

Gaozixuan Jihua Cixing Cailiao

高自旋极化磁性材料

米文博 王晓姹 编著



天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

高自旋极化磁性材料

米文博 王晓姹 编著



 天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书根据国际、国内的相关文献资料,对当前高自旋极化磁性材料的研究热点进行了概述,将高自旋极化磁性材料的基础内容分为九章,分别从 Heusler 合金和闪锌矿结构化合物、二氧化铬、庞磁电阻(CMR)材料、 Fe_3O_4 、双钙钛矿材料、硫化物、钙钛矿结构 Fe_4N 、反铁磁半金属材料等八个方面进行了介绍,包括了相关的理论和实验结果。使学生能够对高自旋极化材料有初步的了解,为将来的学习和工作打下坚实的基础。

本书可作为物理学、材料学、电子科学与技术 and 光学工程等学科高年级本科生及研究生的专业教材。

图书在版编目(CIP)数据

高自旋极化磁性材料/米文博,王晓姣编著. —天津:天津大学出版社,2015. 10
ISBN 978-7-5618-5453-2

I. ①高… II. ①米… ②王… III. ①磁性材料—研究 IV. ①TM271

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 261326 号

出版发行 天津大学出版社

地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)

电 话 发行部:022-27403647

网 址 publish.tju.edu.cn

印 刷 天津大学出版社有限责任公司

经 销 全国各地新华书店

开 本 169mm × 239mm

印 张 12.5

字 数 280 千

版 次 2015 年 11 月第 1 版

印 次 2015 年 11 月第 1 次

定 价 19.80 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,烦请向我社发行部门联系调换。

版权所有 侵权必究

前 言

自旋电子学通过控制异质结构中电子自旋的产生、注入、输运与检测,并利用传统的半导体工艺的光刻和大规模集成技术,制备出稳定、抗辐射、非易失、低功耗、高集成、高速度的自旋电子学器件,形成可以替代微电子学器件的新一代信息处理技术。自旋电子学的物理学理论基础是巨磁电阻效应和隧道磁电阻效应,它们分别源自电子传输过程中的与自旋相关的散射和与自旋相关的隧道效应。2007年,巨磁电阻效应发现者获得了诺贝尔物理学奖。理论研究表明,磁电阻效应数值正比于铁磁性电极材料的自旋极化率,而且在人们提出的各种原型自旋电子学器件中,如自旋发光二极管、自旋 PN 结二极管、自旋场效应管等,都需要高自旋极化率的自旋注入源和尽可能高的自旋注入效率。所以,寻找具有高自旋极化率的材料并将其与半导体材料复合形成器件是目前自旋电子学领域最为活跃的研究方向之一。

本书根据国内外的相关文献资料,对当前高自旋极化磁性材料的研究热点进行了简单的概述,并从 Heusler 合金和闪锌矿结构化合物、二氧化铬、庞磁电阻 (CMR) 材料、 Fe_3O_4 、双钙钛矿材料、硫化物、钙钛矿结构 Fe_4N 和反铁磁半金属材料等八个方面进行了介绍,包括相关的理论和实验结果,使学生能够对高自旋极化材料有初步的了解,为将来的学习打下坚实的基础。

本书由天津大学理学院米文博、天津理工大学电子信息工程学院王晓姹共同编写。全书共分九章,米文博负责编写第 2、4、5、6、8 章,王晓姹负责编写第 1、3、7、9 章。

本书可作为物理学、信息科学、材料学、电子科学与技术 and 光学工程等学科高年级本科生和研究生的专业课教材。

由于编者的学术水平有限,不足之处欢迎读者批评指正,以便再版时加以提高。

编 者

2015 年 2 月 6 日

目 录

第1章 引言.....	1
第2章 Heusler 合金和闪锌矿结构化合物	7
2.1 Heusler - Cl_b 合金	8
2.2 闪锌矿结构半金属	18
2.3 Heusler L_{21} 合金	19
参考文献	30
第3章 二氧化铬	32
3.1 基本性质	32
3.2 CrO_2 薄膜	35
3.3 纳米棒	41
3.4 粉末	42
参考文献	43
第4章 庞磁电阻(CMR)材料	45
4.1 钙钛矿锰基氧化物的庞磁电阻效应	47
4.2 钙钛矿锰基氧化物中的相互作用	52
4.3 锰基氧化物中的低场磁电阻效应	56
4.4 钙钛矿锰基氧化物中的电荷有序现象	59
4.5 钙钛矿锰基氧化物中的相分离现象	63
4.6 钙钛矿锰基氧化物中的磁熵变现象	65
参考文献	67
第5章 Fe_3O_4	68
5.1 概述	68
5.2 Fe_3O_4 外延薄膜	69
5.3 Fe_3O_4 中的 Verwey 转变现象	72
5.4 Fe_3O_4 颗粒薄膜	75
5.5 Fe_3O_4 磁性隧道结	78
5.6 Fe_3O_4 纳米线	80
5.7 Fe_3O_4 /半导体复合结构	81
参考文献	84
第6章 双钙钛矿材料	88

参考文献	100
第7章 硫化物	101
7.1 硫铁矿	101
7.2 尖晶石	122
参考文献	122
第8章 钙钛矿结构 Fe_4N	124
8.1 氮化铁薄膜简介	124
8.2 $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$	125
8.3 对向靶反应溅射 $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ 薄膜	131
参考文献	160
第9章 反铁磁金属材料	164
参考文献	190

第1章 引言

随着信息科学技术的迅速发展,信息存储材料与器件的研究工作越来越受到人们的关注。法国科学家 Fert 和德国科学家 Grünberg 分别在 Fe/Cr 多层膜中发现了巨磁电阻(GMR)效应,从而创建了一个新学科——自旋电子学(Spintronics),并因此获得了 2007 年的诺贝尔物理学奖。自旋电子学主要是利用电子自旋这个自由度来进行信息处理,这对信息存储领域而言进步是巨大的。因为自旋电子学器件相对于传统的信息存储器件而言,具有非易失性、节能、体积小、存储速度快、集成度高等优点。要提高信息的存储量就要进一步改善和提高记录信息的磁性薄膜和读写磁头材料的性能。一般而言,厚度为几纳米到几十纳米的具有磁性的功能材料称为磁性薄膜。氮化铁薄膜因具有磁性优良、耐磨损、抗腐蚀等诸多优点,作为磁存储材料的候选者而受到普遍关注和广泛研究。

随着 20 世纪 90 年代自旋电子学的迅速发展,信息的存储密度有了很大的提高。利用 GMR 效应制备的磁头应用在计算机硬盘存储上,使记录面密度由 1988 年的 50 Mb/in 发展到 2003 年的 100 Gb/in。自旋电子学,也被称作磁电子学,是一门结合了磁学和微电子学的交叉学科,它研究的对象主要包括电子的自旋极化、自旋弛豫、自旋相干散射和与自旋相关的性质及应用等。众所周知,电子不仅具有质量和电荷,还具有向上和向下的两种自旋状态。对于一般的金属而言,在费米能级处,自旋向上和自旋向下的电子态密度是一样的,因此不表现自旋极化的特性。对于铁磁性金属而言,由于电子之间交换的相互作用,电子能带劈裂成自旋向上和自旋向下的两个子能带,这两个子能带在能量上有个位移差,引起在费米能级处自旋向上和自旋向下的电子态密度不同(见图 1-1),这样就会造成在铁磁金属的电输运过程中参与导电的两种自旋方向的电子数不同,使得传导电流表现出自旋极化特性。利用自旋电子学原理可以生产出能够存储大量信息的新型自旋电子学器件。但由于 3d 过渡铁磁性金属(Fe、Co、Ni)的自旋极化率不高(约 45%),不能满

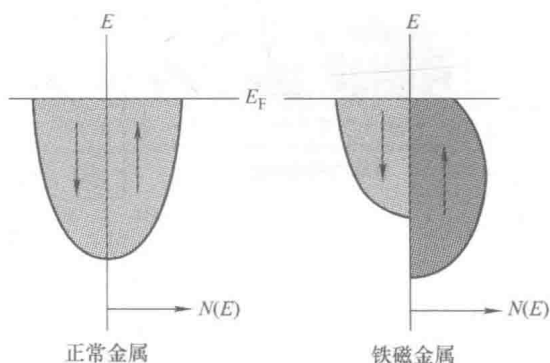


图 1-1 正常金属和铁磁性金属的能态密度示意图

足实际应用的需求,因此人们开始寻找具有更高自旋极化率的材料。1983年,Groot等人在对三元合金 NiMnSb 和 PtMnSb 进行计算时发现了一种新的能带结构,这种能带结构具有两个不同的自旋子能带——自旋向上的子能带和自旋向下的子能带。其中自旋向上的子能带在费米面上有传导电子;而对于自旋向下的子能带,费米能级恰好落在价带和导带的能隙中,即两种子能带分别具有金属性和绝缘性,并把具有这种能带结构的材料称为半金属(Half-metal)。通常而言,自旋极化率 P 的定义为

$$P = (N(E_F)_{\uparrow} - N(E_F)_{\downarrow}) / (N(E_F)_{\uparrow} + N(E_F)_{\downarrow}) \quad (1-1)$$

其中, $N(E_F)_{\uparrow}$ 和 $N(E_F)_{\downarrow}$ 分别表示在费米能级处自旋向上和自旋向下的电子态密度。从半金属材料的能带结构可以得出,半金属材料在费米面处的自旋极化率为 100%。

自旋电子学通过控制自旋的产生、注入、输运与检测,并利用光刻和大规模集成技术,制备出稳定、抗辐射、非易失、低功耗、高集成、高速度的自旋电子学器件,形成可以替代微电子学的新一代信息处理技术。在人们提出的自旋发光二极管、自旋 PN 结二极管、自旋太阳能电池、自旋场效应管、磁随机存储器等器件(图 1-2)中,都需要自旋极化率尽可能高的电子(自旋)注入源和尽可能高的自旋注入效率。因此,实现高自旋注入最重要的两个要素是:第一,高自旋极化率铁磁电极的选取;第二,选取允许更长的自旋弛豫时间的半导体材料。

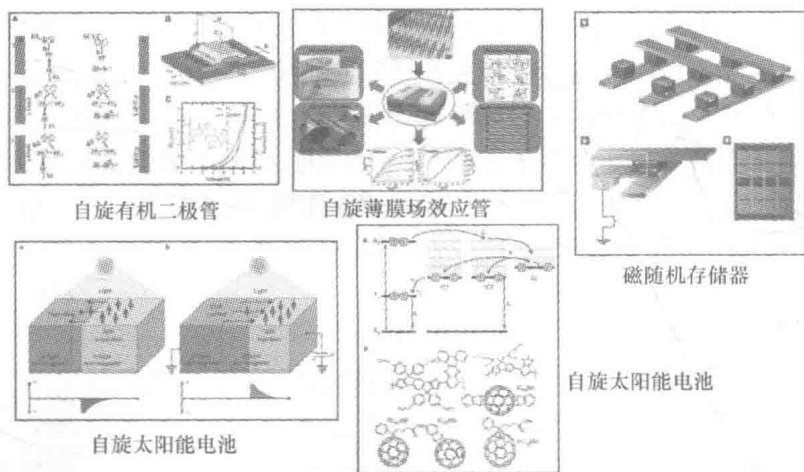


图 1-2 各种自旋电子学器件原型

这里所说的半金属(Half-metal)不同于传统意义上的半金属(Semi-metal)(例如铋,石墨等)。Groot 和 Mueller 命名的这种半金属通常在宏观上表现为具有金属性的磁性化合物,微观上在晶体结构、键的性质以及较大的交换劈裂等因素的

共同影响下,其能隙恰好只在一个自旋方向的子能带中打开,从而实现了金属性与绝缘性的共存,这里称其为半金属磁性材料。

如图 1-3 所示,半金属材料大致可分为以下几类:Ⅰ_A类半金属,如 CrO_2 、 CoS_2 ;Ⅰ_B类半金属, $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ 结构,如 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$;Ⅱ_B类半金属,尖晶石型,如 Fe_3O_4 、 CuV_2S_4 ;Ⅲ_A类半金属,钙钛矿型,如 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$;其他类型的半金属。表 1-1 列出了不同类型磁性半金属材料的一些物理性质。

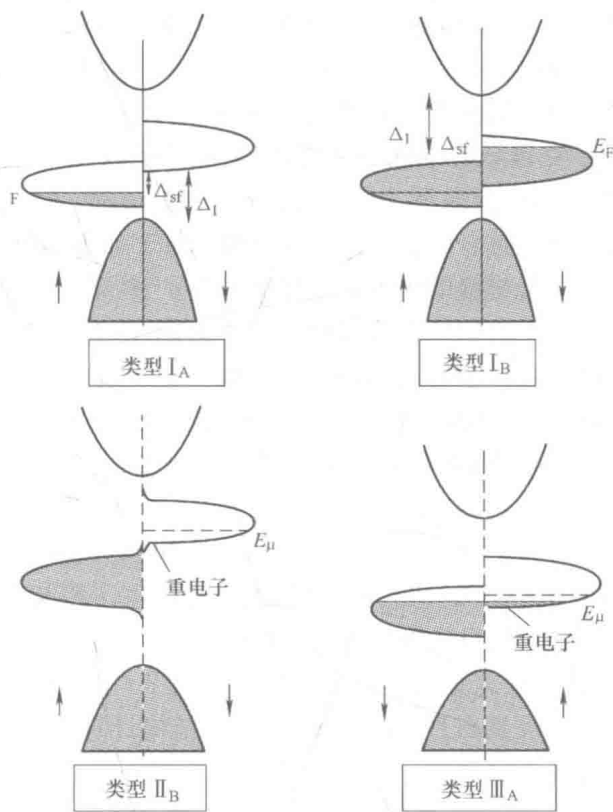


图 1-3 不同种类半金属的能态密度结构

表 1-1 磁性半金属的一些物理性质

材料	自旋向上电子	自旋向下电子	居里温度 T_C (K)	自旋极化率
CrO_2	$3d-t_{2g}(\text{Cr})$	—	396	96%
$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	$3d-t_{2g}(\text{Fe})$	$5d-t_{2g}(\text{Mo})$	415	100%
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$	$3d-e_g(\text{Mn})$	$3d-t_{2g}(\text{Mn})$	390	100%
Fe_3O_4	—	$3d-t_{2g}(\text{Fe})$	850	100%
NiMnSb	—	$e_g(\text{Ni})$	730	50%

计算表明, Fe_3O_4 、 CrO_2 、 LaSrMnO 、 NiMnSb 等材料的能带结构介于金属和绝缘

体之间,为半金属材料。因此,半金属材料应具有 100% 的自旋极化率,这已被“自旋极化隧道效应”“非磁体-铁磁体-超导体纳米接触(nano-contact)”和“高分辨率光发射谱”等实验所证实。如何将铁磁半金属材料应用于磁电子学器件是磁电子学的重要研究方向。

20 世纪末,一些 Heusler 合金的不寻常磁光特性促进了人们对它们电子结构的研究,并得到了一些出乎意料的结果:有些合金根据不同的自旋方向,在同一种材料中同时表现为金属特性和绝缘体特性。这种特性被命名为半金属磁学(Half-metallic magnetism)。尽管在当时并不知道存在多少半金属,但是作为一个现象,半金属磁学已经被广泛接受。正式地,人们所期望的半金属铁磁体中的自旋极化率为 100% 情况是在假定的条件下才能出现的,即在绝对零度的温度极限和忽略自旋-轨道相互作用的情况下。但是,在低温和弱自旋-轨道相互作用的情况下,半金属与一般的材料具有明显的区别,因此将其归为特殊的一类材料是很正当的;这里所说的低温是与材料的居里温度相比而言,一些半金属铁磁体的居里温度甚至超过 1 000 K。对于确定的半金属材料的争论,是由于没有确凿的证据来证明其是不是具有半金属特性。最直接的测量是 1986 年 Hanssen 和 Mijnders 提出的自旋分辨正电子淹没实验,但是该测量是烦琐并昂贵的技术,需要专用设备,实验证明了 NiMnSb 为半金属铁磁体,这也是迄今为止唯一一个被证明的半金属铁磁体。

需注意的是,不要将某个化合物中的半金属特性和从半金属铁磁体中获取自旋极化率为 100% 的电子相混淆。后一个过程经常需要电子跨越表面或者界面到达其他介质中,并分析它们的自旋极化程度,这明显不是材料本征特性。表面和界面的丰富和复杂仍然没有被完全理解。由于实验的复杂性,在研究新型半金属铁磁体和新概念(如半金属反铁磁性)的引入中,电子结构计算仍然具有重要作用。但是,电子结构计算也有不足之处。大多数计算都是基于密度泛函理论(Density-functional theory, DFT),包括局域密度或广义梯度近似。众所周知,这些方法会低估很多半导体和绝缘体的带隙,典型低估约为 30%。由于半金属铁磁体的介电反应为金属,因此可以假设这些问题在半金属铁磁体中不出现。但是这个假设被后来的计算所否定。采用 GW 近似计算时,在很多半导体中都可以得到带隙的正确描述;采用该方法计算半金属铁磁体 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 时,得到了 2 eV 的半金属带隙,比 DFT 得到的值要大。这个结果的重要性会非常大,如果该方法在半金属磁学上是有效的,说明 DFT 计算得到的较小的带隙的很多材料确实是半金属。很明显,在这个领域,需进行更多的研究。

数值计算方法的优点是不需要样品,甚至可以对不存在的材料进行计算。当然,计算研究可以有助于新材料的设计。此类研究可以达到教学的目的,下面章节会包括相关内容。但是,主要的焦点仍然放在存在的或足够稳定的可实现的材

料上。

半金属铁磁体形成具有不同化学特性和物理特性的多样化的材料分类,甚至半金属特性的产生原因也不尽相同。因此带隙的形成原因需要根据定义固体的两个因素来讨论,即晶体结构和化学成分。在以后的章节中,以下两个方面是非常重要的。第一个方面是强磁性与弱磁性。在强磁体中,交换劈裂增加,磁矩不会随之增加。因此磁矩的大小不是由交换相互作用的强度来决定的,而是受限于电子态的可用性。实际上,这就说明要么对磁性有贡献的少数自旋子带是空的,要么相关的多数自旋子带是被完全填满的。在弱磁性的情况下,磁矩的大小决定于磁矩增加的能量增益(交换能)和磁矩增加所花费的能量之间的微妙关系。为了防止误解,必须强调这里说的强磁性和弱磁性与1985年Moriya所定义的以及大多数巡游电子磁性学理论工作中的定义是不一样的。根据Moriya的定义,强磁体具有明确的磁矩,例如在整个布里渊区中满足波矢 $\chi(q, T)$ 依赖磁化率的Curie-Weiss关系。在这个意义上讲,所有含有锰离子的半金属铁磁体都是强磁体。但是,在这类材料中,基于磁矩对参数的微小变化的敏感性,将要引入更详细的分类。

现在,人们对弱磁性或者强磁性与多数自旋或少数自旋带隙的组合已经很清楚了。具有少数自旋带隙的弱磁体有Heusler合金和人工闪锌矿,具有多数自旋带隙的弱磁体有双钙钛矿结构和四氧化三铁。巨磁电阻材料和二氧化铬为具有少数自旋带隙的强磁性半金属铁磁体,Anionogenic铁磁体(如三氧化二铷)为具有多数自旋带隙的强磁性半金属。

一个有趣的相对新的进展是关于半金属硫化物的研究。尖晶石结构氧化物中的半金属铁磁态相对较少,最好的例子就是四氧化三铁。但是,任何对过渡金属子晶格的替代都会导致Mott绝缘态,与在Verwey转变(125 K)以下四氧化三铁本身的行为一样。另一方面,硫化物中的电子的相关性较差。因此可以通过很多替代掺杂来优化特性、设计半金属铁磁体或反铁磁体等,并不会失去金属特性。但是,由于硫化物中阳离子之间的距离会更大一些,因此居里温度或奈尔温度会更低。尽管如此,半金属硫化物值得被更多地关注。

在所有的金属性铁磁体中,传导电子与自旋涨落之间的相互作用对物理性质的影响是非常重要的。特别地,电荷载流子被磁激发的散射决定巡游磁体的输运特性,包括电阻率的温度依赖性、磁电阻效用、异常霍尔效应等。从这个角度来看,半金属铁磁体以及铁磁性半导体与传统的金属铁磁体不同,因为没有自旋翻转散射过程出现,这个区别对于磁激发也很重要,因为没有Stoner阻尼,并且自旋波在整个布里渊区中是明确定义的,与磁性绝缘体一样。

电子-磁子相互作用也会严重影响半金属铁磁体的电子能量谱。这些效应在普通的铁磁体和半金属铁磁体中均会出现,但是对半金属铁磁体的特别的能带结

构(只在一个自旋方向存在能隙)产生重要的影响。在普通的巡游铁磁体中, 费米面附近的电子态为准粒子。相反地, 在半金属铁磁体中, 出现在能隙中费米面附近的非相干态(非准粒子态)起着非常重要的作用。非准粒子态的出现是最有趣的半金属铁磁体中典型的相关效应之一。这些状态的产生原因与自旋极化子过程相关。费米面处的非准粒子态密度消失, 但是在磁振子的特征频率 ω 量级的能量标度处显著增加。这些状态对自旋极化电子谱、核磁共振、铁磁体 - 半导体结中的子带隙(Subgap)输运是很重要的。利用第一性原理, 人们计算了半金属铁磁体的非准粒子态密度, 包括 NiMnSb 以及其他 Heusler 合金、闪锌矿结构化合物、二氧化铬。

下面的章节中将分别详细地介绍不同类型的典型的高自旋极化材料。

参 考 文 献

- [1] BAIBICH M N, BROTO J M, FERT A, et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices[J]. Physical Review Letters, 1988, 61(21): 2472 - 2475.
- [2] BERKOWITZ A E, MITCHELL J R, CAREY M J, et al. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu - Co alloys[J]. Physical Review Letters, 1992, 68(25): 3745 - 3748.
- [3] NGUYEN T D, EHRENFREUND E, VARDENY Z V. Spin-polarized light-emitting diodes based on organic bipolar spin valves[J]. Science, 2012, 337(6091): 204 - 209.
- [4] RAO A, CHOW P C, GELINAS S, et al. The role of spin in the kinetic control of recombination in organic photovoltaics[J]. Nature, 2013, 500(500): 435 - 439.
- [5] JANSEN R. Spintronics: Solar spin devices see the light[J]. Nature Materials, 2013, 12(9): 779 - 780.
- [6] DI C A, ZHANG F, ZHU D. Multi-functional integration of organic field-effect transistors (OFETs): advances and perspectives[J]. Advanced Materials, 2013, 25(3): 313 - 330.
- [7] GAJEK M, BIBES M, FUSIL S, et al. Tunnel junctions with multiferroic barriers[J]. Nature Materials, 2007, 6(4): 296 - 302.
- [8] DE GROOT R A, MUELLER F M, VAN ENGEN P G, et al. New class of materials: Half - metallic ferromagnets[J]. Physical Review Letters, 1983, 50(20): 2024 - 2027.
- [9] COEY J M D, VERSLUIS J J, VENKATESAN M. Half - metallic oxide point contacts[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2002, 35(19): 2457 - 2466.
- [10] KATSNELSON M I, IRKHIN V Y, CHIONCEL L, et al. Half - metallic ferromagnets: From band structure to many - body effects [J]. Reviews of Modern Physics, 2008, 80(2): 315 - 378.

第 2 章 Heusler 合金和闪锌矿 结构化合物

这部分将为大家介绍具有 Heusler - Cl_b 和 $L2_1$ 结构的半金属铁磁体。尽管闪锌矿不是严格意义上的 Heusler 合金,但是由于其与 Heusler - Cl_b 合金具有紧密的联系,这里也将对闪锌矿结构的人工半金属进行讨论。闪锌矿结构是面心立方的布拉菲格子,以 $(0,0,0)$ 和 $(1/4,1/4,1/4)$ 为基元。典型的结构为:一个 Zn 原子面心立方点阵和一个 S 原子面心立方点阵沿立方体对角线位移四分之一套构而成的一种常见晶体结构。每个原子有四个最近邻异类原子,它们排列在一个正六面体的八个顶角上,如图 2-1 所示。Heusler - Cl_b 结构是由闪锌矿组成,但是 $(1/2,1/2,1/2)$ 位置被占据,如图 2-2 所示。Heusler - $L2_1$ 结构是在 Heusler - Cl_b 结构基础上占据 $(3/4,3/4,3/4)$ 位置,元素与 $(1/4,1/4,1/4)$ 位置的相同,如图 2-2 所示。因此,Heusler - $L2_1$ 结构具有反演中心,而闪锌矿结构和 Heusler - Cl_b 结构则没有,这个差别将对半金属带隙产生重要的影响。

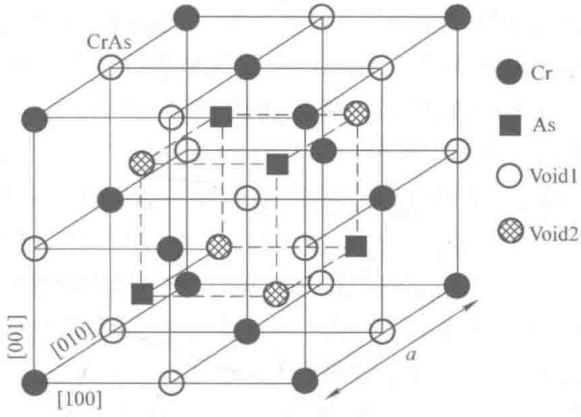


图 2-1 CrAs 的闪锌矿晶体结构示意图

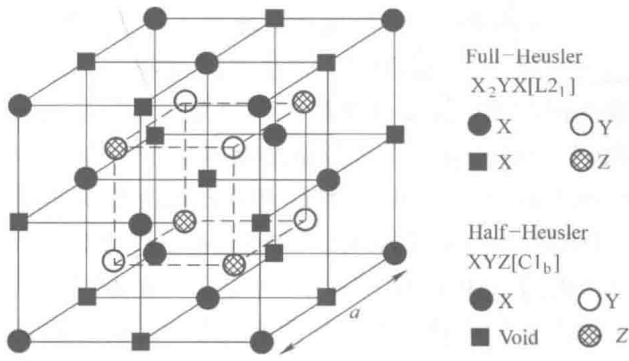


图 2-2 Heusler 合金的晶体结构示意图

2.1 Heusler - Cl_b 合金

在 20 世纪 80 年代初期,对快速非易失性质量存储记忆的兴趣激发了磁光领域的研究工作,尤其是磁光克尔效应。几乎所有的磁性材料都被研究了,并在 PtMnSb 中发现 1.27° 的磁光克尔转角。尽管很多问题仍然没有解决,但是它却刺激了对等电子 Heusler - Cl_b 结构化合物 NiMnSb 、 PdMnSb 、 PtMnSb 电子结构的研究,并产生了半金属磁学。非常有趣的是,对于磁光特性的来源仍然没有一致的答案。1991 年,De Groot 给出的简单直观的解释对 III - V 半导体中通过光激发来产生自旋极化电子的理论进行了补充。在该情况下,由于自旋 - 轨道耦合,价带顶发生劈裂,圆偏振光对带顶电子的光激发产生 50% 的自旋极化率。相反,价带的激发可能只是来自于圆偏振光两个分量中的一个,如 PtMnSb 的情况,这将使两个相反极化的折射和吸收产生严重的差别。在 PtMnSb 中,这个差别对于可见光最大;对于 NiMnSb ,非对角光电导的最大值移动到紫外区域。1997 年,Antonov 等对 Heusler 合金的磁光特性进行了计算,计算结果与实验数据符合得很好,但是并没有给出物理解释。2006 年,Chadov 等通过在局域密度近似加动力学平均场理论的方法 (LDA + DMFT) 中考虑关联效应,描述了 NiMnSb 中克尔转动和椭圆率的实验数据与理论结果的一致性。

由于 NiMnSb 是被研究最多的半金属铁磁体(至少在 Heusler Cl_b 结构中),下面将详细介绍它。其半金属特性的起源与 III - V 族闪锌矿半导体的电子结构相类似,磁矩为 $4 \mu_B$; Mn 为 3 价,并且为少数自旋方向, Sb 为 5 价。Ni 的作用是为 Mn 和 Sb 提供基本的六面体,并且使立方体结构中的 MnSb 稳定,因为闪锌矿结构中的 MnSb 为半金属,但是不稳定。因此,适当的占位是很必要的: Ni 必须占据双四面体坐标点。 NiMnSb 和闪锌矿半导体的化学键的相似性,也可以解释为什么它是弱磁体:被占据的 Mn 的少数自旋 d 态的存在对带隙是很重要的,这些态与闪锌矿半导体中的金属 p 态起着相同的作用,这种情况可能只是因为反演对称性的缺失。1983 年, Groot 等通过去掉哈密顿量中 Ni 的 d 态的贡献,说明 Heusler 合金和闪锌矿半导体的化学键的相似性。这导致了巨大的混乱。事实上,通过 Ni 的 d 态的非对角矩阵元, Mn 和 Sb 的耦合依然保留在该计算中。

一些关于带隙的解释只是依据 Ni - Mn 相互作用。然而尽管该相互作用确实存在,但是并不足以解释 NiMnSb 的带隙。这些分析是基于对 NiMnSb 的计算得到的,在计算中都包含 Sb,但是保持体积不变,这是一个晶格膨胀很大的情况,因为该晶格体积是平衡状态下的两倍。在扩张的情况下,金属的能带宽度降低,导致出现 Mott 绝缘态。在此转变之前,带隙就已经存在,其性质的改变仅仅是由于晶格的膨胀。这不是一个假设的情况:固体(如简单的单质锂)在晶格扩张的情况下变

成半金属铁磁体,然而对于该元素还没有证据证明它在平衡条件下具有半金属特性。以上研究未能解释为什么只有存在四面体占位 Mn 的情况下 NiMnSb 是半金属。2000 年, Kubler 很好地总结了与带隙有关联的化学键。

1985 年 Bona 等和 1999 年 Soulen 等发现 NiMnSb 的表面并不是 100% 自旋极化的,这与采用正电子湮灭的方法在块体中测量得到的结果不同。2000 年, Ristoiu 等将其原因部分归结为 Mn 的表面分离。另外, NiMnSb 的表面容易氧化。2001 年 Groot 等和 2003 年 Galanakis 等发现尽管在没有表面污染的情况下, NiMnSb 的表面仍然不是真正的半金属。这只是说明 NiMnSb 中半金属特性对完美的晶体结构很敏感的一个例子。但是这并不说明 NiMnSb 与半导体之间的界面是不完全极化的。Groot 等发现在 NiMnSb 与 CdS 或 InP 之间的界面处,如果半导体以负离子结束,半金属铁磁特性是完全保留的。这个负离子与 Sb 间的化学键可能看起来是极不稳定的,但是这种排列在矿物中很普通,并且矿物在地质时间尺度上是稳定的。

迄今为止,已经有一些关于 NiMnSb(2006 年, Correa 等)以及 PtMnSb(1987 年, Kisker 等)的光发射实验报告。下面将集中介绍 PtMnSb 的情况,因为这是对单晶样品进行的第一个角分辨测量。实验结果和计算得到的能带结构相符,这是个非常重要的结果。在基于密度泛函理论的计算中,特征值依赖于占位。这些占位偏离于光发射实验中的基态。在很好的精度条件下,特征值对占位数的依赖性由哈伯德参数(Hubbard parameter) U 决定。NiMnSb 和 PtMnSb 合金中的有效 U 值小于金属 Ni 的值,光发射实验中可以观察到与所谓的哈伯德能带(Hubbard bands)有关的“卫星结构”。

NiMnSb 的输运特性已经被广泛地研究。在低温下,电阻率随温度的变化关系满足 T^2 规律,但是在薄膜中观察不到这样的规律;在 90 K 左右会发生转变,在该温度以上,电阻率随温度的变化关系满足 $T^{1.65}$ 规律。相变的本质并不是很清楚。一个可能为热激发效应,如果费米面接近价带顶或导带底。例如,接近导带底,热激发可能将电子从金属的多数自旋方向激发到少数自旋方向导带中的空态。这样的热激发可以减小磁矩,因此会减小交换劈裂,从而导致费米能和导带底之间能量差的更大的减小。在某一温度下,正反馈将会导致半金属特性的瓦解。当费米面接近价带顶时会发现类似的情况。数值模拟结果说明对于 NiMnSb 不太可能发生这种情况,因为它的费米面处的态密度很低。另一种解释是 1997 年 Pierre 等人基于在对应于 80 K 的能量处磁振子和声子的关联提出的,但是声子-磁振子相互作用如何影响 NiMnSb 的电特性仍不清楚。

在实验上,人们利用极化中子散射研究了局域磁矩随温度的变化关系。结果发现 Mn 的磁矩随温度的升高略有降低,由 15 K 的 $3.79 \mu_B$ 降低到 260 K 的 $3.55 \mu_B$; Ni 的磁矩在同样的温度区间内基本保持为常数 $0.19 \mu_B$ 。另外,磁圆二色谱的测量结果显示, Mn 和 Ni 的磁矩会在 80 K 附近降低。2001 年, Borca 等发现在

相变处 Mn 和 Ni 磁矩的耦合消失。2006 年,Lezaic 等通过计算发现在转变温度处, Ni 的磁矩消失。这些异常都不能反映块体 NiMnSb 的自发磁化。

存在两个与 NiMnSb 等电子的合金: PdMnSb 和 PtMnSb。它们的电子结构非常相似,下面只介绍不同之处。利用密度泛函理论计算得到的 PdMnSb 的能带结构不是半金属特性的,少数自旋方向出现与 NiMnSb 相似的带隙,但是费米面插入价带顶。为了确定 PdMnSb 是否为半金属,需要更可靠的计算,例如基于 GW 近似的计算。PtMnSb 与 NiMnSb 非常相似,最大的区别在于费米面上方的空态。PtMnSb 中 Γ 点的直接带隙在价带顶的三重态(忽略自旋-轨道耦合)和完全对称的单态之间。NiMnSb 的单态将会位于更高的能量状态。这些差别可以被归结为 Pt 中的更强的质量速度和达尔文作用相。PtMnSb 中的 Pt 不携带磁矩,因此,在 90 K 并没有出现 NiMnSb 中出现的异常。

下面考虑在 Heusler $C1_b$ 结构中采用非等电子元素替代 NiMnSb 中的 Ni, 是否仍然保持半金属特性。由于 NiMnSb 为弱磁性,如果要保持半金属特性,替代元素要可以降低总的磁矩,因此 Co、Mn、Cr 等被人们认为比较合适。1984 年, Kubler 研究了 Co 替代的情况,并发现其半金属特性被保留,同时磁矩减小到 $3 \mu_B$ 。1986 年, Groot 等计算了 FeMnSb 的情况; 1991 年, Groot 等计算了 CrMnSb 的情况; 1992 年, Wijngaard 等计算了 MnMnSb 的情况,并发现这些结构中的半金属特性依然保留。FeMnSb 总磁矩减小到 $2 \mu_B$, 对于 Fe 和 Mn 来说这是非常小的磁矩; 这可能由于在 FeMnSb 中存在反铁磁排列, 因此 $2 \mu_B$ 的总磁矩对应于 Fe 和 Mn 磁矩的差, 而不是铁磁有序排列时的和。在这里, 这种保留带隙又能维持大小相当的磁矩(有利于交换能)的方式决定磁有序。这两个效应通常要比交换耦合能要大。MnMnSb 中存在反铁磁有序, 总磁矩为 $1 \mu_B$ 。在 CrMnSb 中, 反铁磁耦合导致了半金属特性, 净磁矩为零, 这确实是物质的奇特状态。它是真正的半金属, 可以提供 100% 自旋极化率的传导电子, 但是缺乏净磁化强度(1991 年, 由 Groot 提出)。这种状态的稳定性对带隙的能量增益和由于磁矩存在而产生的增益之间的平衡很敏感; 如果带隙占主导作用, 非磁性半导体状态会更稳定, 在这里两个自旋方向是等电子的。

实际上, 情况更加复杂。1972 年, Senateur 等发现虽然 CoMnSb 存在, 但是它结晶为 Co 部分占据空位的四方结构。磁矩与半金属中的期望值存在偏差。FeMnSb 并不存在, 但是 NiMnSb 中的部分 Ni 可以被 Fe 替代。当 Fe 达到 10% 的时候, Heusler $C1_b$ 结构仍然保留; 当 Fe 从 10% 到 75% 时, 两相共存; 当 Fe 从 75% 到 95% 时, 与 CoMnSb 的结构类似, 并且稳定存在。MnMnSb 存在, 反铁磁排列, 净磁矩为 $1 \mu_B$; 它并不结晶为 Heusler $C1_b$ 结构, 因此不是半金属。CrMnSb 存在, 在低温下为反铁磁性, 在室温下转变为铁磁性。

另外一种替代方式就是采用其他过渡族金属替代 Mn。其中有趣的替代方式

就是采用稀土元素 R 进行替代。由于 Cl_b 结构半金属与 III - V 族半导体的相似性,人们预期 $NiRSb$ 为非磁性半导体。这类化合物中的一些确实以 Cl_b 结构存在,例如 Sc、Y 和 La 系后半部分的重稀土元素。1999—2000 年, Pierre 发现它们全部确实为半导体。稀土元素掺杂 $NiMnSb$ 被认为是提高 $NiMnSb$ 低温自旋极化的方法。这些替代对电子结构的影响不大,少数自旋方向的带隙完全不变。但是,2004 年 Attema 等和 Chioncel 分别发现非磁性的 Y、Sc 或者磁性元素 Ho - Lu 的随机替代会改变磁振子谱,这在某温度范围内会增加自旋极化率。

金属间化合物 $NiMnSb$ 为立方 Cl_b 结构,具有面心立方的布拉晶格,空间群为 $F\bar{4}3m = T_d^2$ 。1983 年, Groot 等首先通过电子结构计算分析对半 Heusler 合金的能带结构进行了详细的描述。为了获得少数自旋带隙,不仅考虑了 Mn - d 与 Sb - p 相互作用,而且还考虑了 Mn - d 与 Ni - d 相互作用。另外, Cl_b 结构中反演对称性的缺失是一个重要的附加因素,即对称性由 $L2_1$ 结构的 O_h 降低到 Cl_b 结构的 T_d 。上述所有相互作用结合 T_d 对称性导致能带的非零的反交叉和带隙。Mn 原子的大交换劈裂对于诱导半金属结构是很关键的,该交换劈裂还产生约 $3.7 \mu_B$ 的 Mn 的局域磁矩。在自旋极化计算中, Ni 的 t_{2g} 和 e_g 态的位置会发生轻微的变化,因此 Ni 的交换劈裂不是很大。计算得到的 Ni 的局域磁矩约为 $0.6 \mu_B$ 。

非自旋极化结果与多数自旋极化计算惊人地相似,如图 2-3 所示。Kulatov 等在刚性能带近似(Rigid - band approximation)利用扩展 Stoner 因子计算,解释了 $NiMnSb$ 中的半金属特性;由于交换劈裂,少数自旋带隙产生,这使少数自旋带发生移动。

第一带结构计算与第 n 阶 Muffin - tin 轨道(NMTO)计算的结果非常一致。 $NiMnSb$ 中的 Wannier Mn d 轨道如图 2-4 所示。由于 Mn 的三重简并的 t_{2g} 轨道与 Ni d 态和 Sb p 态之间的杂化,所以变得很复杂。由于与指向四方 $[\bar{1}11]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 的 Ni d 态形成反键态, Mn 位的 d_{xy} 轨道发生畸变。相同的 Ni d 态与 Sb p 态耦合。由于距离比 $d_{Mn-Sb} : d_{Ni-Sb} = 1 : \sqrt{3}/2$,直接的 Mn - d_{xy} 与 Sb - $p\pi$ 耦合并没有出现。因此, Ni - d 与 Sb - p 之间的相互作用是更有利的。Mn t_{2g} 带的弥散主要通过 Sb p 轨道和 Ni d 轨道带尾的跃迁。另外,次近邻(nnn) t_{2g} 轨道的 d - d 跃迁很小。Mn 位的 e_g 轨道更加容易理解,它们指向 Sb 原子,发现在 Sb p 态和 Mn e_g 态之间强的 $pd\sigma$ 耦合。这会导致大的 d - d 跃迁。

2006 年, Yamasaki 等对 $NiMnSb$ 的 Wannier 轨道分析证实了 1983 年 Groot 等提出的 p - d 杂化的作用和 2002 年 Galanakis 等提出的 d - d 杂化的作用。图 2-5 至 2-7 给出了半金属性 $NiMnSb$ 的 LDA 偏态密度和标志价态的主要轨道特征的修饰结构(Fat-band structure)。从图中可以看出,自旋向上的 Mn d 态和 Ni d 态位于相同的能量区间;但是,由于 Mn 的交换劈裂,自旋向下的能带是分离的。自旋