新型磁电阻探索与多态数据存储应用

田玉峰¹, 柏利慧¹, 康仕寿¹, 陈延学¹, 刘国磊¹, 梅良模¹, 颜世申^{1,2*}

1. 山东大学物理学院, 济南 250100;

2. 喀什大学物理与电气工程学院, 喀什 844006

* 联系人, E-mail: shishenyan@sdu.edu.cn

2020-11-06 收稿, 2020-12-22 修回, 2020-12-23 接受, 2020-12-24 网络版发表

国家自然科学基金(11774016, 11774199, 51871112)和高等学校学科创新引智计划(B13029)资助

摘要 随着现代信息存储与通信技术的快速发展, 人们希望新型的电子器件能兼具低功耗、非易失、高密度等优异性能, 甚至能实现信息的存储、处理与通信三位一体的功能, 因而对材料和器件的研究提出了巨大的挑战. 为满足上述需求, 我们课题组一方面在多种新材料和器件中探索新的磁电阻效应, 深入理解自旋相关输运的物理机理, 进而获得有效调控自旋相关输运的新途径; 另一方面, 基于多物理效应调控材料和器件的磁电阻, 进而获得可用于多态信息存储的自旋电子学原型器件. 在新型磁电阻探索方面, 本文将介绍非晶浓磁半导体的负磁电阻、单晶CoZnO磁性半导体硬带跃迁区的正磁电阻、非磁肖特基异质结中的新型整流磁电阻以及非对称势垒磁性隧道结中的隧穿整流磁电阻. 在多态数据存储方面, 本文将介绍氧化物异质结中可用电磁场调控的4电阻态、磁性异质结中基于剩磁调控的10电阻态以及磁性单层膜中基于自旋轨道矩效应的10电阻态.

关键词 磁电阻, 多态数据存储, 自旋电子学, 磁性异质结, 自旋相关输运

以半导体晶体管器件和集成电路技术为代表的微电子产业推动人类进入了信息时代. 随着集成电路技术进入纳米尺度, 硅微电子技术受到来自物理(绝缘层量子隧穿效应、原子统计涨落等)、技术(寄生电容、光刻技术等)和经济(制造成本高等)三方面的限制和挑战, 迫切需要通过新材料、新物理效应的探索研究, 研发兼具低功耗、非易失、高密度等优异性能, 甚至能实现信息的存储、处理与通信三位一体功能的新型电子器件, 从而满足日益增长的现代信息存储与通信技术的需求. 传统的微电子学仅仅利用了电子具有电荷这一特性, 而早在20世纪初, 理论物理学家狄拉克就曾明确指出, 电子不仅具有电荷, 而且还具有自旋 $\pm\hbar/2$ ($\hbar$ 为约化普朗克常数). 将自旋引入电子学中, 既增加了调节电子学性能的参数, 又增加了电子学中的自旋动力学过程, 使电子学发生了巨大的变化, 并逐渐发展成一

门以研究自旋相关的现象和器件为主的新兴学科—自旋电子学. 自旋电子学是磁学、材料科学和电子学交叉融合的结果, 它的核心是自旋相关导电, 即电导或电阻随导电电子自旋取向不同而不同, 自旋的产生、注入、输运、检测与控制是自旋电子学的重要研究内容.

1 新型磁电阻探索

自旋相关导电的研究可以追溯到1936年Mott^[1]对过渡金属电导的解释. 随后, Fert和Campbell^[2]通过对铁磁金属电导的系统研究, 完善了自旋相关散射的双通道导电机制. 1975年, Jullière^[3]发现, Fe/Ge-O/Co隧道结的电阻也与传导电子自旋相关. 直到1988年, Binasch等人^[4]和Baibich等人^[5]在Fe/Cr多层膜及超晶格体系中发现巨磁电阻效应, 奠定了自旋电子学的基础. 1991年, Dieny等人^[6]发展了结构简单、低场灵敏度较高的自旋

引用格式: 田玉峰, 柏利慧, 康仕寿, 等. 新型磁电阻探索与多态数据存储应用. 科学通报, 2021, 66: 2071–2084

Tian Y F, Bai L H, Kang S S, et al. Novel magnetoresistance explorations and multistate data storage applications (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2071–2084, doi: 10.1360/TB-2020-1439

阀结构,促进了巨磁电阻器件化的进程,导致传感器和磁盘读头的巨大革新.巨磁电阻效应的成功极大地鼓舞了探索具有更高磁电阻效应器件的研究.继在铁磁金属/ Al_2O_3 /铁磁金属隧道结中发现稳定的室温隧穿磁电阻效应后^[7],2001年,理论预言在单晶 MgO 势垒磁隧道结中存在更高的隧穿磁电阻^[8],并很快被实验证实^[9,10],这也是自旋电子学领域的重大突破之一.与此同时,在钙钛矿锰氧化物中由外磁场诱发金属-绝缘体转变导致的庞磁电阻效应也重新获得重视^[11];在仅含单个磁性层的隧道结中发现由磁各向异性导致的隧穿各向异性磁电阻^[12];在硅基非磁性异质结中发现由空间电荷效应导致的显著磁电阻效应^[13];在二极管辅助的硅基复合器件中发现由霍尔效应和二极管非线性输运结合导致的正磁电阻效应^[14];在重金属/磁性金属或绝缘体异质结中发现由自旋霍尔效应和逆自旋霍尔效应引起的自旋霍尔磁电阻效应^[15];在强自旋轨道耦合的重金属薄膜中发现与自旋霍尔效应和Hanle效应相关的Hanle磁电阻效应^[16].各种新奇磁电阻效应的发现,都不同程度地加深了人们对自旋相关输运的理解,也促进了磁随机存储器、自旋纳米振荡器、自旋逻辑等原型器件的研发.下面从3个方面介绍我们课题组在新奇磁电阻探索方面的工作.

1.1 非晶浓磁半导体的变程跃迁负磁电阻效应

氧化物磁性薄膜是重要的自旋电子学材料,研究其磁电阻的机理对理解低维体系中自旋相关输运和有效操控电子自旋都至关重要.我们课题组创新性地提出了制备过渡金属元素含量较高的铁磁半导体(浓磁半导体)的新途径:在远离热平衡状态下,通过交替溅射几个原子层厚度的金属和氧化物,打破热平衡相图对固溶度的限制,获得过渡金属元素含量较高的亚稳相.利用这

种方法,成功制备了居里温度高于室温、室温饱和磁化强度高达 500 emu/cm^3 的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{1-y}$ 、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{1-y}$ 等浓磁半导体,有望克服稀磁半导体居里温度低、饱和磁化强度低、难以在实际器件中应用的难题.

研究发现,氧化物浓磁半导体虽然普遍具有如图1所示的“双峰”负磁电阻^[17],但是却表现出了截然不同的电输运机理.例如,在 $(\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{3-y}$ 中发现了Mott变程跃迁^[18];在 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{1-y}$ 和 $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-y}$ 中发现了Efros变程跃迁^[19];在 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{1-y}$ 和 $(\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{O}_{3-y}$ 中发现了硬带跃迁^[20,21].为了更好地理解氧化物浓磁半导体中磁电阻与电输运之间的内在关联,我们首次提出了自旋依赖的电子变程跃迁理论模型,在同一框架下考虑电子电荷间的库仑作用、电子自旋间的交换作用、单电子激发后的多电子弛豫过程引起的刚性势垒和输运电荷自旋极化率对输运的影响,不仅定量地解释了磁电阻的机理,还提供了一种测量自旋极化率的新方法.

Fe掺杂 In_2O_3 磁性半导体的理论计算结果表明,在高过渡族元素含量的浓磁半导体中,过渡族元素的3d电子是强局域的,不参与导电,只提供局域自旋;而氧空位载流子则是弱局域的,通过在不同局域态之间跃迁参与导电.载流子与局域磁矩间强的交换作用会使两者自旋方向平行取向^[22],因此,浓磁半导体中载流子是自旋极化的,不仅与电荷相关的局域电势能对输运有影响,而且与自旋相关的局域磁势能也会影响电子输运.导电性最终取决于跃迁初末态之间的能量差^[17-19].

综合考虑跃迁距离、跃迁初末态的能量差、温度、初末态磁矩取向以及自旋极化率对输运的影响,局域态*i*和*j*之间的跃迁电阻 ρ_{ij} 可以表示为

$$\rho_{ij} = \frac{\rho_0}{1 + P^2 \cos \theta} \exp(2r / \zeta + \varepsilon / k_B T), \quad (1)$$

图1 (网络版彩色)氧化物浓磁半导体的负磁电阻^[17]. $(\text{In}_{0.31}\text{Fe}_{0.69})_2\text{O}_{3-y}$ (a)和 $\text{Ti}_{0.24}\text{Co}_{0.76}\text{O}_{2-y}$ (b)在低温5 K下的磁滞回线和磁电阻曲线

Figure 1 (Color online) Negative magnetoresistance of the condensed oxide magnetic semiconductors^[17]. The magnetoresistance and the hysteresis loops of the $(\text{In}_{0.31}\text{Fe}_{0.69})_2\text{O}_{3-y}$ (a) and $\text{Ti}_{0.24}\text{Co}_{0.76}\text{O}_{2-y}$ (b) measured at 5 K

其中, $r=|r_i-r_f|$ 是跃迁初末态的距离, ζ 是局域长度, P 是载流子自旋极化率, θ 是初末态自旋间的夹角, ε 是跃迁过程中初末态的能量差, ρ_0 是电阻常数, k_B 是波尔兹曼常数. 原则上, ε 包含跃迁过程所有电和磁的相互作用能, 包括库仑能、交换能、塞曼能、自旋轨道耦合能等, 但在不同体系中对输运起决定作用的相互作用能也各不相同. 在浓磁氧化物半导体中, ε 可以表示为

$$\varepsilon = E_H + \frac{C}{r^n} - \frac{J \cos \theta}{r^n}, \quad (2)$$

其中, E_H 代表多电子弛豫导致的硬带能, $\frac{C}{r^n}$ 项代表电相互作用能($n=1$ 代表库仑能; $n=3$ 代表关联能), $-\frac{J \cos \theta}{r^n}$ 项代表磁交换能, C 和 J 是两个系数. 将式(2)代入式(1), 可以计算最佳跃迁距离 r_h 和跃迁过程中最小的电阻:

$$r_h = \left[\frac{n \zeta (C - J \cos \theta)}{2 k_B T} \right]^{1/(n+1)}, \quad (3)$$

$$\rho_{ij} = \frac{\rho_0}{1 + P^2 \cos \theta} \exp \left[\frac{T_H}{T} + \left(\frac{T_N}{T} \right)^{\frac{1}{n+1}} \right], \quad (4)$$

$$\text{其中, } T_H = \frac{E_H}{k_B}, T_N = \left(\frac{n+1}{n} \right)^{n+1} \frac{n 2^n (C - J \cos \theta)}{k_B \zeta^n}.$$

另外, 考虑到不同局域态的磁矩随外磁场变化, 跃迁初末态的夹角 θ 也随磁场变化. 假定局域磁矩易轴随机分布, 通过对体系 $\cos \theta$ 取平均 $\langle \cos \theta \rangle = m^2$ 的方式来描述外加磁场对输运的影响, m 是归一化的磁化强度. 退磁态 $\langle \cos \theta \rangle = m^2 = 0$, 饱和磁场下 $\langle \cos \theta \rangle = m^2 = 1$. 最终的跃迁电阻可以表示为

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + P^2 \langle \cos \theta \rangle} \exp \left[\frac{T_H}{T} + \left(\frac{\langle T_N \rangle}{T} \right)^{\frac{1}{n+1}} \right], \quad (5)$$

$$\text{其中, } \langle T_N \rangle = \left(\frac{n+1}{n} \right)^{n+1} \frac{n 2^n (C - J \langle \cos \theta \rangle)}{k_B \zeta^n}.$$

理论与实验研究表明, 电子输运机理、载流子间的相互作用、载流子浓度之间的内在关联可以通过库仑屏蔽长度 r_s 、局域长度 ζ 、跃迁距离 r_h 的相对大小来理解. 当浓磁半导体中载流子浓度很高时, 其库仑屏蔽长度 $r_s = [\kappa k_B T / (e^2 (n_0 + p_0))]^{1/2}$ (其中, n_0 和 p_0 是电子和空穴热平衡时的浓度)很小, 满足 $r_s \ll r_h$ 和 $r_s \ll \zeta$, 此时体系载流子之间的库仑相互作用、多电子弛豫效应可以忽略, 即 $E_H = 0$, $n=3$, $C_n = \frac{\alpha_1}{g}$. 其中, C_n 是跃迁初末态能量差的

系数, g 代表费米面处的态密度. 可以得到 $\varepsilon = \frac{\alpha_1}{g r^3}$, 式(5)

$$\text{可简化为经典Mott变程跃迁导电} \left[\rho = \rho_0 \exp \left[\left(\frac{T_{M0}}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \right].$$

与此相反, 当体系载流子浓度很低时, 库仑屏蔽长度很大, 满足 $\zeta \ll r_s$ 和 $r_h \ll r_s$, 此时库仑屏蔽作用可以被忽略. 在此前提下, 极低温时跃迁距离可以比局域长度大, 体系满足 $\zeta < r_h \ll r_s$, 这时, 电子电荷的库仑相互作用和多电子弛豫引起的硬带能均对电子输运有重要影响($E_H \neq 0$); 而当温度较高时, 跃迁距离可能比局域长度小, 体系满足 $r_h < \zeta \ll r_s$, 这时, 因为跃迁是在局域长度内, 多电子弛豫过程可以被忽略($E_H = 0$), 所以库仑相互作用决定电子输运, 式(5)可简化为经典Efros变程跃迁

$$\text{导电} \left[\rho = \rho_0 \exp \left[\left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right].$$

另外, 自旋依赖的变程跃迁理论模型为实验探测铁磁半导体中输运电荷的自旋极化率提供了新方法. 不同于常规的通过磁隧道结的隧穿电阻或超导异质结中的Andreev反射来测量电子自旋极化率的方法, 通过理论拟合铁磁半导体电阻随温度和磁场变化的实验结果, 也可以很方便地得到铁磁半导体中输运电荷的自旋极化率. 利用上述方法, 我们测得 $\text{Zn}_{0.31}\text{Co}_{0.69}\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{0.14}\text{Fe}_{0.86}\text{O}$ 、 $\text{Ti}_{0.24}\text{Co}_{0.76}\text{O}_2$ 浓磁半导体的自旋极化率分别为36%^[20]、30%^[20]、21.9%^[19].

这项工作的意义在于, 从理论上揭示了由于磁性半导体中电荷之间的库仑作用、自旋之间的交换作用等因素对自旋极化电荷输运的相对贡献不同, 磁性半导体可以表现出不同的输运机理. 从应用的角度看, 自旋依赖的变程跃迁理论提供了一个通过简单的输运测量探测浓磁半导体中输运电荷自旋极化率的强有力工具.

1.2 单晶CoZnO磁性半导体硬带跃迁区的正磁电阻效应

自从Dietl等人^[23]理论预言在过渡族元素掺杂的宽禁带半导体中能获得室温稀磁半导体以来, 过渡族元素掺杂氧化物, 特别是ZnO基稀磁半导体获得了广泛的关注. 虽然单晶稀磁半导体因其母体微结构周期性排列易于进行理论模拟, 是研究磁性起源和自旋输运的理想体系, 但是不同研究组的实验结果很不相同, 甚

至得出截然相反的结论^[24,25]. 要想深入地理解稀磁半导体中的磁性起源和自旋相关运输, 需要对运输和磁电阻进行定量的分析研究. 为此, 我们用分子束外延方法在Al₂O₃衬底上生长了600 nm厚的高品质CoZnO单晶稀磁半导体^[26]. 原位高能电子衍射和非原位X射线衍射的测量结果印证了CoZnO样品是单晶纤锌矿结构. 另外, 原位X射线光电子能谱证明, Co原子在样品中是+2价的, 充分说明Co²⁺替代了Zn²⁺原子.

下面我们将定量分析其电输运特性. 实验上发现, 低温下零场电阻 $\ln \rho$ 与温度 T^{-1} 呈线性关系, 表明导电机理为硬带跃迁^[17]. 在5 T外磁场下, 电阻 $\ln \rho$ 偏离该线性关系, 既表明在该区域存在大的正磁电阻, 也表明磁场可以改变运输的机理. 考虑到在非磁ZnO对比样品中也测到了同样的线性关系, 我们认为, 样品中的硬带能来自非磁的电极化子激发导致的多电子弛豫效应^[27], 而不是载流子与局域磁矩之间的磁交换作用. 当温度升高时, 零场和5 T外磁场下的电阻曲线重合, 表明磁电阻消失, 此时电阻 $\ln \rho$ 与温度 $T^{-1/2}$ 呈线性关系, 符合Efros变程跃迁导电模型, 表明载流子之间的长程库仑相互作用在该温度区间对运输起主导作用. 综合考虑硬带能和库仑能对运输的贡献, 零场电阻可以表示为

$$\rho = \rho_0 \exp\left[(T_{\text{ES}}/T)^{1/2} + E_{\text{H}}/k_{\text{B}}T\right], \quad (6)$$

其中, T_{ES} 是Efros变程跃迁的特征温度. 理论拟合给出如下拟合参数: 对于Zn_{0.979}Co_{0.021}O, $T_{\text{ES}}=57.968$ K, $E_{\text{H}}/k_{\text{B}}=11.491$ K, $\rho_0=214747$ Ω ; 对于Zn_{0.928}Co_{0.072}O, $T_{\text{ES}}=75.796$ K, $E_{\text{H}}/k_{\text{B}}=20.376$ K, $\rho_0=74339$ Ω . 进一步假定体系的介电常数为 $\kappa=10\epsilon_0$ (ϵ_0 为真空介电常数)^[28], 可推导出Zn_{0.979}Co_{0.021}O样品的局域长度 $\xi=8e^2/\kappa k_{\text{B}}T_{\text{ES}}$ 为230 nm, Zn_{0.928}Co_{0.072}O的局域长度为170 nm. 低温5 K时, 最佳跃迁距离 $r = \frac{1}{4}\xi\left(\frac{T_{\text{ES}}}{T}\right)^{1/2}$ 在Zn_{0.979}Co_{0.021}O样品中

为196 nm, 在Zn_{0.928}Co_{0.072}O样品中为171 nm. 根据掺杂浓度, 可以估算样品中掺杂Co原子之间的距离: Zn_{0.979}Co_{0.021}O样品中为1.05 nm, Zn_{0.928}Co_{0.072}O样品中为0.69 nm. 可以看出, 样品中局域长度和跃迁距离在同一个量级, 但都远远大于近邻掺杂原子间距, 表明Co-ZnO中载流子的局域长度可以覆盖很多Co原子, 载流子与Co原子之间的s,p-d交换作用使局域长度内所有Co原子的磁矩平行排列, 形成束缚磁极化子, 电子输运则主要通过弱局域载流子的变程跃迁实现.

如图2所示, 磁电阻测量发现, Zn_{0.979}Co_{0.021}O样品在5 K时有64%的正磁电阻^[26], 且该磁电阻不仅在6 T强磁场下仍不饱和, 而且没有磁滞现象, 说明该正磁电阻与体系磁矩翻转没有直接的关联, 既不同于通常稀磁半导体中由s-d交换作用引起的低场正磁电阻^[29], 也不同于浓磁半导体中“蝴蝶”状的双峰负磁电阻. 考虑到所研究的Co-ZnO样品厚600 nm, 将其看成三维体系更符合实际情况. 这时, 磁场引起载流子波函数的收缩效应, 会导致电子局域态之间跃迁概率减小, 从而使体系电阻明显变大. 在弱磁场情况下, 按照Kim和Lee^[27]及Efros和Shklovskii^[30]的理论工作:

$$\ln\left(\frac{\rho(H,T)}{\rho(0,T)}\right) \propto \frac{\xi^4}{\lambda^4} \left(\frac{E_{\text{H}}}{k_{\text{B}}T}\right)^{3\nu}, \quad (7)$$

其中, $\lambda = \left(\frac{c\hbar}{eH}\right)^{1/2}$, ξ 代表载流子的局域长度, ν 由体系零场电阻 $\ln \rho$ 随温度 $T^{-\nu}$ 的变化关系决定. 在硬带跃迁区域, $\nu=1$, 式(7)可以简化为

$$\ln\left(\frac{\rho(H,T)}{\rho(0,T)}\right) \propto \frac{H^2}{T^3}. \quad (8)$$

这与我们实验上发现的低场 H^2 变化关系相一致(图2(b)). 高场下, 磁场对波函数的约束效应可以比库仑相互作用更强^[30]. 我们假定它跟低场时有相似的形式:

图2 CoZnO中的正磁电阻效应^[26]. (a) Zn_{0.979}Co_{0.021}O样品在低温5 K的磁电阻曲线. $\ln(\rho_{\text{H}}/\rho_0)$ 在低场下随 H^2 (b)与高场下随 $H^{1/2}$ (c)的变化关系曲线
Figure 2 Positive magnetoresistance of the CoZnO^[26]. (a) The magnetoresistance of Zn_{0.979}Co_{0.021}O measured at 5 K. The field dependence of $\ln(\rho_{\text{H}}/\rho_0)$ as a function of H^2 (b) and $H^{1/2}$ (c)

$\ln\left(\frac{\rho(H,T)}{\rho(0,T)}\right) \propto \frac{f(H)}{T^3}$. 从图2(c)的实验结果可以得到 $f(H) \sim H^{1/2}$. 最后, 通过拟合不同样品在5 T外磁场下的 $\ln\left(\frac{\rho(H,T)}{\rho(0,T)}\right)$ 与 T^{-n} 的关系, 得到 $\text{Zn}_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{O}$ 样品满足 $n=2.57$, $\text{Zn}_{0.928}\text{Co}_{0.072}\text{O}$ 样品满足 $n=3$. 这与式(8)中理论预言的 $n=3$ 一致, 进一步印证了Co-ZnO单晶稀磁半导体的低温正磁电阻源自磁场作用下载流子波函数的收缩效应. 之所以未能发现自旋相关的输运现象, 是因为在所研究的Co-ZnO样品中, 低温下跃迁距离很大, 直接的磁交换作用是短程的, 所以可以被忽略. 换句话说, 从能量的观点来讲, 自旋相关的输运主要决定于跃迁过程中的磁相互作用能, 如交换作用能、塞曼能、自旋轨道耦合能等, 但是Co-ZnO体系中磁相互作用能比电相互作用能(库仑能和硬带能等)小得多, 所以未能体现出自旋相关的磁电阻效应.

通过对高品质Co-ZnO单晶样品电输运性质的定量研究发现, (1) 随着温度升高, 导电机理会从硬带跃迁经Efros变程跃迁转变为热激活导电; (2) 硬带跃迁区的正磁电阻来自磁场作用下载流子波函数的收缩效应; (3) 理论拟合与实验结果表明, Co-ZnO磁性半导体的本征铁磁性可用束缚磁极化子模型来解释.

1.3 整流磁电阻和隧穿整流磁电阻效应

整流效应和磁电阻效应都是电子器件的重要特性, 但两者的研究是相对独立的. 传统的电荷整流效应在半导体集成电路以及高频信号处理方面有着重要应用, 而磁电阻效应则广泛应用于磁传感器、磁存储器等领域, 推动了现代信息存储与处理技术的快速发展. 全新的整流磁电阻及自旋整流磁电阻效应则体现了整流和磁电阻效应的紧密关联, 阐明其物理机理并探索新的

磁电阻调控方式, 对研发新型多功能磁电阻器件具有重要的理论和应用价值.

首先, 在Al/Ge肖特基结中, 我们首次在实验上发现了整流磁电阻效应: 在交变电流作用下, 器件上整流电压随外磁场显著变化的现象. 如图3所示, 在50 μA 、1 KHz的正弦交变电流下, 室温下Al/Ge肖特基结整流磁电阻高达250%, 而其正常直流磁电阻效应仅为70%^[31]. 为了验证整流磁电阻的起源, 我们研究了4类对比样品: (1) Al/Ge/Al条状样品, 两个Al/Ge电极都是肖特基接触, 仍可以检测到200%的整流磁电阻, 说明整流磁电阻效应对样品形状不敏感; (2) In/Ge/In肖特基样品, 虽然表现出显著的整流效应, 但是磁电阻效应可以忽略, 未能检测到整流磁电阻效应; (3) $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}$ 浓磁半导体样品, 室温下有6%的负磁电阻, 但是没有整流效应, 也未观测到整流磁电阻; (4) 将In/Ge/In和 $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}$ 串联组成复合器件, 该器件既有整流效应, 也有磁电阻效应, 但是也没有观测到整流磁电阻效应, 进一步说明简单的整流与磁电阻效应的串联不能产生整流磁电阻. 上述实验结果充分说明, 整流磁电阻效应源自整流效应和磁电阻效应共同的作用. 在测量整流磁电阻时, 给器件通入正弦交流电流 $I = I_0 \sin(\omega t)$, 在任意磁场下实验测得的直流电压信号实际是交流电压 $V_H(t)$ 在整个交流周期 T 的平均值 $V_H = \frac{1}{T} \int_0^T V_H(t) dt$. 同理, 零场时整流电

压 $V_0 = \frac{1}{T} \int_0^T V_0(t) dt$. 最终, 可以计算出整流磁电阻 $\text{MR} = (V_H - V_0)/V_0 \times 100\%$. 在非磁性的Al/Ge肖特基异质结中, 磁场之所以能影响整流电压导致高磁场下仍不饱和的正磁电阻效应, 可以归因于外加磁场会导致局域态之间波函数的交叠减少, 进而使杂质态或界面态能带变窄、能级升高. 该过程本质上是非磁的轨道效应(洛伦兹效应), 而不是自旋相关的输运过程.

图3 (网络版彩色)整流磁电阻效应^[31]. Al/Ge/Al肖特基结室温的 I - V 曲线(a)、正常直流磁电阻曲线(b)和整流磁电阻曲线(c)
Figure 3 (Color online) Rectification magnetoresistance^[31]. The I - V curves (a), conventional MR (b), and rectification MR (c) of the Al/Ge/Al heterojunctions measured at 300 K

为了将自旋自由度引入整流磁电阻效应,我们利用两种绝缘材料构筑具有非对称复合势垒的磁性隧道结(图4)^[32].从图4(a)可以明显看出,器件的电流-电压曲线是非中心对称、非线性的,其中非线性说明隧道结中导电是通过电子隧穿导电,而非中心对称性则说明电子从势垒两边跃迁时遇到的势垒高度不同,这与复合势垒层中CoO和ZnO电子亲和能不同一致.因此,我们预期复合势垒磁隧道结同时具有电荷的整流效应和自旋相关的隧穿磁电阻效应.当输入交流电流时,磁隧道结上的整流电压会随着磁场变化,我们定义这种新型磁电阻效应为隧穿整流磁电阻TRMR= $\frac{V_{AP}-V_P}{V_P} \times 100\%$. $V_{AP} = \frac{1}{T} \int_0^T V_{AP}(t) dt$ 和 $V_P = \frac{1}{T} \int_0^T V_P(t) dt$ 分别是两个磁性层磁矩反平行与平行时整流电压在一个电流周期内的平均值.

另一方面,从施加不同幅值交流电流后的电流-电压曲线可以看出,改变交流幅值能显著改变磁隧道结的电阻,但是电流-电压曲线的非对称和非线性特性都得以保留,说明可以通过同时施加直流和交流电流来大幅度改变磁隧道结的电阻.如图4(b)所示,固定交流幅值,通过改变输入的直流电流,可以将所测整流电压信号上下“平移”,从而实现隧穿整流磁电阻在2200%(DC=-29 nA)~300%(DC=-30 nA)范围内的显著调控.需要指出的是,这里隧穿整流磁电阻的正负更多指的是数学意义上的正负,不同于通常的负隧穿磁电阻代表“平行态高电阻,反平行态低电阻”.为了进一步证明隧穿整流磁电阻确实来自非对称势垒的隧穿效应,我

们将磁性隧道结软击穿以消除非对称隧穿势垒.实验发现,当导电从非线性的隧穿导电变为线性的欧姆导电后,隧穿磁电阻及隧穿整流磁电阻同时消失了.隧穿整流磁电阻将电荷的整流效应与自旋相关的隧穿效应在非对称复合势垒磁性隧道结中有机集成到一起,不仅可以调整输入的交流与直流电流的相对比例来显著调控磁电阻^[32,33],而且能克服正常隧穿磁电阻随电压增大迅速减弱的缺点,为新型自旋电子器件的研发提供了新思路.

对界面特性敏感的整流磁电阻效应为区分界面和体材料输运性质提供了可能^[33,34],而在通常的电输运测量中,实际测得的是体材料和界面构成的等效串联电路的性质,并不能有效区分界面和体材料的输运性质.以In/GeO/Ge肖特基异质结为例^[34],由于任何纯电阻器件都不能产生整流磁电阻信号,因此整流磁电阻信号仅来自肖特基界面的贡献.正常磁电阻信号虽然包含了肖特基界面和体材料的贡献,但是可以通过将肖特基异质结软击穿后,先分离出体材料的贡献,再分离出肖特基界面对正常磁电阻的贡献.将该方法应用到Co/GeO/Ge异质结中,研究发现,低场下测到的“蝴蝶”状磁电阻来自Co体材料,而不是磁肖特基异质结中自旋相关的界面输运^[34].

最后,为了更好地推进整流磁电阻效应在器件上的应用,我们提出,将商用二极管和磁电阻元件并联,就能得到等效的整流磁电阻器件^[35],并给出了定量的理论模型,直接采用二极管和磁电阻元件的物理参数,就可以拟合整流磁电阻及其电调控效应的实验结果.

图4 (网络版彩色)隧穿整流磁电阻效应^[32]. (a) Co/CoO-ZnO/Co复合势垒磁隧道结在30 K的电流-电压曲线; (b) 当固定交流电流为5 μ A, 输入不同直流电流可检测到不同的整流电压,说明同时输入直流和交流电流能对隧穿整流磁电阻效应进行显著的调控

Figure 4 (Color online) Tunneling rectification magnetoresistance (TRMR)^[32]. (a) The I - V curves of the Co/CoO-ZnO/Co MTJs measured at 30 K; (b) the magnetic field dependence of the detected DC voltage measured for variable DC offset at a fixed AC=5 μ A, revealing the great tunability of TRMR by simultaneous application of AC and DC

这种并联的等效整流磁电阻器件最大的优点是可以实现对整流元件和磁电阻元件参数的单独调控, 因此极大地拓展了整流磁电阻效应的应用前景。

整流磁电阻及隧穿整流磁电阻效应的发现不仅为磁电阻家族增添了新成员, 更为基于交变电流控制器件性能开辟了新的途径。一方面, 联合输入直流和交流电流, 可以显著调控器件的整流电压和磁电阻效应; 另一方面, 整流元件和磁电阻元件的性能参数可以独立调控, 极大地拓展了整流磁电阻器件的应用前景。全新的整流磁电阻及隧穿整流磁电阻器件, 能够实现单纯的整流器件和磁电阻器件都不具有的功能。

2 多态数据存储

在当前的大数据信息时代, 实现兼具低能耗、高存储密度、非易失、低成本等优异性能的信息存储仍然是巨大的挑战。半导体集成电路的发展历程说明, 在维持低成本的同时提高存储密度是推动技术进步的关键。原则上, 有两种途径可以提高存储密度, 一是降低单个存储单元的尺寸, 二是实现单个存储单元的多态存储。显然, 持续降低存储单元尺寸会受到诸多物理上的限制而难以持续, 因此提高单个存储单元信息存储数目的多态信息存储技术近年来获得了越来越多的关注, 特别是非易失性多态存储(nonvolatile multi-states memory)中存算一体的设计可以克服冯·诺依曼架构的瓶颈^[36], 甚至能用于模拟神经元的逻辑功能和可塑性生物突触等类脑运算^[37]。为了获得非易失的多电阻态, 研究人员从各个途径进行了探索, 例如, 在阻变器件中改变缺陷浓度和控制导电通路数目; 在多铁异质结中用电场控制电极化的部分反转; 在势垒层为铁电绝缘体的磁隧道结中利用电场控制隧穿势垒高度; 在相变器件中控制相变程度、引入掺杂或者组合不同相变材料; 基于自旋轨道矩控制具有垂直磁各向异性异质结的磁化状态等。更多关于非易失多电阻态在高密度信息存储方面的应用及最新研究进展, 大家可以阅读最新的综述文献^[37]。下面分三部分介绍我们课题组在多电阻态方面的工作。

2.1 氧化物磁性异质结中电磁场调控的4电阻态

氧化物是重要的自旋电子学材料。例如, MgO、Al₂O₃是磁性隧道结理想的势垒层材料, TiO₂、NiO等是研究电致阻变的理想体系, ZnO、TiO₂等则是室温磁性半导体的理想母体材料。要想在氧化物磁性异质结

中实现电场对界面磁性、自旋极化输运等的大幅协同调控, 就需要找到能影响材料电荷序、轨道序、自旋序的电场可调控因素。在氧化物中, 这个因素就是氧空位。一方面, 氧空位的浓度和分布与氧化物的轨道占据、导电性、交换作用强度有直接的关联^[38,39]; 另一方面, 在电场作用下, 氧空位浓度或分布的变化能导致氧化物金属绝缘体转变、铁磁金属磁化强度、氧化物薄膜电阻、磁隧道结中隧穿磁电阻的显著改变^[40,41]。

利用磁控溅射仪, 结合光刻、Ar离子刻蚀等微纳加工技术, 我们在玻璃衬底上制备了结区面积为0.1 mm×0.1 mm、核心结构为Co(10 nm)/CoO-ZnO(2 nm)/Co(30 nm)的磁性隧道结。需要特别注意控制ZnO层制备过程中的氧分压(通常在0.1%~0.5%之间), 在ZnO层生长过程中, 底层金属Co表面会被氧化成反铁磁绝缘体CoO, 因此样品实际的隧穿层是CoO-ZnO的复合势垒层。综合磁性测量、高分辨电子显微镜测量以及Co-L₂电子能量损失谱的测量, 证明了CoO的存在。另外, 通过控制上、下层Co的厚度和制备Ar气压, 上层Co矫顽力约为310 Oe, 而下层Co矫顽力为70 Oe, 这为利用磁场控制实现Co层磁矩的平行与反平行排列奠定了基础。

室温下磁性隧道结的电流-电压曲线如图5(a)所示。制备态的隧道结电阻为高电阻态(high resistance state, HRS), I - V 曲线是非线性的, 说明隧穿导电占主导; 当正向偏压高于2.0 V时, 隧道结 I - V 曲线变为线性的, 说明欧姆导电占主导, 隧道结处在低电阻态(low resistance state, LRS)。尤为重要的是, 当负向偏压高于1.0 V时, 磁性隧道结从低阻态重新回到高阻态, 这是典型的双极电致阻变的特性, 也充分说明电场对隧道结电阻的调控是可逆的^[42]。高电阻态的电阻值为低电阻态电阻值的40倍。

进一步结合磁场的调控作用, 如图5(b)和(c)所示, 高电阻态的隧穿磁电阻高达15.2%, 低电阻态的磁电阻为2.5%。这里磁电阻定义为 $MR=(R_{AP}-R_P)/R_P$, R_{AP} (R_P)分别为Co层磁矩反平行(平行)时隧道结的电阻。换句话说, 外加电场通过电致阻变效应将隧道结设定在高、低两个电阻态, 而外加磁场通过磁电阻效应又可以将高、低阻态的电阻进一步一分为二, 最终在室温下获得可用电磁场调控的4电阻态。需要指出, CoO体材料的奈尔温度为293 K, 而2 nm厚CoO薄膜材料的奈尔温度约为100 K, 因此, 在室温的磁电阻曲线中并没有观测到交换偏置效应。低温5 K时, 高阻态隧穿磁电阻为

图5 (网络版彩色)Co/CoO-ZnO/Co磁隧道结室温电致阻变和磁电阻效应^[42]. (a) 电流-电压曲线; (b) 磁性隧道结处于高电阻态时的隧穿磁电阻曲线; (c) 磁性隧道结处于低电阻态时的巨磁电阻曲线
Figure 5 (Color online) Electrical resistive switching and magnetoresistance of the Co/CoO-ZnO/Co MTJs^[42]. (a) The I - V curve; (b) magnetoresistance curve in the high resistance state; (c) magnetoresistance curve in the low resistance state

68%, 而低阻态的巨磁电阻效应几乎不随温度改变, 仍为2%。但是, 低温下, 交换偏置效应的存在导致高、低阻态磁电阻曲线中正、负磁场的峰值高度及峰值对应的磁场都不再对称。如果定义等效的交换偏置场 $H_E = (H_+ + H_-)/2$, 等效矫顽力 $H_C = (H_+ - H_-)/2$, 其中 H_+ 和 H_- 分别为磁电阻峰值对应的磁场。高电阻态的 H_E 和 H_C 分别为670和1270 Oe, 而低电阻态对应的 H_E 和 H_C 分别为160和800 Oe。该实验结果表明, 电场引起的电致阻变显著地改变了磁隧道结中界面交换耦合强度, 导致等效交换偏置场和矫顽力的显著改变。根据隧穿磁电阻最初的理论模型 $TMR = 2P_1P_2/(1-P_1P_2)$, 代入Co自旋极化率 $P_1 = P_2 = 35\%$ ^[43], 可以计算TMR只有28%, 而实验发现的MR高达68%, 说明高阻态低温隧穿磁电阻得到了显著增强。

为了更好地理解Co/CoO-ZnO/Co磁性异质结中发现的电场对阻变和交换偏置的显著调控, 以及增强的隧穿磁电阻效应, 我们构建了Co(002)/CoO(111)/Co(002)异质结(图6(a)), 并利用第一性原理计算研究了氧空位对体系能态密度的影响。如图6(b)所示, 在理想Co/CoO/Co异质结中, CoO是带隙为2.0 eV的反铁磁Mott绝缘体, 说明在高阻态的Co/CoO-ZnO/Co磁隧道结中CoO是良好的绝缘体, 又因为CoO是反铁磁材料, 与下层Co之间形成了强耦合的铁磁/反铁磁界面, 导致高阻态具有显著的交换偏置效应。图6(c)表明, 即使CoO是理想的绝缘体, Co/CoO界面呈现金属导电特性, 而且界面自旋极化率高达73.2%, 特别是Co e_g 轨道电子对费米面附近态密度有很大的贡献。增强的界面自旋极化率是低温下高阻态隧穿磁电阻增强的原因。如图6(d)所示, 理论模拟表明, 在CoO中引入25%的氧空位以后, CoO会从绝缘体转变为金属。同理, Co/CoO-ZnO/Co磁隧道结样品中, ZnO层在制备过程中容易产生氧空位, 当在隧道结上施加正向偏压后, 带负电的 O^{2-} 会从CoO层迁移到ZnO, 从而在CoO引入氧空位, 使得CoO从绝缘体转变为金属, 进而将磁隧道结设定到低电阻态。CoO从反铁磁绝缘体转变为金属的同时, Co/CoO界面的铁磁/反铁磁交换作用强度也被削弱, 因此低电阻态的等效交换偏置场和矫顽力也相应变小。

上述研究表明, 在氧化物磁性异质结中, 通过将电致阻变效应和磁电阻效应有机结合, 可以实现电场对电阻、交换偏置、磁电阻的显著调控, 并获得可用电磁场调控的4电阻态, 为多态信息存储提供了新的思路。

2.2 磁性异质结中基于剩磁调控的10电阻态

虽然近年来非易失多态存储的研究已经取得了可喜的进展, 如相变存储器、阻变存储器、铁电存储器等, 但是要获得稳定的多于4个非易失电阻态还是很有挑战的。而且, 不同的多态存储器实现非易失多电阻态的物理机理也各不相同, 因此, 很难找到一个普遍适用的方法, 可以在不同的体系中获得稳定的多阻态。我们提出的基于剩磁调控的方法^[44], 不局限于特定的磁性材料或磁性异质结构, 具有良好的普适性。原则上, 这种方法可以直接将多阻态引入已有的任何含有铁磁性材料的薄膜或异质结中, 在自旋电子学领域有着广泛应用前景。

首先, 我们制备了具有强垂直各向异性的Co/Pt多层膜。强垂直各向异性和热稳定性使得Co/Pt成为高密

图6 (网络版彩色)Co/CoO/Co异质结第一性原理研究^[42]. (a) Co/CoO/Co异质结的示意图; (b) 理想情况下CoO层的态密度; (c) 未考虑氧空位时Co/CoO界面的态密度; (d) 氧空位含量 $v=0.25$ 时, CoO_{1-v} 层态密度

Figure 6 (Color online) *Ab initio* calculation results of Co/CoO/Co junctions^[42]. (a) The schematics of the Co/CoO/Co junctions. The density of states of the ideal CoO (b), the Co/CoO interface without oxygen vacancies (c), and the interlayer CoO_{1-v} with the oxygen vacancy concentration $v=0.25$ (d)

度信息存储的热门候选材料. 多阻态“写入”过程如下: 每次先施加 $-Z$ 方向的磁场 -1500 Oe, 为后续操作提供相同的起始状态; 再逐渐增加 $+Z$ 方向的“写入”磁场($615\sim 670$ Oe), 将Co/Pt“写入”不同的磁化状态. 不同的剩磁状态可以用磁性测量或反常霍尔效应测量方便“读出”. 10个剩磁状态可以分别表示10进制中的0~9, 这样每个存储单元可以存储10个数据. 从应用的角度来说, 可以通过进一步的材料优化, 使得矫顽力变化更加平缓, 从而提高写入磁场与剩磁态的对应精度, 进而提高器件的可靠性和稳定性. 需要指出的是, 这种剩磁调控的方法原则上适应于所有具有多磁畴的铁磁性材料, 而多磁畴状态恰好也是磁性材料的能量稳定态. 为了证明不同剩磁状态的磁畴结构是不同的, 我们利用磁光克尔显微镜直接观测了 $[\text{Co}_{0.5}/\text{Pt}_{0.3}]_{15}$ 样品的磁畴结构. 实验结果表明, 随着“写入”磁场的增加, 剩磁态的磁畴越来越多地沿写入磁场方向排列, 磁畴状态与写入磁场存在很好的对应关系.

接下来, 我们将剩磁调控的方法应用于IrMn/CoFe/Ru/CoFeB/MgO/CoFeB磁性隧道结来实现10电阻态. IrMn/CoFe/Ru/CoFeB人工反铁磁钉扎层的杂散场约为58 Oe, 如图7(a)中虚线所示. 磁写过程中, 选择施加 -800 Oe的初始化磁场, 可以保证将自由层磁矩设定到

负磁场方向; 逐渐增加“写入”磁场, 可以将越来越多的自由层磁矩设定到正磁场方向, 而钉扎层磁矩方向不变, 这就导致自由层与钉扎层磁矩反平行的比例越来越大. 根据隧穿磁电阻效应, 当自由层与钉扎层磁矩平行时电阻小, 而磁矩反平行时电阻大, 多磁畴状态下磁隧道结的电阻可以等效成自由层与钉扎层磁矩平行畴与磁矩反平行畴的并联电路, 因此, 反平行畴比例增加导致隧道结电阻和隧穿磁电阻增大. 通过磁场控制自由层CoFeB的多畴剩磁状态, 成功获得了10电阻态, 并可以直接利用隧穿磁电阻读出.

另一方面, 也可以通过改变钉扎层的磁畴状态来改变磁隧道结的电阻及隧穿磁电阻. 为此, 我们制备了IrMn/CoFeB/MgO/CoFeB磁性隧道结, 这里, 直接钉扎的IrMn/CoFeB结构能保证两者之间有强界面磁耦合. 如图7(b)所示, 实验上通过控制退火过程中施加的磁场大小和方向, 可以选择性地将IrMn层设定到几乎是单畴状态或者多畴状态, 并可以控制反向磁畴的占比. 假定IrMn/CoFeB界面是强的铁磁耦合, 改变IrMn层磁畴状态会导致钉扎层CoFeB磁畴发生相应改变. 因此, 当保持自由层磁矩方向不变时, 改变钉扎层磁畴状态同样会改变等效并联电路中磁矩平行畴与反平行畴的比例, 进而导致隧道结电阻及隧穿磁电阻的改变.

图7 (网络版彩色)剩磁调控磁隧道结的多电阻态^[44]. (a) 通过控制IrMn/CoFeB/Ru/CoFeB/MgO/CoFeB磁性异质结中自由层的多磁畴态获得10电阻态; (b) 通过磁场退火控制IrMn/CoFeB/MgO/CoFeB磁性异质结中钉扎层的磁畴状态获得4电阻态

Figure 7 (Color online) Multistates memory through remanent magnetization manipulation^[44]. (a) The realization of 10 states in the IrMn/CoFeB/Ru/CoFeB/MgO/CoFeB MTJs through the manipulation of free layer remanent magnetization; (b) the demonstration of 4 states in the IrMn/CoFeB/MgO/CoFeB MTJs by controlling the domain states of the pinned layer through different field annealing processes

通过剩磁调控获得稳定多电阻态的方法不仅适用于所有的多磁畴磁性材料,而且原则上该方法可以直接将多电阻态功能引入已有的磁性隧道结或磁性异质结中,有望显著提高现有器件的性能,为新一代多态信息存储器件的研制提供新的思路。

2.3 CoPt合金单层膜中基于自旋轨道矩调控的10电阻态

用电学的方法来调控材料或器件的磁性是自旋电子学的重要研究方向。近年来,基于自旋轨道矩效应,实现高速、低功耗的操控磁化翻转获得了广泛的关注。目前,自旋轨道矩效应的研究体系主要可以分为两类:(1) 重金属/铁磁层多层膜结构^[45,46]。该结构中,自旋流

主要来自重金属层的自旋霍尔效应以及重金属/铁磁界面处的Rashba效应。(2) 非中心反演对称单层膜^[47,48],如CuMnAs、Mn₂Au、(Ga,Mn)As等。该类材料中,自旋流主要由体材料或局域的中心反演对称性破缺导致。尽管先前研究已经取得了不少可喜的进展,如低功耗磁化翻转、人工反铁磁赛道存储器中高速的畴壁移动等,甚至利用交换偏置、层间交换耦合、楔形结构等方法获得无需外磁场辅助的磁化翻转^[49,50],但是常见的铁磁金属(如Fe、Co、FeCo、FePt、CoPt等)因为具有中心反演对称的晶体结构,从对称性上就限定了这些铁磁单层膜不能由体的自旋轨道耦合效应产生自旋流,也极大限制了它们在自旋电子器件上的应用。我们课题组创新性地提出在CoPt合金单层膜中利用成分梯度打破中心反演对称性,使得通过体的自旋轨道耦合作用产生非平衡的自旋极化,进而翻转具有垂直磁各向异性的CoPt单层膜成为可能。在铁磁单层膜中直接实现自旋轨道矩引起的磁化翻转对促进自旋轨道矩效应的实用化具有重要的意义。首先,可以避免在器件中使用重金属,有助于节约成本;其次,将能产生自旋轨道矩的单层膜作为一个单元直接用于现有的自旋电子器件,如自旋阀、磁性隧道结,有望获得新型的逻辑与存储功能。

实验上,利用磁控溅射仪制备了具有Pt(0.7 nm)/Co(0.3 nm)/Pt(0.5 nm)/Co(0.5 nm)/Pt(0.3 nm)/Co(1 nm)结构的样品,因为交替溅射过程中每一层的Co和Pt都很薄,所以最终Co和Pt形成的是沿生长方向存在成分梯度的CoPt合金单层膜而非Co/Pt多层膜。高分辨透射电子显微镜、电子能量损失谱以及高角环形暗场像的测试结果都证实制备态样品是CoPt合金单层膜,元素含量的线扫描结果也证实了在样品生长方向上CoPt合金存在明显的成分梯度。此外,通过分析[Pt(8 nm)/Co(6 nm)]₃对比样品的微结构也可以证实,Co和Pt层很厚时,样品是明显的多层膜结构,但是界面处仍存在约1.2 nm厚的CoPt合金层。

磁滞回线以及反常霍尔效应的测量都证实,CoPt成分梯度合金具有明显的垂直磁各向异性,是高密度存储器的理想候选材料。室温下,3.3 nm厚的CoPt合金饱和磁化强度为250 emu/cm³。当沿电流方向(x方向)施加一个小的辅助磁场±100 Oe时,电流可以引起CoPt磁化取向的定向翻转。当H_x=+100 Oe时,R_H-I_{CH}曲线是顺时针变化的,此时外加+10 mA的电流,CoPt磁矩会翻转到-M_z方向;而当H_x=-100 Oe时,R_H-I_{CH}曲线是逆时针变

化的, 此时外加+10 mA的电流, CoPt磁矩会翻转到 $+M_z$ 方向. 电流引起磁化方向的定向翻转具有很好的重复性, 且与样品初始磁化状态没有关系. 磁光克尔效应测量证实, CoPt合金中磁化翻转是由电流产生的自旋轨道矩驱动畴壁移动引起的, 而不是由于磁矩的一致转动. 实验测得CoPt合金中临界翻转电流密度为 $2.8 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$. 我们认为, 成分梯度导致的对称性破缺与界面/表面Rashba效应导致的对称性破缺一样, 都是沿样品生长方向(z 方向). 当在CoPt合金中通入电流时, 这种体Rashba效应产生的Slonczewski-like等效场沿 z 轴作用在畴壁上; 当沿 x 方向的外加辅助磁场大于体系的Dzyaloshinskii-Moriya场时, Slonczewski-like等效场会驱动up-to-down和down-to-up畴壁沿 x 轴向相反的方向运动, 最终导致磁化方向的定向翻转.

从应用角度看, 具有垂直磁各向异性多磁畴结构的成分梯度CoPt合金单层膜为利用剩磁调控实现非易失多态存储提供了新的平台. 为了获得电流可控的非易失多态存储, 我们研究了CoPt合金中霍尔电阻 R_H 随电流 I_{CH} 的变化. 如图8(a)所示, 外加辅助磁场为+100 Oe, 每条曲线都是从+10 mA的脉冲电流(初始电流)开始, 变化到不同的负电流脉冲(写入电流), 再返回到初始电流. 一旦施加初始电流, CoPt的磁矩就会沿 $-M_z$ 方向排列, 为后续操作提供统一的初始状态, 且该初始状态与样品之前所处的状态无关. 改变写入电流, R_H - I_{CH} 曲线也随之变化, 两者存在一一对应关系. 随着写入电流的增大, 越来越多的磁矩会沿 $+M_z$ 方向, 导致

霍尔电阻相应变化. 不同剩磁状态的霍尔电阻可以用来存储不同的信息, 如10进制中的0~9. 不仅如此, 我们还可以设定初始电流为-10 mA, 同样可以获得稳定的10电阻态, 如图8(b)所示. 实际上, 剩磁态的霍尔电阻随着写入电流是可以连续变化的, 因此有望应用于人工智能、神经网络、类脑运算等方向, 而且通过改变外加辅助磁场的方向, 还可以改变 R_H - I_{CH} 翻转的方向, 为可编程的存储与逻辑运算提供了可能.

通过成分梯度打破中心反演对称性的方法, 不仅使磁性单层膜中利用自旋轨道矩效应翻转磁化方向成为可能, 而且这种方法也可以适用于其他的铁磁合金, 因此有着广阔的应用前景. 进一步结合层间耦合、交换偏置, 可以实现无外磁场辅助的电流引起的磁化定向翻转, 将有效推动低功耗、非易失、多态信息存储与逻辑器件的发展.

3 总结与展望

自旋电子学新物理效应的发现以及新器件设计理念的提出, 持续地推动着自旋电子学快速前进. 探索新型磁电阻效应及实现非易失多态存储的新思路, 无疑将促进新型多态存储器的研发. 需要指出的是, 虽然新型多态存储器前景诱人, 但是研发上需要投入巨大的经济成本, 因此, 除非器件在性能和价格上都有非常显著的优势, 否则难以改变现有闪存和动态随机存储器主导的市场. 探索不同于传统存储的新应用场景和新功能, 如存算一体、神经形态计算、类脑运算等, 是更

图8 (网络版彩色) 自旋轨道矩可控的10电阻态. 外加辅助场 $H_x=+100$ Oe时CoPt合金 R_H - I_{CH} 曲线. (a) 从+10 mA开始到不同的 I_{MIN} (-5.6~10 mA); (b) 从-10 mA开始到不同的 I_{MAX} (+6.4~10 mA)

Figure 8 (Color online) Ten state nonvolatile memory based on the spin-orbit torque. The R_H - I_{CH} loops of the CoPt alloy single-layer film measured under $H_x=+100$ Oe. (a) R_H - I_{CH} loops obtained by applying pulsed current from +10 mA to different negative I_{MIN} and then sweep back to +10 mA. I_{MIN} ranges from -5.6 mA to -10 mA. (b) Similar procedure starting from -10 mA and I_{MAX} ranges from +6.4 mA to +10 mA

有潜力的发展方向。特别是随着人工智能、物联网、云计算、大数据等产业的快速发展,人们对信息存储与处理技术的突破有越来越迫切的需求。因此,我们有

充分的理由相信,非易失多态存储器的新时代才刚刚开始,研发新的性能优异的非易失多态存储器件也必将成为未来信息行业的研究焦点之一。

参考文献

- 1 Mott N F. The electrical conductivity of transition metals. *Proc R Soc A*, 1936, 153: 699–717
- 2 Fert A, Campbell I A. Two-current conduction in nickel. *Phys Rev Lett*, 1968, 21: 1190–1192
- 3 Jullière M. Tunneling between ferromagnetic films. *Phys Lett A*, 1975, 54: 225–226
- 4 Binasch G, Grünberg P, Saurenbach F, et al. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys Rev B*, 1989, 39: 4828–4830
- 5 Baibich M N, Broto J M, Fert A, et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys Rev Lett*, 1988, 61: 2472–2475
- 6 Dieny B, Speriosu V S, Parkin S S P, et al. Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers. *Phys Rev B*, 1991, 43: 1297–1300
- 7 Moodera J S, Kinder L R, Wong T M, et al. Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions. *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 3273–3276
- 8 Mathon J, Umerski A. Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial Fe/MgO/Fe(001) junction. *Phys Rev B*, 2001, 63: 220403
- 9 Yuasa S, Nagahama T, Fukushima A, et al. Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions. *Nat Mater*, 2004, 3: 868–871
- 10 Parkin S S P, Kaiser C, Panchula A, et al. Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO(100) tunnel barriers. *Nat Mater*, 2004, 3: 862–867
- 11 Jin S, Tiefel T H, McCormack M, et al. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science*, 1994, 264: 413–415
- 12 Gould C, Rüster C, Jungwirth T, et al. Tunneling anisotropic magnetoresistance: A spin-valve-like tunnel magnetoresistance using a single magnetic layer. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 117203
- 13 Delmo M P, Yamamoto S, Kasai S, et al. Large positive magnetoresistive effect in silicon induced by the space-charge effect. *Nature*, 2009, 457: 1112–1115
- 14 Luo Z, Xiong C, Zhang X, et al. Extremely large magnetoresistance at low magnetic field by coupling the nonlinear transport effect and the anomalous Hall effect. *Adv Mater*, 2016, 28: 2760–2764
- 15 Chen Y T, Takahashi S, Nakayama H, et al. Theory of spin Hall magnetoresistance. *Phys Rev B*, 2013, 87: 144411
- 16 Vélez S, Golovach V N, Bedoya-Pinto A, et al. Hanle magnetoresistance in thin metal films with strong spin-orbit coupling. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 016603
- 17 Tian Y F, Yan S, Zhao M W, et al. Controllable spin-polarized electrical transport in wide-band-gap oxide ferromagnetic semiconductors. *J Appl Phys*, 2010, 107: 033713
- 18 Tian Y F, Yan S, Zhang Y P, et al. Electronic transport of $(\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{3-v}$ magnetic semiconductor and Fe- In_2O_3 granular films in the presence of electronic screening. *J Phys-Condens Matter*, 2007, 19: 326206
- 19 Yan S, Liu J P, Mei L M, et al. Spin-dependent variable range hopping and magnetoresistance in $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ magnetic semiconductor films. *J Phys-Condens Matter*, 2006, 18: 10469–10480
- 20 Tian Y F, Yan S, Zhang Y P, et al. Transformation of electrical transport from variable range hopping to hard gap resistance in $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{1-v}$ magnetic semiconductor films. *J Appl Phys*, 2006, 100: 103901
- 21 Tian Y F, Zhang Y P, Yan S, et al. Electrical transport properties of $(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_{3-v}$ oxide magnetic semiconductor and corresponding Co- Al_2O_3 granular films. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 013509
- 22 Hu S, Yan S, Lin X, et al. Electronic structure of Fe-doped In_2O_3 magnetic semiconductor with oxygen vacancies: Evidence for F-center mediated exchange interaction. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 262514
- 23 Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 2000, 287: 1019–1022
- 24 Xu Q, Hartmann L, Schmidt H, et al. Magnetoresistance and anomalous Hall effect in magnetic ZnO films. *J Appl Phys*, 2007, 101: 063918
- 25 Stamenov P, Venkatesan M, Dorneles L S, et al. Magnetoresistance of Co-doped ZnO thin films. *J Appl Phys*, 2006, 99: 08M124
- 26 Tian Y F, Yan S S, Cao Q, et al. Origin of large positive magnetoresistance in the hard-gap regime of epitaxial Co-doped ZnO ferromagnetic semiconductors. *Phys Rev B*, 2009, 79: 115209
- 27 Kim J J, Lee H J. Observation of a nonmagnetic hard gap in amorphous In/ InO_x films in the hopping regime. *Phys Rev Lett*, 1993, 70: 2798–2801
- 28 Tjhen W, Tamagawa T, Ye C P, et al. Properties of piezoelectric thin films for micromechanical devices and systems. In: 4th IEEE Workshop on

- Micro Mechanical Systems, Nara, Japan, 1991. 114–119
- 29 Sawicki M, Dietl T, Kossut J, et al. Influence of s-d exchange interaction on the conductivity of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ in the weakly localized regime. *Phys Rev Lett*, 1986, 56: 508–511
 - 30 Shklovskii B I, Efros A L. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Berlin: Springer-Verlag, 1984
 - 31 Zhang K, Li H, Grünberg P, et al. Large rectification magnetoresistance in nonmagnetic Al/Ge/Al heterojunctions. *Sci Rep*, 2015, 5: 14249
 - 32 Wang J, Huang Q, Shi P, et al. Electrically tunable tunneling rectification magnetoresistance in magnetic tunneling junctions with asymmetric barriers. *Nanoscale*, 2017, 9: 16073–16078
 - 33 Huang Q K, Yan Y, Zhang K, et al. Room temperature electrically tunable rectification magnetoresistance in Ge-based Schottky devices. *Sci Rep*, 2016, 6: 37748
 - 34 Huang Q, Wang J, Lu S, et al. Distinguishing interface magnetoresistance and bulk magnetoresistance through rectification of Schottky heterojunctions. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 24905–24909
 - 35 Zhang K, Huang Q, Yan Y, et al. Rectification magnetoresistance device: Experimental realization and theoretical simulation. *Appl Phys Lett*, 2016, 109: 213503
 - 36 Wright C D, Liu Y, Kohary K I, et al. Arithmetic and biologically-inspired computing using phase-change materials. *Adv Mater*, 2011, 23: 3408–3413
 - 37 Cao Q, Lü W, Wang X R, et al. Nonvolatile multistates memories for high-density data storage. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 42449–42471
 - 38 Kan D, Aso R, Sato R, et al. Tuning magnetic anisotropy by interfacially engineering the oxygen coordination environment in a transition metal oxide. *Nat Mater*, 2016, 15: 432–437
 - 39 Liao Z, Huijben M, Zhong Z, et al. Controlled lateral anisotropy in correlated manganite heterostructures by interface-engineered oxygen octahedral coupling. *Nat Mater*, 2016, 15: 425–431
 - 40 Jeong J, Aetukuri N, Graf T, et al. Suppression of metal-insulator transition in VO_2 by electric field-induced oxygen vacancy formation. *Science*, 2013, 339: 1402–1405
 - 41 Li Q, Shen T T, Cao Y L, et al. Spin memristive magnetic tunnel junctions with CoO-ZnO nano composite barrier. *Sci Rep*, 2014, 4: 3835
 - 42 Zhang K, Cao Y L, Fang Y W, et al. Electrical control of memristance and magnetoresistance in oxide magnetic tunnel junctions. *Nanoscale*, 2015, 7: 6334–6339
 - 43 Moodera J S, Mathon G. Spin polarized tunneling in ferromagnetic junctions. *J Magn Magn Mater*, 1999, 200: 248–273
 - 44 Zhong H, Wen Y, Zhao Y, et al. Ten states of nonvolatile memory through engineering ferromagnetic remanent magnetization. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1806460
 - 45 Liu L, Pai C F, Li Y, et al. Spin-torque switching with the giant spin Hall effect of tantalum. *Science*, 2012, 336: 555–558
 - 46 Miron I M, Garello K, Gaudin G, et al. Perpendicular switching of a single ferromagnetic layer induced by in-plane current injection. *Nature*, 2011, 476: 189–193
 - 47 Wadley P, Howells B, elezny J, et al. Electrical switching of an antiferromagnet. *Science*, 2016, 351: 587–590
 - 48 Chernyshov A, Overby M, Liu X, et al. Evidence for reversible control of magnetization in a ferromagnetic material by means of spin-orbit magnetic field. *Nat Phys*, 2009, 5: 656–659
 - 49 Yu G, Upadhyaya P, Fan Y, et al. Switching of perpendicular magnetization by spin-orbit torques in the absence of external magnetic fields. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 548–554
 - 50 Wang M, Cai W, Zhu D, et al. Field-free switching of a perpendicular magnetic tunnel junction through the interplay of spin-orbit and spin-transfer torques. *Nat Electron*, 2018, 1: 582–588

Summary for “新型磁电阻探索与多态数据存储应用”

Novel magnetoresistance explorations and multistate data storage applications

Yufeng Tian¹, Lihui Bai¹, Shishou Kang¹, Yanxue Chen¹, Guolei Liu¹, Liangmo Mei¹ & Shishen Yan^{1,2*}

¹ School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China;

² School of Physics & Electronic Engineering, Kashgar University, Kashi 844006, China

* Corresponding author, E-mail: shishenyan@sdu.edu.cn

Novel spintronic devices with low power consumption, nonvolatility, and high storage density are highly desired to meet the rapid development of modern information storage and communication technology, which poses a great challenge to both material and device researches. To overcome this challenge, our group has focused our research on the following two aspects. On one hand, we have explored novel magnetoresistance effects in a variety of materials and devices, aiming to get a deep understanding about the spin dependent transport and obtain an effective control of spin-dependent transport. On the other hand, we have tried to control the magnetoresistance based on multi-physical field effects, aiming to obtain spintronic prototype devices that can be used for multi-state data storage.

Regarding the novel magnetoresistance explorations, this article will introduce: (1) The negative magnetoresistance in amorphous condensed magnetic semiconductors. The spin dependent variable range hopping model is proposed, which can quantitatively explain the temperature and magnetic field dependent transport behavior in the condensed magnetic semiconductors. In addition, this model provides an alternative way to detect the spin polarization ratio of the magnetic semiconductors. (2) The positive magnetoresistance in single-crystal CoZnO magnetic semiconductors. By quantitative analysis of the transport properties of CoZnO films, it is observed that the positive magnetoresistance in the “hard gap” regime is the result of the carrier wavefunction shrinkage under applied magnetic field. (3) The rectification magnetoresistance in non-magnetic Schottky heterojunctions and the tunneling rectification magnetoresistance in magnetic tunnel junctions. A brand new rectification magnetoresistance is observed in nonmagnetic Al/Ge Schottky heterojunctions: The application of a pure small sinusoidal alternating current to the nonmagnetic Schottky heterojunctions can generate a significant direct-current voltage, and this rectification voltage strongly varies with the external magnetic field. Moreover, by using CoO-ZnO composite tunneling barrier, the charge-related rectification and spin-dependent tunneling magnetoresistance are integrated into the Co/CoO-ZnO/Co magnetic tunneling junctions to realize the tunneling rectification magnetoresistance. The observation of rectification magnetoresistance and tunneling rectification magnetoresistance not only adds new members to the magnetoresistance family, but also provides a promising way to control the devices’ properties by using alternating current.

In terms of multistate data storage application, this review will introduce: (1) The electrical and magnetic field controllable 4 resistance states in oxide heterojunctions. In Co/CoO-ZnO/Co magnetic tunneling junctions, by integrating the electrical field induced resistance switching and the magnetic field induced tunneling magnetoresistance effects, four nonvolatile resistance states are demonstrated. (2) The remanent magnetization controllable 10 resistance states in magnetic heterojunctions. Here, a general remanent magnetism engineering method is proposed for realizing multiple reliable magnetic and resistance states, not depending on a specific material or device structure. Especially, as a proof-of-concept demonstration, ten states of nonvolatile memory based on the manipulation of ferromagnetic remanent magnetization have been revealed in both Co/Pt magnetic multilayers with strong perpendicular magnetic anisotropy and MgO-based magnetic tunneling junctions at room temperature. (3) The spin-orbit torque controllable 10 resistance states in single-layer magnetic alloy. A repeatable bulk spin-orbit torque switching of the perpendicularly magnetized CoPt alloy single-layer films is realized by introducing a composition gradient in the thickness direction to break the inversion symmetry. Moreover, a ten states nonvolatile memory is illustrated solely by changing the electrical current to control the multi-domain states of the CoPt alloy.

magnetoresistance, multi-state data storage, spintronics, magnetic heterojunctions, spin dependent transport

doi: [10.1360/TB-2020-1439](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1439)