

与半导体相容的半金属铁磁体*

刘 邦 贵[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘 要 文章在自旋电子学与新型计算机元件的背景下介绍了与半导体相容的半金属铁磁体,及其实验和理论研究进展情况. 指出其中半稳能量低并且稳定性好的理论预测材料有可能不久通过外延方式在合适的基底上生长出来,并且得到实际应用.

关键词 半金属铁磁体,自旋电子学,半导体

Half-metallic ferromagnets compatible with semiconductors

LIU Bang-Gui[†]

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

Abstract An overview is presented of current experimental and theoretical research on half-metallic ferromagnets that are compatible with semiconductors for spintronic and novel computer devices. It is emphasized that certain theoretically predicted materials of low meta-stable energy and good stability could be epitaxially fabricated on suitable substrates and may be used in practical applications.

Key words half metal, spintronics, semiconductor

1 引言

传统半导体电子学和计算机元件的信息载体是电子电荷,电子自旋没有被利用. 自旋电子学和新型计算机元件将利用电子自旋来进行信息处理和存储,可能产生新一代电子器件,例如:自旋场效应管、自旋发光二极管、共振隧穿器件、太赫兹光学开关、编码器、解码器、量子计算和通信单元,等等^[1]. 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. 这要求相关材料在纳米尺度上仍然具有高自旋极化率,以及优良的结构稳定性和性能稳定性. 由于典型的半金属(half-metal)铁磁体都具有足够高的居里温度和接近100%的自旋极化率^[2,3],人们很自然地希望利用半金属铁磁体作为关键部分来实现纳米尺度上性能稳定的自旋电子

学器件与新一代计算机元件.

半金属铁磁体是在1983年发现的一种特殊的铁磁体^[2],例如NiMnSb和CrO₂^[3],在实验上表现为具有很高的自旋极化率. 从电子结构的观点看,在不计入自旋轨道耦合的前提下,其中一种自旋的电子具有金属性能带;另一种自旋的电子能带却具有半导体特性^[2],其结果是在费米能级附近只有一种电子,自旋极化率接近100%(偏差来自自旋轨道耦合带来的小修正),如图1所示. 这样,在不太高的温度下其热力学行为几乎只由单一自旋的电子决定,可以在较高的温度下维持高自旋极化率. 当试图制作基于这些半金属铁磁体的器件时,人们发现界面效应带来很大问题,并且很难避免. 这样就需要更好

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:G1999064509)、国家自然科学基金(批准号:60021403,90406010)资助项目

2004-06-21 收到

[†] 通讯联系人. E-mail: bglu@aphy.iphy.ac.cn

的材料,它们不仅要具备在室温以上的高自旋极化率、足够长的电子平均自由程,还必须具备与重要半导体的相容性.这就是为什么要探索与半导体相容的半金属铁磁体.获得这种材料的方法之一是用磁性过渡金属原子替代二元半导体的两种原子之一.与上述 NiMnSb 和 CrO₂ 有类似属性的半金属铁磁体还有 Fe₃O₄、特殊掺杂的锰氧化物、Sr₂FeMoO₆ 系列等^[3],但是,目前实验合成成功的闪锌矿相只有 MnAs^[4]、CrAs^[5]和 CrSb^[6],其中只有后两种是真正的半金属铁磁体.虽然目前这样得到的材料大多不是基态相^[7],一般不能做出大块材料,只能做出一定厚度的薄膜或层状材料,但是未来实用自旋电子学器件和计算机元件的尺度很可能只有数十个纳米,因此并不需要大块材料,厚度为几个到数十个纳米的薄膜或层状材料就足够了.这些特殊的半金属铁磁体具有很大的应用潜力,同时具有很多特别的重要性质,因而越来越受到重视.

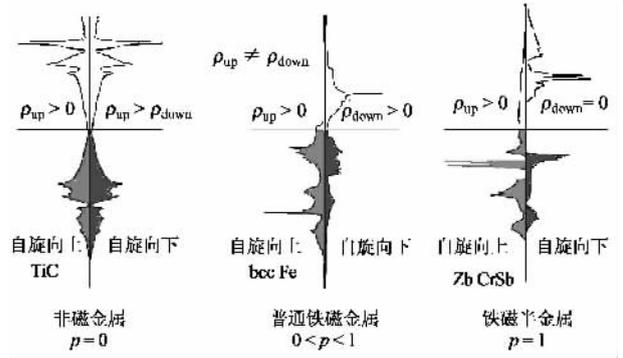


图1 半金属铁磁体与普通金属铁磁体、非金属的态密度比较

本文介绍与半导体相容的半金属铁磁体的实验与理论研究进展,重点介绍高精度第一原理电子结构计算(作为与实验互补的研究方式)在相关材料研究中的方法、作用和结果,以及相关理论预测的可靠性.

2 实验进展与理论研究的作用

闪锌矿 MnAs 是最早研究的材料,理论研究从 2000 年开始^[7],最初的理论计算结果显示,闪锌矿 MnAs 材料晶格常数为 5.7 Å,每化学单元贡献磁距 3.75,但它只是一个近似的半金属铁磁体,并不是真正的半金属铁磁体,因为费米能级切过少数自旋导带的底部.有几个研究组进一步探索了闪锌矿 MnAs,以及其他 Mn 的 V 族化合物的电子结构、磁性 with 结构特性^[8].实验上已经能用外延生长方法在

硫钝化的 GaAs(001)表面合成圆盘形闪锌矿 MnAs 纳米点^[4],其直径为 10—25nm(最可几直径为 16.3nm)、高度为 2—5nm,铁磁居里温度为 280 K,远高于 GaMnAs 稀磁半导体最好的 110 K.实验本身并没有给出晶格常数,只是由 Ga_{1-x}Mn_xAs 稀磁半导体外推一个晶格常数 5.98 Å,但是其外推是由 0.01 < x < 0.07 的数据得到的,不可靠.由于闪锌矿 MnAs 只能做出纳米点,而 GaAs 的晶格常数是 5.6533 Å,应该存在一定的晶格失配,正确的晶格常数不会是 5.98 Å,可能只稍大于更准确的理论值 5.72 Å.

闪锌矿 CrAs 是第一个可以做成薄膜和层状材料的闪锌矿结构的材料,其实验居里温度达 400 K 以上,每个 CrAs 化学单元贡献 3 个玻尔磁子的磁距,与理论计算一致,最大厚度能做到约 3nm,约合 5 个单胞层^[5].实验仍然不能给出晶格常数,准确的理论计算给出 5.659 Å,与 GaAs 的 5.6533 Å 相当,基本上没有晶格失配.闪锌矿 CrSb 也以外延方式做出来了,铁磁居里温度也在 400K 以上^[6],但结构参数也有待更厚的薄膜或层状材料做出以后才能定出.近期有报道称做出了厚度达 24nm 的 CrAs 薄膜,但是已经不是闪锌矿结构了^[9].

由于闪锌矿结构并不是这些化合物的基态结构,只是半稳相,实验工作的难度是非常高的.在这种情况下,理论工作的价值就更大.通常的计算都是在密度范函理论(DFT)^[10]框架下进行的,结构研究以总能方法为主.改变体积或晶格常数,总能会随之变化,其极小值就确定出平衡晶格常数,对应的极小总能就是该相的理论总能,它与基态总能之差就是该相的半稳能量^[7,11,12];用这样确定的平衡晶格常数计算出的电子结构,就是通常的理论电子结构.对晶格形变,总能也会随之变化,由此可以研究该相的结构稳定性^[12].对于实际的薄膜和层状材料,表面或界面处偏离理想晶体的表面或界面效应通常只限于约两个单胞层,因此,如果厚度达到 5 个单胞层,其中间部分就基本上是块体晶体性质了,可以直接与理想晶体的理论计算结果互相比对.闪锌矿 MnAs 和 CrAs 已经达到了这个标准^[4,5].

3 过渡金属 V 族化合物闪锌矿相

图 2 说明如何从理论上决定 CrSb 闪锌矿相的晶格常数(体积)和半稳能量,以及相应的磁性^[11].镍磺反铁磁相是 CrSb 的基态相,半稳能量定义为闪

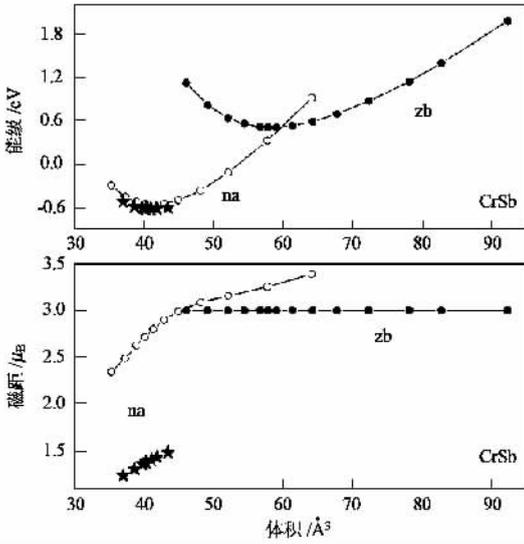


图2 CrSb 的束缚能和磁距随体积的变化曲线 [其中,na 指镍砷铁磁相(空心圆)和镍砷反铁磁相(五角星),zb 指闪锌矿铁磁相]

表1 V 族化合物闪锌矿相的平衡晶格常数、磁距、半金属能隙、半稳能量和切变模量

| 材料名称 | 晶格常数 /Å | 磁距 / μ_B | 半金属能隙 /eV | 半稳能量 /eV | 切变模量 /GPa |
|------|---------|--------------|-----------|----------|-----------|
| MnAs | 5.717 | 3.91 | - | 0.9 | ~3 |
| CrAs | 5.659 | 3 | 0.46 | 0.9 | 5 |
| CrSb | 6.138 | 3 | 0.77 | 1 | <1 |

表2 VI 族化合物闪锌矿相的平衡晶格常数、磁距、半金属能隙、半稳能量和切变模量

| 材料名称 | 晶格常数 /Å | 磁距 / μ_B | 半金属能隙 /eV | 半稳能量 /eV | 切变模量 /GPa |
|------|---------|--------------|-----------|----------|-----------|
| CrSe | 5.833 | 4 | 0.61 | 0.31 | 5.6 |
| CrTe | 6.292 | 4 | 0.88 | 0.36 | 5.5 |
| VTe | 6.271 | 3 | 0.31 | 0.53 | 9.9 |

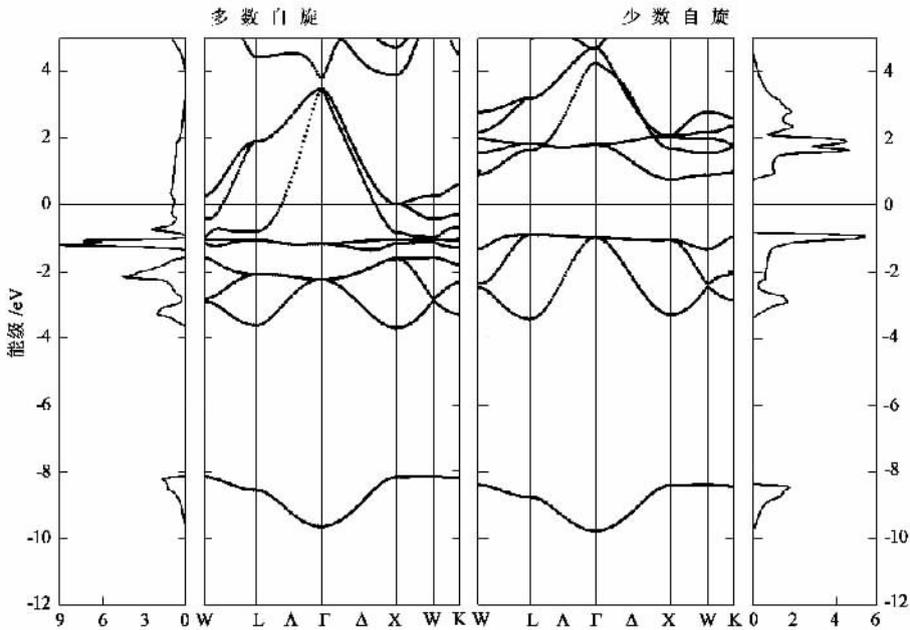


图3 闪锌矿结构 CrSb 的能带(左起第2,3)和态密度(第1,4),包括了Sb的s态的贡献(左边是多数自旋,右边是少数自旋)

锌矿相极小能量与镍砷相极小能量之差;闪锌矿相的晶格常数由对应的极小体积算出,为6.138Å.图2下半部给出了在平衡体积附近的磁距,闪锌矿半金属相在很大的体积变化范围里都保持 $3\mu_B$,与镍砷相磁距明显的变化形成鲜明的对比.图3是闪锌矿 CrSb 的自旋相关的能带结构和总态密度,由此得出半金属能隙 E_g 为 0.77 eV,所用的是平衡晶格常数.约在 -8—-10eV 之间的是 Sb 的 s 态的贡献,它不参与成键,在其上超过 4 eV 的三重态能带,

是 Cr 原子 d 电子的 t_{2g} 态与 Sb 的 p 电子形成的成键态,对于少数自旋能带,再上去就是费米能级了,但对于多数自旋能带来说,再上面就是基本上不参与成键的 Cr 原子 e_g 二重态,跨过费米能级的是 Cr 原子的 s 态、以及 t_{2g} 态与 Sb 的 p 电子形成的反键态^[7,11,13].图4是闪锌矿 MnAs 和 CrAs^[5]的自旋相关的能带结构和总态密度,它们的半金属能隙要小一些.很明显,它们与 CrSb 类似,差别主要在于:MnAs 多一个电子,因此费米能级上移,以少数自

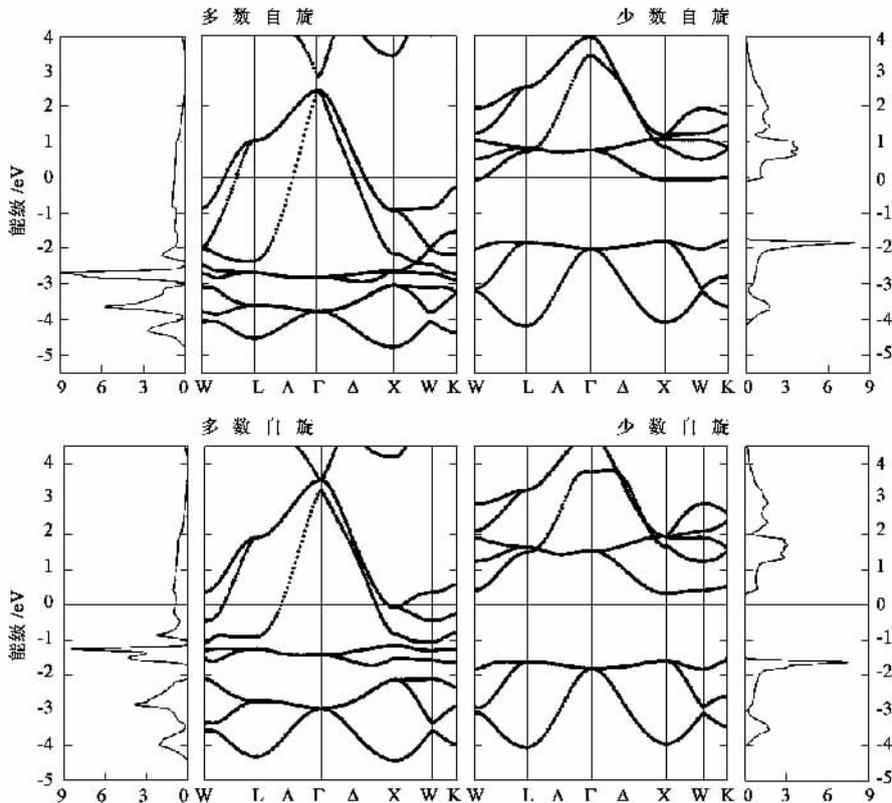


图4 闪锌矿结构 MnAs(上)和 CrAs(下)的能带(左起第2,3)和态密度(第1,4)(左边是多数自旋,右边是少数自旋)

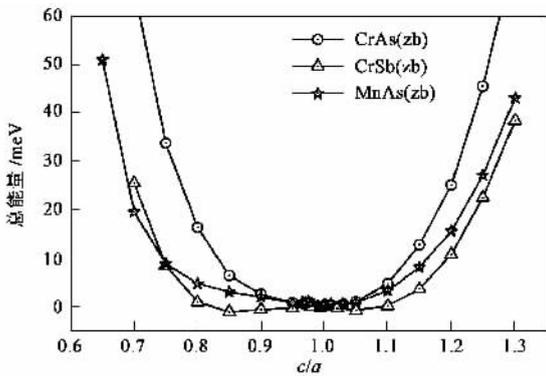


图5 闪锌矿结构 MnAs、CrAs 和 CrSb 在保持体积不变的切向形变下的总能量变化曲线(c 指形变后 z 方向的晶格常数, a 指形变后 x 或 y 方向的晶格常数)

旋电子导带底部切过费米能级,破坏了它的半金属特性^[7]. 相关参数总结在表1中.

实验方面, MnAs、CrAs 和 CrSb 的闪锌矿相已经做出来了,但其他 V 族化合物的闪锌矿相却无论如何做不出来,其物理根源是什么? 为了回答这个问题,需要进行结构研究. 图5给出了这三个闪锌矿相在(保持体积不变的)切向形变下的总能曲线^[14],它们在计算误差(1meV)内是稳定的,相应的切变模量总结在表1中. 形成强烈对比的是,其他 V 族闪锌

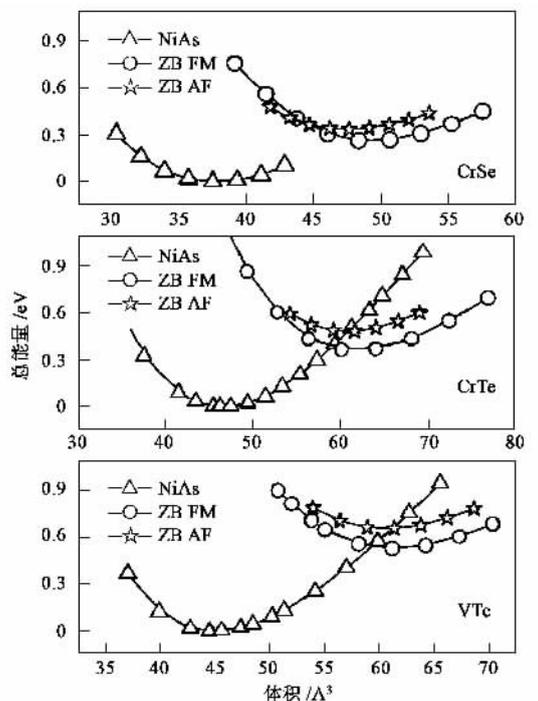


图6 三个 VI 族过渡金属化合物 CrSe、CrTe 和 VTe 的束缚能曲线(三角形指基态相,五角星指闪锌矿反铁磁相,空心圆指闪锌矿铁磁半金属相)

矿相在某些形变下总能却明显下降,因而不是稳定的^[15]. 也就是说,切向形变总能研究可以解释为什

么 MnAs、CrAs 和 CrSb 的闪锌矿相能做出来,而其他 V 族化合物的闪锌矿相却无法做出来。

上述三个过渡金属 V 族化合物闪锌矿相虽被实验合成出来了,但是厚度有限,这又有什么物理根源呢?细看所有 V 族化合物闪锌矿相(不止表 1 所列出)的半稳能量,可以发现它们都在 0.9 eV 以上^[11,12]。一般相信,半稳能高于 0.5 eV 的半稳相就不能合成出块体相。外延生长确实可以迫使外延层按基底晶格对称性生长,但半稳能太高,并且切变模量也很小,因此厚度一旦变大,半稳的闪锌矿结构就很难稳定下来,而会向基态相转变。上述半稳能量和结构稳定性研究基本解释了相关实验事实,也反过来证明了理论计算的价值。

4 过渡金属 VI 族化合物闪锌矿相

如上所述,太高的半稳能量和太小的切变模量使得 V 族闪锌矿相只有三个能合成出层状或纳米点状材料,并且其厚度有限^[4-6,11,12]。为此,我们系统地探索了更好的闪锌矿铁磁半金属,发现了 3 个 VI 族化合物闪锌矿铁磁半金属:CrTe、CrSe 和 VTe,其基本参数总结在表 2 中^[12]。与上述 V 族化合物闪锌矿半金属最大的差别是:切变模量更大、半稳能量实质性地降低。这预示着,在合适的基底上能生长出更厚的薄膜和层状闪锌矿半金属材料。

图 6 是 CrTe、CrSe 和 VTe 的束缚能曲线,可以

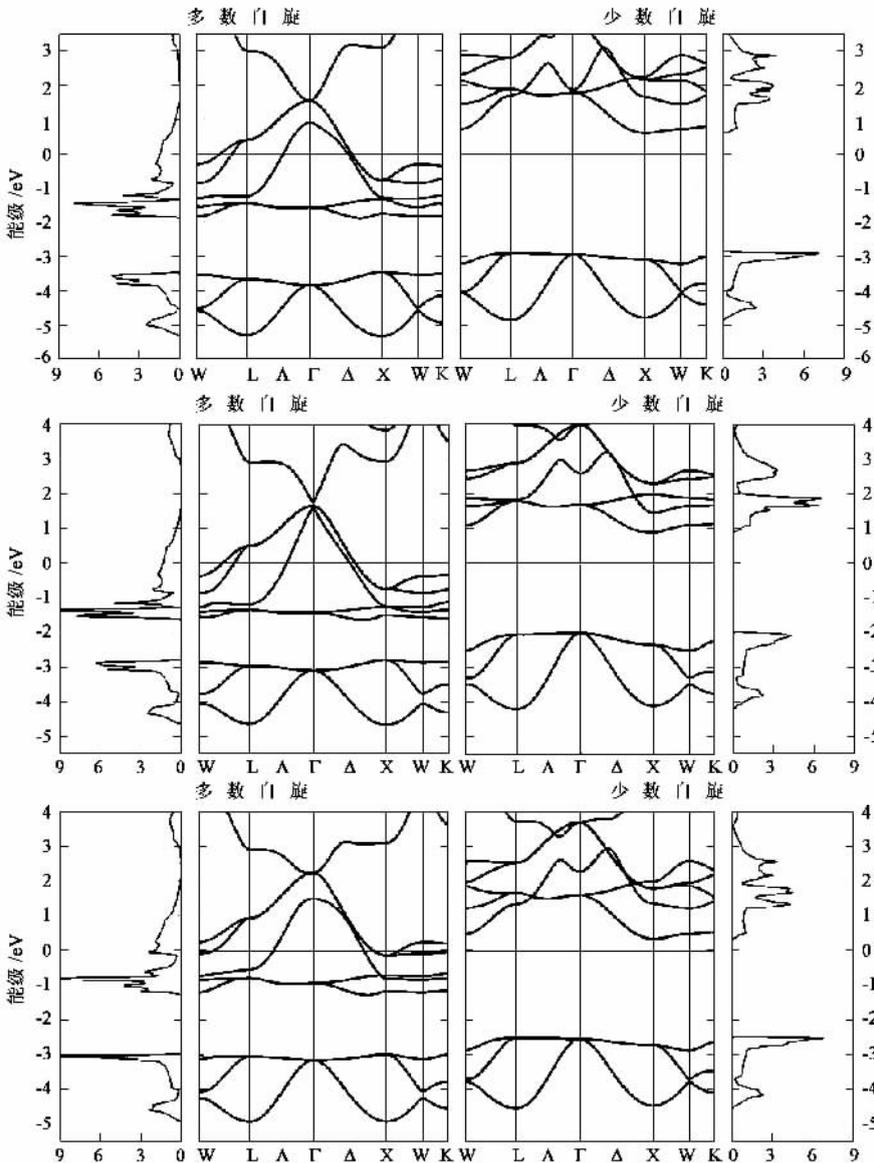


图 7 闪锌矿结构 CrSe(上)、CrTe(中)和 VTe(下)的能带(左起第 2、3)和态密度(第 1、4)(左边是多数自旋、右边是少数自旋)

直观地看出相应的闪锌矿铁磁半金属相与假想的闪锌矿反铁磁相的总能差别,以及和基态相的总能差别.图7是闪锌矿铁磁半金属相的自旋相关的能带结构和总态密度,这里VI族元素s态没有画出来.可见,其电子结构与V族化合物闪锌矿半金属相的基本特征相似,差别仅在于共价键的极性更强,过渡金属s态的位置稍有不同.半金属能隙以CrTe为最好,达到0.88 eV;半稳能量以CrSe为最好,达到0.31 eV.图8是它们在晶体形变下的总能曲线,CrAs也给出,用于比较.很明显,这3个VI族闪锌矿半金属的稳定性比CrAs好,其切变模量也表明了这一点.

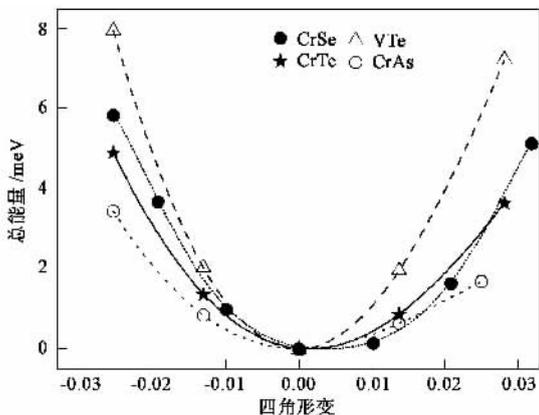


图8 闪锌矿结构 CrSe、CrTe 和 VTe 在保持体积不变的四角应变下的总能量变化曲线

5 小结

上面总结了二元过渡金属V和VI族化合物闪锌矿半金属相的实验与理论研究情况,但在这个方向还有其他的实验与理论探索.值得一提的是在半导体CdTe和ZnTe等掺入磁性原子形成的三元磁性材料,实验上能合成厚度大得多的薄膜材料^[16],理论研究发现其中一些特定掺杂的材料具有半金属性^[17].除了闪锌矿相外,有些纤锌矿相也具有半金属铁磁性^[18].另外,还有一些其他方面的探索^[19].

与半导体相容的半金属铁磁材料是一个充满希望的新方向,尽管只有几年历史^[6],已有很大突破.进一步的实验和理论探索正在进行之中,相信最终会找到符合要求的、实用的与半导体相容的半金属铁磁材料.

致谢 感谢合作者对这项研究的贡献,特别感谢石丽洁在做图3—5时提供的帮助.

参 考 文 献

[1] Wolf S A *et al.* Science ,2001 ,294 :1488
 [2] de Groot R A *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1983 ,50 :2024
 [3] Kobayashi K I *et al.* Nature (London) ,1998 ,395 :677 ;Coey J M D *et al.* Adv. Phys. ,1999 ,48 :169 ;Watts S M *et al.* Phys. Rev. B 2000 ,61 :9621 ;Jedema F J *et al.* Nature (London) ,2001 ,410 :345 ;Soeya S *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2002 ,80 :823
 [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
 [8] Continenza A *et al.* Phys. Rev. B ,2001 ,64 :085204 ;Zhao Y J *et al.* Phys. Rev. B ,2002 ,65 :113202
 [9] Etgens V H *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2004 ,92 :167205
 [10] Hohenberg P ,Kohn W. Phys. Rev. ,1964 ,136 :B864 ;Kohn W ,Sham L J. Phys. Rev. ,1965 ,140 :A1133
 [11] Liu B G. Phys Rev B ,2003 ,67 :172411
 [12] Xie W -H ,Xu Y -Q ,Liu B -G *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2003 ,91 :037204
 [13] Xu Y -Q ,Liu B -G ,Petjggor D G. Phys. Rev. B ,2002 ,66 :184435
 [14] Shi L -J ,Liu B -G. Preprint 2004
 [15] Zheng J -C ,Davenport J W. Phys. Rev. B ,2004 ,69 :144415
 [16] Saito H *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2003 ,90 :207202
 [17] Xie W -H ,Liu B -G. J. Appl. Phys. ,(to be published)
 [18] Xie W -H ,Liu B -G ,Petjggor D G. Phys. Rev. B ,2003 ,68 :134407
 [19] Galanakis I. Phys. Rev. B ,2002 ,66 :012406 ;Kuebler J. Phys. Rev. B ,2003 ,67 :220403R ;Pask J E *et al.* Phys. Rev. B ,2003 ,67 :224420 ;Galanakis I ,Mavropoulos P. Phys. Rev. B ,2003 ,67 :104417 ;Picozzi S *et al.* Phys. Rev. B ,2003 ,67 :165203 ;Mavropoulos P *et al.* Phys. Rev. B ,2004 ,69 :054424

· 读者和编者 ·

2005 年第 2 期《物理》主要内容预告

“世界物理年”专稿

吴大猷及其科学思想(叶铭汉等).

研究快讯

自旋转向相变中的条纹磁畴研究(吴义政);用超高真空扫描隧道显微镜首次清晰地观察到 Si(111)(7×7)元胞中所有的6个静止原子(王业亮等).

评述

非碳纳米管研究的新进展(张立德等).

前沿进展

X射线天文望远镜的进展(王凤丽等);人工合成金刚石研究进展(陈乾旺等).

物理学与信息科学技术专题

第二讲 信息的产生与获得(下)(张开逊).