

[研究新領域報導]

奈米結構中電荷與自旋的傳輸

台灣大學物理學系 張慶瑞、衛榮漢

隨著結合電荷與自旋的特殊傳輸機制的新穎奈米磁電阻材料的出現，人類已經進入一個嶄新的自旋電子時代

簡介

磁性材料的應用對人類生活與文明的影響是極其深遠的。現今生活周遭，從信用卡至電腦的硬、軟碟，無處不見磁性材料的蹤跡。然而磁性材料在奈米尺度下的研究與應用卻直至最近才有長足的進步。落後的主因在於鐵磁性是由電子交互作用力引起的，其特徵長度大約在奈米($\sim 10^{-9}$ 公尺)的量級。由於過去人工製程與成長的技術無法進入奈米量級，因此磁性電子元件的發展遠落後於半導體元件，但近年來這種情形有了轉變，人工合成奈米結構的技術愈趨成熟，使得我們今天正站在自旋電子學(magnoelectronics' spintronics)的起源處。

奈米結構中的傳輸電子除了電荷外，尚有一個重要的特徵《自旋》是在一般電路量測中未曾觀察到的。主要的原因在於，上旋與下旋兩種電子雖然同時在電路中傳輸，但每走一平均自由路徑的長度時便會有機會發生非彈性碰撞而有機會改變其自旋方向。一般而言，在通常的電路中電子行經的路徑最少是平均自由路徑的幾千萬倍，而自旋也隨著不斷的翻轉，造成傳輸電子的自旋平均方向是無法在一般電路中量出。近年來由於材料製作的進步，導致電子的自旋可以在各種特殊的奈米幾何形狀下維持其方向不變。而這現象表現在穿隧機制上便是有可能在同一能量壁壘上同時發生上旋與下旋兩種並行通道的穿隧現象。但由於此兩種電子在鐵磁性物質中雖有某種分佈差異，但其總合必須守恆，因此此兩並行通道的穿隧現象並非完全獨立。而表現在傳輸現象上也使得人們可用外在磁場來控制兩種電子的傳輸行為，

而有更寬廣的空間與嶄新的方向來探討其中新穎的物理現象。人工合成的奈米結構技術的成熟，使得人們可確保自旋電子在前進的過程中維持一定方向，這兩種不同的電荷載子在電路中有不同的傳輸特性，而其對磁場的反應也不一樣，由此所引發的電阻變化，一般稱為自旋相關磁電阻。

本文介紹內容主要將針對各種磁電阻材料的發展歷史做一簡介。其中重要發現的年代綜列於表一。而這些發展顯示了用於磁電子元件的材料發展演進的一個重要的趨勢，就是由巨磁電阻(GMR)元件到穿隧磁電阻(TMR)元件再到與半導體複合的磁電子元件，見圖一，這些電子與自旋的傳輸原理與應用將詳述於後。

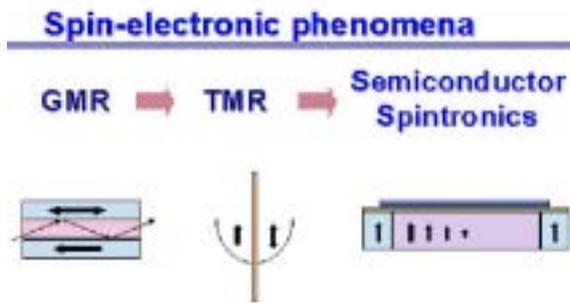
自旋電子相關傳輸

除了超導體中的古柏電子對外，任何導體中的電子在傳輸的過程中都會與原子核或其電子碰撞而有能量的損耗。金屬物質上的電子傳輸過程中，也就是因為此原因會有能量損耗，這結果表現在電路上的測量值就是電阻。人們對電阻的發現並加以應用與電學的發現可說是同一年代，而法拉第發現磁與電可互相影響後，認知磁場可影響電子的運動，這可說是最早所認識到的磁電阻(magnetoresistance)。早在一、二世紀前便知道外加磁場可改變電阻值的大小，在非磁性金屬上的成因是 Lorentz 力(常磁電阻，Ordinary magnetoresistance, OMR)，而在磁性金屬上則主要是由於量子效應中的 Spin-orbital 效應所引起的(異向磁電阻，Anisotropy magnetoresistance, AMR)。

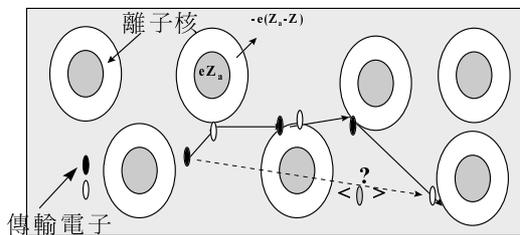
這種對磁電阻的認知在 1988 年 Baibich 等人在多層薄膜上發現一種巨大的負磁電阻效應之後，有了革命性的變化。從 Baibich 等人發現巨磁電阻(Giant Magnetoresistance, GMR)後，又很快的發現了龐磁電阻(Colossal Magne-

表一 自旋電子相關傳輸發展里程碑

| | | | | | | | | | | |
|------|-------|------|-------|------|------|------|------|----------------|------|------|
| 年 | 1986 | 1988 | 1990 | 1990 | 1991 | 1995 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 |
| 材料性質 | 反鐵磁耦合 | GMR | 鐵磁半導體 | CMR | 自旋閥 | TMR | 鏡面反射 | Spin injection | NOL | 半金屬 |



圖一 磁電阻型材料演變



圖二 兩種自旋電子在多次碰撞後，其自旋記憶會失去，而只保留電荷的特性。

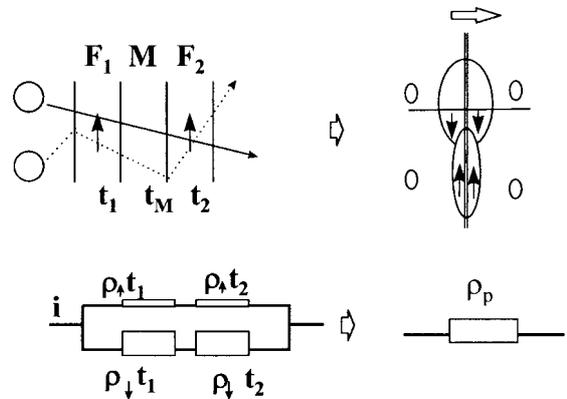
toresistance, **CMR**) 與 **穿隧磁電阻** (Tunneling Magnetoresistance, **TMR**)。目前瞭解到，這些新發現的磁電阻是由於電子自旋造成有兩種不同形式的電子，在磁場下的歧異表現所造成。電子元件中的電流是電荷載子流動造成的，但電荷載子是有兩種自旋方向的事實從前卻為大多數人所忽略。

磁電阻原理與分類

綜合前述，除了一、二世紀前所發現的**常磁電阻**、**異向磁電阻**外，近十幾年來所發現**自旋相關磁電阻**可分三類：**巨磁電阻**，**超巨磁電阻**與**穿隧磁電阻**。這些自旋相關磁電阻有共同的特性：**磁電阻變化大**、**無方向性**及**負磁電阻變化行爲**。

巨磁電阻

前面提到，傳輸電子除了電荷外，尚有一個重要的特徵《自旋》卻是我們在一般電路量測中未曾觀查到的，其主要的原因可以由圖二



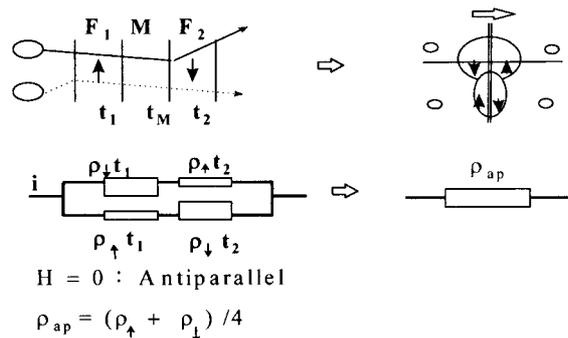
$H = H_S$: Parallel

$$\rho_p = (\rho_{\uparrow} \rho_{\downarrow}) / (\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})$$

圖三 飽合磁場下的三明治結構的 GMR 與傳輸機制示意圖

表明，其中上旋(圖中黑色)與下旋(圖中白色)兩種電子雖然同時在電路中傳輸，但每走一平均自由路徑的長度時便有會與離子核碰撞而有機會改變其自旋方向。一般而言，在通常的電路中電子行經的路徑最少是平均自由路徑的幾千萬倍，而自旋也隨著不斷的翻轉，造成傳輸電子的自旋平均方向是無法在一般電路中量出。如果要維持電路中傳輸電子的自旋方向固定不變，唯一的方法就是在大約平均自由路徑的長度上加入一些磁性物質來固定電子的自旋方向，使得傳輸電子雖然經過無數次的碰撞但由於加入的磁性物質影響而仍然可以保持自旋方向始終固定不變。如此一來，在同一電路中，由於有兩種不同自旋但卻有同樣電荷的傳輸電子在流動著，因此可等價的視為一個有兩種傳輸管道的並聯線路。另兩種自旋相關的傳輸現象，**CMR** 與 **TMR** 也可以類似的概念理解，雖然 **TMR** 是穿隧而非傳導。

巨磁電阻的成因可簡單以圖三及四說明，在三明治層狀結構中，左右兩邊均為磁性層而中間為金屬層。金屬層的厚度約為十奈米量級，以便維持電子通過時的自旋方向。在飽合



圖四 零磁場下的三明治結構的 GMR 與傳輸機制示意圖

磁場下，兩磁性金屬層的磁化沿同一方向排列，圖三中，兩不同自旋方向的電子在通過左磁性層時，自旋方向與左磁性層(F_1)的磁化方向相同的較易通過(圖中有色圓圈，電阻小)，相反者較難通過(圖中空白圓圈，電阻大)。當電子經過右磁性層時也發生同樣的現象，故可視為一串並聯之等效電路圖。圖四表在零磁場下，左右兩磁性層之磁化方向不同時之結果。比較磁化反向排列與順向排列的等效電阻值後便可瞭解為何磁場可影響其電阻變化了。GMR 在外加磁場下均是呈現負磁電阻的效應，這也是與常磁電阻及異向磁電阻最不一樣之處了。

由圖四下方的磁電阻比值很清楚的知道 GMR 的值與金屬層中的上旋與下旋的電子的差異性成正比的關係，因此可知兩磁性層的物性及中間金屬層的厚度都是決定 GMR 大小的主因。兩磁性層間的金屬層厚度除了要薄到足以維持傳輸電子的自旋記憶外，尚需有恰當的厚度使得兩磁性層可透過金屬層中自由電子形成 RKKY 式的間接交互作用力而有反鐵磁的耦合。GMR 的量測方式一般分兩類，一是 CIP(Current In Plane)及 CPP(Current Perpendicular to Plane)。由於 CPP 中傳輸電子是強迫經過兩磁性層而 CIP 則是利用漫遊的方式往返兩磁性層間，因此 CPP 的 GMR 效率較佳且中間金屬層的厚度可較厚。然而由於 CPP 的接點製作的技術層次較高，因此也就較少人使用。

對 GMR 的機制有了瞭解後，知道三件事是製造器件中不可或缺的：一、差異性：材料中上旋與下旋的電阻需有差異性，而且愈大愈



圖五 自旋閥結構示意圖，釘扎層上為反鐵磁層，利用交互作用力固定釘扎層內之磁化

好。二、自旋記憶：自旋電子行經的一般金屬材料區的長度需讓電子自旋的記憶可以保存，這長度一般是平均自由路徑的 3-5 倍，所以室溫下使用良導體為較佳的非磁性金屬材料。三、對比態：外加磁場與零磁場下，磁性層要有顯著的對比態，如此才可能有良好的 GMR。掌握住這三個原則後，除了上述的三明治結構外，另有許多不同形式的 GMR 結構都被發展出來。

自旋閥薄膜 (spinvalve)

GMR 中目前以自旋閥式磁電阻的實用性最高，而其主要作法是將其中一磁性層釘扎住而讓另一層中的磁化自由活動(圖五)。一般而言，釘扎層的上方均是利用一反鐵磁層以交互偏壓場來釘扎住釘扎層，而中間金屬層的厚度通常要厚到足以切斷兩磁性層間的 RKKY 式的間接交互作用力，但又要薄到足以維持自旋記憶。由於兩磁性層間只靠較微弱的靜磁力反向的耦合著，通常在極小的外場下極可造成自由層磁化的轉動而出現對比態，自旋電子間的差異性使得 GMR 很容易在很小的環境改變下顯現出來。

龐磁電阻 (CMR)

由於高溫超導材料的研究，科學家發現錳及稀土元素所形成的鈣鈦礦(perovskite)結構化合物 $(R_{1-x}A_x)MnO_3$ 具有龐磁電阻(colossal magnetoresistance)的現象(其中 R 是三價的稀土元素，A 是二價的鹼土族離子)。它由磁場的變化所造成電阻值的改變，比傳統的金屬或合金大了數十倍到一百倍，因而吸引了許多的注意與投入。此類化合物在降溫至臨界溫度時，其

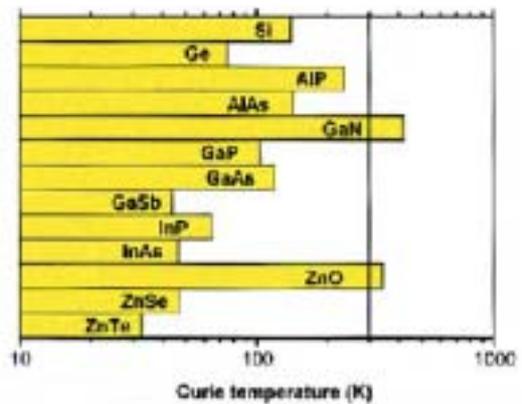
導電性會由半導體轉變為金屬，磁性則會由順磁轉變為鐵磁。雖然早在 1951 年，Zener 以雙交換(double exchange)模型，已解釋 $(La_{1-x}A_x)MnO_3$ 中電子自旋(或電洞)如何經由相鄰錳離子及其間氧離子來傳遞的導電機制及伴隨而來的鐵磁性。不過此模型並不能解釋龐磁電阻的成因。近年來，則有許多模型被提出以解釋龐磁電阻的複雜現象，其中以複合偏極子(composite polaron)模型較為成功。不過由於此類氧化物的居禮溫度遠低於室溫，所需的飽和磁場又非常大，因此離現實應用還有相當的距離。

半磁半導體(Diluted magnetic semiconductor)

由於半導體材料與磁性材料有許多互補的特性，近來來有許多研究投注在半磁半導體材料的研究上，以期望能把這兩項材料的優點集合在一起。磁性材料通常以膜或點的方式複合於半導體材料。因此我們可以利用外加磁場來控制磁性材料內電子自旋方向，並將這些自旋極化的電子注入半導體材料內。除了更進一步了解此種材料的磁特性外，目前最重要的是將其居禮溫度提高到室溫以上，如此才能將原件實用化。圖六是由理論所預測摻有錳(百分之五的陽離子被錳取代)的各種 P 型半導體的居禮溫度，其中絕大多數的材料，其居禮溫度都遠低於室溫。

穿隧磁電阻 (TMR)

穿隧磁電阻薄膜技術採用兩個磁性層間夾著數個原子厚的絕緣層的構造。TMR 的效應在 1970 年即被發現，但直到 1990 年代才被廣泛認知其高附加價值的用途，這主要是由於在室溫下，具有高 MR 比值的薄膜被開發出來。目前主要使用的絕緣層仍以 Al 膜氧化為主。若要實用，TMR 膜的電阻值需降低到可與元件中其它器件匹配。雖然絕緣層變薄，電阻值就隨之下降，但令人困擾的是，MR 比值也隨之下降而導致零敏感度降低。世界各大研發單位都致力開發如何降低電阻值到實用範圍而又能維持高 MR 比值的氧化技術。通常在實用上，自旋閥式的結構也被採用。有時為了確定自由層中是近於單磁區結構以提昇 MR 比值，也



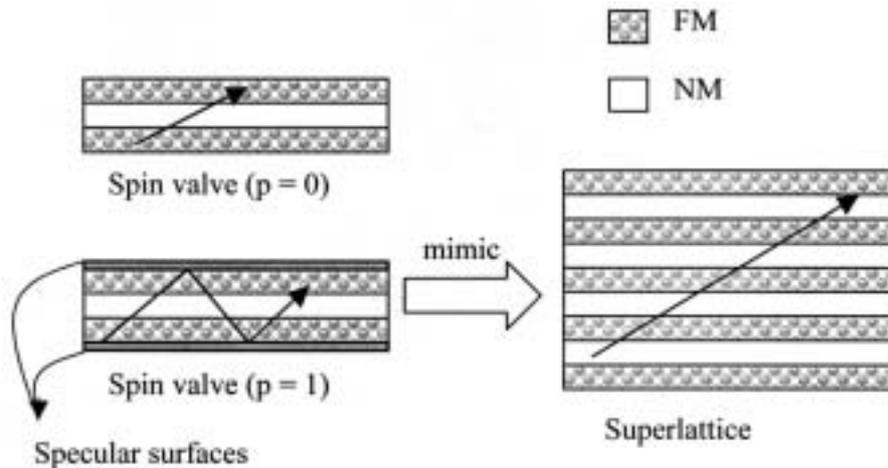
圖六 半磁半導體的居禮溫度預測圖：From Dietl, et al Science, 1019 Feb (2000)

在自由層兩側加入硬磁層以提供偏壓場。近兩年內，適用於 MRAM 及硬碟讀取磁頭的 TMR 薄膜開發成功後，更使得 TMR 具有無限的遠景。

鏡面反射

鏡面反射首先由 Fuchs 在 1938 年提出，是指電子在薄膜表面受到反射後仍然保持入射前的自旋方向，使電子的平均自由路徑不會受到薄膜厚度的影響，如圖七所示。MR 元件應用的要求是在低磁場範圍內有高的靈敏度，即 $\Delta R / R$ 值高， $(Fe / Cr)_N$ 或 $(Co / Cu)_N$ 多層膜具有極高的 MR 值，但飽和場太高而無法應用在微小元件上。自旋閥的工作磁場小於數十 Oe，其 MR 值卻遠小於多層膜，若自旋閥界面產生鏡面反射，有機會結合兩者的好處，使自旋閥有多層膜的高 MR 值表現。

鏡面反射和 GMR 之間的關係目前尚無定論，但一些學者普遍相信如果在自旋閥表面有鏡面的表面，有機會可使 MR 值如多層膜般大於 100%，但至今仍然無法證實或否認此假設。比較 $Co / Cu / Co$ 的自旋閥和多層膜的差別，室溫時的最大值分別為由 Egelhoff 製作的 $NiO / Co(20) / Cu(20) / Co(20\text{\AA})$ 自旋閥，最大 MR 值為 19.6%，及 Parkin 製作的 $[Co(9) / Cu(10\text{\AA})]_{20}$ 多層膜，MR 值為 110%，若多層膜和自旋閥的厚度相同，可期望自旋閥的 MR 值仍然有五倍的成長空間，但事實上，自旋閥 Cu 層厚度最小極限值為 20 Å (為使自由層的矯頑場夠小)，多層膜的 Cu 厚度為 10 Å，自旋閥仍然無法像多層膜一樣高的 MR 值。



圖七 主要電子在磁化方向平行薄膜中的平均自由路徑示意圖

NOL 界面 (nano-oxidized layer)

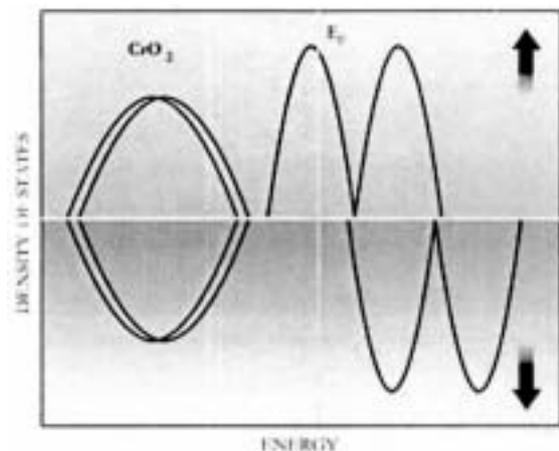
最近發展出 nano-oxidized layer (NOL) 的概念，他們在 CoFe 層產生自然氧化層，不但可提升 MR 值，也增加被固定層的交換場大小。為了更提升 NOL 的影響，也有在自由層及被固定層中間加入 NOL，基本結構的 MR 值為 8.1%，在固定層加入 NOL，MR 值提升至 11.2%，同時在自由層及被固定層都加入 NOL，MR 值提升至 13.9%。

自旋注入 (spin injection)

由於自旋電子的發展，自旋注入 (spin injection) 最近亦成為很熱門的課題，當電子從磁性的金屬通過介面到非磁性金屬或者半導體甚至超導體，我們可以將它視為一自旋方向一致的磁化電流，在進入非磁性金屬後，主要受到自旋軌道效應 (spin-orbit effects) 的影響逐漸擴散，在大於自旋擴散長度 (spin diffusion length) 後失去記憶。而在自旋擴散長度內，這種自旋極化的電流可以藉著實驗量測到。這種自旋注入方式目前有機會利用到量子電腦元件中。

半金屬 (half-metal)

半金屬鐵磁物質的發現最早是由於理論預測到 NiMnSb 具有 100% 的自旋極化，接著 CrO₂、Fe₃O₄ 以及 Sr₂FeMoO₆ 等材料陸續被發現。在半金屬中，其中一條自旋通道 (spin channel) 是金屬性的，另外一條自旋通道則是半導體性



圖八 在半金屬中，其中一條自旋通道 (spin channel) 是金屬性的，另外一條自旋通道則是半導體性的

的，這樣的特性造成了很不尋常的傳輸性質。一方面，半金屬特殊的電子能帶結構吸引了許多基礎的研究；另一方面，由於它們具有極高的自旋極化，因此可能成為自旋電子元件有潛力的材料。

展望

目前磁電阻不但是基礎研究問題，但同時也是最現代而有經濟規模的千億位元記憶媒體及磁電子學的問題。自旋相關傳輸在基礎研究方面的性質與材料的製作真是日新月異。物理方面，自旋相關電子在傳輸、穿隧的性質與非極化電子有甚為不同的結果。而 CMR 的 MnO 面間奇異行為更是吸引無數實驗與理論學家投

入。只有在新結構出現時，新的物理現象才可被實驗學家量測，而理論學家才可進一步分析與預測，而電子專家才可更進一步的設計出實用的磁電子元件。因為實際上在各種奈米元件中，自旋相關傳輸都會發生，所以未來不但需要化學與材料學家提供新穎的材料與製程，而更進一步了解以及製作新的材料與原件，也需物理與工程方面的人才，所以世界各國如火如荼地正在進行各種跨領域的溝通與合作，台灣目前站在一個很好的基礎上，也正朝這個方向努力，以期能在這波自旋電子的革命中領先。
聯絡方式：張慶瑞(crchang@phys.ntu.edu.tw)

參考文獻

- [1] J. L. Simonds, "Magnetoelectronics-Today and Tomorrow", *Physics Today*, 26, Apr. 1995.
- [2] G. A. Prinz, "Magnetoelectronics", 1660, 27, vol. 282, Nov., 1998.
- [3] 張慶瑞，『微磁學與介觀尺度的磁性體』，物理雙月刊，十八卷四期，p. 491，1996年八月。
- [4] "MRAM 最新現況"，39 頁，磁性技術協會會訊廿三期，中華民國 89 年一月。吳品賢翻譯自"日經電子"1999 年 11 月 15 日(No.757)。
- [5] 張慶瑞，『旋轉的新世紀』，物理雙月刊，二十二卷六期，2000 年十二月。
- [6] 張慶瑞、盧志權，經濟部磁性技術手冊第十一篇 磁電子學及其相關元件 第四十三章 磁性自旋電子元件。
- [7] MRAM 報告書 (翻譯自 *Future Electron Devices* vol.10, p.15, 1999)，見自旋電子網站(<http://www.phys.ntu.edu.tw/~spin>)
- [8] 張慶瑞、李元仁，『電子元件夢幻中的記憶體—MRAM』，新通訊元件，2001 年三月號。
- [9] 張慶瑞，『磁阻式隨機存取記憶體(MRAM)的現況與展望』，半導體科技，2001 年八月號。
- [10] "穿隧式詞阻在記憶體與讀取頭上的運用與展望"，3 頁，磁性技術協會會訊廿四期，中華民國 89 年四月。吳品賢翻譯自"日經電子"1999 年 12 月 23 日(No.759)。
- [11] J. Barnas, A. Fert, *Phys. Rev. Lett.*, 80, (1998) 1058.
- [12] D.K. Ferry, S.M. Goodnick, "Transport in Nanostructure", Cambridge Univ. Press, 1997
- [13] S. Datta, "Electronic Transport in Mesoscopic Systems", Cambridge Univ. Press, 1995
- [14] W. F. Egelhoff, Jr. P. J. Chen and M. D. Stile, "Specular Electron Scattering in Giant Magnetoresistance Spin Valves", *IEEE Trans. Magn.* 33, p3580 (1997).
- [15] H. Sakakima, E. Hirota and Y. Kawawake, "Enhanced GMR in [NiFe / Cu / Co] with Specular Reflective Capping Layers", *J. Magn. Magn. Mat.* 184, p49 (1998).