

〈材料与器件〉

超巨磁电阻薄膜物理及应用*

张鹏翔¹, 陈雪梅², 王 尧¹, 常 雷³

(1. 昆明理工大学光电子新材料研究所, 昆明 650051; 2. 昆明物理研究所, 昆明 650031;
3. 北京工业大学国家产学研激光技术中心, 北京 100022)

摘要: 由于在外界温度变化和磁场作用下表现出巨大的磁电阻效应 (CMR), 超巨磁电阻材料成为一个热点研究课题。CMR 材料在硬盘读出磁头, 随机存储器上极具潜力, 在磁传感器、光热辐射探测器、场效应晶体管及磁制冷等方面的应用也崭露头角。首先介绍了 CMR 薄膜材料的结构和机理, 接着详细讨论了它们在器件应用上, 尤其是在激光感生电压热电电压效应 (LITV)、Bolometer、传感器等有关方面的应用进展。最后展望了 CMR 薄膜未来的应用前景。

关键词: 超巨磁电阻; 激光感生热电势效应; 探测器; 磁制冷; 场效应晶体管

中图分类号: TN213 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8891(2004)03-0053-10

引言

众所周知, 许多物质在外磁场作用下都可观察到磁致电阻效应, 但一般材料最大只有 2%~3%。1988 年, 法国巴黎大学的巴西学者 Baibich 等^[1]首次报道了 Fe/Cr 超晶格的磁电阻变化率达到 50%, 比通常的磁电阻效应大一个数量级, 而且远远超过多层膜中 Fe 层磁电阻变化的总和, 这一现象被称为巨磁电阻效应 (Giant Magnetoresistance, 简记为 GMR)。此后, 人们相继在自旋阀, 颗粒膜, 非连续膜和隧道结以及钙钛矿锰氧化物薄膜中发现了巨磁电阻效应。值得关注的是, 1993 年, Helmolt 等^[2]在 LaBaMnO₃ 薄膜中观察到了更巨大的负磁阻效应, 其 MR 效应可达到 10⁵%~10⁶%, 引起了物理、计算机、材料和自动控制等领域的众多科学家的极大兴趣, 因为这预示了巨磁电阻效应的研究不仅由金属、合金样品扩展到了氧化物材料, 还提出许多前沿的物理问题, 这无疑将对巨磁电阻材料的实际应用起到巨大的推动作用。随后的进一步研究发现, 掺杂稀土锰氧化物在磁场下的反常输运性质不同于金属磁性超晶格样品中的巨磁电阻效应, 而是与氧化物高温超导体中电子的强关联和输运更相近。因而, 掺杂稀土锰氧化物的磁电阻随外磁场变化的现象又称为超巨磁电阻效应 (Colossal Magnetoresistance, CMR), 并与强关联物理联系在一起。

本文简单介绍了超巨磁电阻材料的结构和机理, 着重讨论了近年来 CMR 材料在 LITV 器件, Bolometer, 传感器及磁随机存储器等方面的应用进展, 最后展望了 CMR 材料的发展前景。

1 CMR 材料的结构和机理

典型的超巨磁电阻材料的分子式为 ABO₃, A 为三价稀土离子, B 为 Mn 离子。超巨磁电阻效应是在含有稀土元素的 3d 过渡族金属氧化物 Re-M-O 中通过二价碱土金属离子 (如 Ca²⁺, Ba²⁺等) 部分替代三价稀土离子 (如 La³⁺, Pr³⁺等) 后观察到的。经替代后的系统中的 3d 金属离子如 Mn 表现为混合价, 并伴随着巨磁电阻效应的出现。自 1993 年以来, 人们在钙钛矿结构锰氧化物 Re_{1-x}M_xMnO₃ (Re 为三价稀土元素, M 为二价替代掺杂元素) 的外延薄膜、单晶以及多晶块材中均观察到了超巨磁电阻效应。由于 Re_{1-x}M_xMnO₃ 系列的巨磁电阻的极大值通常是在金属—半导体转变温度和居里温度附近, 并和结构的变化有密切关系, 使得人们对 CMR 材料的研究兴趣与日俱增。

1.1 CMR 材料的晶体结构

超巨磁电阻材料为 ABO₃ 钙钛矿晶体结构。理想的 ABO₃ 钙钛矿具有空间群为 Pm3m 的立方结构, 如以 A 原子位于立方晶胞的顶点, 则氧原子和 B 原子分别处在面心和体心的位置, 且 B 原子处于 O 原子形成的八面体

* 收稿日期: 2003-12-11

中, 见图 1。

实际上, ABO_3 型钙钛矿晶体都畸变成正交 (orthorhombic) 对称或菱面体 (rhombohedral) 对称。畸变主要是锰原子 $Mn^{3+}d^4$ 中的 e_g 电子使氧八面体发生畸变引起的, 通常称为 Jahn-Teller 畸变, 它使 e_g 态的简并消除。另外, 也可能是由于 A 原子比 B 原子大, 使得 A-O 层与 B-O 层的原子直径之和有较大差别, 引起相邻层不匹配所致。

未掺杂的稀土锰氧化物多具有正交对称性, 经二价碱土元素的掺杂后, Mn 变为三价与四价离子的混合态, 不但其晶体结构随着掺杂浓度的增加而从低对称性向高对称性转变, 而且材料也由反铁磁转变为铁磁。与此同时产生了一系列新的现象、新的物理。

1.2 CMR 效应机理

关于 CMR 效应的起因, 最初的解释基于 Zener^[3] 于 20 世纪 50 年代提出的双交换理论模型 (Double Exchange)。然而进一步的研究表明, 利用双交换作用模型可以定性解释 CMR 材料的磁学性质和电阻率随掺杂浓度和温度的变化趋势, 但对其它与 CMR 效应有关的实验事实不能给出合理解释。于是人们又提出各种理论模型予以补充和完善。

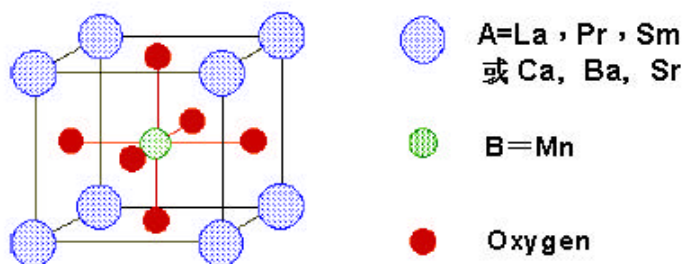


图 1 理想的钙钛矿结构 (La, Ca) MnO_3 晶格结构

Fig.1 Crystal structure of perovskite

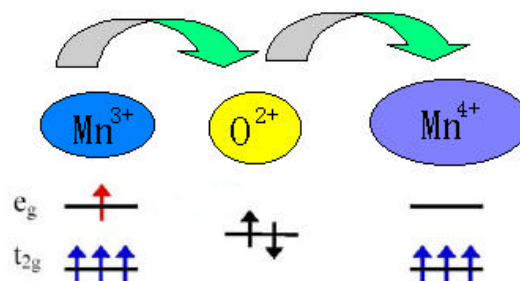


图 2 双交换作用示意图

Fig.2 Double exchange

以 LCMO 为例来说明 CMR 效应的可能机理。CMR 材料属于强关联材料, 即材料中的电子的运动不再是“无牵无挂”, 它通过 John-Teller 效应引起晶格畸变, 导致 Mn-O-Mn 之间的交换作用改变从而与局部的磁性密切相关。这种电子的迁移引起晶格畸变和局域磁性改变的现象, 可以用极化子的元激发来描述。因此, 其中涉及到的相互作用和各种效应纷繁复杂。迄今为止, 人们所提出理论模型主要有以下六个: 1) Zener 双交换作用: 由于相邻金属原子外层 d 电子自旋有序, 有时要求电子的迁移必须成对的通过氧进行, 即双交换作用, 见图 2。双交换作用中, 锰和氧离子发生 p-d 电子的杂化, 电子在 Mn-O 之间运动, 并具有动能。2) Anderson 超交换作用^[4]: 由于过渡金属离子的外层是 3d 电子, 电子不成对, 必须考虑其自旋, 而且在离子的外层, 通过与氧的 2p 电子交换, 再与次近邻的其它金属离子外层电子交换, 从而导致磁性有序。超交换作用通常使两个磁性离子的磁矩反平行排列。3) 库仑相互作用: 即正负离子, 电子与离子, 电子与电子之间的电相互作用。4) Jahn-Teller 效应^[5]: 一些金属离子的外层 d 电子云分布是不对称的, 当被对称的氧离子包围时, 为了使能量最低, 金属离子与氧离子之间发生相互作用, 使氧八面体发生畸变, 称此现象为 Jahn-Teller 畸变, 见图 3。LCMO 中的 Mn^{3+} 是 Jahn-Teller 离子, 而 Mn^{4+} 则不是。5) 电荷有序现象^[6]: 由于过渡族金属离子多数容易发生价态改变, 而材料中掺杂离子的价态与原离子不同时, 同一金属离子就有不同价态。这种不同价态的离子分布可以是有规则的, 也可以是无规则的。以往人们不太注意替代后离子的分布, 而在高温超导和超巨磁电阻材料中发现了电荷有序现象后人们将其与物理性质联系起来。6) 极化子效应^[7]: 一般来说, 电子在绝缘体中运动时, 常在其周围引起畸变, 如正离子被吸引而负离子被排斥, 晶格的这种应变, 就围绕在运动电子的周围并随电子的运动而一起传送。电子及其周围的应变场的组合被称为极化子 (Polaron)。在解释超巨磁电阻材料巨大的磁电阻现象时, 人们引入了电或磁极化子, 磁极化子是指有自旋电子移动时, 引起了周围磁矩的改变, 于是, 伴随电子移动的激发——电子自旋以及其引起的磁矩改变在晶体中的传输——磁极化子。

由于 CMR 效应的复杂性, 以上各机理相互联系, 错综交杂, 每一种模型都能解释一些实验现象, 而对另一些实验结果往往束手无策。目前, 尚无统一的理论能解释所有与 CMR 相关的实验事实。从理论和实验两方面的研究都表明, 影响掺杂稀土锰氧化物性质的因素很多, 在构造物理模型时要综合考虑这些因素, 而且要加

强制备工艺地探索, 这对于广大科研工作者是个巨大的挑战, 也是机遇。

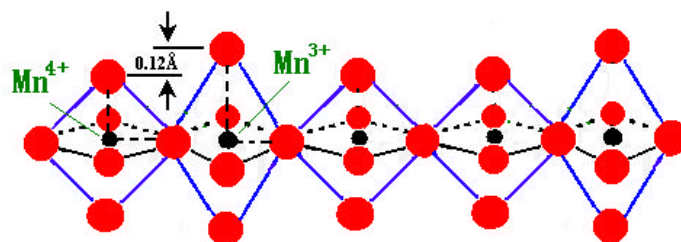


图 3 Jahn-Teller 效应模型 Fig.3 Mode of Jahn-Teller effect

2 CMR 材料的应用

CMR 材料从发现开始就倍受科研人员青睐, 十年后仍是科学前沿的研究热点, 这和其潜在的巨大的市场应用价值是密切相关的。由于计算机、信息技术的飞速发展, 工业界和科学界将面临新的挑战就是如何进一步提高存储密度, 二巨磁电阻材料则为此提供了可能。因此 CMR 材料的首要应用是在计算机上。此前, 巨磁电阻自旋阀器件 (Giant Magnetoresistance Spin Valve, GMR SV) 作为 HDD 读出磁头, 磁传感器早已进入了工业应用领域。1994 年, IBM 公司宣布首次采用 GMR SV 研制成计算机硬盘读出磁头, 将磁盘的记录密度提高到 10Gb/in^2 , 大大促进了计算机存储领域的发展。2002 年, 富士通公司采用 CPP 型巨磁电阻 (CPP-GMR) 磁头技术使硬盘的数据存储密度达到 300Gb/in^2 。受其鼓舞, 世界各国的科研工作者对 CMR 材料寄予很高的期望并进行了努力探索和研究, 比如除了 ABO_3 之外人们也开展了 Rudleison-Popper 家族晶体结构中其它结构的研究, 取得了不少有意义的结果^[8,9], 使 CMR 材料逐步进入实用阶段。然而, 低温、大饱和磁场条件下才表现出巨大的 MR 效应的困难使得 CMR 在此方面的应用受阻。目前人们正千方百计地提高 T_c , 降低饱和磁场。出乎最初的预料, 人们在 CMR 材料中发现一系列新效应, 导致了新的应用, LITV 就是其中之一。本文将主要讨论 LITV, Bolometer 及 CMR 的其它应用。

2.1 激光感生热电电压效应的应用

激光感生电压效应 (Laser Induced Voltage, LIV) 效应是半导体材料中的常见效应, 并有着广泛的应用。1999 年, 人们首次在 LCMO 超巨磁电阻薄膜中观察到了类似半导体的 LIV 效应^[10]。实验现象是, 当用激光照射 LCMO 薄膜时, 在薄膜两侧产生感生电压。深入研究表明, LCMO 薄膜中产生的 LIV 效应与半导体不同, 所产生的电压是由材料中各向异性的 Seebeck 系数引起的, 称为激光感生热电电压效应 (Laser Induced thermoelectric Voltage, LITV)。至今激光感生热电电压效应的深入机理, 以及 CMR 材料中该效应与 CMR 的关系还处在研究中。但是一个明显的因素是 LITV 效应与自旋排列的各向异性有关, 大多数 CMR 材料在 Mn-O-Mn 面内呈铁磁性, 面间却呈反铁磁性, 这导致了面内和面间电子输运的各项异性, 即电阻的各项异性, 从而产生了 LITV 效应。这一现象不仅引起了基础物理研究上的兴趣, 而且立刻就产生了实际应用, 如激光功率/能量计, 激光光束剖面测量等。

2.1.1 激光功率/能量计

继首次在 LCMO 薄膜中观察到 LITV 现象后, 张鹏翔等又推导出了激光感生电压的时间演变公式^[11], 从而解决了国际上尚未解决的几个涉及器件设计的基本参数的问题。如响应时间常数、最佳薄膜厚度等^[12], 这为设计快响应和高灵敏度应用器件提供了物理基础。最近他们在 LaSrCoO_3 薄膜中也发现了 LITV 效应, 初步结果表明由于 LaSrCoO_3 有高的电导率和热导率, 这类材料制成的器件有望比 LCMO 有更快的时间响应。经过大量实验研究, 他们发现, 对于从紫外 (248 nm, 337 nm), 可见 (488 nm, 532 nm, 632.8 nm) 一直到红外 (1.06 μm) 的波长区域, 在一定的能量范围内, LITV 峰值与脉冲激光能量呈良好的线性关系, 图 4 给出了 1064 nm 下的测量结果。目前, 他们利用这一线性关系已经成功研制出了激光功率计/能量计^[13], 该器件工作波段范围宽 (从紫外到红外), 响应时间快, 可达到 ns~ μs 量级。初步测试显示其在 1.06 μm 波长下的灵敏度比市售激光功率计高 8 倍。用于紫外波段脉冲激光测量则非常有效, 可对准分子激光的输出能量进行定量的标定, 且价格仅为市售功率计的一半。另外, 基于 LITV 效应还可研制 CMR 材料激光光束斑诊断仪。利用不同 CMR 薄膜阵元上

接收激光功率的不同, 可显示激光光束能量的分布, 从而诊断激光输出什么模式, 功率如何在各模式之间转换等。该器件具有小巧、简易、价廉的优点, 将对我国超短脉冲技术、激光加工工业的发展意义重大。

2.1.2 LITV 器件的优缺点

众所周知, 基于热平衡原理的传统热探测器 (Bolometer) 具有较宽频谱范围, 但响应时间较慢; 半导体探测器虽然响应时间快, 但工作频率范围窄。CMR 材料 LITV 效应的发现为研制宽频谱范围, 快响应时间的光热探测器开辟了新的途径。

大量的研究结果表明, LCMO 薄膜具有以下特性: (1) 室温下, 照射 STO 或 LAO 倾斜衬底上生长的 LCMO 等薄膜, 可在薄膜两侧测到瞬间的单脉冲电压信号, 虽然是基于热效应产生信号, 但却无需达到热平衡, 即只要有温差就有电压, 因此比传统的热探测器 (如 Bolometer) 响应时间短, 可达 μs 甚至更短; (2) 对于从紫外到红外的波长范围, 未观察到 LITV 信号随波长不同而发生明显变化。用作光热探测器, 可以在很宽的频谱范围内工作, 易于制成多色探测器, 这是一般半导体探测器很难做到的; (3) 在一定能量范围内, LITV 信号与脉冲激光能量呈很好的线性关系。因此, 基于 LITV 原理的光热探测器具备响应时间快, 适用频谱范围宽, 灵敏度高优点。此外, 无需恒温于温度转变点附近, 更利于实际应用, 也不必施加任何偏置电压或偏置电流, 既减少了器件的内耗, 又简化了制备工艺, 容易和微电子工艺相匹配。由此可见, 该光热探测器比传统的热探测器及半导体探测器更具优势, 三者比较见表 1。

表 1 基于不同原理的光探测器的比较 Table 1 Compare of photo-detector based on different theory

	光子型半导体探测器	量热型辐射热仪	各向异性 Seebeck 效应型光热探测器 (LITV)
灵敏度	高	高	中
光谱范围	窄	宽	宽
响应时间	快	慢	快
外置电源	有	有	无

2.2 CMR 测辐射热仪

CMR 材料的最大特点就是随温度的降低有一个顺磁—铁磁的转变, 这一转变还伴随着绝缘体到金属的相变, 且在该温度转变点 T_c 附近, CMR 材料具有很大的温度电阻系数 TCR 值, 定义为 $(1/R)(dR/dT)$ 。利用这一特性可以制成测辐射热仪 (Bolometer)。所谓测辐射热仪, 广义上说是测量任何电磁辐射的仪器, 狭义上讲是测量红外, 远红外热辐射的仪器。它利用入射辐射在样品上产生的热效应改变光 (热, 辐射) 敏感元件的温度从而改变器件输出的某种信号, 如电阻等。用 CMR 材料制作测辐射热仪的原理很简单, 当把一段 CMR 材料恒温于电阻转变点附近时, 由于外界光、热辐射吸收而引起温度的微小变化会引起材料电阻的巨大变化。因此, 当这段材料两端加一恒定的偏置电流, 通过检测电压的变化, 就可以从电阻的变化推知材料接受的微小热量。这与高温超导测辐射热仪工作原理是一致的。

目前, 人们正在努力开发研制室温非制冷测辐射热仪, 致力于探求新材料弥补超导材料的低温工作缺陷。1997 年, Goyal^[14]等通过优化制备工艺, 使 LaCaMnO_3 薄膜 T_c 提高到 275 K, 且 TCR 值为 $17\% \text{K}^{-1}$, 该值为氧化钪基的 Bolometer 的 TCR 值 ($2\% \text{K}^{-1} \sim 4\% \text{K}^{-1}$) 的 4~5 倍。2000 年, 研究人员利用 CMR 材料在金属-绝缘体 (M-I) 转变点附近的巨大电阻变化的特性, 设计了一种新型 CMR 测辐射热仪 (CMR Bolometer)^[15,16]。其中, Lisauskas 等精心制备的 $\text{La}_{0.7}(\text{Pb}_{0.63}\text{Sr}_{0.37})_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的 $\text{TCR} = 7.4\% \text{K}^{-1} @ 295 \text{ K}$, 以其制作的非制冷红外探测器的探测率 $D^* = 0.9 \times 10^7 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ 。CMR 薄膜材料的居里温度点 T_c 随薄膜掺杂及制备工艺不同, 可以在 70 K~350 K 范围内变化, 居里温度点越接近室温, 则越利于实际应用。2003 年, 张鹏翔、朱绍将^[17]等对 CMR 材料的制备工艺悉心研究、反复摸索, 通过掺杂的办法使 LaCaMnO_3 薄膜的绝缘体-金属温度转变点提高到 302 K, 见图 5, 不但比国际报道的同类材料最高值 292 K^[18]高出 10 K, 而且保持了转变区电阻变化陡的特点, TCR 达到 $8\% \text{K}^{-1}$, 从而为非制冷磁敏感元件、红外探测元件、压敏元件等的应用打开了方便之门。目前灵敏度最好的测辐射热仪是超导测辐射热仪 (Superconducting Bolometer), 但是超导测辐射热仪只能在低温下使用, 需进行制冷, 因此使用起来极为不便。虽然与高温超导 Bolometer 相比, CMR Bolometer 探测率偏低, 但通过对材料的剪裁、制备工艺的改进, 其探测率必会有相当大的提高。在超导材料的温度转变点进一步提高前, 这种新

型 CMR Bolometer 极有可能替代超导测辐射热仪, 进行室温下宽频范围的测量。表 2 给出了不同材料制作的 Bolometer 的参数。

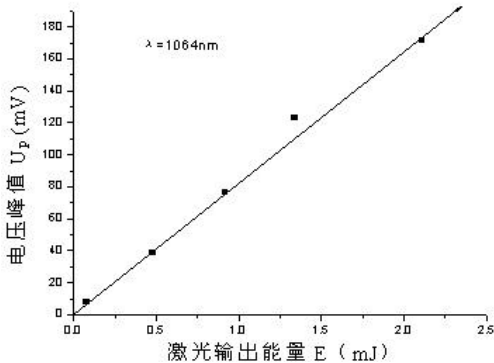


图 4 LCMO 薄膜 LITV 峰值与单脉冲激光能量关系图

Fig.4 Laser energy dependence peak voltage of LCMO thin film

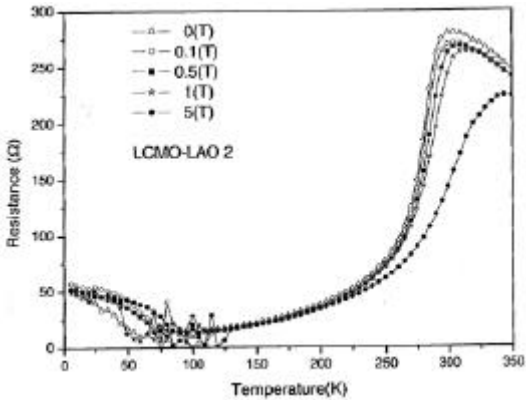


图 5 LCMO 薄膜的电阻-温度曲线

Fig.5 The resistance-temperature relationship of LCMO thin film

表 2 不同材料制作的 Bolometer 的参数比较 Table2 Compare of parameter of bolometer with different materials

探测器材料	温度电阻系数 TCR (%/K)	归一化超噪声系数 $g/n(\text{m}^3)$	信噪比 $\text{SNR}(\text{Hz}^{-1/2}\text{K}^{-1})$	探测率 $D^*(\text{cmHz}^{-1/2}/\text{W})$
$\alpha\text{-Si}^{[19,20]}$	-2.2	2.0×10^{-25}	2.7×10^3	3.2×10^8
$\text{VO}_x^{[21,22]}$	-1.7	2.7×10^{-27}	1.8×10^4	4.4×10^8
$\text{YBCO}^{[23,24]}$	-3.2	1.7×10^{-27}	4.2×10^4	2.0×10^7
$\text{La}(\text{PbSr})\text{MnO}_3^{[25]}$	7.4	3.0×10^{-27}	8×10^6	0.9×10^7

2.3 CMR 传感器

传统磁电阻传感器主要有半导体 (InSb) 及软磁合金两种。半导体磁电阻元件具有 MR 大和线性度好的优点, 但所需磁场较高, 温度稳定性亦较差; 软磁合金薄膜元件所需饱和磁场低, 低场灵敏度高, 但其 MR 数值不高。由于 CMR 材料具有巨大的磁阻效应 ($\Delta r/r = 10^5\%$), 很明显它将成为下一代磁传感器的强有力竞争者。

1996 年, Balcells^[19]等采用 spring printing 技术在陶瓷衬底上生长了 LaSrMnO_3 薄膜, 其在室温下的灵敏度达到 $0.0012\%/ \text{Oe}$ 。他们利用该薄膜制成的原型位置传感器的灵敏度约为 $10\% \text{T}^{-1}$, 此类传感器的定位精度最大可达 nm 量级。另外, 由于该原型器件对铁片的移动方向特别灵敏, 因而还可用于数字旋转计算器, 线性位移传感器, 定向遥控开关等制作。随后, Xu^[20]等使用 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 及 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ 多晶块材制成了磁传感器, 其具有非磁滞性、线性响应及高灵敏度的特点, 且在弱磁场下也有相当大的 MR 效应, 在 298 K 温度下的灵敏度高达 $170\% \text{K}^{-1} @ 3 \text{ mT}$ 。2001 年, González 等^[21]研制出了一种新型位置灵敏磁传感器, 它的敏感元件是生长在 Al_2O_3 衬底上的钙钛矿氧化物 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜, 呈环形电阻状作为惠斯登电桥的四个灵敏臂, 在外磁场作用下它们的电阻将减少, 工作与原理见图 6。图 7 显示了惠斯登电桥两个可能的工作状态: 在永磁体产生的磁场作用下, 对于两组相对的磁电阻, 如果只有其中一组 (R_1 和 R_3 , 或 R_2 和 R_4) 发生变化, 此时电桥非平衡, 输出最大信号值, 见图 7a; 如果两组都发生变化, 则电桥平衡, 输出信号为零, 见图 7b。其中接点 2 和 4 连接外置电源 V_i , 接点 1 和 3 则连接输出信号源 V_0 。

CMR 传感器可以用来探测地磁场。我们知道, 地球表面的磁场大约为 0.5Oe , 地磁场平行于地面并始终指向北方。当可以同时探测平面内磁场 X 和 Y 方向分量的 CMR 磁场传感器固定在交通工具如船只、车辆等上时, 瞬间航向与地球北极夹角可通过 CMR 传感器的 X 和 Y 方向的电压相对改变而确定下来, 其工作原理见图 8。CMR 传感器随船舶运动, 船航行的方向改变, 传感器与地磁场方向的夹角也随之改变。相对来说, 也就是地磁场的方向在改变。利用 CMR 效应还可制作数字脉冲式传感器用以测量角速度、角位移。图 9 给出了其工作原理。在一个传动的轮子的边缘固定一块永磁体, CMR 传感器则固定在轮子的旁边并保持一段距离。每当永磁体随轮子转动一周, CMR 传感器就产生一个脉冲输出。经过电路处理就可以精确测量轮子的角速度。在汽车工业

中, 这种数字脉冲式 CMR 传感器可以用于 ABS (Anti-lock Brake System) 防爆刹车系统上, 通过测量车轮在不同情况下的角速度而起到制动作用。

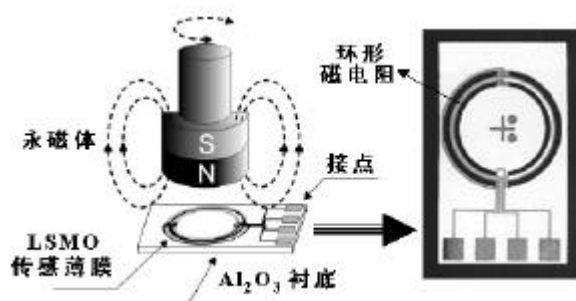


图 6 超巨磁电阻 LaSrMnO₃ 薄膜位置传感器原理和芯片图
Fig.6 The original location sensor and chip of LaSrMnO₃ thin film

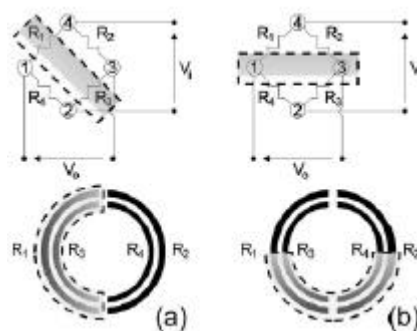


图 7 惠斯登电桥环形回路示意图
Fig.7 loop of wheatstone bridge

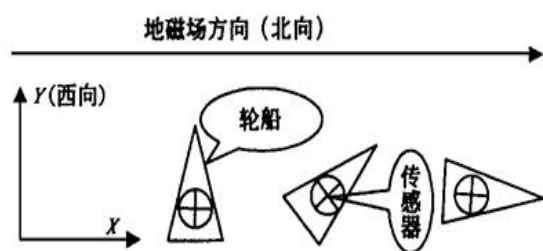


图 8 CMR 传感器测量地磁场原理
Fig.8 The principle of measuring geomagnetism with CMR sensor

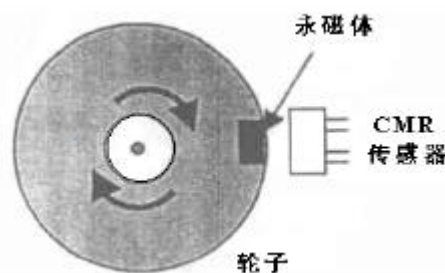


图 9 CMR 角速度传感器原理
Fig.9 The principle of CMR angle velocity sensor

与 AMR、GMR 材料相比, CMR 材料具有更大磁电阻变化率。它不但克服了 AMR 材料固有的巴克豪森噪声, 而且能够耐高温、抗腐蚀。此外, 现代先进的地半导体集成工艺又可以将 CMR 传感器的体积制的非常小。这种体积小、灵敏度高、低成本且适应恶劣环境的 CMR 传感器无疑大大拓展了传感器的应用空间。

2.4 CMR 随机存储器 (MRAM)

20 世纪 70 年代初即有报道运用磁电阻效应制成 MRAM, 但当时使用的是 AMR 材料, 磁电阻变化率低, 输出信号小且体积太大, 因而在半导体出现后不久即遭淘汰。然而, 自从 1988 年以来, GMR 材料, 特别是 CMR 材料的发现大大推动了新一代 MRAM 的发展。

磁随机存储器 (Magnetic Random Access Memories, MRAM) 是以磁电阻特性储存记录信息的, 具有非易失性。MRAM 和硬盘记录原理类似, 也采用磁化方向记录 0 与 1。只要外磁场不变, 磁化方向就不会改变, 不像 DRAM 为了保持资料需要电流不断流动。此外, MRAM 在写入和读取速度上可媲美 SRAM, 达到纳秒量级, 同时在记录容量上可与 DRAM 相抗衡。1995 年, Tang 等^[22]报道了开关速度为亚纳秒的自旋阀型 MRAM 记忆单元。由于 TMR 在超微型及低功耗器件应用上比 GMR 更具优势, 世界各国都投入了大量资金用于 TMR 器件的开发。1998 年, IBM 公司首次利用磁隧道结效应制成了 TMR MRAM^[23], 见图 10。

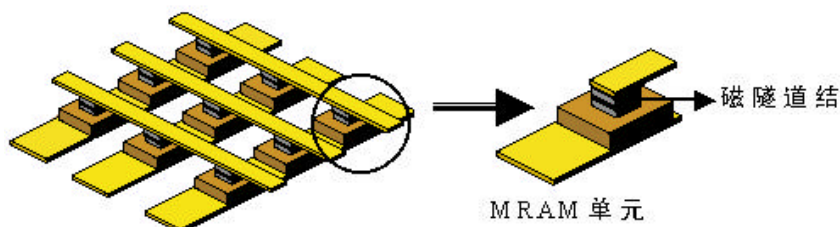


图 10 TMR MRAM 结构示意图 Fig.10 The structure of TMR MRAM

1997 年, S.Mathews 等^[24]利用 LCMO 薄膜制成了快速存储元件, 该元件在撤去电源 45 min 后的记忆损失仅为 3%, 在发展非易失 MRAM 存储元件方面很有前景。近来, 美国布朗大学的肖刚教授等^[25]利用 LaSrMnO₃ 构造了一种新型磁隧道结 LaSrMnO₃/SrTiO₃/LaSrMnO₃, 即用 LaSrMnO₃ 代替了过渡金属铁磁层, 该磁隧道结表现出特大磁隧道电阻效应, 在 4.2 K 时, 只需几个 mT 的外磁场就能观察到 40% 的巨磁阻效应, 缺憾是室温下尚未发现 TMR 效应。2002 年, Bowen 等^[26]利用 PLD 技术制备的 LaSrMnO₃/SrTiO₃/LaSrMnO₃ 隧道结的 TMR 效应高达 1900%, 自旋极化率为 95%, 即使在 250K 时的 TMR 效应也达到了 30%, 见图 11。由于基于 CMR 材料的磁隧道结中两铁磁层之间不存在或基本不存在层间耦合, 因而只需要一个很小的外场将其中一个铁磁层的磁化方向反向即可实现隧道电阻的巨大变化, 故隧道结较之金属多层膜具有高得多的磁场灵敏度, 因而在开发 MRAM 方面具有很大的优点和潜力。

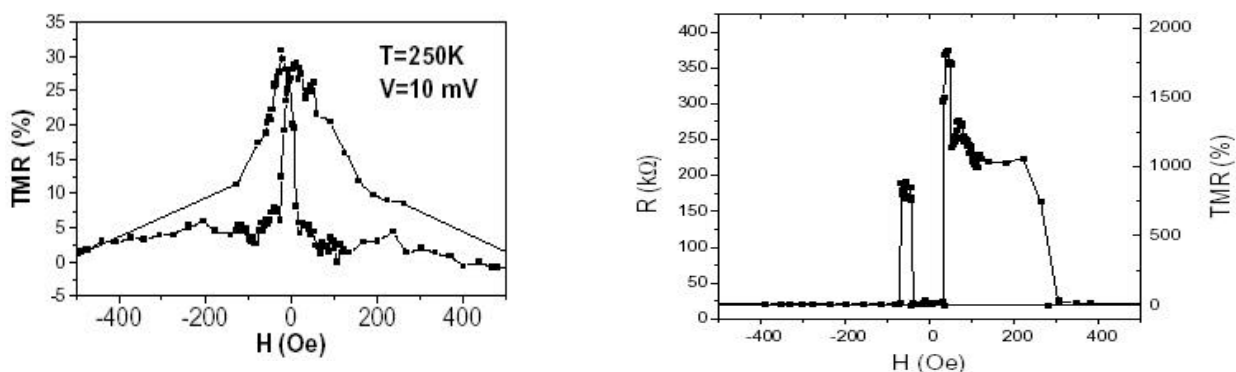


图 11 LSMO/STO/LSMO 磁隧道结的 TMR 与外磁场关系图

Fig.11 The relation TMR- magnetic field of LSMO/STO/LSMO tunneling structure

2.5 CMR 固体氧化物燃料电池

CMR 材料还可用作固体燃料电池(Solid oxide fuel cell,简称 SOFC)的阴极材料。固体氧化物燃料电池是一种等温并直接将储存在固体电介质陶瓷燃料(如氧化锆)的化学能直接转化成电能的装置, 因为不经过热能转化的过程, 其能量转化效率不受卡诺循环的限制, 整个转化过程只产生水, 而且电池系统不包含腐蚀性的酸、碱及其它液体, 只由固体构成, 因此对环境的污染特别小。它在高温下工作产生的高质量副产品在蒸汽发电形成热电联供, 这将使能量转化效率提高到 70% 以上。SOFC 作为一种高温燃料电池, 是继磷酸盐酸性燃料电池、熔盐碳酸盐燃料电池之后的能量转换效率最高的第三代燃料电池, 被认为是 21 世纪最有效率的和万能的绿色能源。

SOFC 主要包括电解质和两个电极。在阴极, 空气中的氧被电离转换成氧离子, 通过两个电极间的固体电解质膜迁移, 与阳极/电解质界面上的燃料反应。在外电路, 从阳极到阴极的电子流产生直流电, 其工作原理见图 12。20 世纪 70 年代中期开发的 LaMnO₃ 是一种 P 型钙钛矿结构的氧化物阴极材料, 其性能好, 制作工艺简单, 价格低廉。LaMnO₃ 在室温下为正交结构, 在 387℃ 转变为菱形晶体结构。高温下随着氧分压的变化, LaMnO₃ 可以显示出氧的非计量性, 同样, La 也可以是非计量的。当 La 过量时, 会导致 LaMnO₃ 的烧结结构蜕变, 所以一般用 La 缺位的 LaMnO₃ 作 SOFC 的阴极材料。后来, 人们为了提高 LaMnO₃ 的电子电导率, 往 LaMnO₃ 中掺入低价金属(如 Sr, Ca 等), 结果使部分 Mn³⁺ 变成 Mn⁴⁺, 从而使电导率大大增加。大量研究表明^[27~29], 钙钛矿结构的掺杂锰氧化物如 La_{1-x}Sr_xMnO₃ 等具有三种良好的性能: 1) 热膨胀系数接近电介质; 2) 在高温(1000℃)下不与 YSZ 发生化学反应; 3) 具有高温电极材料所需的电子、空穴导电能力。因而被广泛用于 SOFC 的阴极材料。

作为第四种电力的固体氧化物燃料电池, 具有燃料适用范围广、高效率、低污染以及低成本等诸多优点, 对于解决 21 世纪人们所面对的能源和环境两大问题具有重要意义, 因而利用和开发 CMR 材料作为 SOFC 的阴极材料也是今后的研究重点。

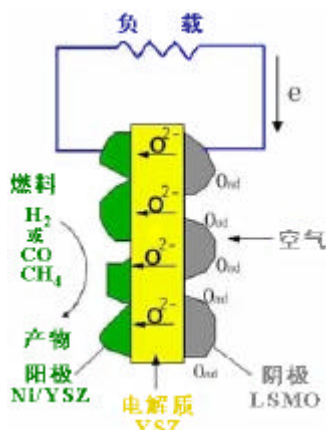
2.6 CMR 薄膜为基的铁电场效应晶体管

晶体管是现代工业技术的基础, 50 多年来一直以半导体硅为基材, 但当器件尺寸进入纳米量级范围时, 硅载流子浓度低的缺陷就带来了许多难题。作为强关联材料的混价锰氧化物, 其自旋电子(载流子)的数目是半导体中载流子数目的 10^5 倍, 因而在制作纳米尺寸的自旋电子元件方面比半导体更具优势。目前, 研究人员已经在此方面取得了不少有意义的结果^[30,31]。

钙钛矿结构的掺杂稀土锰氧化物以 LaCaMnO_3 为典型, 这一体系两端的化合物 LaMnO_3 与 CaMnO_3 都是反铁磁绝缘体。当 LaMnO_3 中的 La^{3+} 离子部分被二价离子(如 Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} 等)替代时, 会迫使相应比例的 Mn^{3+} 变成 Mn^{4+} 。锰离子价态的混合为电子在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间的跳跃提供了可能, 从而大大增加了材料的电导率。与金属性电导行为相伴, 材料还表现出强的铁磁性。所谓场效应通常是指施加在半导体上的电场所产生的效应。例如, 若在金属和半导体接触界面上施加反向电压, 通过改变电压的大小, 可以控制肖特基势垒层的厚度, 从而改变沟道的厚度及电阻, 此现象也称为肖特基结界面场效应。对于 LaMnO_3 而言, Ca^{2+} 的掺杂将在材料中引入大量空穴, 使 LaCaMnO_3 材料的导电机制类似于空穴导电的 P 型半导体, 因而它与铁电材料组合后具有场效应。当 PZT 铁电薄膜上加一个直流电压, 并与 LaCaMnO_3 相邻的界面为正极时, 在相邻 LaCaMnO_3 薄膜形成的沟道中空穴减少, 电阻增大; 反之, LaCaMnO_3 薄膜沟道中空穴增多, 电阻减小。这样沟道电流可通过 PZT 铁电薄膜上的电压进行调制, 形成铁电场效应管^[24], 见图 13。

2.7 CMR 磁制冷

磁制冷是利用外磁场控制固体磁性材料自旋系统磁熵变化而产生的磁卡效应(Magnetocaloric Effect, MCE)进行制冷的。磁卡效应是指当磁致冷材料(磁工质)等温磁化时, 由于其磁矩取向趋于有序, 磁熵减小, 磁工质温度升高, 向外界放热; 当绝热退磁时, 由于磁矩又趋于无序, 磁熵增加, 磁工质温度降低, 从外界吸热, 如图 14 所示。当利用一个循环将这两个过程连接起来时, 就可以达到连续制冷的目的。实现室温磁制冷的关键是寻找和发现新的磁工质。金属钆的磁熵变为 $4.2\text{J/kg} \cdot \text{K} @ 1.5\text{T}$, 且其居里温度为 293K , 接近于室温, 一直被视为最适用作磁制冷的磁介质。1997 年, Guo 等^[32]研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 纳米颗粒的磁熵变性质, 发现当 $x=0.2$ 时其磁熵变为 $5.5\text{J/kg} \cdot \text{K} @ 1.5\text{T}$, 超过了金属钆(Gd)的磁熵变, 且材料的居里温度还可通过适当地掺杂来调节, 从而为室温磁制冷提供了新的磁制冷工质。



(LCMO 厚度 30~50 nm, 铁电 PZT 厚度 300~400 nm, Pt 电极 100 nm)

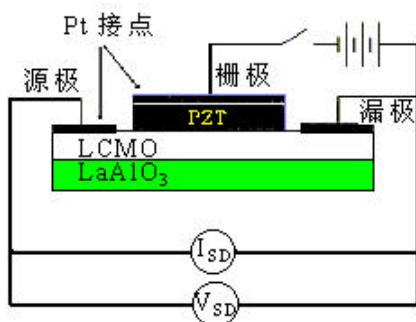


图 13 铁电场效应管原理

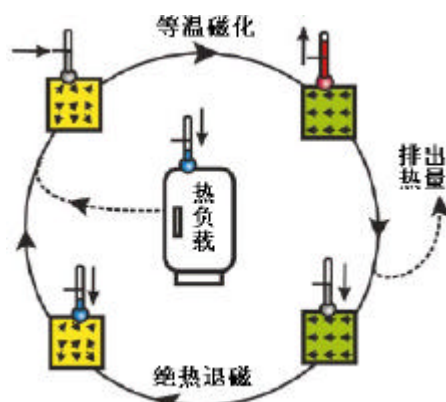


图 14 磁制冷循环示意图

图 12 SOFC 工作原理图

Fig.12 The principle of SOFC

Fig.13 The principle of ferroelectric field effect transistor

Fig.14 Cycle of magnetic refrigeration

一般而言, CMR 材料中大的磁熵变化源于 T_c 温度附近磁化强度的陡变, 微观上揭示了自旋-晶格耦合在磁有序过程中的作用。由于在钙钛矿锰氧化物中存在很强的自旋-晶格耦合, 随着磁有序度的增加会引起晶格结构的显著变化; 另一方面, 理想的 ABO_3 钙钛矿晶体结构一般都会畸变, 并且存在容差因子 t , 如果 A、B 位的取代造成了晶格结构的显著变化(即 t 增大), 将有利于促进磁有序相变, 引起铁磁耦合的增大, 从而 T_c 温度附近就会有大的磁熵变化。2002 年, Zhu 等^[33]报道了双层钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的磁熵变现象。他们研究发现, 在 $T_c \approx 270\text{K}$ 附近, $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的磁熵变分别为 $11.3\text{J/(kg} \cdot \text{K)} @ 2\text{T}$ 和 $16.8\text{J/(kg} \cdot \text{K)} @ 5\text{T}$, 且在

5 T 外磁场下的磁熵变更大于钆 ($8 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K}) @ 5 \text{ T}$) 两倍多。与其它磁制冷工质相比, 这种双层钙钛矿锰氧化物具有较高的化学稳定性、较低的涡流热、制备工艺简单及成本低的优点, 因而是一种极具竞争力的优秀的磁制冷工质。另外, 前面提及的 LITV 效应是温差导致电压出现的效应 (Seebeck 效应), 它的逆效应就是在同一材料上通电流或加电压而造成热流。如果在薄膜的一面不断将热流带走, 则其另一面上的材料将被“制冷”, 或许其制冷量很小, 但对微电子材料也许已足够。此工作对于微电子器件的研发极具意义, 目前尚未发现有人开展类似的研究。

由于磁制冷避免了传统压缩制冷技术中氟利昂的使用, 被称为绿色制冷技术, 受到了世界各国的广泛重视。钙钛矿 CMR 材料作为宽温差磁制冷工艺中的优选材料, 在中低温场下具有比钆更大的磁熵变, 除了制备成本低外, 还具有以下优点: 1) 居里温度易调, 可获得任何制冷温差; 2) 磁熵变分布均匀, 有利于室温下 Ericsson 循环制冷; 3) 具有比金属更高的电阻率, 有利于减少循环过程中的涡流损耗; 4) 制备简易, 化学稳定性好。因此 CMR 材料是一种很有应用潜力的磁制冷工质, 尤其对实现室温磁制冷具有重大意义。

3 CMR 材料应用展望

超巨磁电阻材料的发现, 掀起了一场微电子和光电子领域的新的技术革命。它不但在 LITV 器件和 Bolometer 方面有着良好的应用前景, 而且是研发磁随机存储器、传感器以及自旋电子器件等极具竞争力的优选材料。当前, 众多凝聚态物理和材料科学的科研工作者正对 CMR 材料展开深入的机理研究和应用探索, 已经取得了许多成果。随着科技发展的日新月异和科学家们不懈的努力探索, CMR 材料随转变点温度提高巨磁电阻率下降以及磁场灵敏度不高的难题将会逐步得到解决。

超巨磁电阻 (CMR) 材料在室温下的广泛应用指日可待, 它在新的超大规模集中的角色是十分关键的。CMR 材料的研发将在信息存储, 计算机技术, 空间技术, 现代通讯技术, 航空航天技术, 医疗技术等领域产生革命性的影响。以硅为基础的传统电子工业已发展成熟, 基于 Si 的平面集成已深入到各种信息、计算、测量、监控、自动化技术中。然而硅集成也受到很大的限制。而人们谈论的并努力开发的以 ABO_3 为集成的新的集成体系却可以不受这些限制, ABO_3 体系材料中, 已经有成熟的单晶衬底, 如 LaAlO_3 、 SrTiO_3 、 LaSrGaO_4 等。在这些单晶衬底上, 人们已经成功地制备了高温超导材料 (如 YBCO), 铁电压电材料 (如 BaTiO_3 , ZrTiO_3), 非线性光学材料 (如 LiNbO_3) 及磁性材料。总之, CMR 薄膜的制备及应用开发将极大地促进这一集成系统向更加完善, 更多功能上发展。

参 考 文 献

- [1] Baibich M N, J.B.Broto, et al. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices[J]. *Phys.Rev.Lett.*, 1988 .61:2472.
- [2] Von Helmolt R, et al. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films[J]. *Phys.Rev.Lett.*, 1993.71:2331.
- [3] Zener C. Interaction Between the d Shells in the Transition Metals[J]. *Phys.Rev.*, 1951.81:440.
- [4] Anderson P W. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction[J]. *Phys.Rev.*, 1950.79:350.
- [5] Feinberg D, et al. Joint superexchange-Jahn-Teller mechanism for layered antiferromagnetism in LaMnO_3 [J]. *Phys.Rev.B.*, 1998.57:R5583.
- [6] Fenández M T, Martí nez J L, et al. Structural, thermal, transport, and magnetic properties of the charge-ordered $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ oxide [J]. *Phys.Rev.B.*, 1999.59:1277.
- [7] Raychaudhuri P, Nath T K, et al. Spin-polarized tunneling in the half-metallic ferromagnets $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0$ and 0.15) [J]. *J.Appl.Phys.*, 1998.84:2048.
- [8] 茶丽梅,张鹏翔,H.U.Habermeier. 双层锰氧化物薄膜研究[J]. *物理学报* 2003.52:498.
- [9] Haghir-Gosnet A M, Renard J P. CMR manganites: physics, thin films and devices[J]. *Appl.Phys.* 36 (2003)R127.
- [10] Habermeier H U, Li X H, et al., Anisotropy of Thermoelectric Properties in LaCaMnO_3 Thin Film Studied by Laser-Induced Transient Voltage[J]. *Solid State Commun.*, 1999.110:473.
- [11] Zhang P X, Lee W K, et al. Time dependence of laser-induced thermoelectric voltages in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films[J]. *Appl.Phys.Lett.*, 2002.81:4026.
- [12] 王莽,张鹏翔, 张国勇. 高温超导体和 CMR 材料激光感生热电压的最佳膜厚研究[J]. *物理学报*, 53 (2004):第六期上待发表
- [13] Zhang P X, Wang C, et al. LaCaMnO_3 Thin Film Energy/Power Meter[J]. *Optics&Laser Technology*:To Be Published.
- [14] Goyal A, Rajeswari M, et al. Material characteristics of perovskite manganese oxide thin films for bolometric applications[J]. *Appl.Phys.Lett.*, 1997.71:2535.

- [15] 顾梅梅, 张鹏翔, 张国桢. 超巨磁电阻测辐射热仪[J]. 物理学报, 2000.49:1567.
- [16] Lissauskas A, Khartsev S L, Grichin A. Tailoring the colossal magnetoresistivity: $\text{La}_{0.7}(\text{Pb}_{0.63}\text{Sr}_{0.37})_{0.3}\text{MnO}_3$ thin-film uncooled bolometer. *Appl.Phys.Lett.*, 2000.77:756.
- [17] 张鹏翔, 朱绍将. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜的后退火工艺及影响[J]. 贵金属学报 24,(4)49(2003)
- [18] Shreekala R Rajeswari M, et al. Improved properties of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films by addition of silver[J]. *Appl.Phys.Lett.*, 1999.74:2857.
- [19] Balcells L, Enrich R, et al. Manganese perovskites: Thick-film based position sensors fabrication[J]. *Appl.Phys.Lett.*, 1996.69:1486.
- [20] Xu Y H, Dworak V, et al. Anisotropic low-field magnetoresistance of polycrystalline manganite sensors[J]. *Appl.Phys.Lett.*, 1999.74:2513.
- [21] González O J, et al. ITO/ SiO_x /Si optical sensor with internal gain [J]. *Sensors and Actuators A*, 2001.92:137.
- [22] Tang D D, Wang P K, et al. A new memory device by spinelectronic MRAR[J]. *IEEE Trans Mag*, 1995.31:3026.
- [23] Scheuerlein R E. Nonvolatile Memory Technology[A]. *IEEE Int.Conf[C]*, Albuquerque, 1998.
- [24] Mathews S, Ramesh R et al. Ferroelectric Field Effect Transistor Based on Epitaxial Perovskite Heterostructures[J]. *Science*, 1997(276):238.
- [25] Yu L, et al. Large magnetotunneling effect at low magnetic fields in micrometer-scale epitaxial $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ tunnel junctions[J]. *Phys.Rev.* 1996:B54:8357.
- [26] Bowen M, et al. Nearly total spin polarization in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ from tunneling experiments[J]. *Appl.Phys.Lett.* 2002.82:233.
- [27] Kuo J H, Anderson H U, Sparlin D M. Micro-Raman and Resistance measurements of epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ thin film[J]. *J.Solid State Chem.* 1990.87:55.
- [28] Yamaji K. Compatibility of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ as the electrolyte for SOFCs[J]. *J.Solid State Ionics*, 1998.108:415.
- [29] 于兴文, 黄学杰, 陈立泉. 固体氧化物燃料电池研究进展[J]. 电池 2002.32:110.
- [30] Zhang J, Tanaka H, Kawai T. Absence of Abelian Higgs Hair for Extreme Black Holes[J]. *Appl.Phys.Lett.*, 2002.81:4378.
- [31] Wu T, Ogale S B et al. Electroresistance and Electronic Phase Separation in Mixed-Valent Manganites[J]. *Phys.Rev.Lett.* 86(2001)5998.
- [32] Guo Z B, Huang J R, et al. Large magnetic entropy change in $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ [J]. *Appl.Phys.Lett.* 1997.70:904.
- [33] H.Zhu, H.Song, Y.H.Zheng. Magnetocaloric effect in layered perovskite manganese oxide $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [J] *Appl.Phys.Lett.* 2002.81:3416.

作者简介: 张鹏翔, 男, 1942 年生, 中科大及昆明理工大学博导, 长期从事拉曼光谱和强关联材料的研究工作。

Physics Applications of CMR Thin Film

ZHANG Peng-xiang¹, CHEN Xue-mei², WANG Chong¹, ChANG Lei³

(1. Institute of Advanced Material for Photoelectronics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China;

2. Kunming Institute of physics, Kunming 650031, China;

3. National Center of Laser Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: CMR thin film materials have become a hot task of study because they exhibit very dramatic changes in electric resistivity when temperature is changed and an external magnetic field is applied. Firstly extensive studies have been made on the materials as they have the great potential to be used as HDD read head and MRAM; secondly application on magnetic sensor, optic-thermal radiation detectors, field effect transistor and magnetic refrigerator have become noteworthy. In this paper, the structure and the mechanism of CMR materials are simply presented at first. And then, the late development of the materials on device fabrication, especially on the new laser induced thermoelectric voltage effect, bolometer and sensors, is discussed in detail. Finally, the future perspective of applications of CMR thin film materials is also discussed.

Key words: colossal magnetoresistance, laser-induced thermoelectric voltage, detector, magnetic refrigeration, field effect transistor