 $J_c < J_{ab}$ (11-21)。

○ (0001)YMnO₃ 弱的自旋耦合作用难以对界面FM spins 产生钉扎作用。

○ (11-21)YMnO₃ 自旋相互作用较强，产生较大的 H_{EB} 。

hexagonal



J. Park et al. Phy. Rev B 68, 104426 (2003)

[0001]— the polarization axis, seems to be unfavorable for magnetic application.

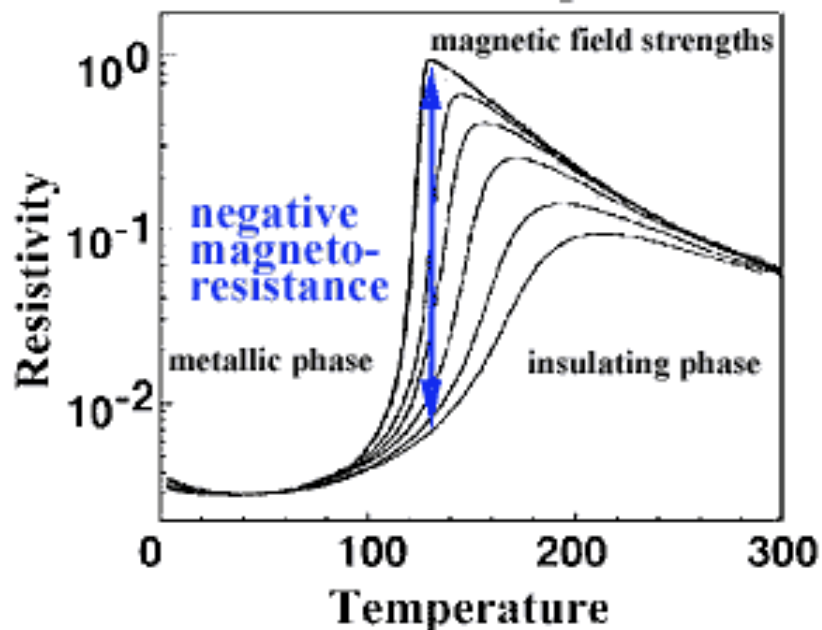
J. Dho et al. Appl. Phys. Lett. 87, 252504 (2005)

五. 锰氧化物超大磁电阻现象

——自旋的又一非凡表现

一) (Colossal Magnetoresistance, CMR)的发现

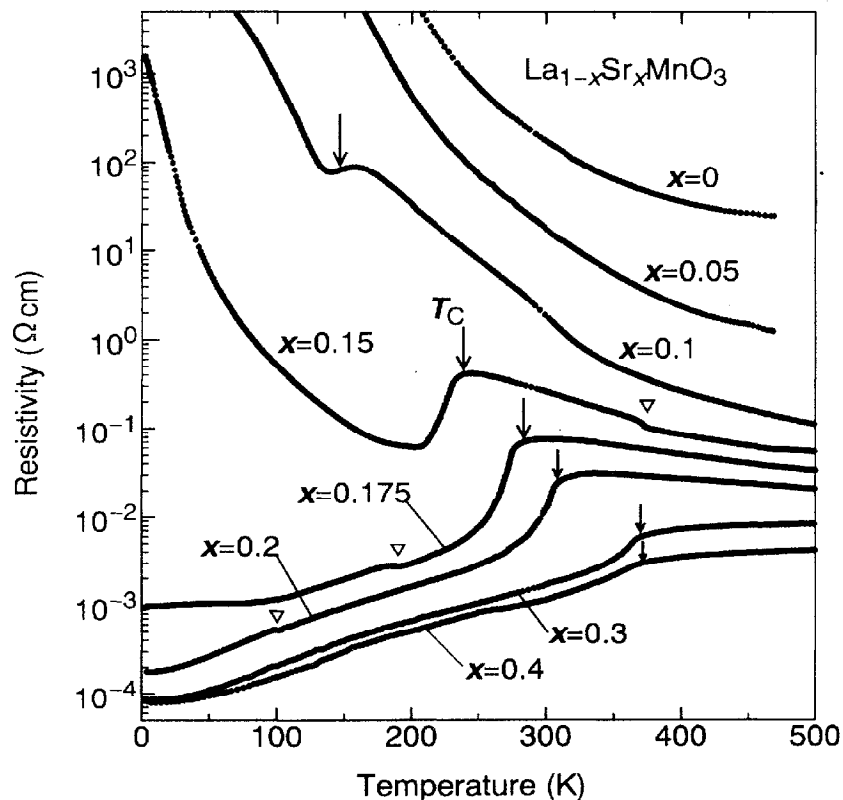
- 1993年, 德国西门子公司的 Helmut 等人在 $\text{La}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}\text{MnO}_3$ 中发现室温下 60% 的 MR 效应。
- 1994年, 美国 IBM 公司的 Jin 等人在 La-Ca-Mn-O 薄膜中在 6T 下约 77K 时观察到了 127000% 的 MR 效应。



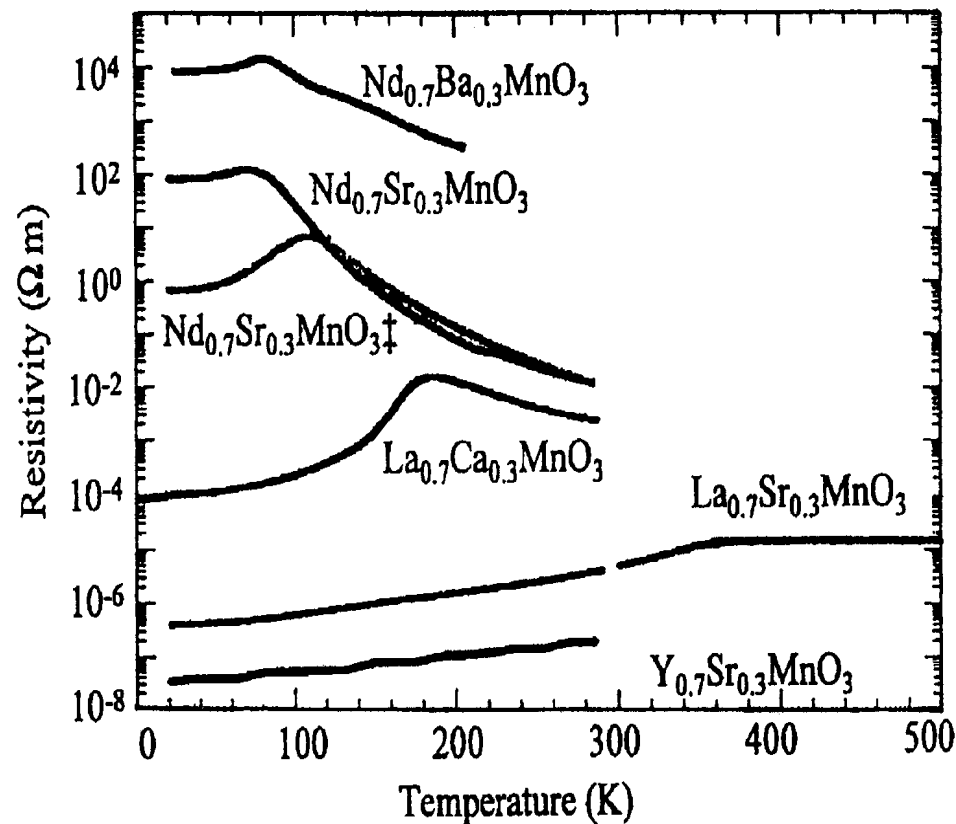
$$\text{MR}\% = \frac{r(0) - r(H)}{r(H)}$$

Phys. Rev. Lett. 71, 2331 (1993) ; Science 264, 413 (1994)

庞磁电阻材料



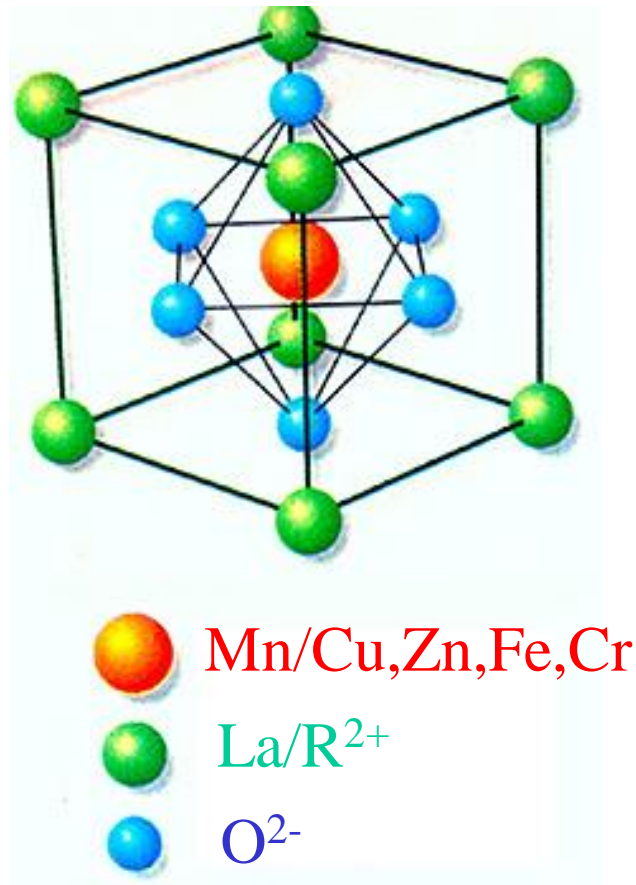
箭头表示居里转变温度 T_C
三角形表示菱形到正交的结构转变



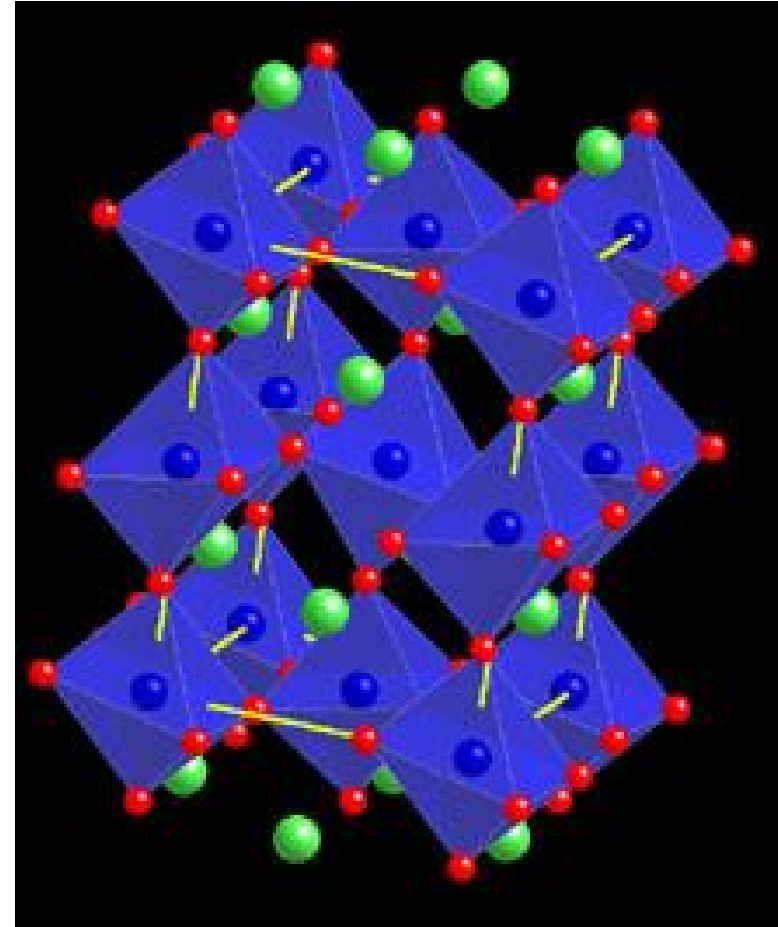
系列 $\text{R}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在不同的温度下的电阻率。



锰氧化物的晶体结构

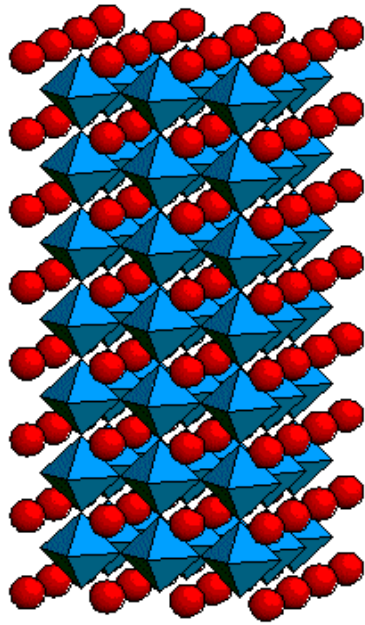


钙钛矿 ABO₃ 晶体结构



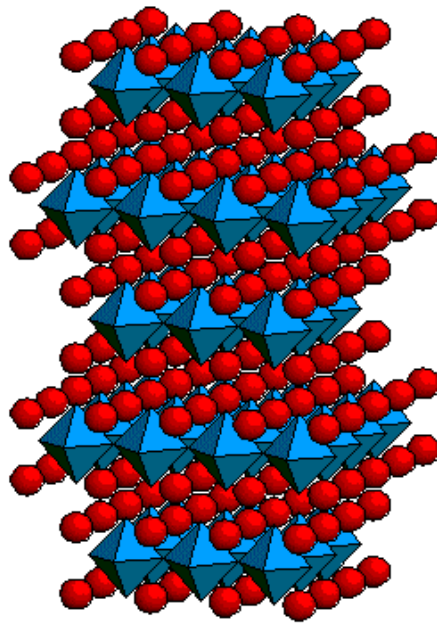
MnO₆ 在三维空间的排列

层状钙钛矿锰氧化物的晶体结构



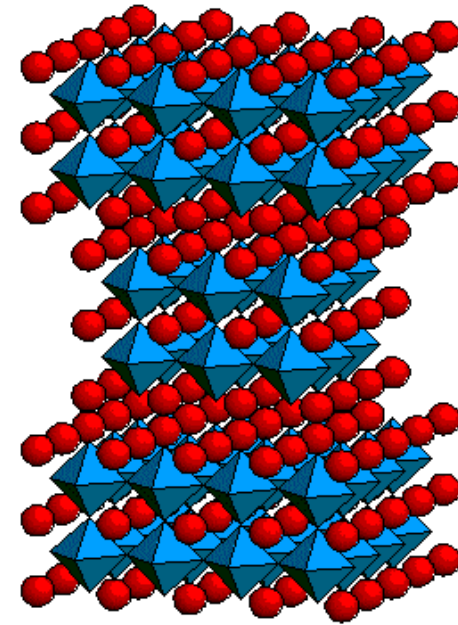
$n = \infty$
 ABO_3
perovskite

无限层 MnO_2 面



$n = 1$
 A_2BO_4
 K_2NiF_4

一层 MnO_2 面

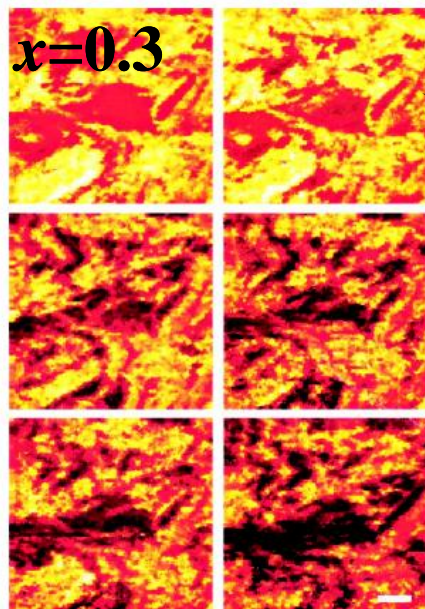


$n = 2$
 $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$
bilayer

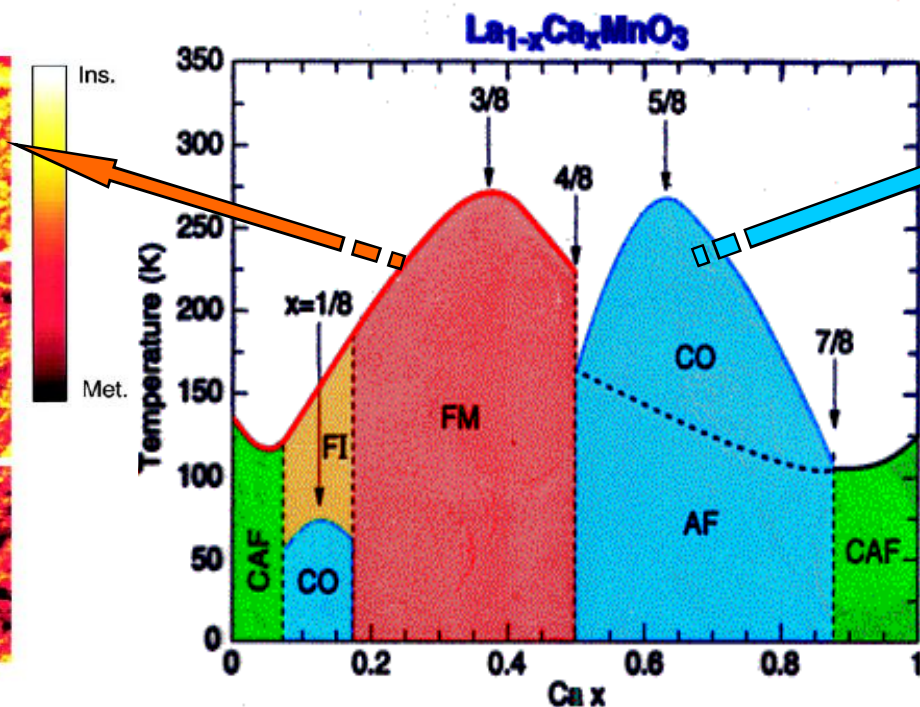
二层 MnO_2 面

二) 锰氧化物体系自旋、电荷有序现象

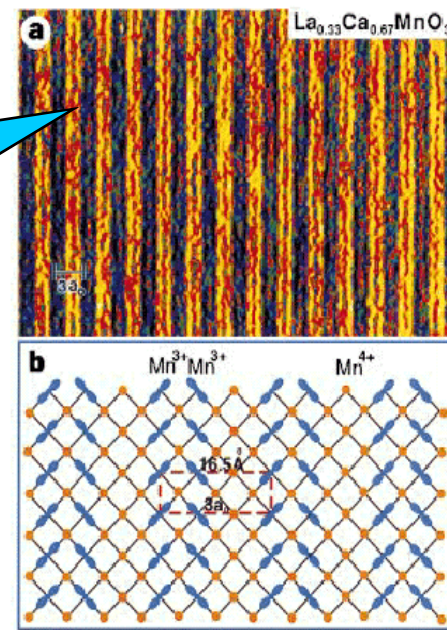
纳米尺度铁磁相



— 100 nm



一维尺度电荷有序



Mn³⁺/Mn⁴⁺有序排列

M. Fäth *et al.*, *Science* **285**, 1540 (1999)

S. Mori *et al.*, *Nature*, **392**, 473 (1998)

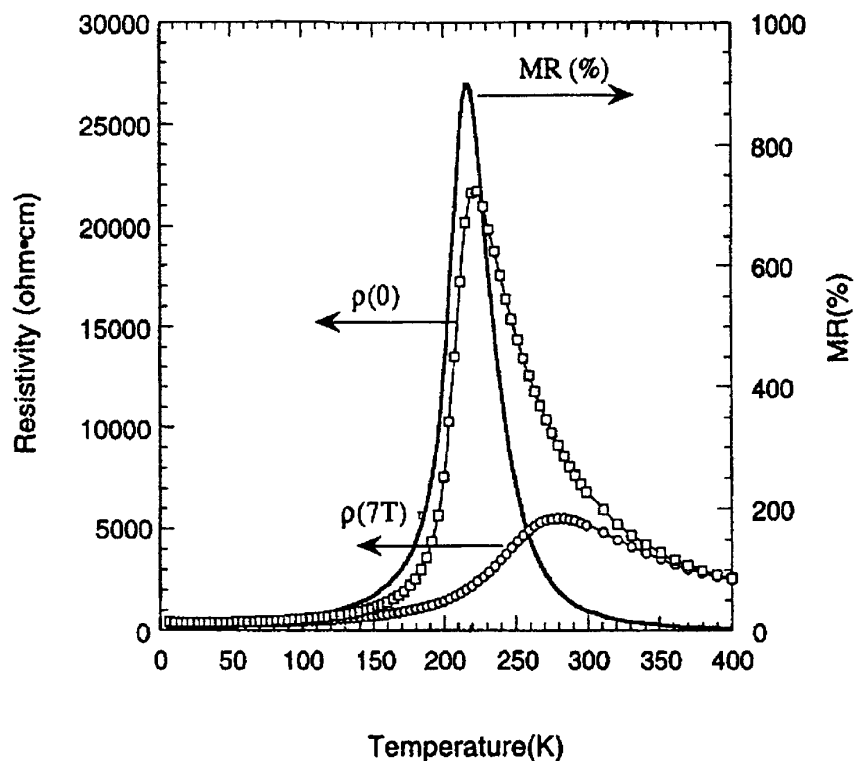
问题 1: 电子相分离与磁电阻效应的关系?

问题 2: 电荷有序态的稳定性与调控?

问题 3: 电荷有序、输运、磁性、结构等相互关系?

问题 4: 交换偏置效应?

二) 为什么会产生如此大的庞磁电阻效应?



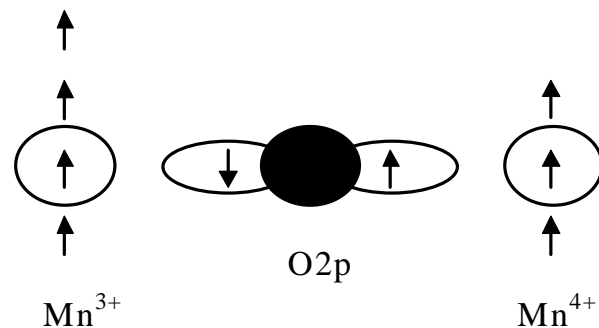
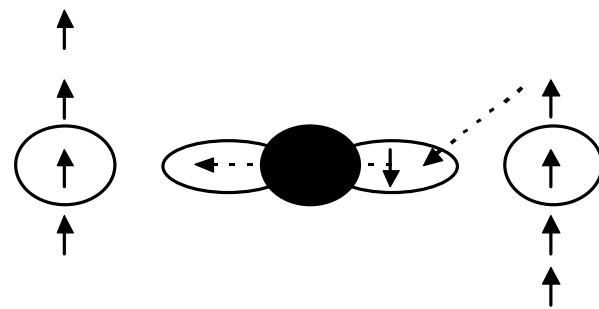
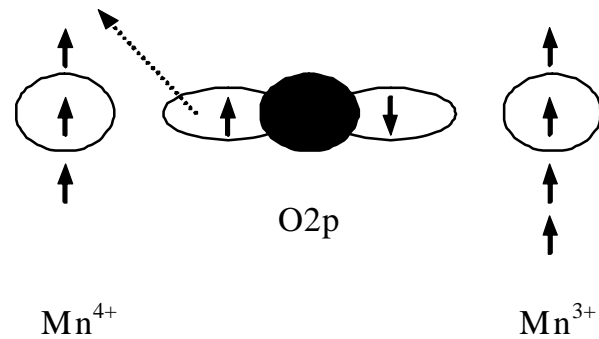
A) CMR 效应大于GMR。

B) 双交换作用;
相分离;
Jahn-Teller 畸变等。

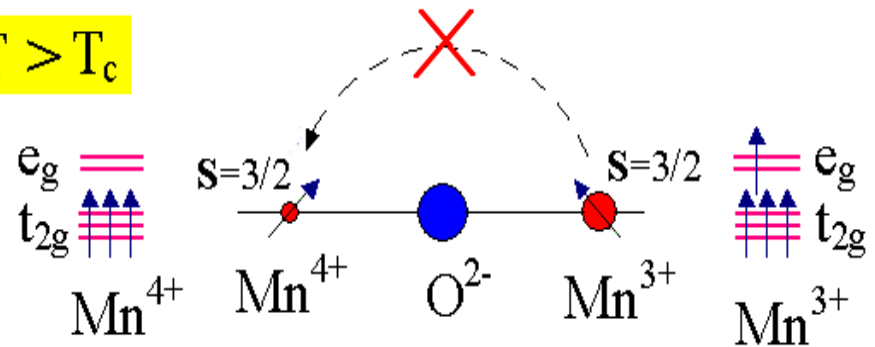
1. R. M. Kusters, *Physica B* 155(1989)362
2. R. Von Helmlt, *PRL* 71(1993)2331
3. E. Dagotto, *Phys. Rep.*, 344 (2001) 1
4. *Colossal Magnetoresistance Oxides*, edited by Y. Tokura (Gordon and Breach Science Publishers, 2000)

有完全不同于磁性多层膜的机理

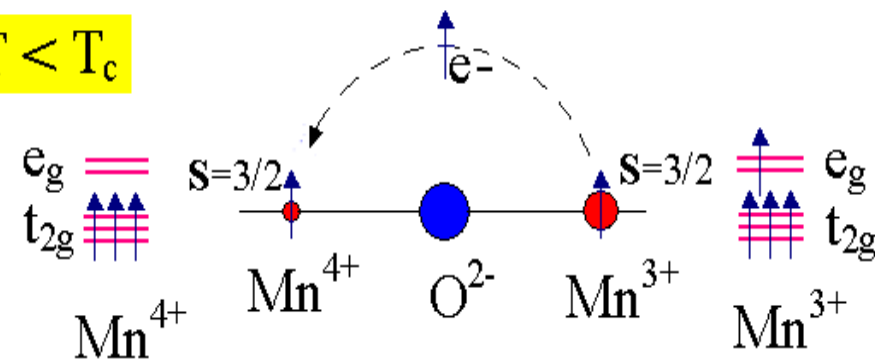
Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 通过氧原子的双交换作用



$T > T_c$



$T < T_c$



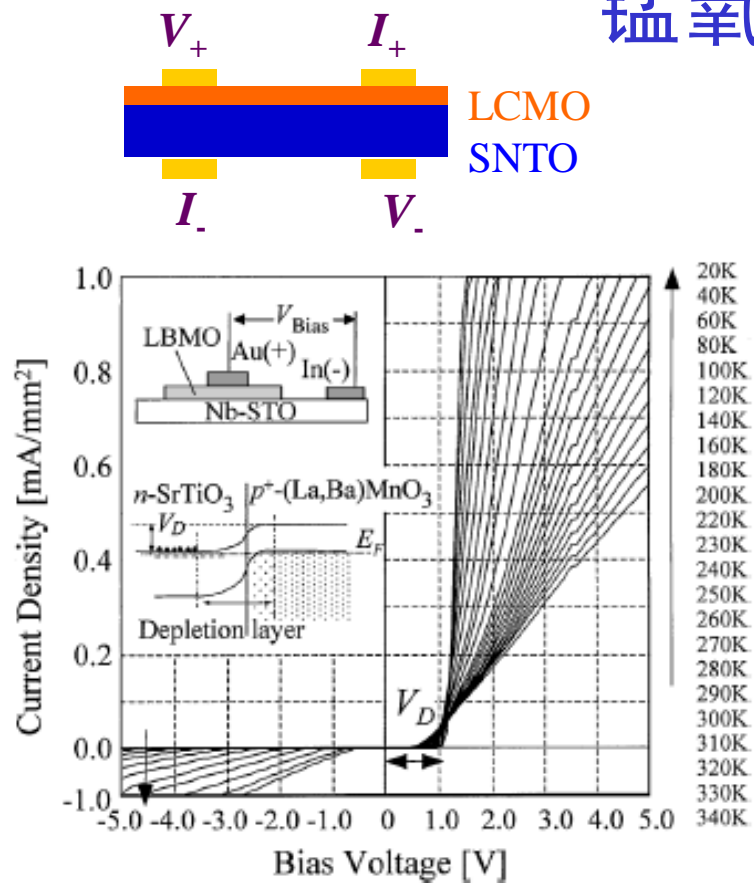
Electron hopping \Rightarrow Ferromagnetic coupling

$$t \propto T_c$$

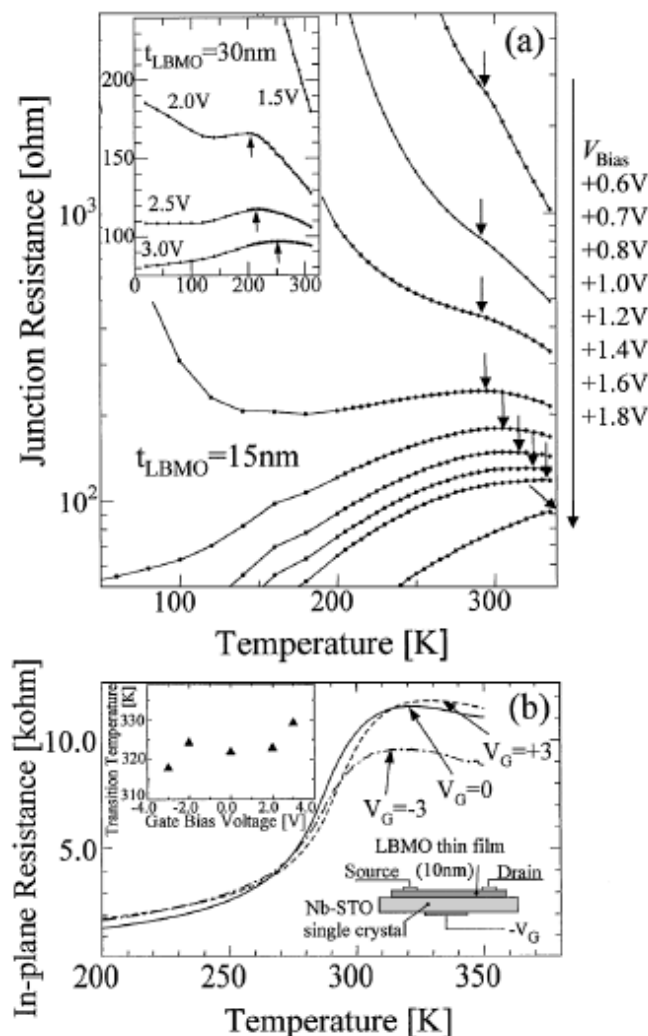
(Double exchange mechanism)

三) 锰氧化物基异质结中各种性质的磁调制

锰氧化物异质p-n结



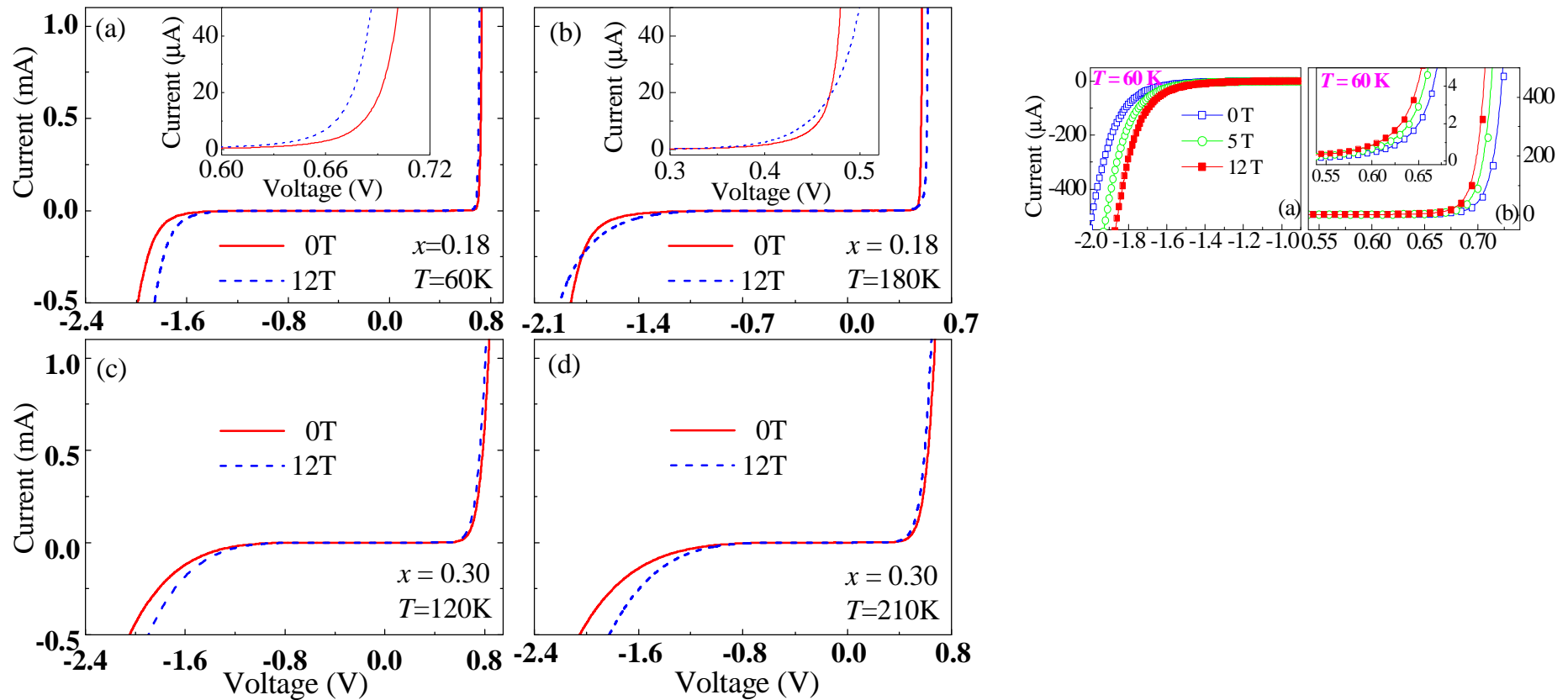
在很宽的温度区间内都具有很好的类似于传统p-n结中的整流特性



p结电阻和面内电阻都受到电场调制。p随温度变化的关系曲线都展现了锰氧化物所具有金属-绝缘体转变的特征

Tanaka *et al.* PRL 88, 027204 (2002), Zhang *et al.* APL 80, 4378 (2002), Hu *et al.* APL 83, 1869 (2003)

La_{1-x}Ca_xMnO₃/SNTMO异质p-n结中磁场调控的整流行为



■ 磁场控制整流行为，表现出正负磁电阻效应，强烈依赖于偏置电流、温度和掺杂浓度。

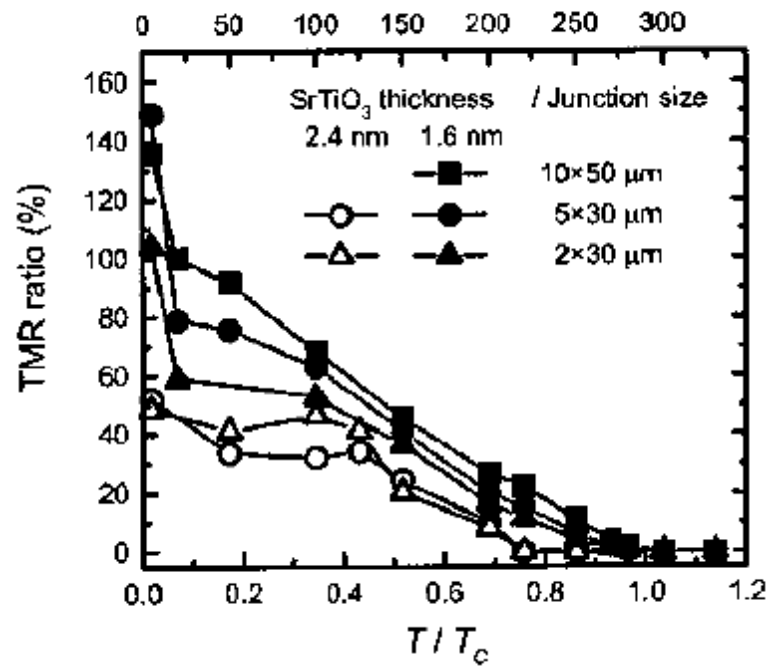
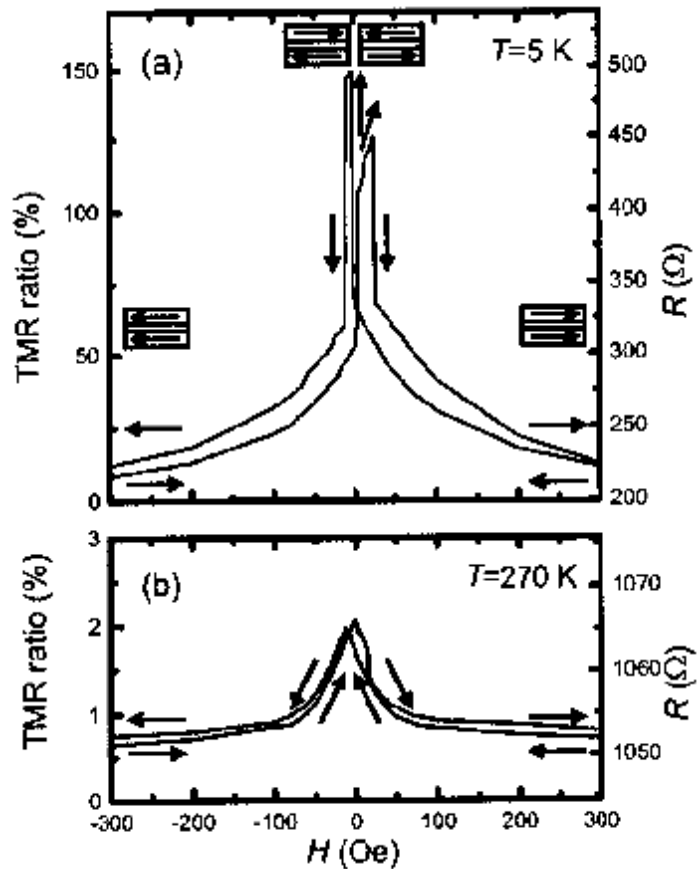
Zhou *et al.* APL 88, 232508 (2006), Zhou *et al.* APL 89, 222504 (2006)

四) 锰氧化物隧道结 (MTJ)

隧道磁阻TMR被定义为

$$\frac{\Delta R(H)}{R(H)} = \frac{R_{\downarrow\uparrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}}$$

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ (1.6nm) / $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

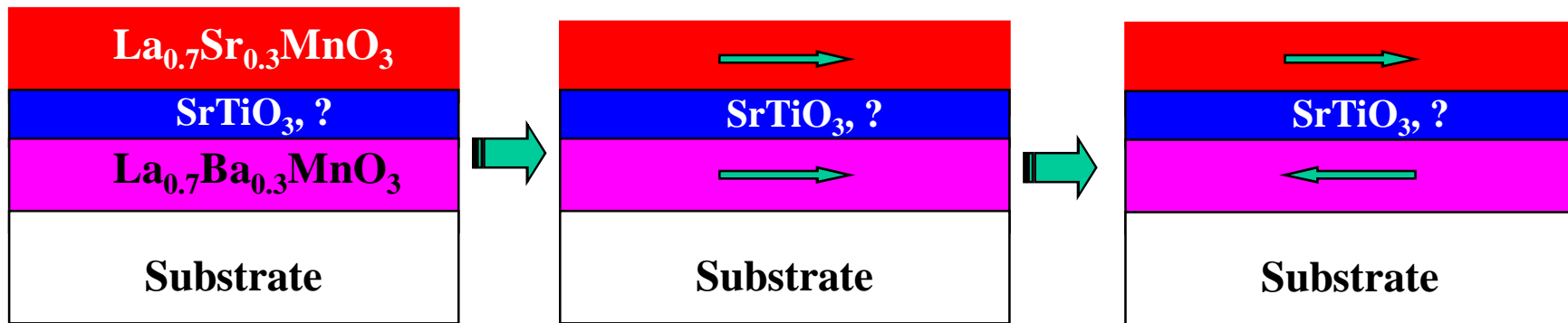


较薄的STO明显地增大了高温TMR。

Obata *et al.*, Appl. Phys. Lett. 74, 290 (1999)

自旋相关的隧道结

目前，尽管巨磁电阻效应在高磁场下才能获得，但这类材料有小的矫顽力，因此制备出自旋相关的隧道结在弱场下的应用是可行的。



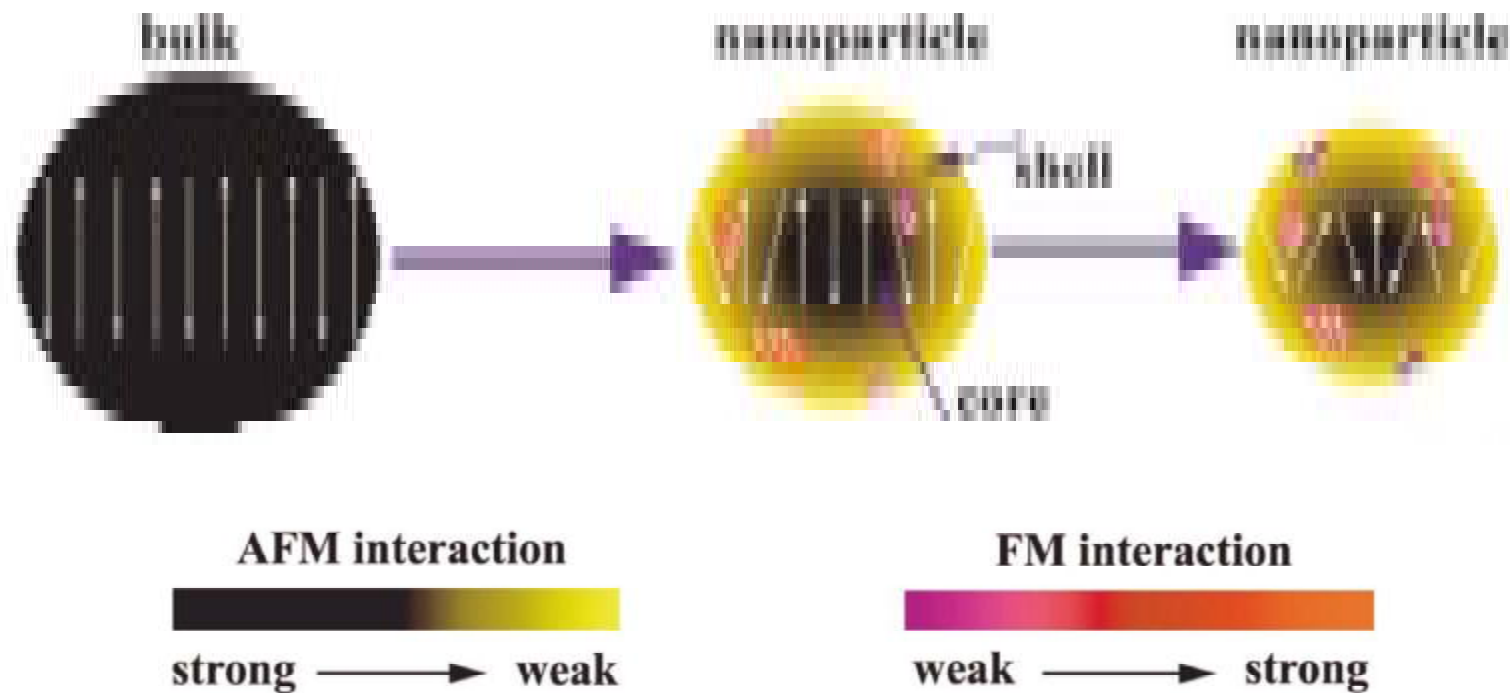
自旋阀

在没有钉扎层的作用下，如何实现磁化方向的翻转？？

六. 纳米尺度下自旋行为的调控

——看我是多么配合

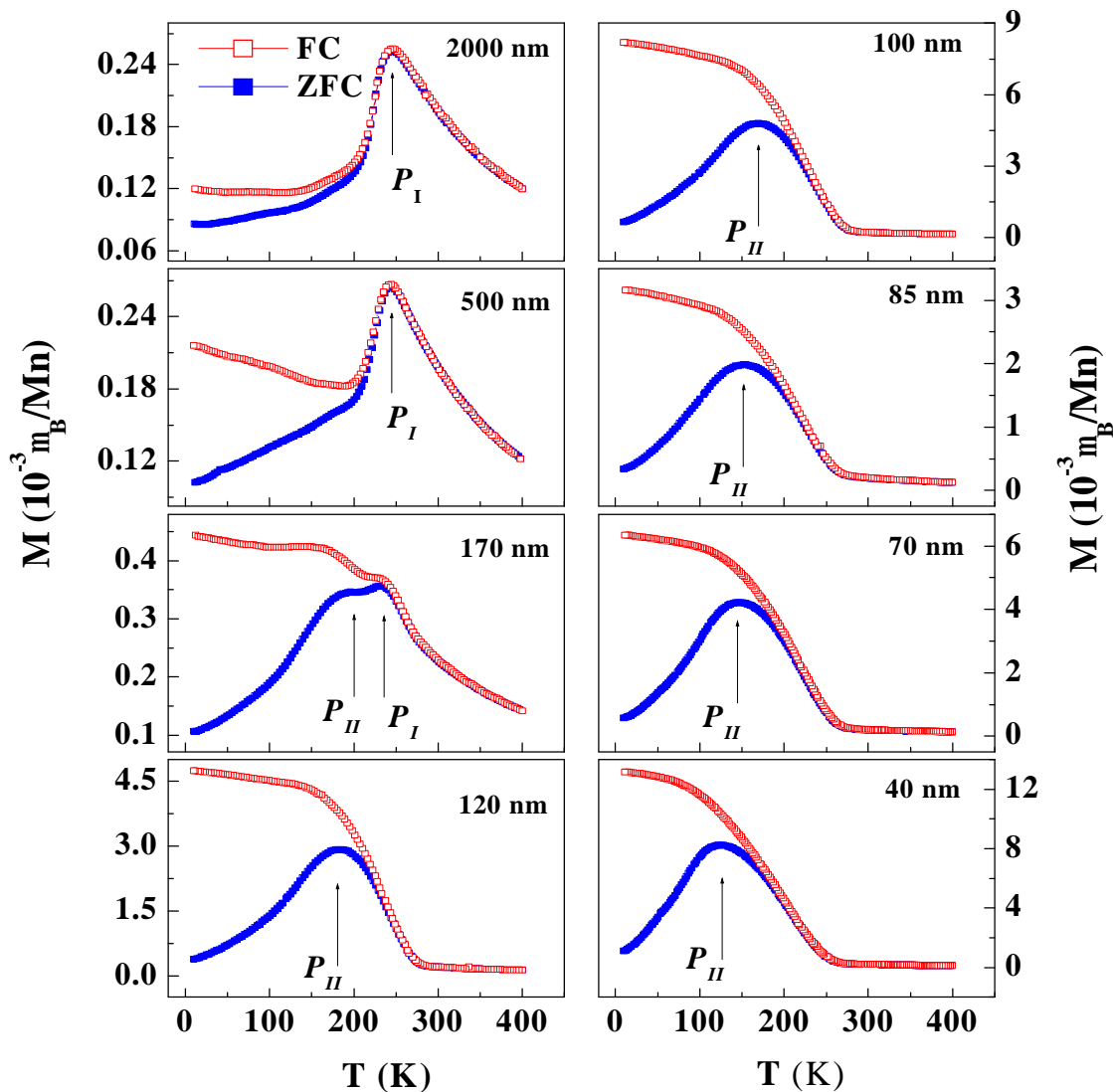
表面未补偿自旋——起源于磁性材料纳米化



当样品减小到纳米尺度时，通过改变颗粒大小可以控制材料的反铁磁状态，在反铁磁背景下逐渐出现了铁磁团簇？在界面处将可能有交换偏置现象的产生？



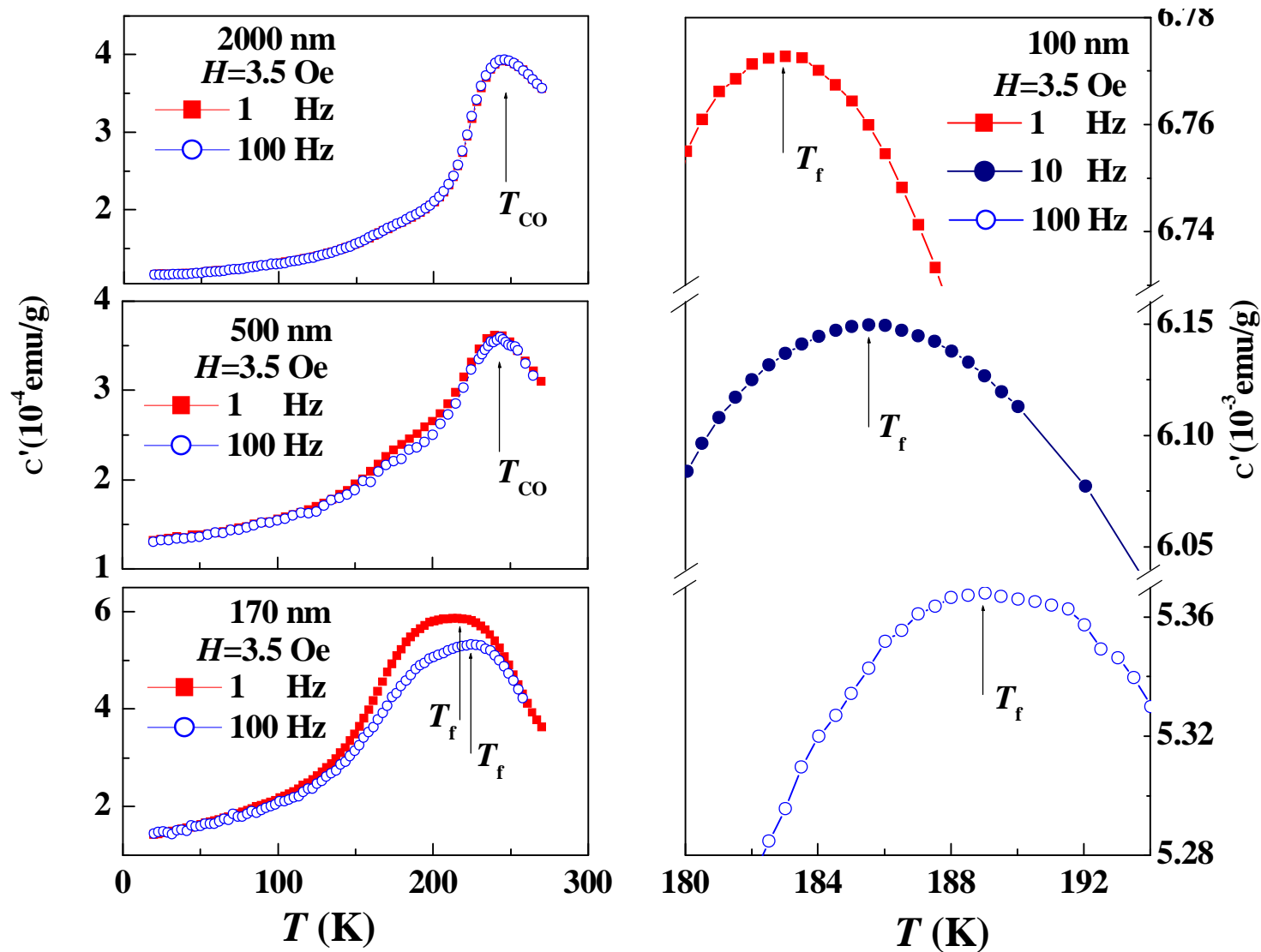
1. 颗粒尺寸对 $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ 电荷有序的调制



样品在小场 (0.01T) 下的磁行为

- 随着颗粒尺寸的减小，电荷有序的转变特征逐渐变弱。
- 磁化强度在某一温度突然增加及 P_{II} 峰的出现，可能起源于长程铁磁序或铁磁团簇玻璃态的形成。究竟是哪一种？

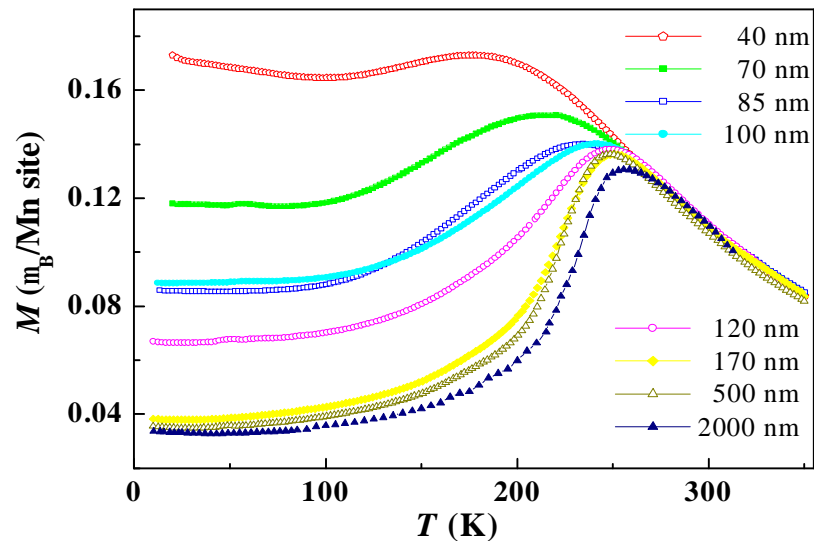
T.Zhang *et al.* Phys. Rev B 76, 174415 2007



170nm 以下样品的交流磁化率显示了较强的频率依赖性，证明了铁磁团簇玻璃态的出现。

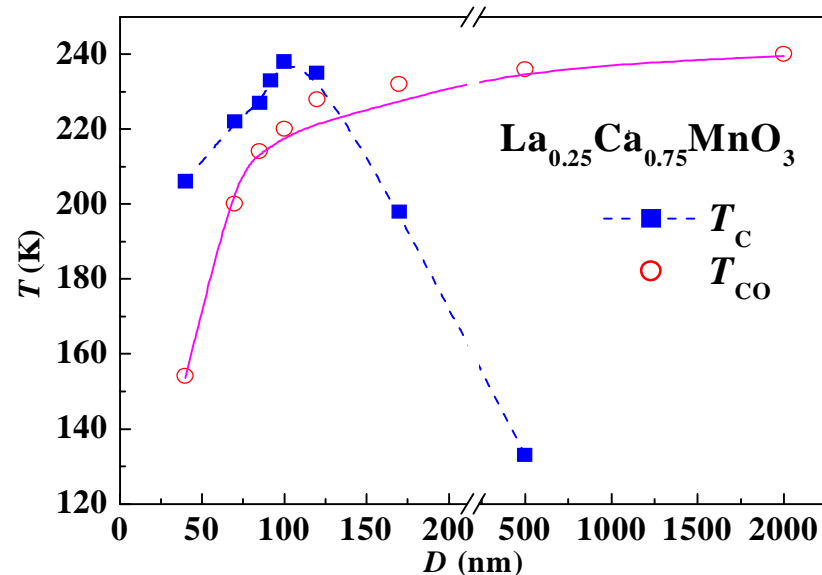
2. $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ 电荷和磁有序温度随尺寸变化的相图

$\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ 的高场磁特性($H=5\text{ T}$)



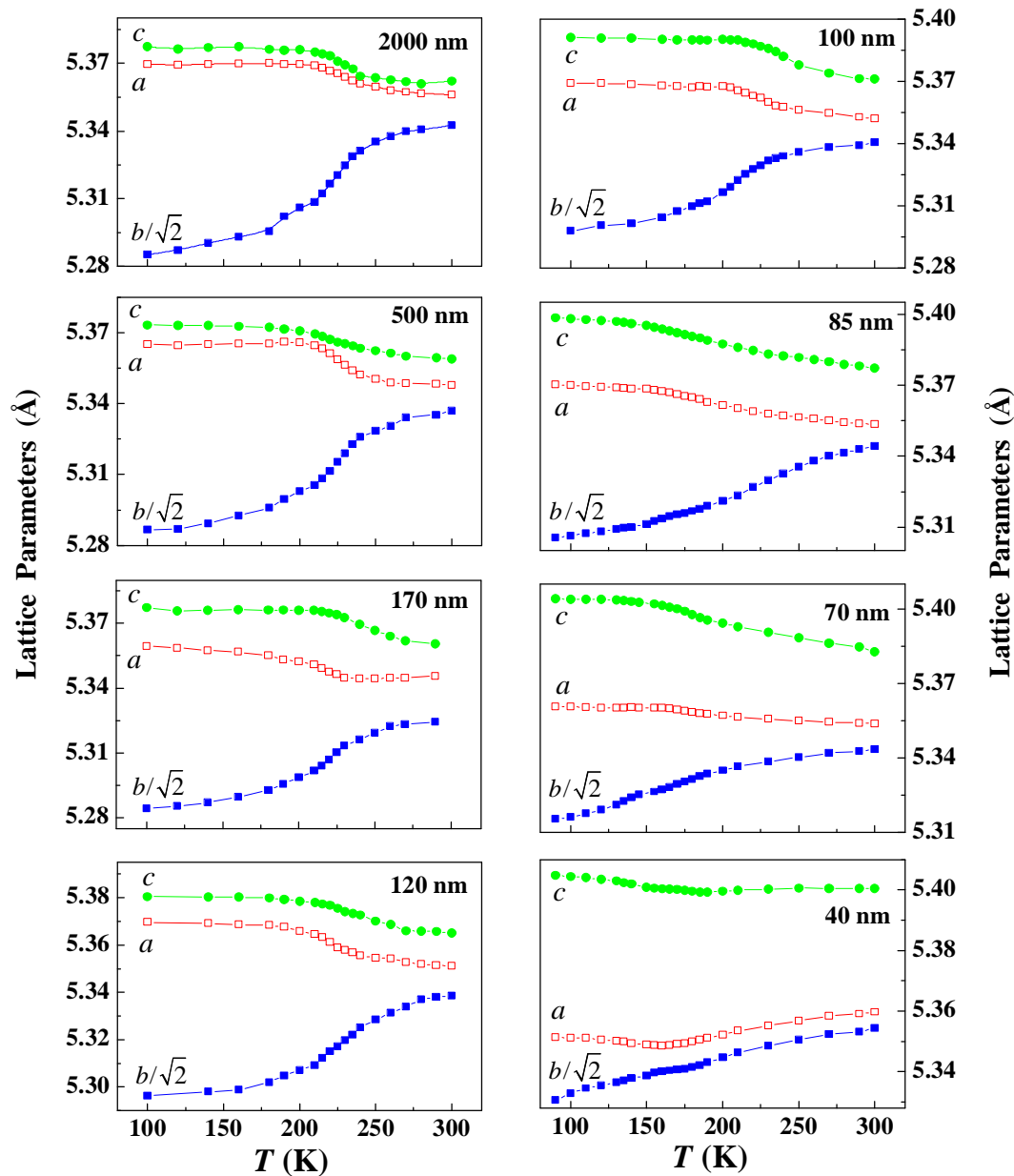
在所有尺度的样品中都观察到电荷有序转变，电荷有序转变温度 T_{CO} 逐渐向低温移动，同时转变宽度也变得更宽。

$\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ 随尺寸变化的相图。



与外加磁场相比，颗粒尺寸能够更加有效地调控锰氧化物的电荷有序行为

3. $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ 晶胞参数随温度的变化

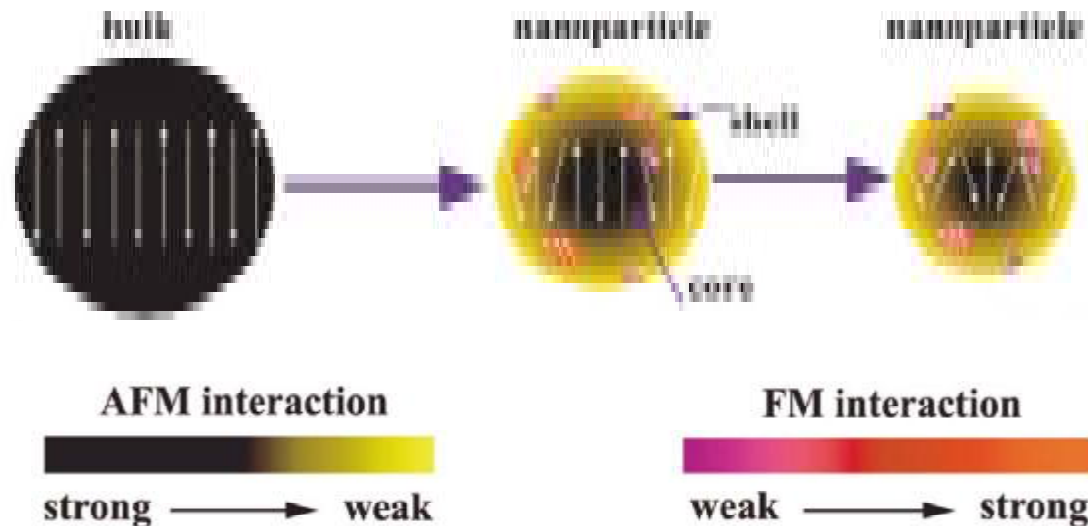


- 晶胞参数 a, b, c 在 T_{CO} 附近有急剧的变化。
- 该变化点随着尺寸的减小逐渐移向低温、变化趋于平缓。
- 表明电荷序逐渐变弱。
- 支持了磁测量的结果。

$\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ 本征交换偏置现象

铁磁/反铁磁共存颗粒的自旋结构(core-shell model)

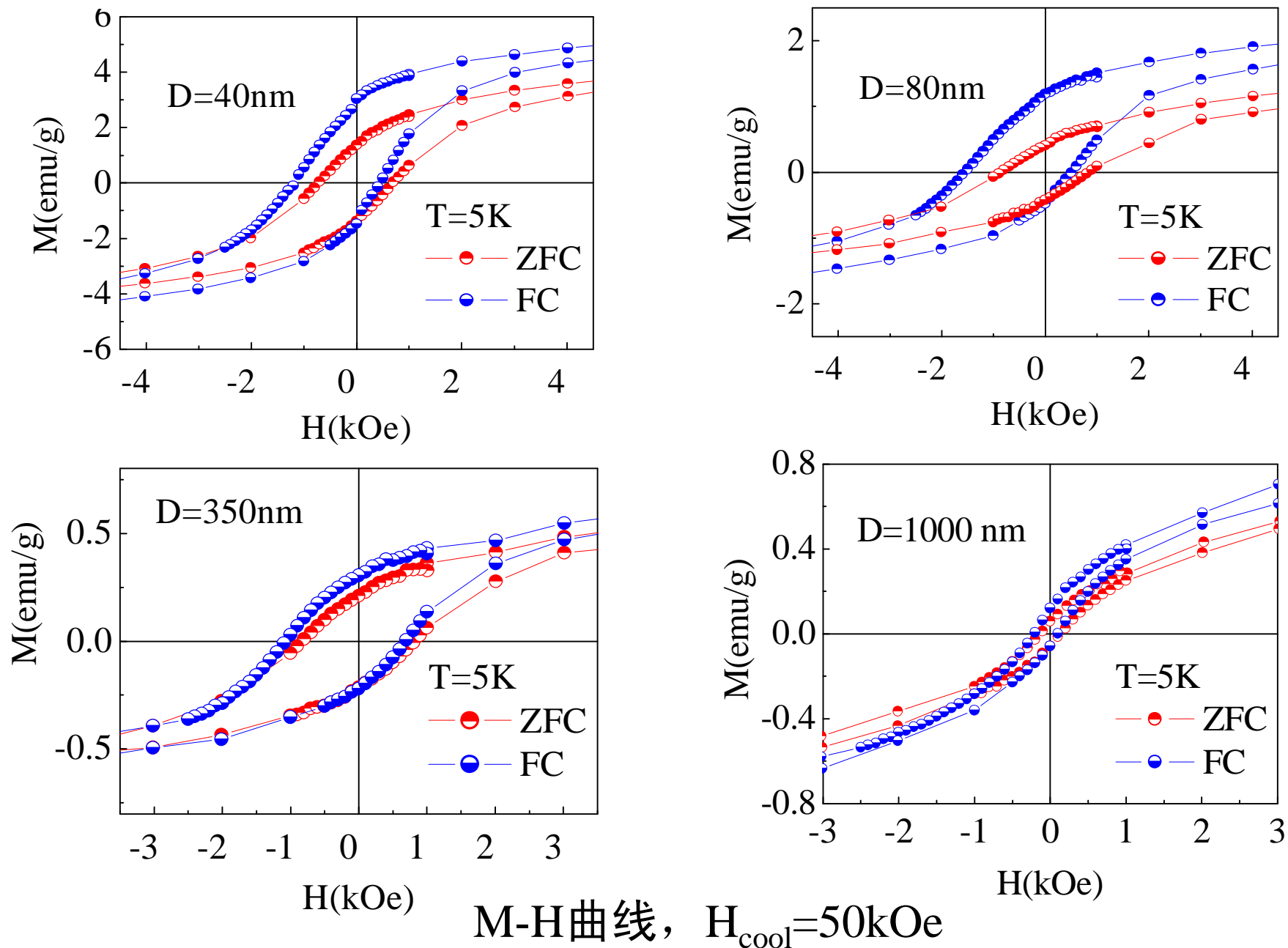
上述实验现象可以用下面的核壳模型来解释:



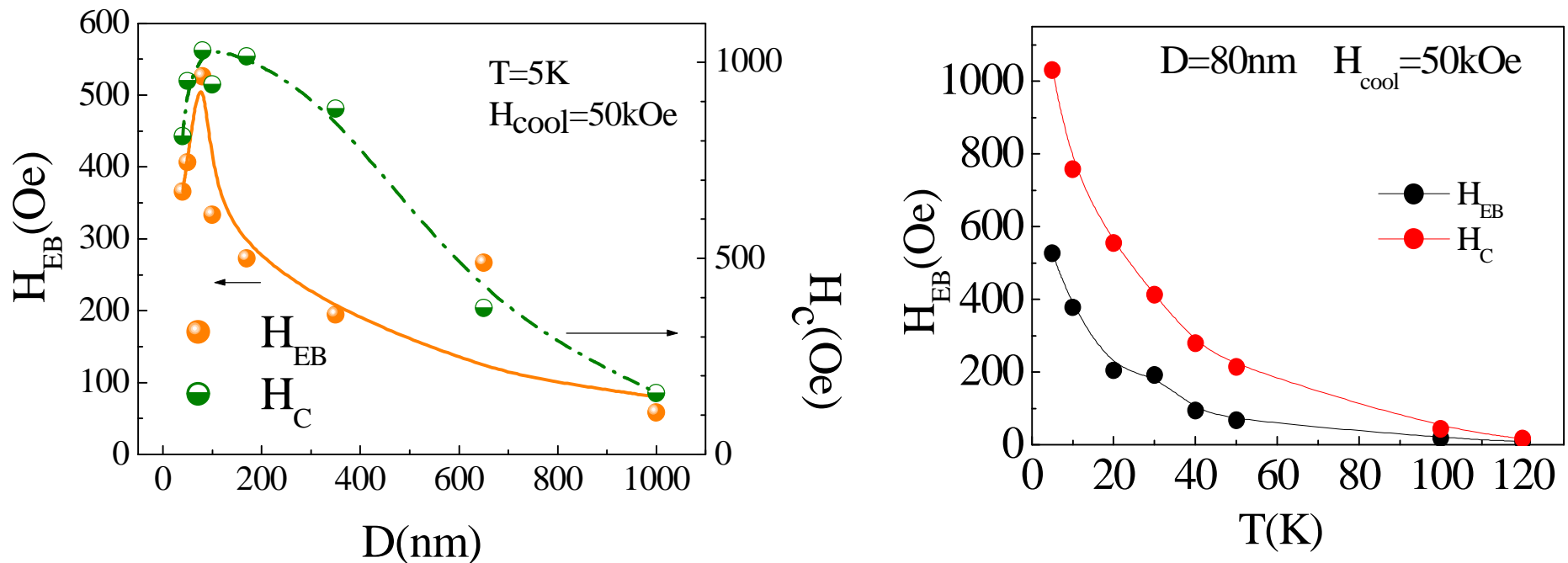
随着颗粒尺寸的减小, 未补偿的表面自旋的增加提高了表面能, 削弱了反铁磁相互作用, 使得电荷有序的形成变得困难, 从而抑制了电荷有序。

铁磁团簇与反铁磁背景共存会导致交换偏置吗?

1. $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ 磁化特性



2. $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ 本征交换偏置现象



- 矫顽力大小的主要因素决定：畴壁的移动和磁矩的转动。
- 在大尺寸颗粒中，存在许多磁畴，矫顽力的大小主要取决于畴壁的移动；
- 颗粒尺寸减小，磁畴的数量减小，磁矩的转动对矫顽力大小的贡献逐渐增加，导致矫顽力的增加。
- 在单畴尺寸以下，随着颗粒尺寸的逐渐减小，颗粒的各项异性能减小，热扰动的影响逐渐变得明显，导致了矫顽力的降低。

3. NiO纳米颗粒交换偏置效应

AFM core/FM shell model

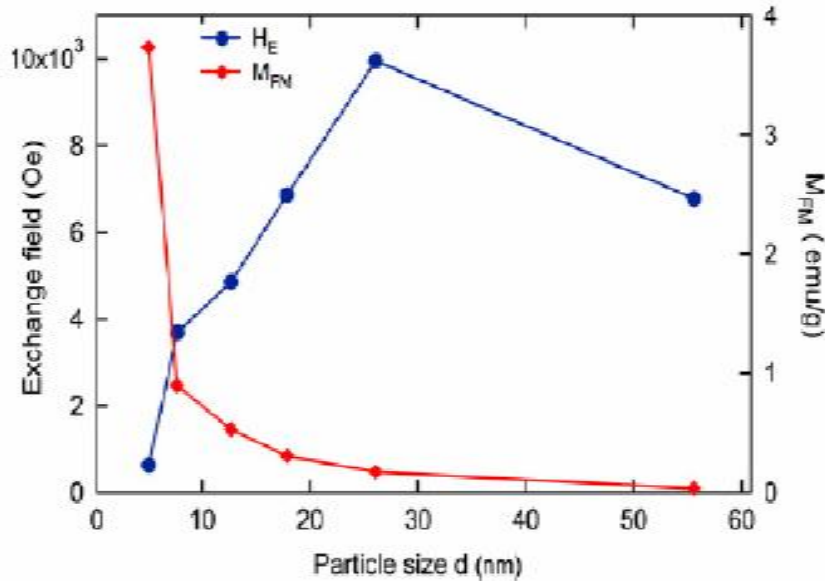


Fig. 2b. Variation of exchange field and ferromagnetic magnetization with particle size of NiO.

交换偏置场和铁磁磁化强度随颗粒尺寸的变化

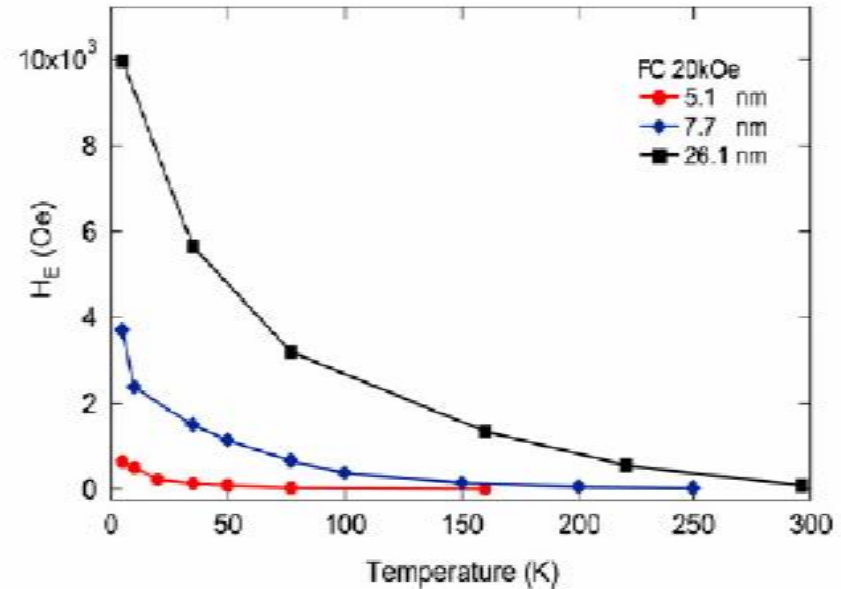


Fig. 4a. Exchange field as a function of temperature for NiO nanoparticles.

不同颗粒尺寸下交换偏置场随温度的变化

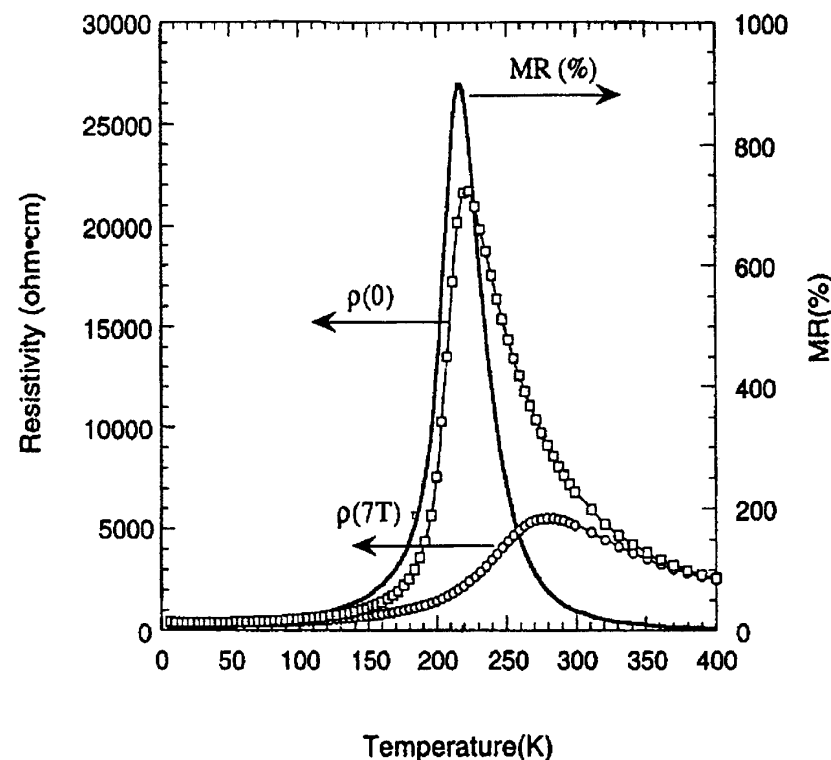
饱和场 $H = 20 \text{ kOe}$ 测量场 $H = \pm 70 \text{ kOe}$

M_{FM} : 非补偿表面自旋的磁化强度 $d = t_{\text{Shell}} + d_{\text{Core}}$

S.A. Makhlof *et al.* Solid State Communications 145 (2008)

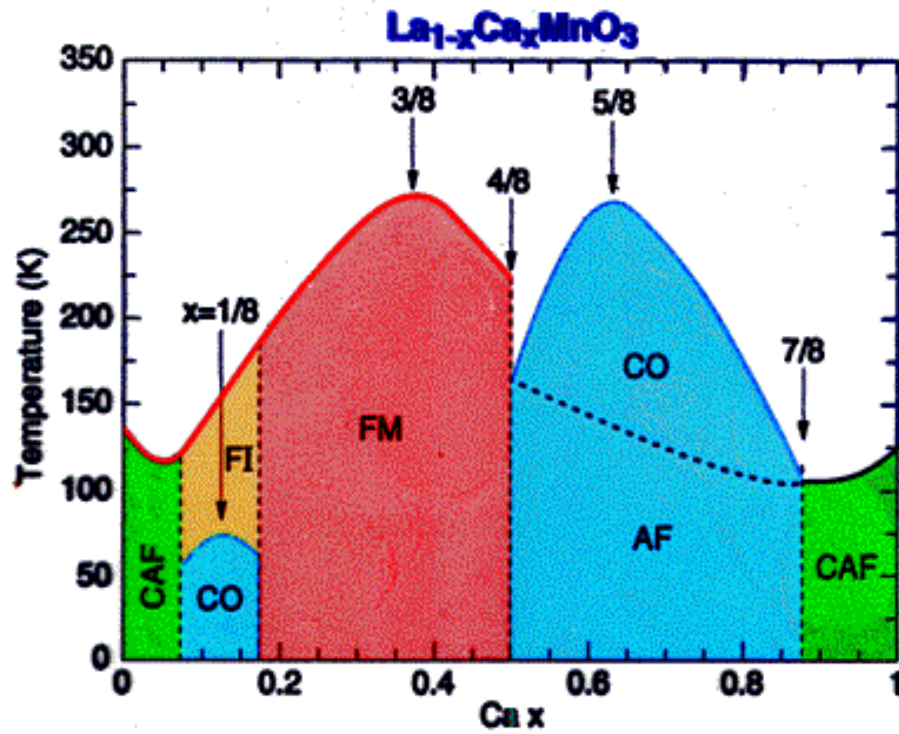
七. 目前存在的问题——未来世界属于你们

- 氧化物超大磁电阻效应的机理不清楚。
- 庞磁电阻效应的出现常需要强磁场，如何获得在低场下的超大磁电阻效应？
- 庞磁电阻效应常发生在室温以下，民用有困难。如何提高出现磁电阻效应的温度？

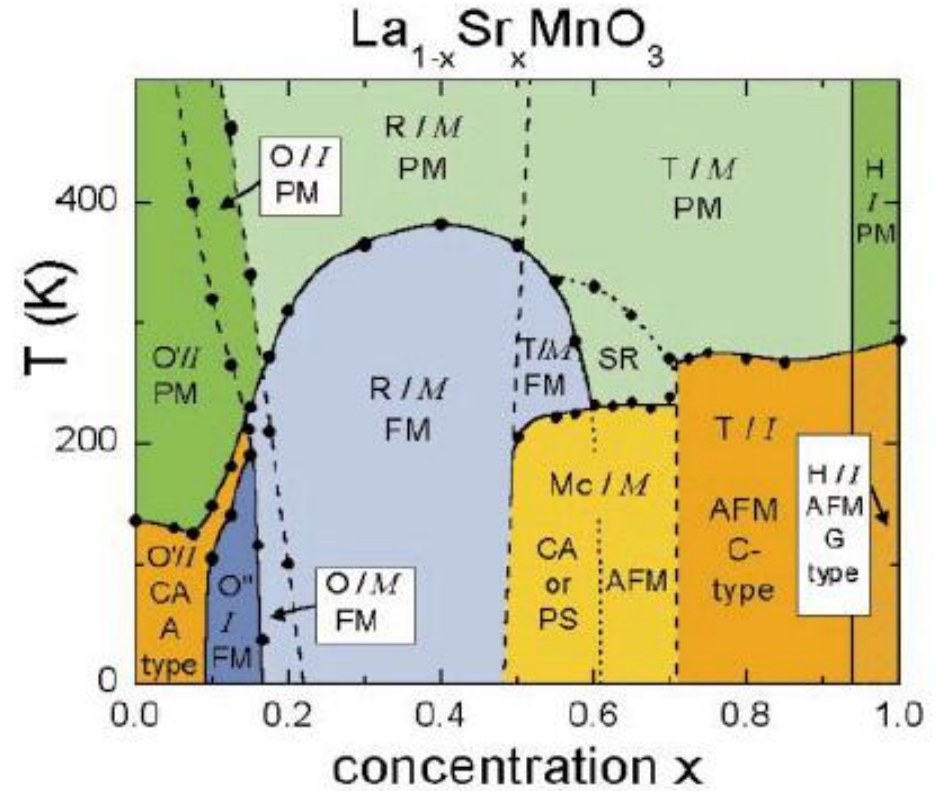


Thanks!

$R_{1-x}A_xMnO_3$ 体系的电磁相图

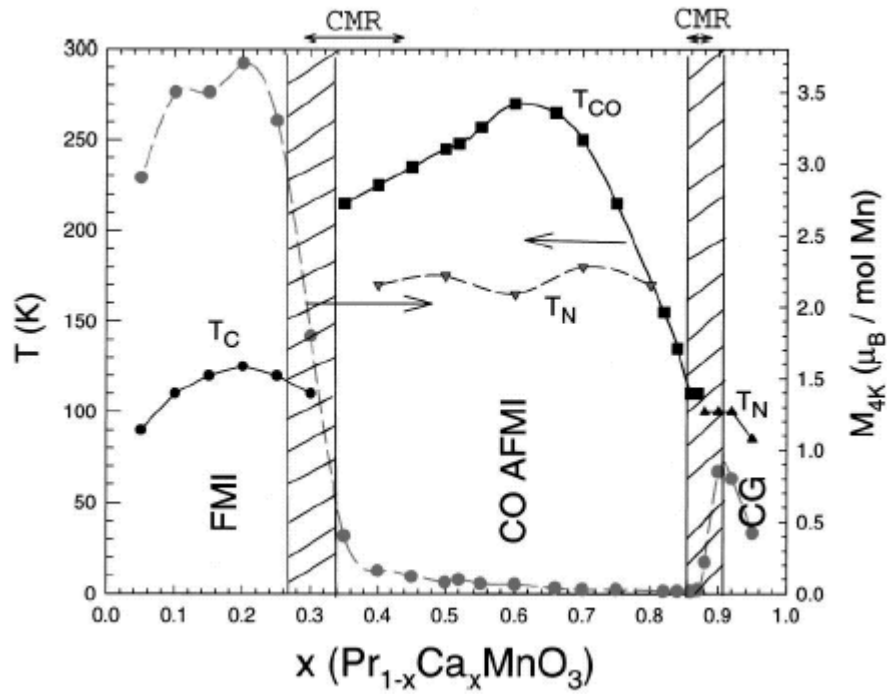


La_{1-x}Ca_xMnO₃

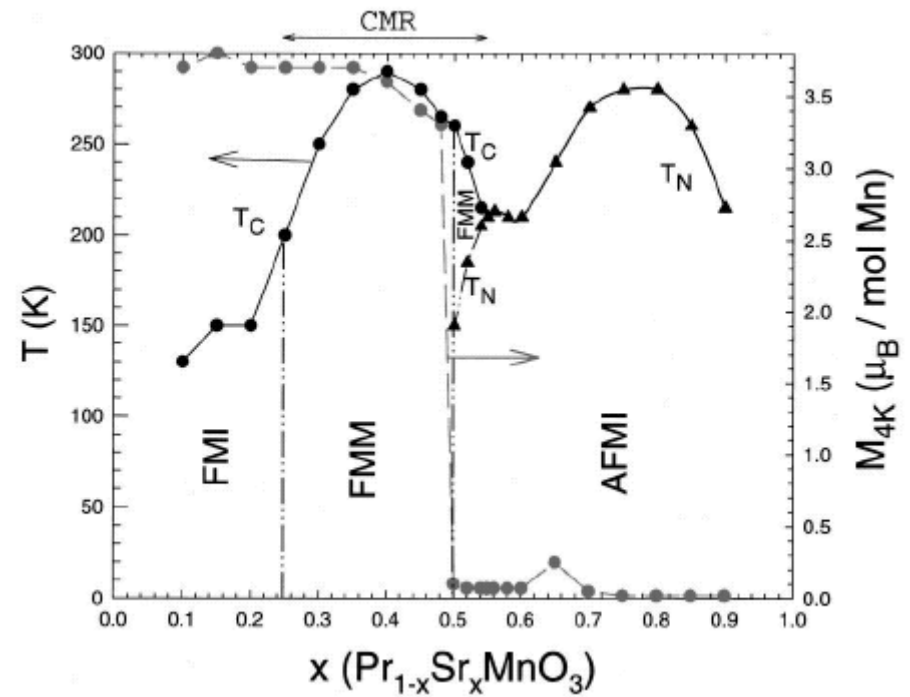


La_{1-x}Sr_xMnO₃

$R_{1-x}A_xMnO_3$ 体系的电磁相图

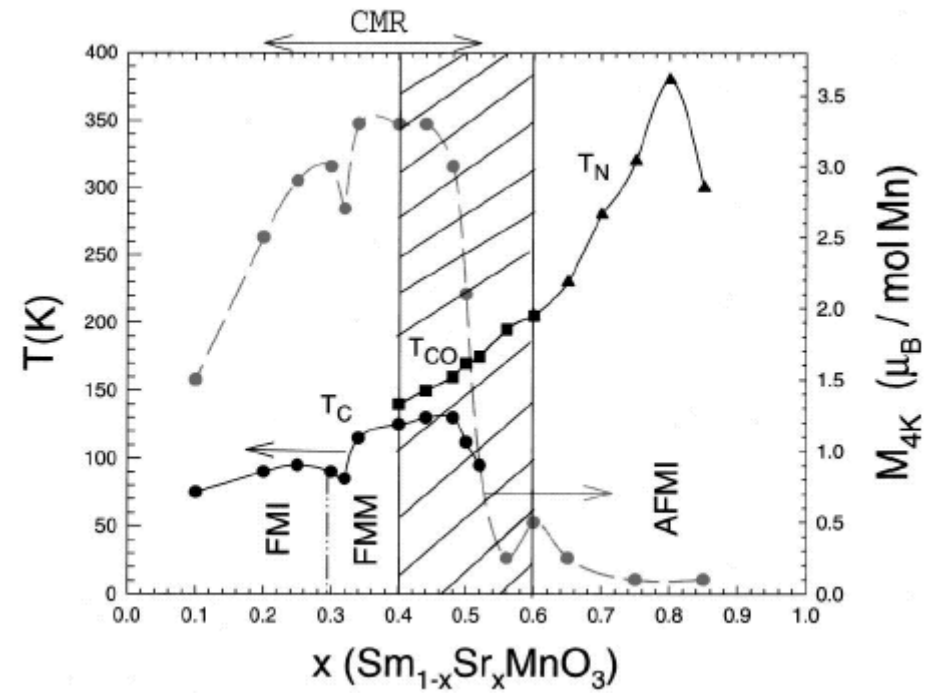
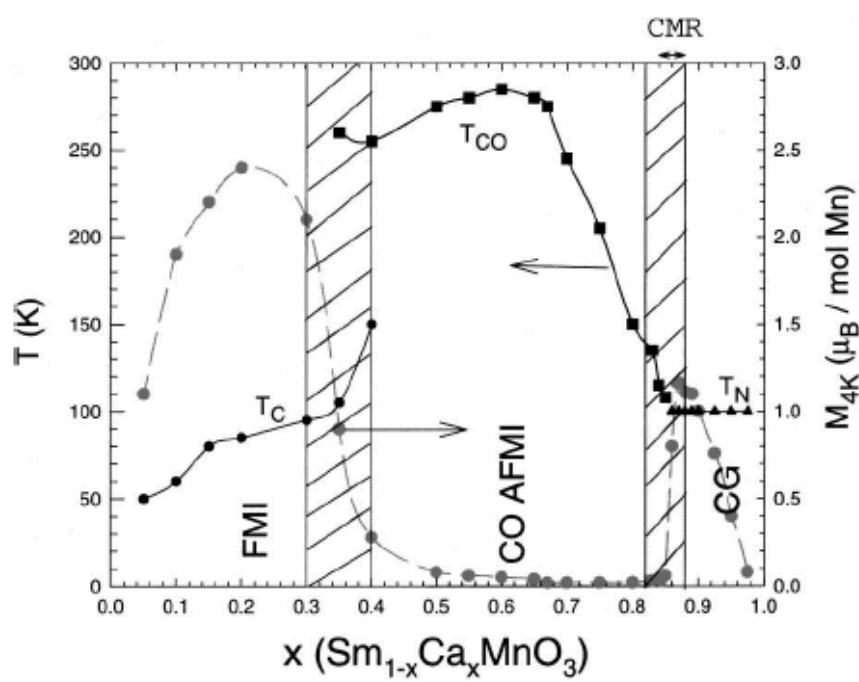


$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$

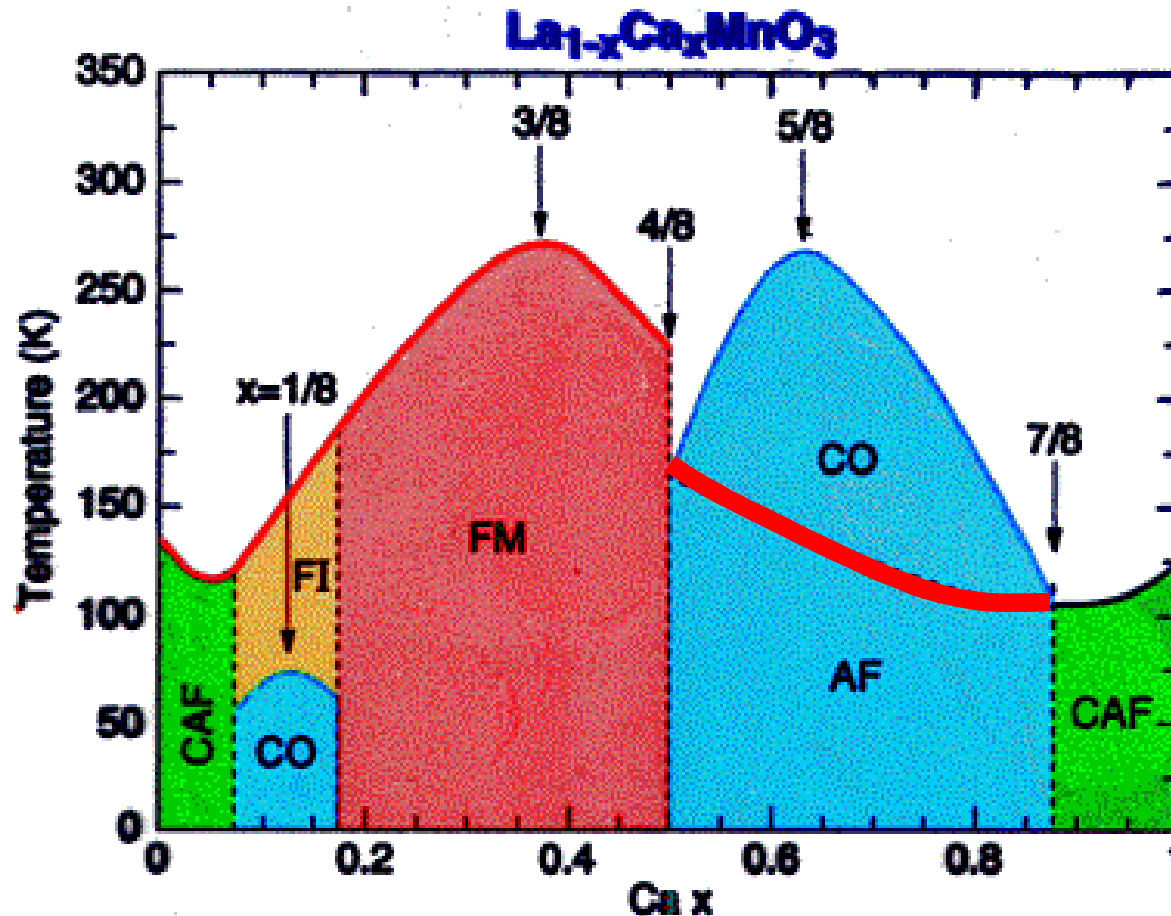


$Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$

$R_{1-x}A_xMnO_3$ 体系的电磁相图



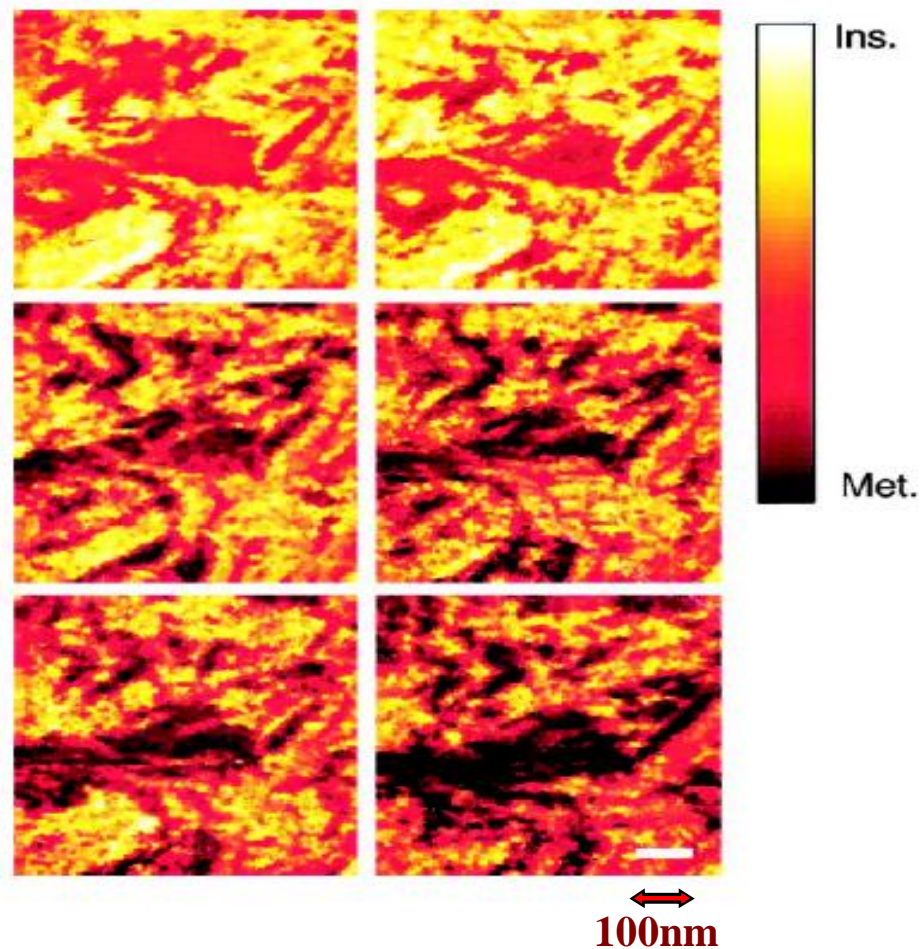
Phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$



According to double exchange model, it seems that the DE interaction could be the strongest at $x=0.5$ since $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ is one. But T_{cmax} is at $x=3/8$. S. -W. Cheong *et al.*, “Ferromagnetism vs. Charge/Orbital Ordering in Mixed-Valent Manganites,” in *Colossal Magnetoresistive Oxides*, edited by Y. Tokura, Gordon and Breach Science Publishers (2000)

STM results for $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ at $x \sim 0.3$

相分离对磁
电阻效应是
如何影响的
??



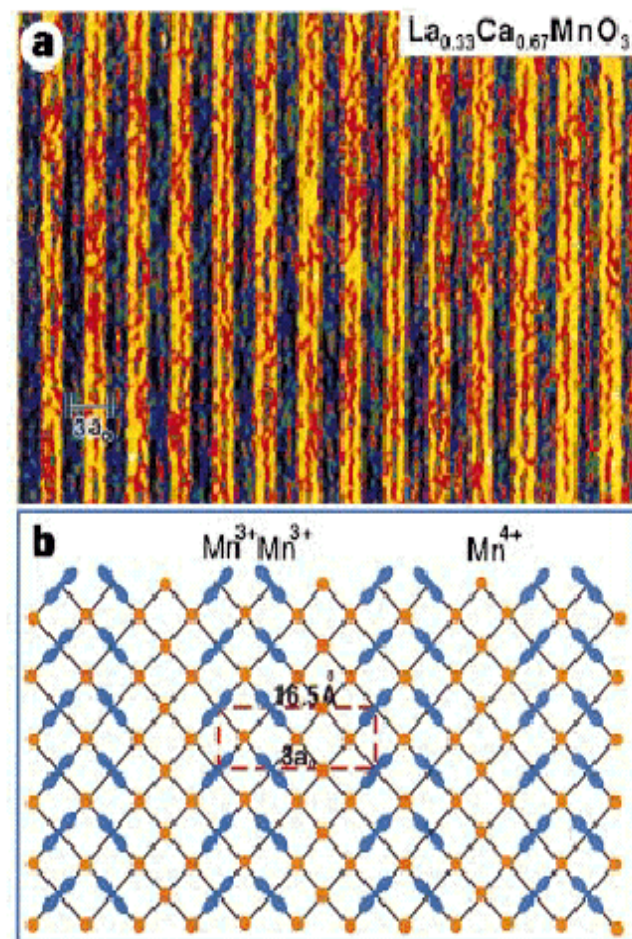
From left to right and top to bottom the magnetic fields are 0, 0.3, 1, 3, 5, and 9 T and the temperature just below T_C

M. Fäth *et al.*, *Science* **285**, 1540 (1999)

电镜实验结果其中黑色
条纹代表 Mn^{3+}O_6 条纹

$\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$
电荷有序态示意图

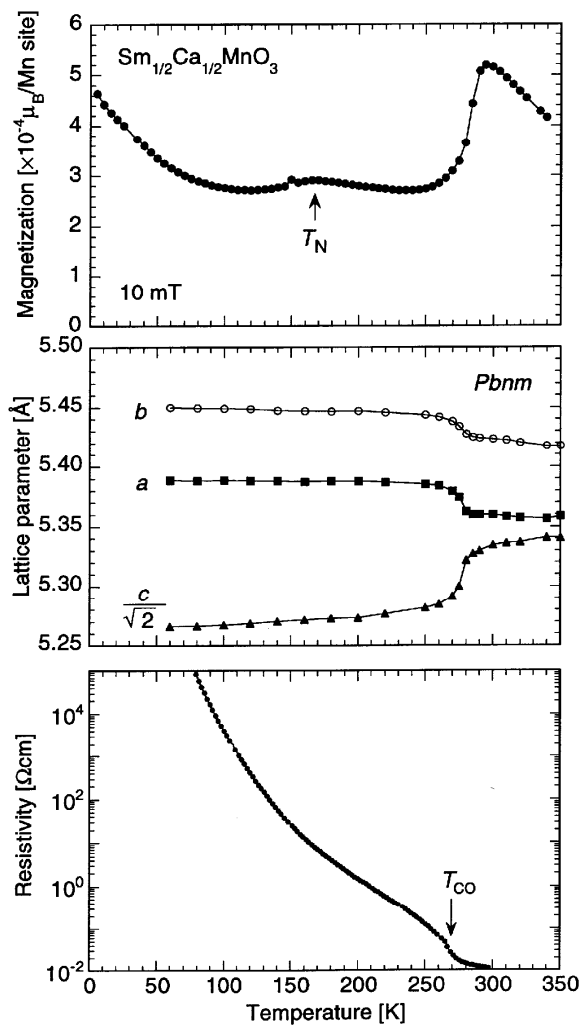
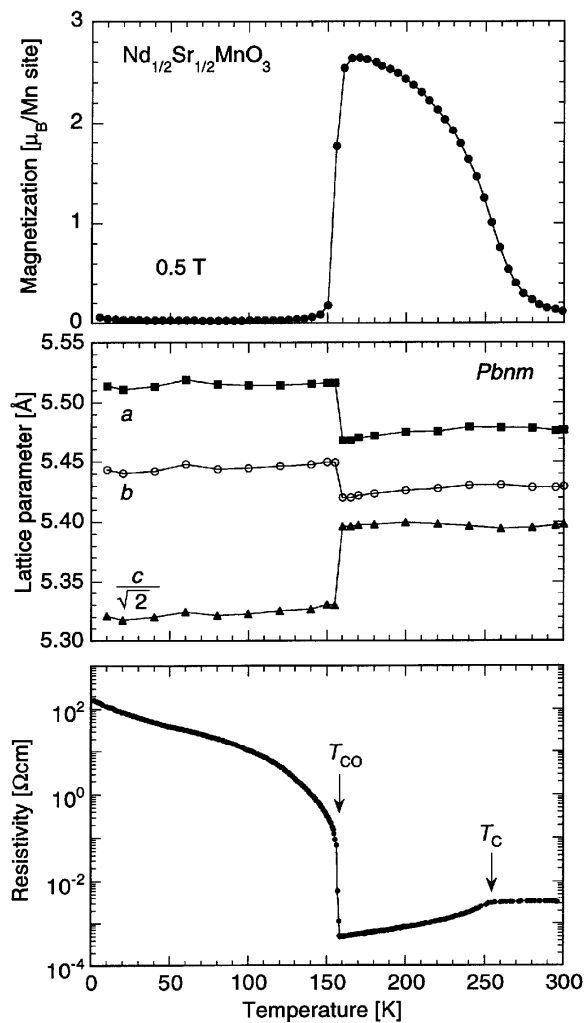
$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 排列周期
为 16.5\AA



四. 锰氧化物电荷和自旋有序及其调控

- 一) 结构、输运和磁性的异常
- 二) 磁场对 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x > 0.5$) 电荷有序态的调控
- 三) 电场对锰氧化物输运性质的调控
- 四) 尺寸效应对锰氧化物电荷和自旋有序的调控

一) 结构、输运和磁性的异常

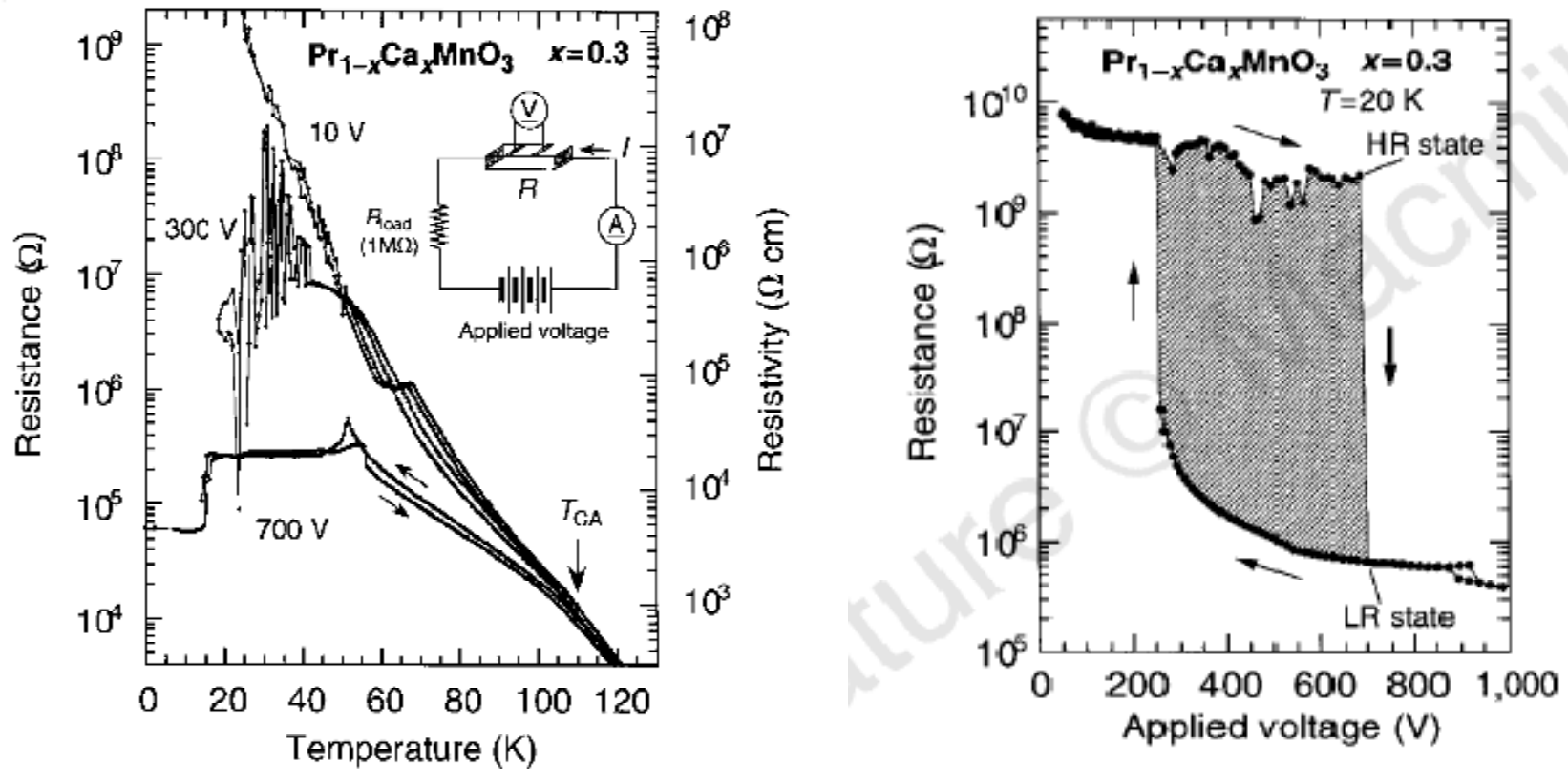


当温度降低到 T_{CO} , e_g 电子被迅速局域化, 铁磁双交换作用被抑制, 导致了输运和磁性的异常。同时, e_g 轨道也会形成一定的有序排列, 使晶格常数出现异常。

Y. Tomioka et al. Physical B 273, 6 (1997).

三) 电场对锰氧化物运输特性的调控

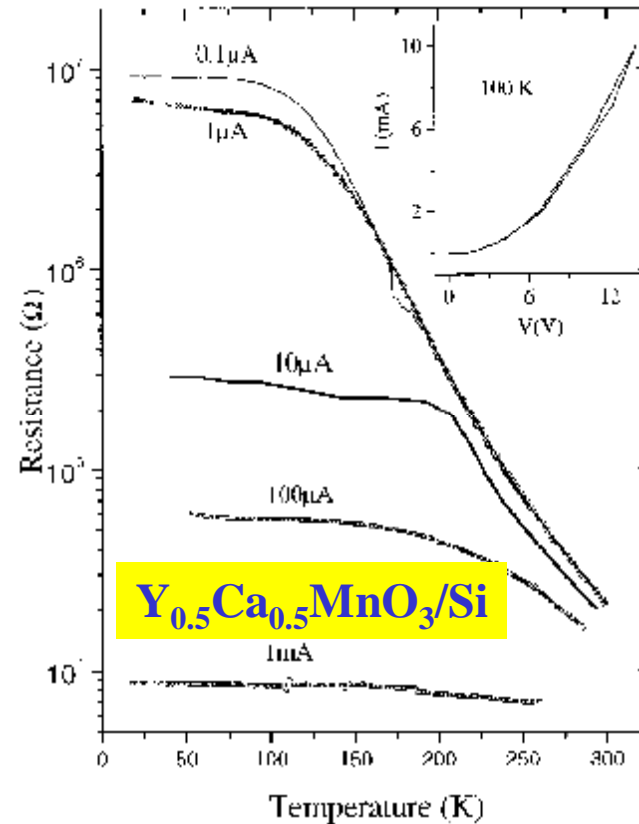
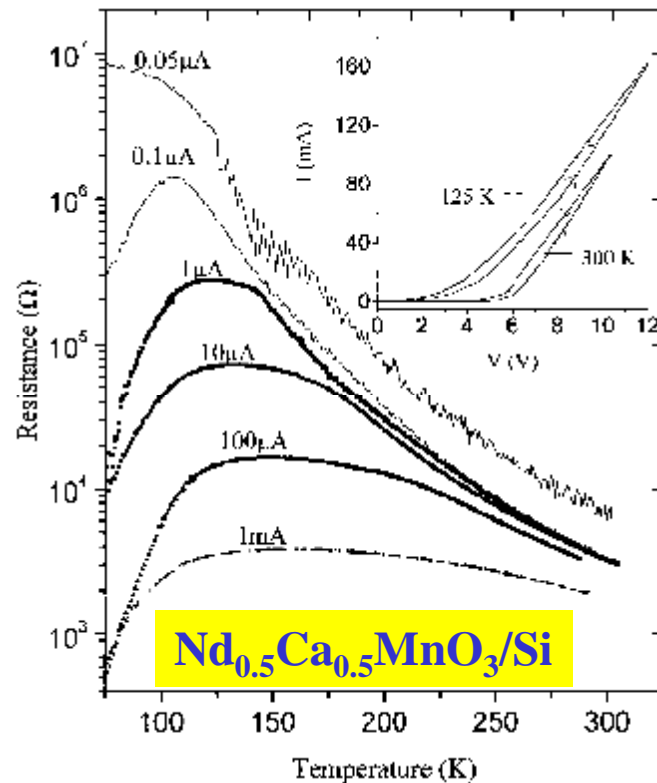
1. 电场诱导的电阻开关效应



电场引起电荷有序态的介电崩溃而导致大量的由电子-电子之间的库仑排斥而局域在原子格点上的电子释放出来，变为巡游电子。

A. Asamitsu et al. Science 388, 50 (1997)

2. 电流导致电荷有序态的崩溃



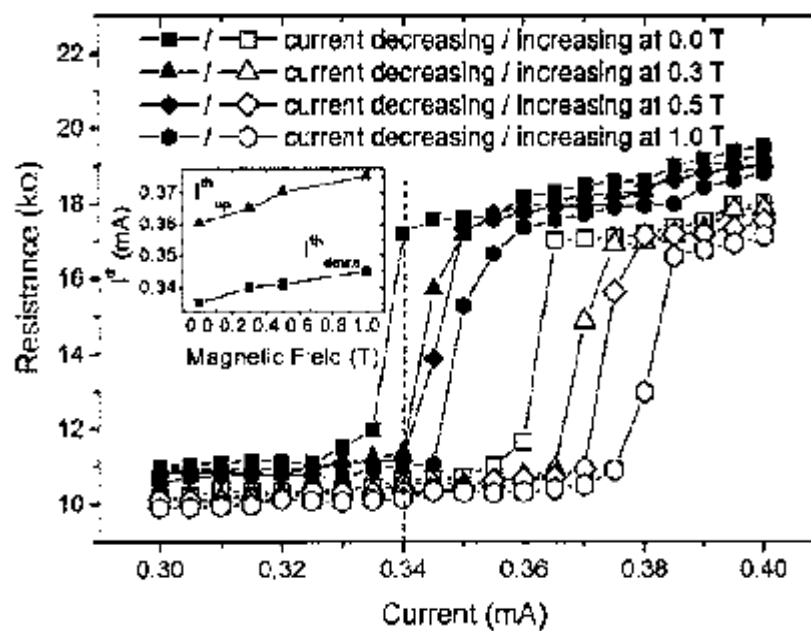
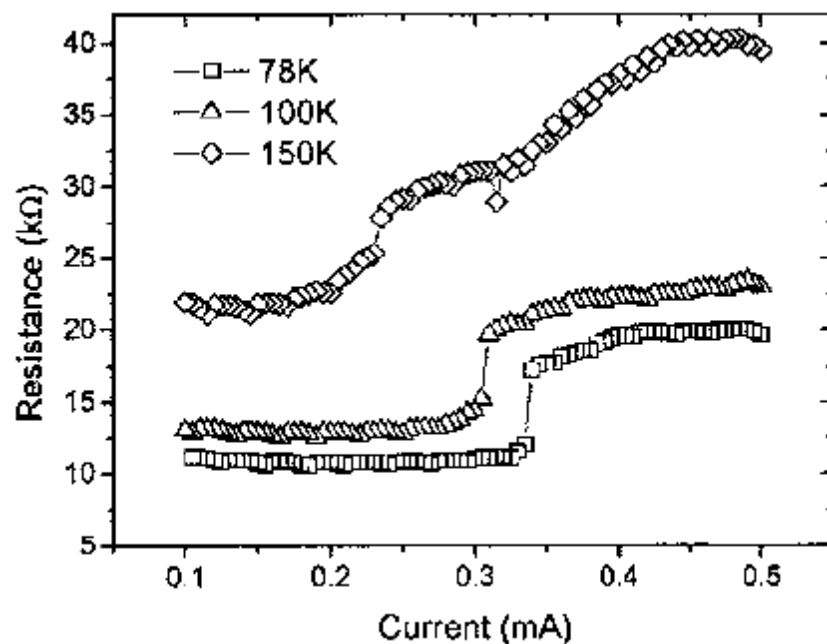
对于NCMO和YCMO电荷有序态，外加十几特斯拉的磁场才能导致电荷有序绝缘态向铁磁金属态转变，仅仅毫安量级的电流就能够导致电荷有序态的崩溃。

Ponnambalam *et al.*, Appl. Phys. Lett. 87, 152504 (2005)

3. 电流诱导电阻跳跃以及低场磁阻效应

临界电流随温度和磁场而改变

$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ (001)



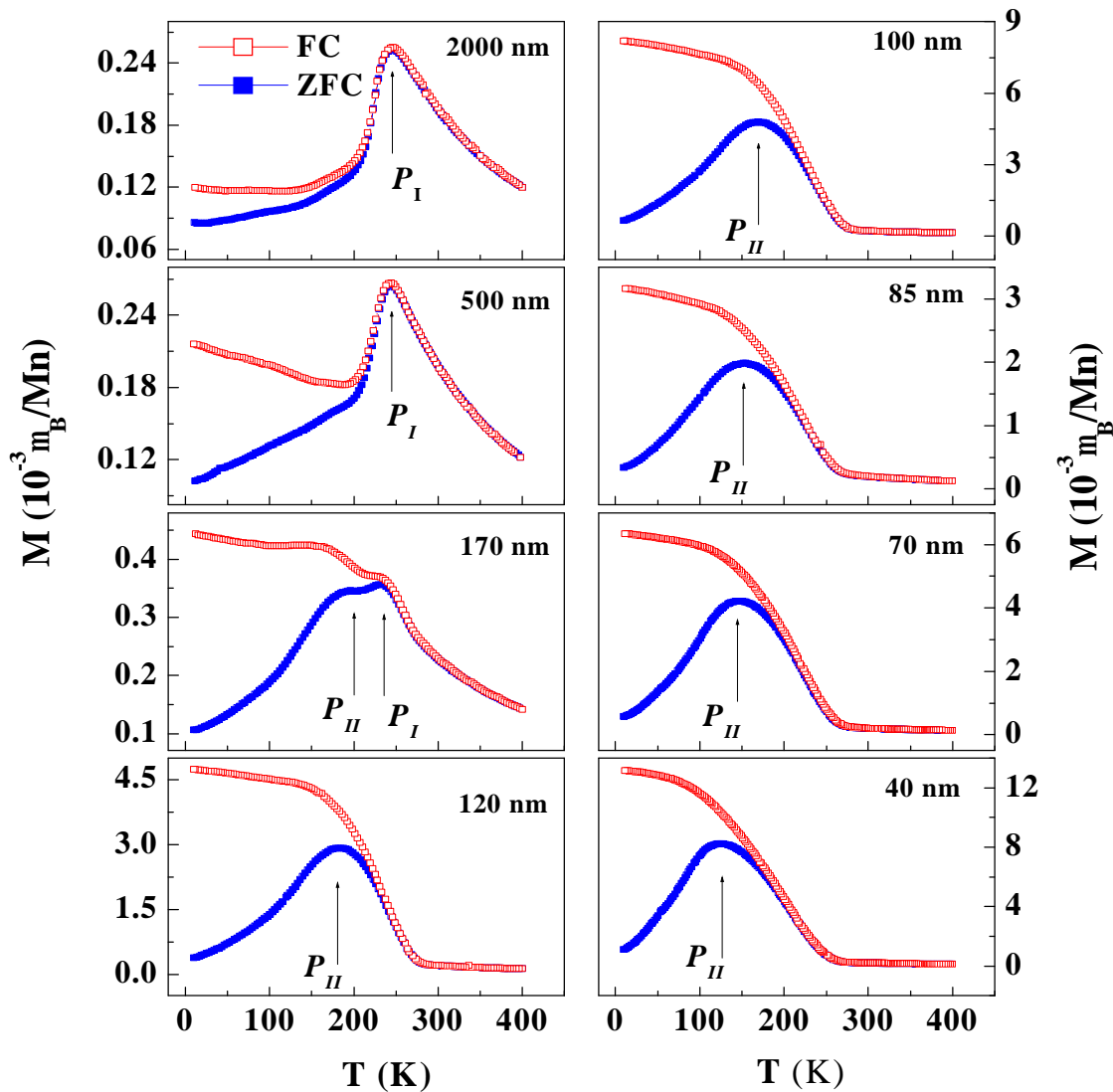
在临界电流附近表现出巨大的低场磁阻效应。

Liu *et al.*, Appl. Phys. Lett. 87, 262507 (2005)

四) 尺寸效应对锰氧化物电荷和磁有序的调控

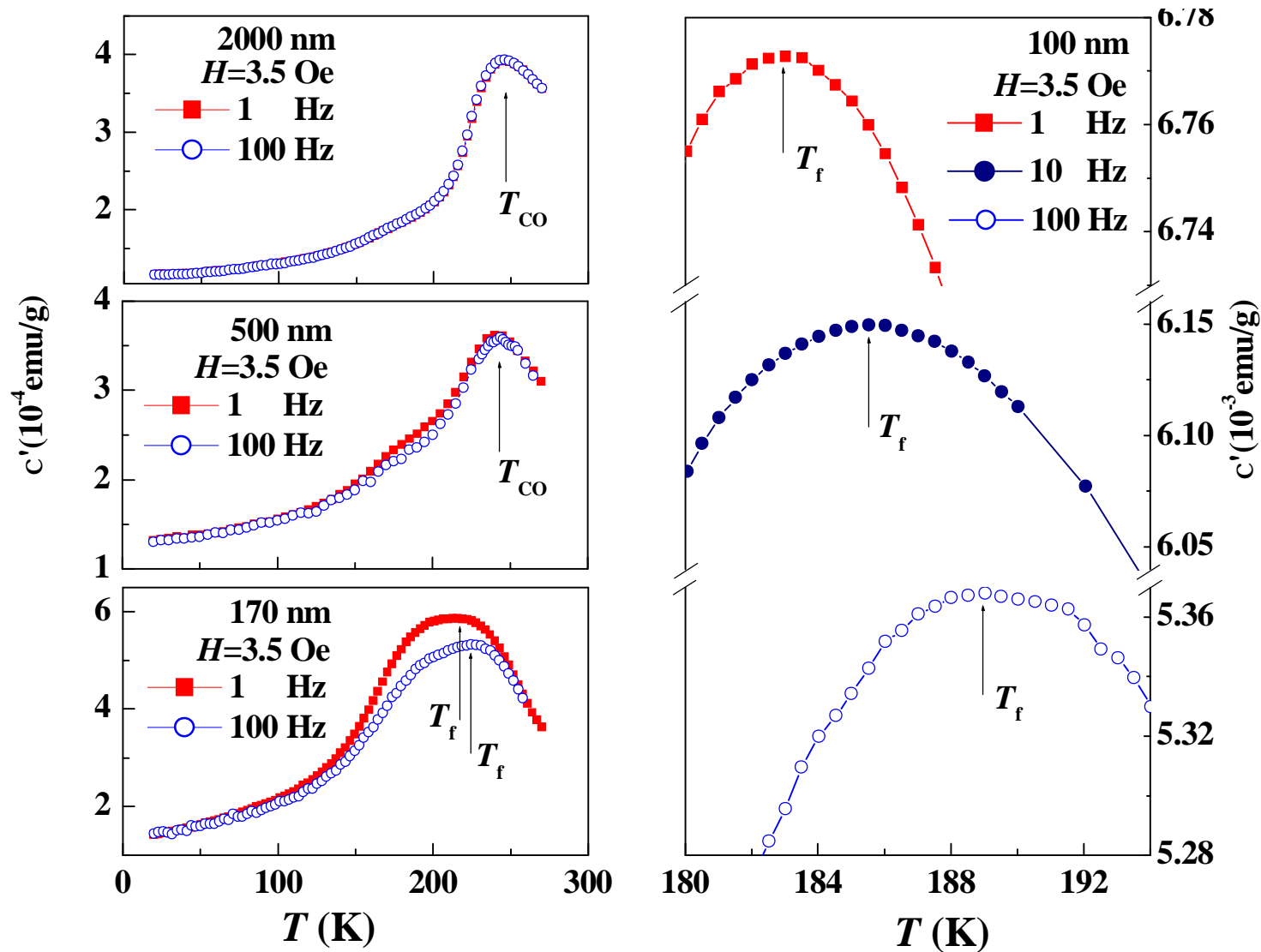
1. 颗粒尺寸对 $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ 电荷有序的调制
2. 晶粒尺寸对铁磁居里温度的影响
3. 颗粒尺寸对饱和磁化强度和矫顽力的影响
4. 纳米颗粒中巨大的高温低场磁阻

1. 颗粒尺寸对 $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ 电荷有序的调制



样品在小场 (0.01T) 下的磁行为

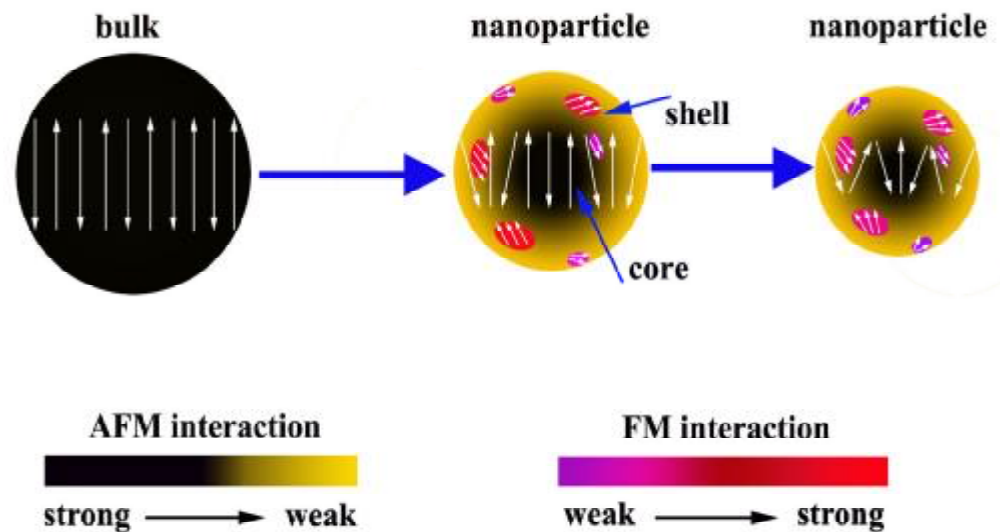
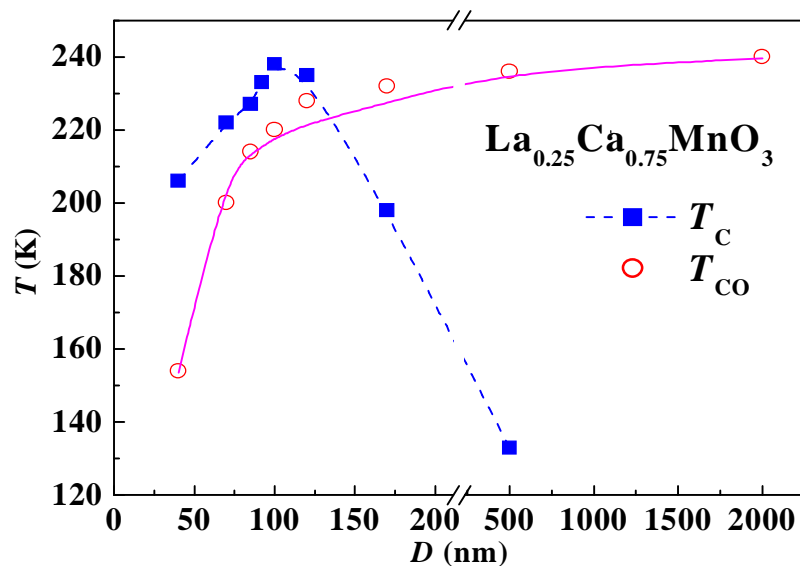
- 随着颗粒尺寸的减小，电荷有序的转变特征逐渐变弱。
- 磁化强度在某一温度突然增加及 P_{II} 峰的出现，可能起源于长程铁磁序或铁磁团簇玻璃态的形成。究竟是那种？



170nm 以下样品的交流磁化率显示了较强的频率依赖性，证明了团簇玻璃态的出现。

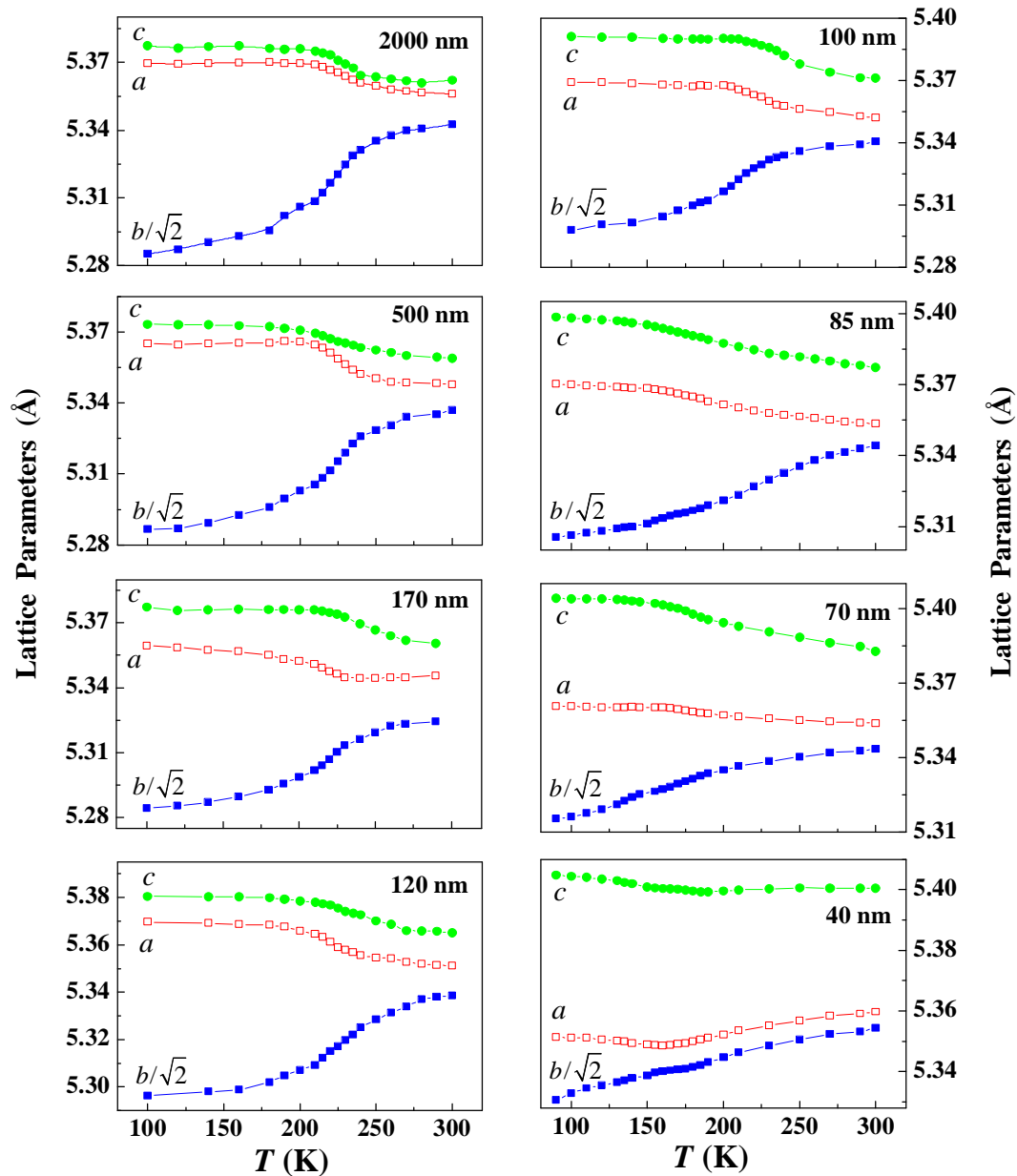
$\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ 电荷和磁有序温度随尺寸变化的相图

$\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ 随尺寸变化的相图。



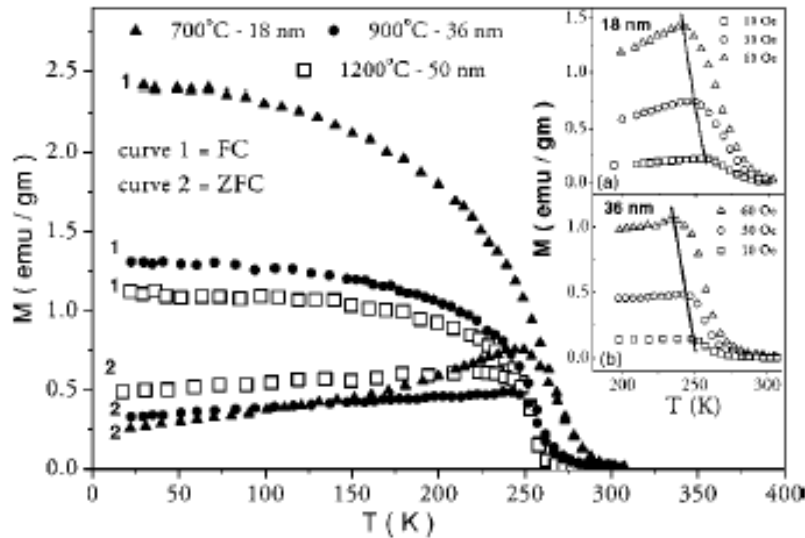
与外加磁场相比，颗粒尺寸能够更加有效地调控锰氧化物的电荷有序行为。

La_{0.25}Ca_{0.75}MnO₃晶胞参数随温度的变化



- 晶胞参数 a, b, c 在 T_{CO} 附近有急剧的变化。
- 该变化点随着尺寸的减小逐渐移向低温、变化趋于平缓。
- 表明电荷序逐渐变弱。
- 支持了磁测量的结果。

2. 晶粒尺寸对铁磁居里温度的影响



随着颗粒尺寸减小, T_C 逐渐增加。

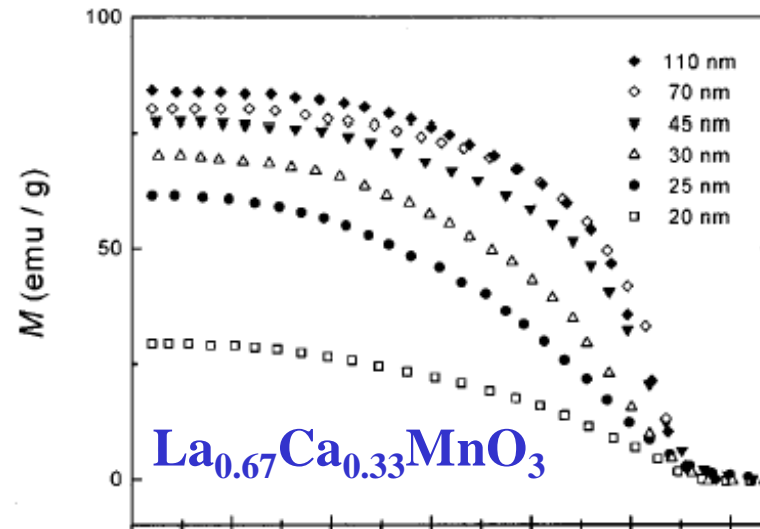
Particle size (nm)	T_C (K)	T_P at 30 Oe (K)	T_{irr} at 30 Oe (K)	T_{MI} (K)
18	268	244	269	170
36	257	245	275	170
50	253	224	258	112

Dutta *et al.* Phys. Rev. B , 68, 05532, (2003)

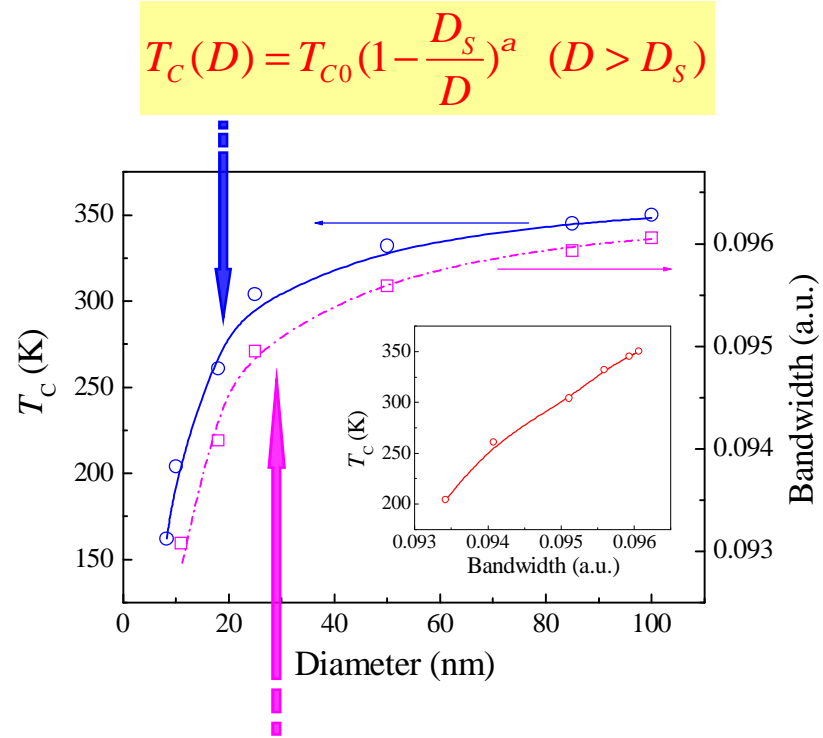
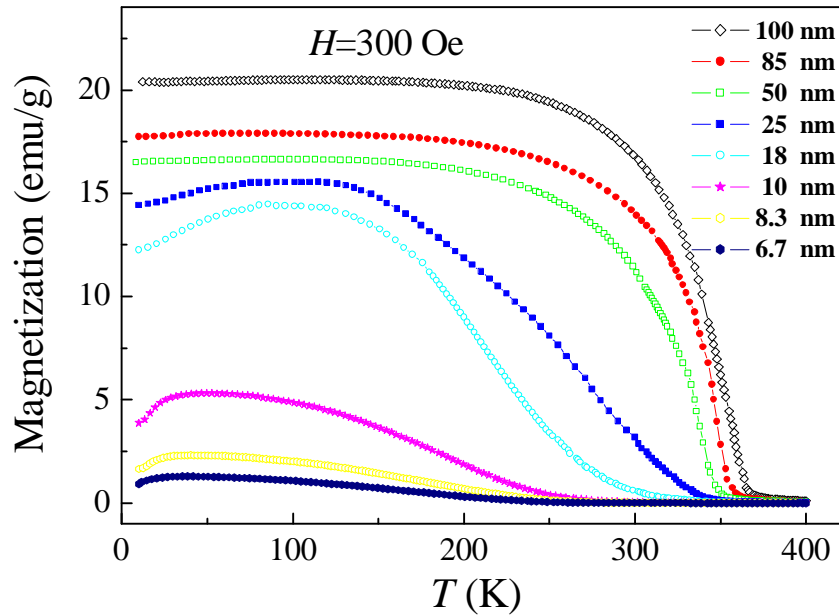
T_C 基本不随颗粒尺寸变化

T_A (°C)	D_{hkl} (nm)	M_{T_A}/M_{bulk}	T_C (K)	$T_{R_{max}}/T_C$
540	20 ± 5	0.33	240	...
600	25 ± 6	0.68	235	0.61
700	30 ± 7	0.78	240	0.66
800	45 ± 10	0.86	250	0.82
900	70 ± 30	0.89	250	0.77
1000	110 ± 40	0.93	250	0.90

Zhang *et al.* Phys. Rev. B 58, 8613 (1998)



La_{0.6}Pb_{0.4}MnO₃的磁化特性

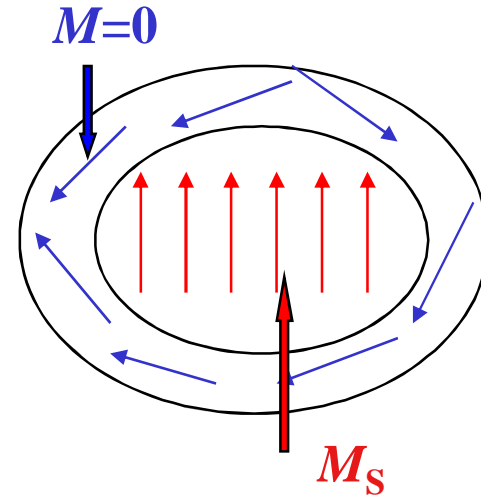
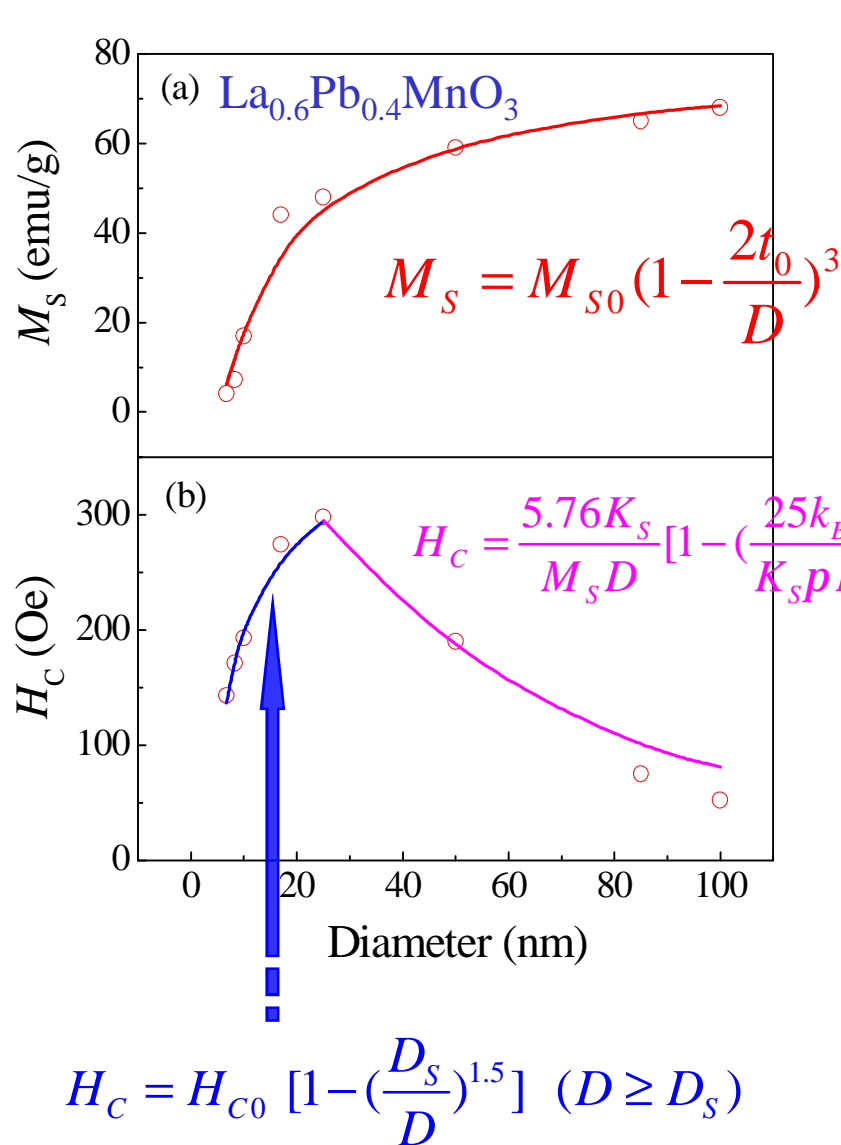


随着颗粒尺寸的减小， T_C 降低

$$W_{O_{2P}} = W_{O_{2P}0} \left(1 - \frac{D_0}{D}\right)^g$$

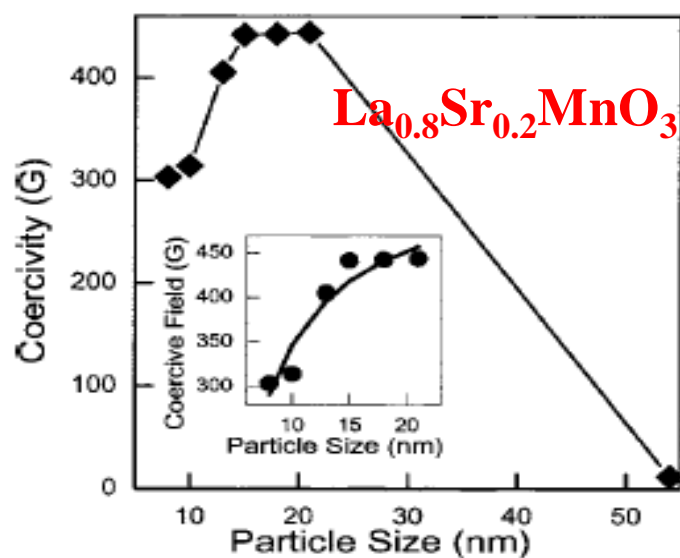
通过结构测量获得的能带宽度 $W_{O_{2P}}$ 与 T_C 随颗粒尺寸的变化趋势完全一致，证实了其磁特性的变化起源于晶格畸变随尺寸的改变

3. 颗粒尺寸对饱和磁化强度和矫顽力的影响

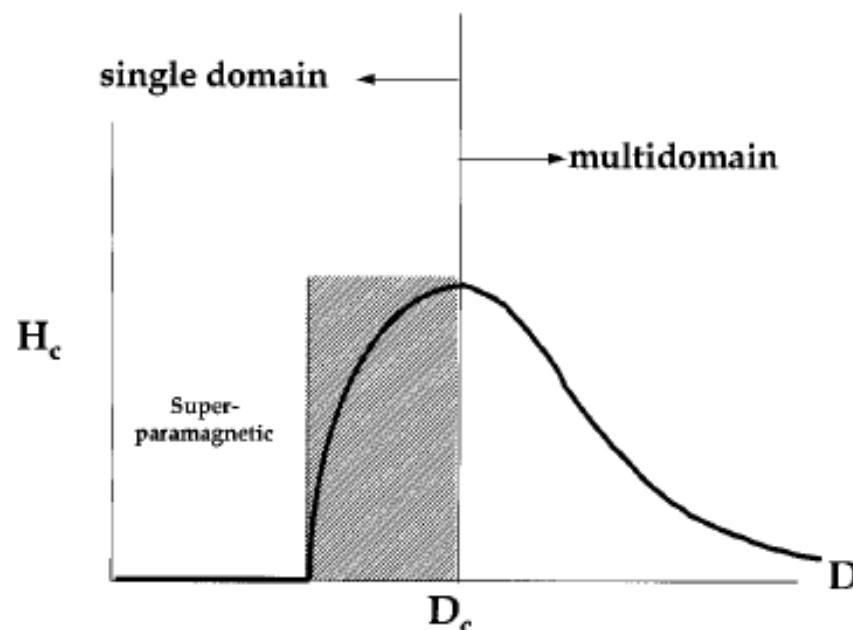


- 随着颗粒尺寸的减小，表面自旋无序对宏观磁化强度贡献的增强，饱和磁化强度降低。
- 在多畴情况下颗粒尺寸的减小不利于畴壁的形成， H_C 增大。在单畴态，热涨落效应增强， H_C 降低。

尺寸效应对矫顽力的影响



Roy *et al.* J. Appl. Phys. 96, 1202, (2004)



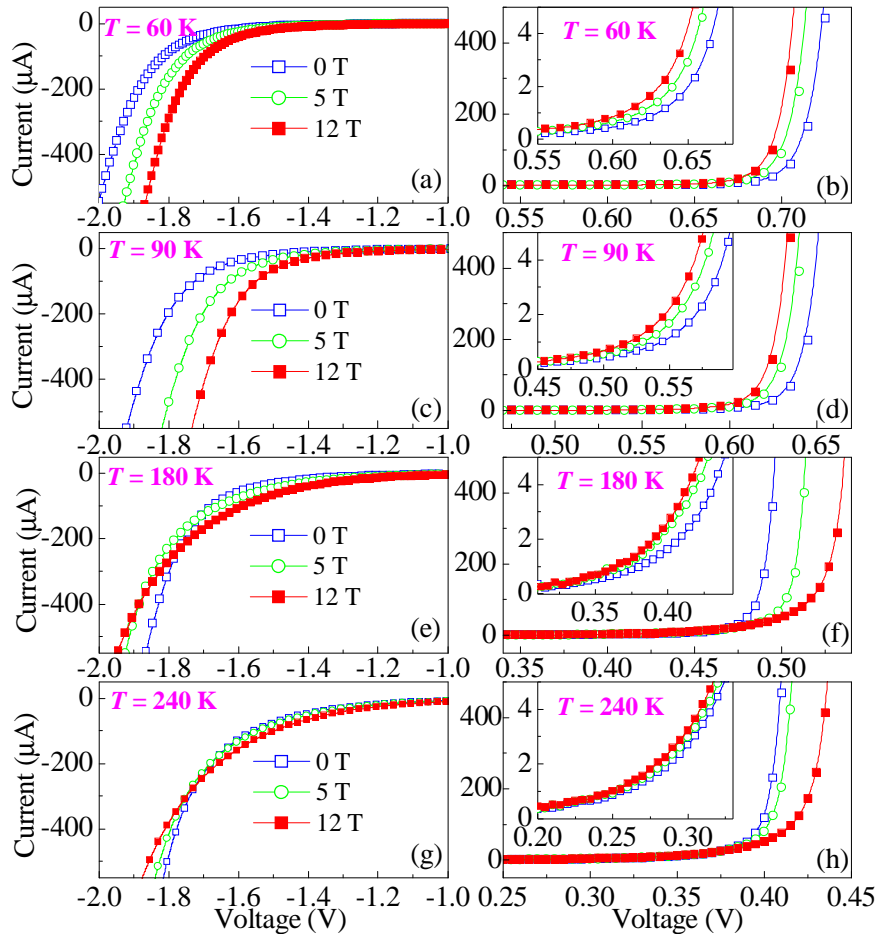
Leslie *et al.* Chem. Mater. 8, 1773 (1996)

- 矫顽力大小的主要因素决定：畴壁的移动和磁矩的转动。
- 在大尺寸颗粒中，存在许多磁畴，矫顽力的大小主要取决于畴壁的移动；
- 颗粒尺寸减小，磁畴的数量减小，磁矩的转动对矫顽力大小的贡献逐渐增加，导致矫顽力的增加。
- 在单畴尺寸以下，随着颗粒尺寸的逐渐减小，颗粒的各项异性能减小，热扰动的影响逐渐变得明显，导致了矫顽力的降低。

La_{1-x}Ca_xMnO₃/0.5 wt% Nb-doped SrTiO₃

*p-n*结中的磁阻效应研究

(1) La_{0.82}Ca_{0.18}MnO₃/SNT0 *p-n*结不同温度下的磁场调制

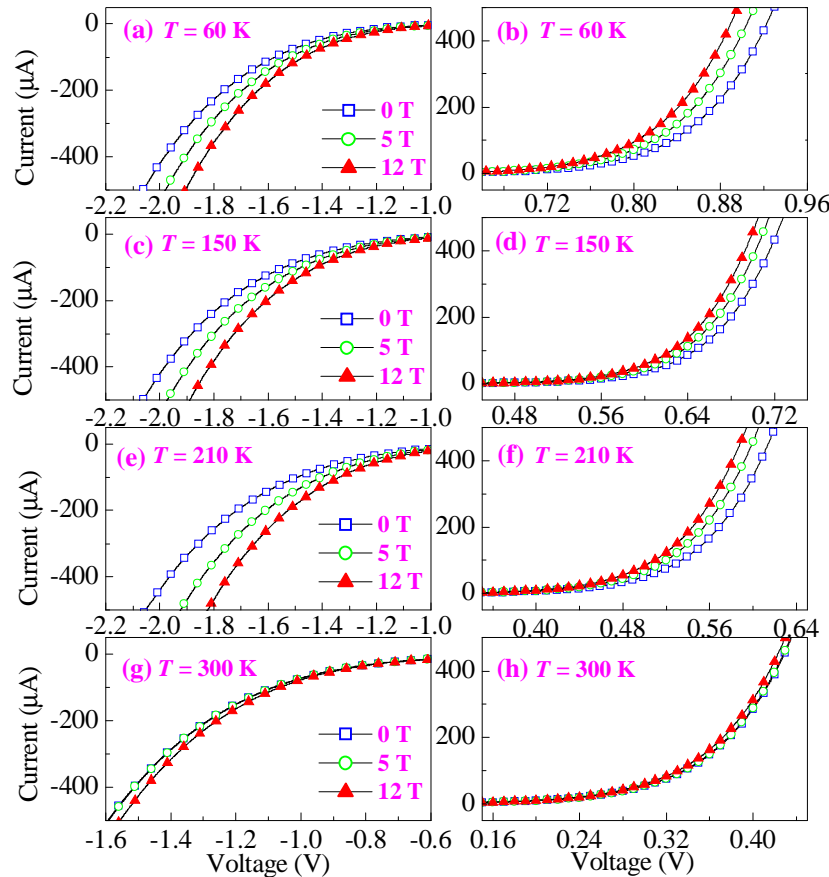


相比于传统的*p-n*结，锰氧化物*p-n*结具有磁场和电场双重调制其特性的优点。

∅ 在120K以下只表现出负磁阻效应。

∅ 在120K以上出现从负磁阻到正磁阻的渡越行为。

(3) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ /SNT0 p - n 结不同温度下的磁场调制



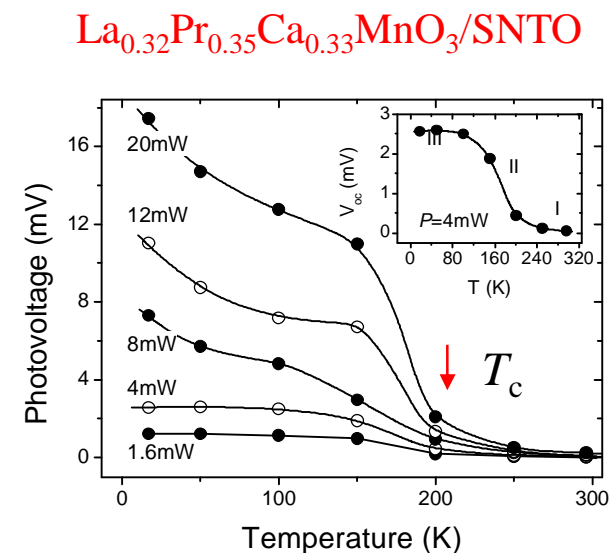
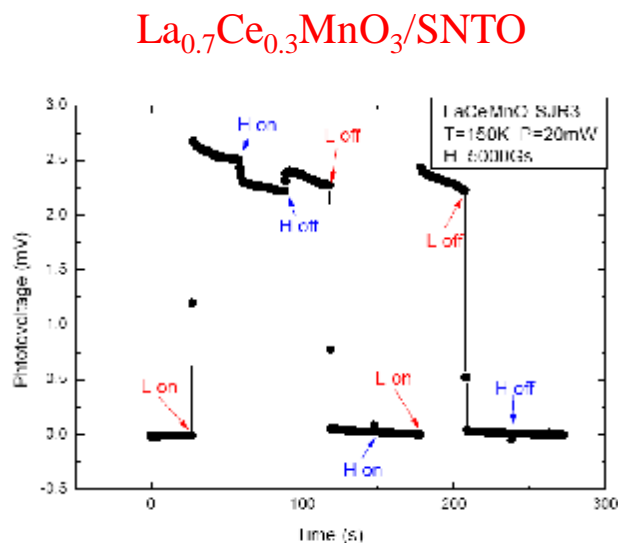
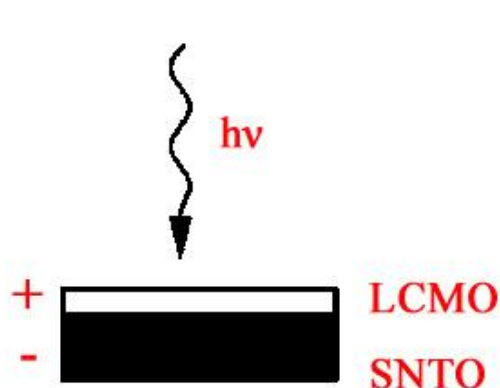
相比于 $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$ /SNT0 结:

只观察到负磁阻效应。

结论: 这种结中对载流子浓度, 也是非常敏感。

因此, 除了考虑上面提到的自旋劈裂的影响, 还因进一步考虑其他因素, 如Jahn-Teller 效应。

2. 光伏电压的磁场调制



这种pn结有较明显的光生伏特效应。

- 随温度降低，光电压迅速增加，表明锰氧化物的磁性影响了光伏特效应。
- $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SNTO}$ 异质结的光电压0.5T磁场下降低 $\sim 10\%$ 。
- 预示磁场控制的光电效应。

Sun et al. APL 85, 3375 (2004); Sheng et al. APL 87, 242501 (2005)

磁性与磁性材料的发展史

- 指南针 司马迁《史记》描述黄帝作战用
- 1086年 宋朝沈括《梦溪笔谈》指南针的制造方法等
- 1119年 宋朝朱或《萍洲可谈》罗盘用于航海的记载



指南车



司南模型



罗盘

磁性与磁性材料的发展史

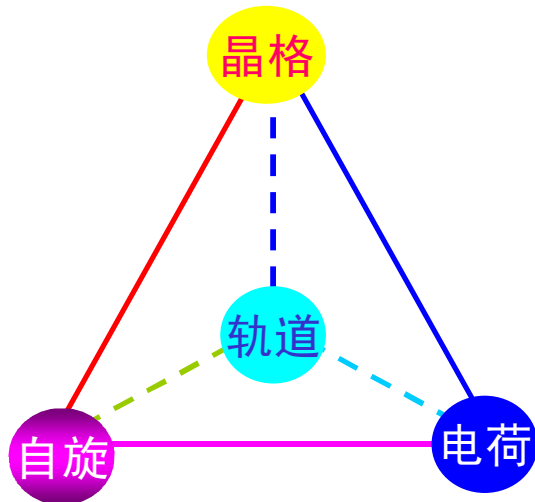
- 磁石 最早的著作《De Magnete》 W.Gibert
- 18世纪 奥斯特 电流产生磁场
- 法拉第效应 在磁场中运动导体产生电流
- 安培定律构成电磁学的基础
- 电动机、发电机等开创现代电气工业
- 1907年 P.Weiss的磁畴和分子场假设
- 1928年 海森堡模型，用量子力学解释分子场起源
- 1931年 Bitter在显微镜下直接观察到磁畴
- 1933年 加藤与武井发现含Co的永磁铁氧体

- 1935年 荷兰Snoek发明软磁铁氧体
- 1935年 Landau和Lifshitz考虑退磁场，理论上预言了磁畴结构
- 1946年 Bloembergen发现NMR效应
- 1948年 Neel建立亚铁磁理论
- 1954-1957年 RKKY相互作用的建立(局域电子—巡游的导电电子为媒介而产生的一种相互作用)
- 1958年 Mössbauer效应的发现
- 1960年 非晶态物质的理论预言
- 1964年 Kondo effect 近藤效应
- 1965年 Mader和Nowick制备了CoP铁磁非晶态合金
- 1970年 SmCo₅稀土永磁材料的发现
- 1984年 NdFeB稀土永磁材料的发现 Sagawa(佐川)
- 1986年 高温超导体, Bednorz-Muller
- 1988年 巨磁电阻GMR的发现, M.N.Baibich
- 1994年 CMR庞磁电阻的发现, Jin等La_{1-x}Ca_xMnO₃
- 1995年 隧道磁电阻TMR的发现, T.Miyazaki

各类磁性的起源和物理模型

1. 抗磁性：没有固有原子磁矩
2. 顺磁性：有固有磁矩，没有相互作用
3. 铁磁性：有固有磁矩，直接交换相互作用
4. 反铁磁性：有磁矩，直接或间接交换相互作用
5. 亚铁磁性：有磁矩，间接交换相互作用
6. 自旋玻璃和混磁性：有磁矩，RKKY相互作用
7. 超顺磁性：磁性颗粒的磁晶各向异性与热激发的竞争

一) 庞磁电阻材料的研究意义



各种有序、无序态的竞争以及相互转变带来多种新奇的物理现象

三种反铁磁氧化物电子态的调控

原型化合物	La_2CuO_4	LaMnO_3	LaTiO_3
电价和轨道	$\text{Cu}^{2+}, 3d^9$	$\text{Mn}^{3+}, 3d^4$	$\text{Ti}^{3+}, 3d^1$
磁性	AFM	AFM	AFM
掺杂化合物	High T_c	庞磁电阻	重费米子
磁性	非磁	铁磁	非磁
电性	超导	金属	重电子金属
电子有序	电子条纹相	电荷、轨道、自旋序	电荷序

- 庞磁电阻有广泛的应用前景：磁存储，磁传感器件，自旋阀，自旋晶体管等。