

# 纳米级自旋电子学材料取得重要进展\*

刘 邦 贵<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

**摘 要** 因为纳米级的自旋电子学器件需要在纳米尺度上仍能在较高温度下保持优异性能的高自旋极化率材料,故与半导体相容的半金属铁磁体近来受到高度重视.文章介绍作者在这个方向上研究工作的最新重要进展:通过大规模系统的高精度第一原理计算,作者发现三个3d过渡金属硫系化合物的闪锌矿相具有优异的半金属铁磁性,并且其结构性能适合做成具有足够厚度的薄膜或层状材料,便于应用于纳米级自旋电子学器件.

**关键词** 纳米材料,自旋电子学

## High-spin-polarized nano-materials for spintronics

LIU Bang-Gui<sup>†</sup>

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract** We report on the latest progress of half-metallic ferromagnetic materials compatible with III – V and II – VI semiconductors, which are believed to play key roles in spintronic devices. Using an accurate first-principle density-functional method we find that three of the 3d-transition-metal chalcogenides are excellent half-metallic ferromagnets and would be fabricated as thin film or layer materials with a thickness large enough for future spintronic devices at the nanometer scale.

**Key words** nano-materials, spintronics

传统电子学的信息载体是半导体材料中的电子电荷,电子自旋随机取向因而不携带信息,自旋电子学将通过操纵电子自旋来进行信息处理,可能产生结合标准半导体微电子学和依赖于电子自旋效应的新一代电子器件<sup>[1]</sup>.另一方面,现在的计算机芯片已经达到亚微米尺度,为提高信息存储和处理能力,器件尺寸将会小到数十纳米、甚至几个纳米.这对相关材料提出了很高的要求,要求当器件尺寸降到纳米尺度时相应材料仍然具有高自旋极化率和优良的结构和性能稳定性.对半导体进行少许磁性掺杂的稀磁半导体<sup>[2]</sup>,最大的问题是当尺度降到纳米量级后其磁性原子太少而很难维持其性能.与半导体相容的半金属(half – metallic)铁磁体<sup>[3]</sup>,其自旋可以在较高温度维持近似完全极化,被认为是未来纳米尺度上的自旋电子学器件的理想组件.因此,探索纳米尺度下仍能在较高温度下保持优异性能和结构稳定、并且与半导体相容的半金属铁磁材料显得至关

重要.

因为性能优越的III – V和II – VI族半导体大都是闪锌矿结构,所以我们自然将重点放在闪锌矿结构的半金属铁磁体上.目前在过渡金属V和VI族化合物中,只有MnAs<sup>[4]</sup>,CrAs<sup>[5]</sup>和CrSb<sup>[6]</sup>的闪锌矿相被合成成功.在国际上,研究得最多的是MnAs<sup>[7]</sup>,但它并不是真正的半金属铁磁体,只是近似地具有相关电子结构属性(但将As换为Sb或Bi,可以得到真正的半金属铁磁体<sup>[8]</sup>);CrAs被证明是较好的半金属铁磁体,第一原理电子结构计算证明,闪锌矿CrSb具有良好的半金属铁磁性<sup>[9]</sup>.在上面提到的三个化合物中,合成得最好的是CrAs,可以做出厚度

\* 国家重点基础研究发展计划(九七三计划)(批准号:G1999064509)资助项目,国家自然科学基金委员会优秀群体项目(批准号:60021403);中国科学院与英国皇家协会合作项目 2003 – 07 – 23 收到初稿,2003 – 09 – 29 修回

<sup>†</sup> E-mail: bglu@aphy.iphy.ac.cn

达到 5 个单胞的薄膜和薄层材料,但是这个厚度在纳米尺度上对于维持优异的材料性能仍然不够.不能做出超过 5 个单胞厚度的材料,其原因主要是其总能相对于基态相太高,按磁性原子平均达 1 eV 左右,不利于生长出更厚的薄膜或层状材料;另外,结构稳定性也不是很理想.由过渡金属和 V 族元素构成的化合物都有这个问题,因此我们将注意力投入到过渡金属硫系(VI 族)化合物上.我们对所有的 3d 过渡金属硫系化合物闪锌矿相进行了高精度第一原理电子结构和形变结构计算,发现其中三个硫系化合物 CrTe, CrSe 和 VTe 的闪锌矿结构相是优质半金属铁磁体<sup>[10]</sup>,它们不仅具有很宽的半金属能隙,相对于基态相的总能大大低于闪锌矿结构的过渡金属 V 族化合物,而且其结构稳定性明显优于已经合成出来的闪锌矿结构的 CrAs 薄膜.

第一原理计算已经成为在原子尺度上研究材料物性和准确预测新型材料的有力工具,所得结果准确、可靠.我们的所有计算都是利用基于第一原理全势密度泛函理论<sup>[11]</sup>的程序包 WIEN2k 完成的<sup>[12]</sup>.我们选用 PBE96 版本的 GGA 交换关联势<sup>[13]</sup>,其他具体技术细节参阅文献[10].为了寻找更好的闪锌矿结构的半金属铁磁体,我们系统地计算了所有的 3d 过渡金属硫系化合物的闪锌矿相,详细地研究了它们的电子结构.为了比较总能和体积,我们也研究了它们相应的基态相. CrTe 的基态相是铁磁镍砷相, CrSe 的基态相是一种较复杂的反铁磁镍砷相;未见关于 VTe 基态相的报道,但通过系统计算,我们确认其基态相是铁磁镍砷结构.最后发现只有三个 3d 过渡金属硫系化合物 CrTe, CrSe 和 VTe 是半金属铁磁体,其平衡晶格常数分别为 6.292 Å, 5.833 Å, 6.271 Å.

图 1 是相应平衡体积下三个 3d 过渡金属硫系化合物 CrSe, CrTe 和 VTe 的能带图,左边是多数自旋能带,右边是少数自旋能带.很明显,多数自旋能带是金属性的,而少数自旋能带在费米能级上有较大的能隙,记为  $E_0$ .这个  $E_0$  并不是半金属铁磁体的标志性能隙,真正的标志性能隙应该定义为  $E_g = \text{Min}(E_c, E_v)$ ,即  $E_g$  取  $E_c$  和  $E_v$  的最小值,其中  $E_c$  是少数自旋导带底部相对于费米能级的能级,而  $E_v$  是少数自旋价带顶部相对于费米能级的能级绝对值.我们称  $E_g$  为半金属能隙(half-metallic gap),它定量描述了相关半金属铁磁体的好坏程度,它等于 0 就意味着相关材料是普通铁磁体;只有当它大于 0 时,相应材料才是半金属铁磁体.这三个闪锌矿相的

半金属能隙分别为 0.61, 0.88 和 0.31 eV.综合能带、总态密度和分态密度图(详见文献[10])可以看出,在 -4 eV 的少数自旋能带基本上是 Te 或 Se 的 p 电子贡献的,而费米能级附近的多数自旋能带基本上是由磁性原子 Cr 或 V 的  $t_{2g}$  和 s 电子贡献的.

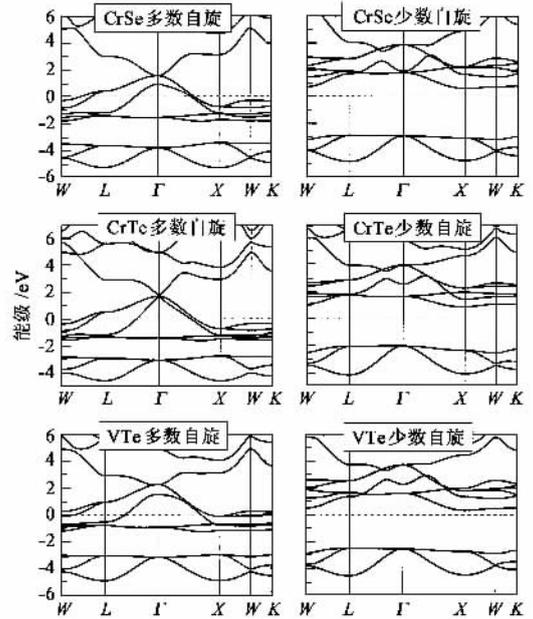


图 1 CrSe(上), CrTe(中)和 VTe(下)的平衡闪锌矿相的能带图

由三个 3d 过渡金属硫系化合物 CrSe, CrTe 和 VTe 的束缚能曲线<sup>[10]</sup>可以看出,三个 3d 过渡金属硫系化合物 CrSe, CrTe 和 VTe 的闪锌矿相是铁磁体,因为相应的反铁磁结构其总能至少分别高于铁磁结构 0.07, 0.12 和 0.13 eV.基本数据总结在表 1 中,表中还包含了其他半金属铁磁体的数据,便于比较.最明显的地方是硫系化合物的半稳能(meta-stable energy)  $E_1$  比其他的材料要小很多,达到了 0.3—0.5 eV.这意味着这三个具有半金属铁磁性的硫系化合物更容易合成出来.另一个重要的方面是材料在晶格畸变下的稳定性<sup>[14]</sup>.图 2 是在平衡晶格基础上做切向形变后的总能变化曲线,包括 CrAs 的结果是为了比较方便.相应的弹性常数  $C'$  和  $C_{44}$  总结在表 2 之中.与 GaAs 的切变模量 61.3 和 59.7 GPa 相比,三个 3d 过渡金属硫系化合物 CrSe, CrTe 和 VTe 的切变模量都很小.但是,它们都比 CrAs 的硬度高.

我们采用高精度的第一原理对电子结构和晶体结构形变总能进行计算,结果显示:三个 3d 过渡金属硫系化合物 CrTe, CrSe 和 VTe 的闪锌矿结构相是优质半金属铁磁体,它们不仅具有很宽的半金属能

隙(达到 0.88 eV),而且相对于基态相的总能也大大低于闪锌矿结构的过渡金属 V 族化合物,只有 0.31—0.53 eV;同时,其结构稳定性明显优于已经合成出来的闪锌矿结构的 CrAs 薄膜.很宽的半金属

能隙意味着可能在较高温度下得到高自旋极化率,这已被德国 Kuebler 教授的最新计算所证明<sup>[15]</sup>;相对总能低并且结构稳定性好,使得足够厚度(约 5—50 个单胞层)的薄膜材料或尺度足够大的纳米结构易于通过外延生长技术获得.这个厚度的薄膜或层状材料已经可以保证它具有稳定优异的半金属铁磁性能,并且其结构特性也令人满意.这使得我们相信,这三个硫系化合物闪锌矿相(至少其中之一、二)不久将成功合成出来,并将可能真正在纳米尺度的自旋电子学器件中得到实际应用.

致谢 感谢博士后谢文辉和博士生徐雅琼在具体计算方面的贡献,感谢牛津大学 Pettifor 教授在结构稳定性方面的合作.

表 1 理论平衡晶格常数  $a$ 、磁矩、半金属能隙  $E_g$  和半稳能  $E_t$

名称	晶格常数 $a/\text{\AA}$	磁矩/ $\mu_B$	$E_g/\text{eV}$	半稳能 $E_t/\text{eV}$
MnAs	5.70	3.5	-	0.9
MnSb	6.18	4.000	0.20	0.9
MnBi	6.399	4.000	0.42	1.0
CrAs	5.659	3.000	0.46	0.93
CrSb	6.138	3.000	0.77	1.0
CrSe	5.833	4.000	0.61	0.31
CrTe	6.292	4.000	0.88	0.36
VTe	6.271	3.000	0.31	0.53

参 考 文 献

[ 1 ] Wolf S A *et al.* Science ,2001 ,294 :1488  
 [ 2 ] Ohno H *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1996 ,69 :363 ;  
 Matsumoto Y *et al.* Science ,2001 ,291 :854  
 [ 3 ] de Groot R A *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1983 ,50 :2024  
 [ 4 ] Ono K *et al.* Appl. Phys. ,2002 ,91 :8088  
 [ 5 ] Akinaga H ,Manago T ,Shirai M. Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 ,2000 ,39 :L1118 ;  
 Mizuguchi M *et al.* J. Appl. Phys. ,2002 ,91 :7917  
 [ 6 ] Zhao J H *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2001 ,79 :2776  
 [ 7 ] Sanvito S ,Hill N A. Phys. Rev. B ,2000 ,62 :15553 ;  
 Continenza A *et al.* Phys. Rev. B ,2001 ,64 :085204 ;  
 Zhao Y J *et al.* Phys. Rev. B ,2002 ,65 :113202  
 [ 8 ] Xu Y Q ,Liu B G ,Pettifor D G. Phys. Rev. B ,2002 ,66 :  
 184435  
 [ 9 ] Liu B G. Phys. Rev. B ,2003 ,67 :172411 ( cond-mat/  
 0206485 )  
 [ 10 ] Xie W H ,Xu Y Q ,Liu B G *et al.* Phys. Rev. Letts. ,2003 ,  
 91 :037204  
 [ 11 ] Hohenberg P ,Kohn W. Phys. Rev. ,1964 ,136 :B864 ;  
 Kohn W ,Sham L J. Phys. Rev. ,1965 ,140 :A1133  
 [ 12 ] Blaha P *et al.* Comp. Phys. Comm. ,1990 ,59 :399  
 [ 13 ] Perdew J P ,Burke K ,Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett. ,1996 ,  
 77 :3865  
 [ 14 ] Craievich P J *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1994 ,72 :3076  
 [ 15 ] Kuebler J. Phys. Rev. B ,2003 ,67 :220403R

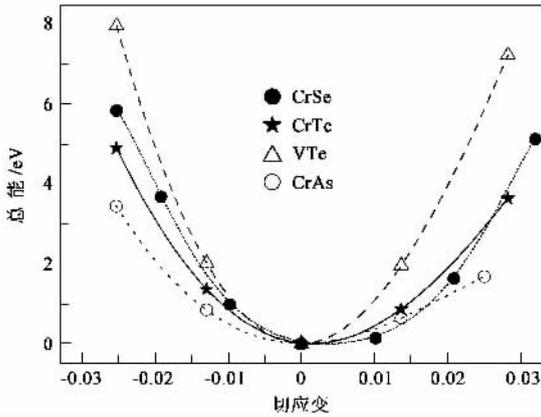


图 2 三个 3d 过渡金属硫系化合物 CrSe( 实心圆 ),CrTe( 五角星)和 VTe( 三角形),以及 CrAs( 空心圆)闪锌矿相在其平衡体积附近的总能与切向形变的关系

表 2 硫系化合物的体弹性模量  $B$ 、切变模量  $C'$  和  $C_{44}$

名称	$B/\text{GPa}$	$C'/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$
CrSe	59.5	5.6	50.7
CrTe	45.9	5.5	36.4
VTe	50.3	9.9	30.5
CrAs*	71.0	5.1	46.1

\* 计算 CrAs 是为了作比较