

现了高达 10% 的负磁电阻,被称为巨磁电阻(giant magnetoresistance, GMR)效应,它的物理起源是与电子自旋相关的界面散射^[1]. GMR 效应的发现是重启磁电阻效应研究的发动机,其影响力可由过去五年计算机硬盘全部替换为 GMR 硬盘这一事实可见一斑. 1994 年 Jin 等在钙钛矿稀土锰氧化物陶瓷(简称锰氧化物) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO, $0 < x < 0.5$) 中发现了庞磁电阻(colossal magnetoresistance, CMR)效应,在 H 为 5 T、温度为 77 K 时 MR 达 90%^[2]. 注意到英文中没有比 colossal 还要“大”的形容词了! 发现 CMR 与 1986 年发现高温超导现象一样轰动国际,自此开始,有关 CMR 的基础和应用研究成果斐然,有大量(colossal number)论文在 *Nature* 和 *Science* 及 *Physical Review Letters* 上发表. 有关这一现象的高水平综述文章参见[3-6]. CMR 与高温超导一样属于凝聚态物理中的电子强关联系统,其基态已经不能通过微扰论来计算,必须考虑电子及电声子的相互关联. 我们不在这里奢谈 CMR,而是转向一个与应用关系密切而且较为简单的题目.

半导体集成技术在我们这个时代突飞猛进,信息存储技术得到很大发展. 影响磁记录和存储密度的一个关键因素是读出磁头的磁响应,因为读取信息是通过磁头在记录介质时电阻的变化来感应记录的信号. 通常,磁记录所用磁场在 2×10^{-2} T 以下. 普通的磁头是利用坡莫合金的各向异性磁电阻效应,但在工作温度附近其磁电阻效应只有 2% 左右,因而提高读出磁头的磁电阻效应是信息科技先驱者们共同的梦想. 但是,实际情况是,锰氧化物要表现出 CMR 需两个外部条件,一是温度 T 处于其居里点 T_c 附近,二是需要几特斯拉的较大外磁场,所以目前 CMR 更多是学术上的美丽,未能获得实际应用的青睐,因而探索 CMR 氧化物在室温低磁场下的低场磁电阻增强就变成我们工作的目标. 1996 年, Gupta 等和 Hwang 等发现,在较低温度 ($T < T_c$) 下,锰氧化物单晶和外延生长的薄膜在 H 较低时基本上没有磁电阻效应,但锰氧化物多晶陶瓷或薄膜却有显著的磁电阻(在几百高斯磁场下, $\text{MR} \sim 20\%$),被称为低场磁电阻(low-field magnetoresistance, LFMR)效应^[7-8].

低场磁电阻(LFMR)的发现引起了广泛关注,不仅仅是由于 LFMR 只需几百高斯甚至几十高斯的磁场,在实际自旋电子器件中将有应用前景,也是因为 LFMR 背后有与 CMR 产生不同的物理机制,我们称之为自旋极化隧穿(spin-polarized tunneling, SPT)和/或自旋极化散射(spin-dependent scattering, SDS). CMR 产生主要基于与钙钛矿氧八面体结构密切的双交换机制(double-exchange, DE)和可以运动的磁极化子机制(magnetic pol-

arons)^[9],外加 Jahn-Teller 电声子相互作用^[10]. 可以从一个更基础的层面概括这一问题:电子强关联体系中存在电荷序、自旋序和轨道序及其交互作用. 这些序的构造和相互作用有时是如此的复杂,对外场是如此的敏感. 而对低场磁电阻的理解看来要简单多了,这项工作既有重大应用前景又涉及到重要的基本物理问题,让我们从简单的做起.

二、物理机制——自旋极化隧穿和散射(SPT and SPS)

CMR 锰氧化物可以表示为 $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Re 为稀土元素 La、Pr 或 Nd 等, A 为二价碱土离子 Ca、Sr 或 Ba). 研究工作已积累大量可信的、有意义的数据,基本理论雏形也依稀可见. 对 LFMR 效应的研究发现:① LFMR 只发生在锰氧化物多晶样品中;②在 $T < T_c$ (居里温度)时,锰氧化物多晶样品仍然存在可观的 MR;③ LFMR 随温度升高而迅速减小. 这些物理现象表明 LFMR 效应的物理机制截然不同于 CMR 的双交换机制. 大量实验结果表明,多晶样品中 LFMR 效应来源于晶界处传导电子的自旋极化隧穿和/或散射^[7-8].

锰氧化物多晶是由许多不同晶向的单晶颗粒组成的,多晶样品的电阻率包括晶粒内和晶粒间两部分的贡献. 一方面,电子在晶粒内的传输就如同在单晶中传输一样,导致 CMR 效应的物理机制在晶粒内仍起作用;另一方面,电子在晶粒间的传输必须区分居里温度 T_c 以上及以下两种情况. 在居里温度 T_c 以上的顺磁区域传导电子自旋与局域磁矩的关联很弱,在晶粒间传输近似于越过一个势垒而与电子自旋无关;而在居里温度 T_c 以下,晶粒由于磁化形成磁矩,电子在晶粒间的传输必须考虑自旋与晶粒内部磁矩的相互作用. 而这个相互作用的首要贡献就是传导电子的自旋极化. 在 T_c 以下,可以以图 1 所示的示意图来说明这一点,其中每个晶粒内的箭头表示磁极化方向,即自旋取向.

多晶样品相邻两晶粒间存在晶界,如图 1,其结构非常类似于半导体量子阱和磁隧道结(铁磁层/绝缘层/铁磁层)结构,两相邻晶粒相当于两铁磁层,而晶界则充当了绝缘层的角色,在晶界处引入了局部自旋无序. 传导电子进入晶粒后,自旋取向变得与晶粒极化方向相同,此时电子输运阻力最小. 当外加磁场为零时,相邻晶粒的磁化方向杂乱地随机取向,自旋不平行,电子在晶界处受到较强散射,自旋极化隧穿(即自旋取向保持不变的隧穿)几率很小,故呈现高阻态;加上外磁场后,各晶

粒的磁化方向变为平行排列,减小了电子在晶界处的散射,自旋极化隧穿几率增大,从而呈现低阻态.由于多晶样品在晶界附近是自旋无序的,相邻两晶粒间的磁相互作用很小,使它们在外加磁场的的作用下,可以相对自由地实现磁化方向的反转,这样只需一个小的外磁场就能使各晶粒磁化方向变为平行,从而致使多晶样品在低外磁场下仍将表现出较为显著的磁电阻效应.自旋极化散射具有类似的图象,其区别只在于当电子越过晶界时,如果晶界处的自旋与电子自旋不平行,电子传导时遇到的阻力就大,即所谓散射大.

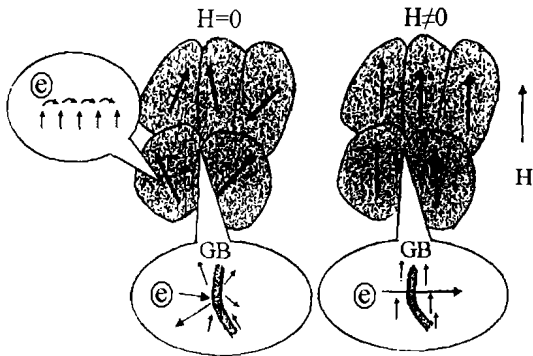


图1 多晶锰氧化物晶界处电子自旋极化隧穿和/或散射示意图

物理世界一向是正反相克并存的.电子自旋输运会受到温度因素的制约.温度越高,体系热涨落动能就高,电子的自旋难免会因为这种涨落而无规律地改变方向.所以,自旋极化隧穿或散射效应在 T 越高时被淹没得越厉害.

三、低场磁电阻增强的方法

上面的物理图象告诉我们,多晶中晶界上存在局部的自旋无序,最终导致了低温下较大的 LFMR 效应.可以预料,在材料微结构中引入自旋无序区域将能有效地提高 LFMR.沿着这一思路,研究人员在锰氧化物中引入人工晶粒边界、采用铁磁性导体/绝缘体烧结的复合材料、引入磁畴畴壁等等方法,希望能在室温和低磁场下得到尽可能大的磁电阻效应,以满足实际的应用需要.同时,由于氧含量显著影响锰氧化物的双交换机制和自旋隧穿,因此材料中氧含量改变对 LFMR 乃至 CMR 产生巨大影响.

从物理上讲,要实现 SPT 或 SDS 施加影响,自旋无序区必须是几纳米到几十纳米范围内才能保证 SPT 和 SDS 起作用;同时,自旋无序区必须是非铁磁的,以避

免晶粒间的自旋相互作用.下面,我们简要介绍这方面的工作.

1. 人工晶界的引入

1998年, Wang 等^[11]在 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品中引入多孔结构来构造弱联结晶界(weak-linked grain boundary),得到增强的 LFMR 效应.实验中弱联结晶界的多孔结构多晶样品 S 是用传统的固相反应法(conventional solid-state method)烧结而成的,而具有强联系晶界的致密多晶样品 PM 是用部分融化技术(partial melting technique)制得的,如图 2 所示.实验结果发现,在 $H = 300 \text{ mT}$ 时,样品 S 在 $235 \sim 77 \text{ K}$ 温度范围内 $\text{MR} = 20\% \sim 30\%$;而样品 PM 的磁阻效应与单晶样品基本相同,仅在铁磁转变温度附近的狭小温度范围内有较大的磁电阻 $\text{MR} = 15\%$.所以利用多孔结构在多晶样品中引入弱联系晶界,能使相邻磁畴的相互作用减弱,从而使磁畴的磁化方向在较低的外场下就能达到平行排列,得到较高 LFMR 效应.

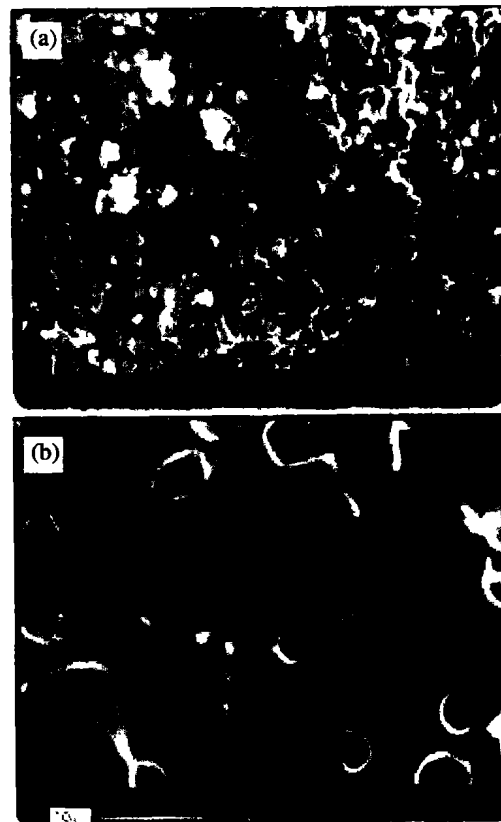


图2 样品 S(a)与样品 PM(b)的 SEM 表面形貌图

1999年, Peng 等^[12,13]利用表面裂缝在多晶薄膜中

引入晶界,制成了另外一种具有弱联系晶界的结构——有序表面结构(ordered surface).其 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜采用脉冲激光沉积法(Pulsed laser deposition, PLD)生长于 SrTiO_3 衬底上.样品的原子力显微镜(AFM)照片如图3所示,样品 L1 在相同的温度下沉积与退火,其表面的晶粒是完全随机分布的;而样品 L2 的沉积温度和退火温度不同.因为衬底和薄膜间有不同的热膨胀系数,产生的张力导致了表面规则裂缝生成,在退火过程中晶粒倾向于沿裂缝生长而形成了具有弱联系晶界的有序表面结构.样品 L1 在外磁场 500 Gs 下不管是高温还是低温磁阻率都很弱,而具有规则裂缝的样品 L2,因具有弱联系晶界结构,在同样的低外加磁场下,在 90 K 附近得到了较大磁阻率 $\text{MR} \sim 44\%$.

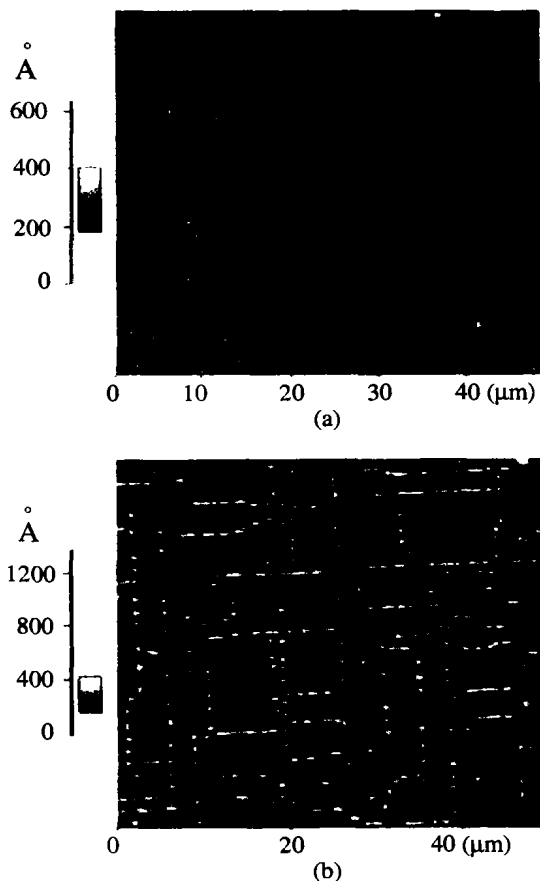


图3 样品 L1(a)与 L2(b)的 AFM 表面形貌图

2. 铁磁性锰氧化物/绝缘体复合材料

考虑到在锰氧化物中引入纳米级绝缘体也能引入自旋无序区域,因此制备锰氧化物/绝缘体材料的复合材料也可得到较大的低场磁电阻效应.1999年,Barcells等^[14]研究了一系列 $[\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3]_x/[\text{CeO}_2]_{1-x}$ 复合材料在金属/绝缘体比例、温度和外加磁场不同时的磁电阻效

应.结果表明,在绝缘体掺杂浓度 20% 附近(渗流阈值),样品对于外加磁场的敏感性大大加强,观察到了 LFMR 效应的增强.因为在渗流阈值附近建立了一个准一维电子传导路径,电流在几个纳米厚的高电阻绝缘层上发生自旋极化隧穿和/或散射,当外加磁场使 LSMO 晶粒磁化强度方向改变时,将会对样品的电阻率有较大的影响,从而导致了 LFMR 效应的增强.值得一提的是,实验发现渗流阈值 $x = 20\%$ 的样品在较高的温度下(室温 300 K 附近)仍具有较高的 LFMR 效应,具有一定的实用价值.

2000年,我们研究了部分结晶的 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (即晶态和非晶态的纳米混合物)薄膜的磁输运性质^[15].由于非晶态 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 是绝缘弱磁性的,而晶态 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 是导体,故非晶态与晶态组成铁磁性/绝缘体复合材料,这一方法的优点是无需考虑掺杂材料与原材料之间的反应问题.实验薄膜样品采用 PLD 法沉积制备,衬底选用(001) SrTiO_3 ,薄膜的结构以及结晶情况通过沉积温度 T_s 来控制.由薄膜样品的 XRD 图可以看出,在 T_s 低于 380°C 沉积的薄膜样品是完全非晶态的,在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 之间沉积的样品包含非晶态和晶态,高于 550°C 之上的样品则是完全晶态的.不同晶态的薄膜样品测量结果表明,非晶态和完全晶态样品均无大磁阻率,而部分结晶薄膜样品中出现了增强的 LFMR 效应.利用高分辨透射电镜(HRTEM)观察到部分结晶的薄膜样品,结构如图4所示,晶态的铁磁性 LSMO 纳米颗粒嵌在非晶态的非铁磁性 LSMO 基体中,类似于铁磁隧道结,非晶层作为电子自旋极化隧穿和/或散射的势垒层,导致了增强的 LFMR 效应.

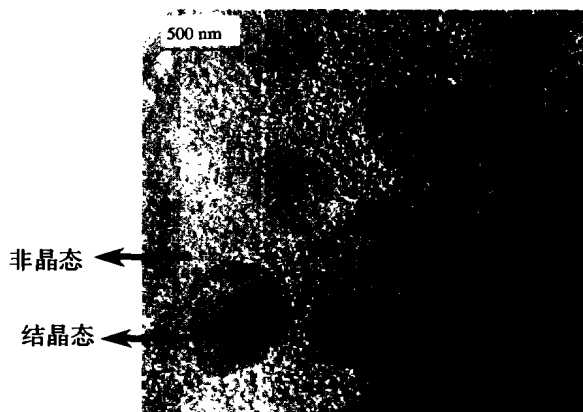


图4 450°C 沉积的非晶态和晶态共存的薄膜样品的 HRTEM 照片

2001年,我们还研究了采用 $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 作为反铁磁性材料的 $[\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3]_{1-x}/[\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3]_x$ 半金属/绝缘体复合材料的输运性质^[16].研究发现,纯 LSMO 样品($x = 0$)的 LFMR 效应随着温度的升高而迅速

下降(下降速度与温度的平方成正比),但在 LSMO/PSMO 复合材料中($x = 0.1 \sim 0.5$),磁阻率随温度升高而下降的速度大大减缓了,并且磁阻率也有一定的提高.这是由于 LSMO 和 PSMO 晶粒间的铁磁/反铁磁作用引入了新的弱反铁磁区域,这部分反铁磁在很小的磁场下即能转变为铁磁态,从而为 LFMR 引入了额外的贡献.

3. 磁畴畴壁的引入

在锰氧化物微结构中引入磁畴畴壁(domain wall, DW)能进一步提高低场磁电阻.2001年, Wolfman 等采用 e-beam lithography 方法在 LSMO 微米级器件中引入了几何形式束缚的纳米量级的磁畴畴壁(geometrically constrained magnetic domain wall),有效地减小了畴壁的宽度,增加了畴壁的电阻,因而大幅度提高了 LFMR 效应^[17].图5是结构的顶视图(a)和结构示意图(b),在结构的中间有沿短轴方向的三条沟槽.并且中间的一条沟槽的宽度是另外两条的两倍,中间沟槽形状是平滑的,阻止了畴壁的任何束缚行为(constrained behavior),这种结构表现出良好的 LFMR 效应,在 77K 的温度下,只要数十 mT 的外加磁场就可以产生约 40% 的磁阻率.

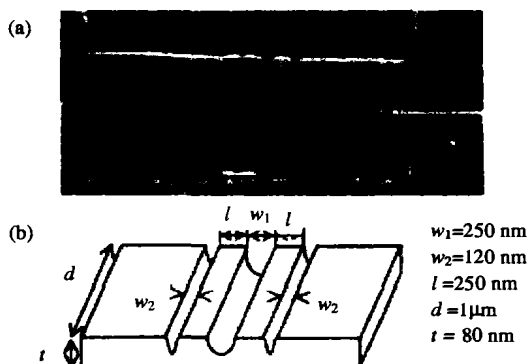


图5 器件的俯视图(a)和结构示意图(b)

4. 改变氧含量

在双交换模型中,电子从 Mn^{3+} 到 O^{2-} 以及从 O^{2-} 到 Mn^{4+} 的跳跃是同时发生的,改变氧含量不仅可以改变 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子的比例,还可以引起新的晶格畸变^[9].据此可以想象,改变锰氧化物中的氧含量将会对磁输运性质产生重大影响.我们研究了多晶 $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{3-\delta}$ 样品中空氧对样品磁输运性质的影响^[18].样品采用 PLD 法沉积在石英衬底上,氧分压 P_{O_2} 从 10^{-6} mbar 到 2 mbar 逐渐变化,以此来改变样品中的氧含量.所有薄膜样品都是多晶的,但 P_{O_2} 在 0.1 mbar 以下的样品出现了晶格

畸变.较低的 P_{O_2} 引起的氧空位导致了一定数量的自旋无序位置,这些位置的自旋在一定的外加磁场下将改变方向,从而导致了较大的 LFMR 效应.但由于过量氧空位的引入会导致晶格畸变,从而削弱了样品的铁磁性和输运性质,这时样品的 LFMR 效应很弱.

5. 利用磁场约束技术

利用磁导率很高的软磁体做成楔形异质结构,可以增大其中心的实际磁场.如果再把 CMR 材料生长到此中心位置,就相当于用一个小的外加磁场,让 CMR 实际感受到的磁场远远高于外加磁场^[19].2002年,我们用 $Ni_{80}Fe_{20}$ 合金软磁薄膜和 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 薄膜,制成了全薄膜的楔形异质结构,其尺寸可小到几个微米.此全薄膜异质结构的各向异性磁电阻和低场磁电阻都有显著增加^[20].

四、结 语

由于钙钛矿稀土锰氧化物中电子自旋极化率比具有巨磁电阻效应的铁磁性金属高得多,又具有较高的低场磁电阻效应,因此这种材料在自旋电子学中有巨大的应用前景.但目前钙钛矿稀土锰氧化物仅在很低的温度下才能保持较高的自旋极化率,随着温度的上升自旋极化率迅速下降,多晶样品的低场磁电阻效应也仅在较低的温度下才表现出来,在室温附近基本观测不到磁电阻效应;另一方面,对这种材料的特大磁电阻效应和低场磁电阻效应的机制的了解还有待进一步的深入.相信在近几年,室温下具有较大低场磁电阻和较高自旋极化率的材料以及产生磁电阻效应的机制将是研究的重点.

(2003年4月20日收到)

- 1 Baibich M. N., Broto J. M., Fert A., Ngilyen van Dau F. *Phys. Rev. Lett.*, 1988; **61**:2472
- 2 Jin S., Tiefel T. H., McCorack M., Fastnact R. A., et al. *Science*, 1994; **264**:413
- 3 Kimura T., Tokura Y. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2000; **30**:451
- 4 Ziese M. *Rep. Prog. Phys.*, 2002; **65**:143
- 5 Kent A. D., Yu J., Rudiger U., Parkin S. S. P. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2001; **13**:R461
- 6 Coey J. M. D., Viret M., Molnar S. V. *Advances in Physics*, 1999; **48**:167
- 7 Gupta A., Gong G. Q., Gang Xiao, Duncombe P. R., et al. *Phys. Rev. B*, 1996; **54**:R15629
- 8 Hwang H. Y., Cheong S. W., Ong N. P., Batlogg B. *Phys. Rev. Lett.*, 1996; **77**:2041
- 9 Zener C. *Phys. Rev.*, 1951; **82**:403
- 10 Jahn H. A., Teller E. *Proc. Roy. Soc.*, 1937; **A161**:220
- 11 Wang X. L., Dou S. X., Liu H. K. *Appl. Phys. Lett.*, 1998; **73**:396
- 12 Peng H. B., Zhao B., Xie Z., *Appl. Phys. Lett.*, 1999; **74**:1606

- 13 Peng H. B., Zhao B. R., Xie Z., et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1999; **82**: 362
 14 Barcells L., Carrillo A. E., Martinez B., et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1999; **74**: 4014
 15 Liu J. M., Li J., Huang Q., et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2000; **76**: 2286
 16 Liu J. M., Yuan G. L., Sang H., et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2001; **78**: 1110
 17 Wolfman J., Haghiri - Gosnet A. M., Raveau B., et al. *J. Appl. Phys.*, 2001; **89**: 6955
 18 Liu J. M., Huang Q., Li J., et al. *Phys. Rev.*, 2000; **B62**: 8976
 19 Hwang H. Y., Cheong S. W., Batlogg B. *Appl. Phys. Lett.*, 1996; **68**: 3494
 20 Yuan G. L., Liu J. M., Zhou L., et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2002; **81**: 4073

Low-Field Magnetoresistance in Doped Perovskite-Manganites Oxides

Yuan Guo-liang^①, Wang Ke-feng^②, Liu Jun-ming^③

①② Ph. D. Candidate, National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093

③ Professor, Supervisor of Ph. D. Candidate, National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093

Key words perovskite-manganese oxides, spin-disorder, ferromagnetic, low-field magnetoresistance

20 世纪全球 8 级大地震的根源

虞震东

高级工程师,湖北省环境科学研究院,湖北武汉 430072

关键词 8 级大地震 20 世纪 新星 宇宙线大 GLE 事件 超新星 彗星 宇宙线环境

本文研究了全球产生 8 级大地震的根源.它包括最亮视星等 3 等及更亮的新星、太阳宇宙线大的地面增强事件、银河系超新星及银河系外较近的超新星、等离子体彗星扫过地球的彗星及特殊天体 η Car 星等五种.其中最重要的是新星.本文的分析给出了不同视星等的新星引起 8 级大地震的数目以及这些大地震发生的时间范围.新星视星等越亮,它引起的 8 级大地震数目越多,发生大地震的时间范围也越长.对于 20 世纪有记录的 48 个 8 级大地震,本文逐一指出了它们的根源.在 20 世纪里,全球 8 级大地震的时间分布极不均匀.有的时期 8 级大地震特别多,有的时期 8 级大地震非常少.对于这种现象的原因本文作出了解释.

在过去的一个世纪里,全球的 8 级大地震在时间分布上极不均匀,在有的时期 8 级大地震特别多,有的时期却非常少.为什么会出现在这种现象?作为研究地震活动规律的地震科学应该给出解释.

8 级大地震是破坏性最大的地震.一旦发生在人口稠密地区,会造成几十万人的伤亡及巨大的经济损失.地震科学应该致力于减轻地震的危害,争取预报地震,而不能满足于不联系实际地震的泛泛清谈.只有找到了 8 级地震发生的根源,才有希望解决对 8 级地震进行预报.

一、20 世纪全球 8 级大地震的时间分布极不均匀

本文的地震资料使用两种地震目录,20 世纪前 80 年,用阿部胜征的地震目录^[1-4];后 20 年用国际地震中

心公报^[5]中的地震数据.任何一个地震,我们用它的面波震级和体波震级中较大的那个数据作为它的震级.

根据这两种地震目录,20 世纪共有 48 个 8 级地震.考虑到 20 世纪初的地震资料有遗漏,故 20 世纪全球 8 级地震的总数当为 50 个左右.平均约每二年地球上发生一个 8 级地震.已知的 48 个 8 级地震的情况逐一列于后面的表 1.

从表 1 看到,8 级地震发生最集中的时期是 1918 年 8 月到 1924 年 4 月.在这不到 6 年的时间里发生了 8 级地震 9 次,是 20 世纪 8 级地震平均出现率的 3 倍.其次是 1944 年 12 月到 1952 年 11 月的 8 年时间里发生了 8 级大地震 10 次,是 20 世纪 8 级地震平均出现率的 2.5 倍.再次是 1932 年 5 月到 1942 年 8 月的 10 年时间里,发生了 8 级地震 11 次,是 20 世纪 8 级地震平均出现率的 2 倍.上述三个时期的 24 年里共发生 8 级地震 30 次,占 20 世纪 8 级地震总数的 60%.如果从较短的时间来看,一