

4.7 磁偶极作用下的自旋波色散谱

每个自旋都是一个磁偶极子，因此自旋和自旋之间还存在磁偶极相互作用。在磁性介质中，磁偶极作用与交换作用相比要小得多，因此通常可以忽略不计。但在自旋波的长波领域里，交换作用随 k 的减小而迅速趋于零，这时就必须考虑磁偶极作用了。

磁偶极作用降低了体系的对称性。相对于磁化方向而言，不同方向的磁偶极作用也不同，这将导致自旋波色散关系随方向而改变。

在计入了外场、交换作用和磁偶极作用以后，铁磁体的哈密顿量可以表述为

$$\mathcal{H} = -g\mu_B H \sum_l S_l^z - 2A \sum_{(lm)} \mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_m \\ - \sum_{l>m} D_{lm} \left[(\mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_m) - \frac{3}{r^2} (\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}_l)(\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}_m) \right],$$

$$\mathcal{H} = -g\mu_B H \sum_l S_l^z - 2A \sum_{(lm)} \mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_m \\ - \sum_{l>m} D_{lm} \left[(\mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_m) - \frac{3}{r^2} (\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}_l)(\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}_m) \right],$$

$$r^\pm = x \pm iy,$$

$$r^+ r^- = 1 - z^2,$$

$$r^{\pm 2} = x^2 - y^2 \pm 2ixy.$$

$$\left. \begin{aligned} S^+ &= \sqrt{2S} f(S) a, \\ S^- &= \sqrt{2S} a^\dagger f(S), \\ S^z &= S - a^\dagger a, \end{aligned} \right\} \quad (4.48)$$

利用式 (4.48) 的近似表达式 $S^\pm = \sqrt{2S} a^\mp$ 和 $S^z = S - a^\dagger a$, 代入上式并略去四次以上的高次项, 得到自旋偏差算符表象的哈密顿量

$$\mathcal{H} = -g\mu_B H (NS - \sum_l a_l^\dagger a_l) \\ - \left[\sum_{(lm)} 2A - \sum_{l>m} D_{lm} \left(1 - \frac{3z^2}{r^2} \right) \right] (S^2 - 2S a_l^\dagger a_l) \\ - \left[\sum_{(lm)} 2A - \frac{1}{2} \sum_{l>m} D_{lm} \left(1 - \frac{3z^2}{r^2} \right) \right] 2S a_l^\dagger a_m \\ - \frac{3}{2} S \sum_{l>m} D_{lm} (r^{+2} a_l^\dagger a_m^\dagger + r^{-2} a_l^- a_m^-). \quad (4.90)$$

进一步作交换

$$a_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ik \cdot l} a_k, \\ a_l^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ik \cdot l} a_k^\dagger,$$

可以得到自旋波算符表象下的哈密顿量

$$\mathcal{H} = C + \sum_k (A_k a_k^\dagger a_k + B_k a_k a_{-k} + B_k^\dagger a_k^\dagger a_{-k}^\dagger), \quad (4.91)$$

为使哈密顿量对角化，还需再作一次变换．令

$$\left. \begin{aligned} a_k &= u_k C_k + v_k^+ C_{-k}^+, \\ a_k^+ &= u_k^+ C_k^+ + v_k C_{-k}, \end{aligned} \right\} \quad (4.95)$$

其中，系数满足

$$|u_k|^2 - |v_k|^2 = 1. \quad (4.96)$$

可以证明，上述关系定义的新算符 C_k ， C_{-k} ， C_k^+ 和 C_{-k}^+ 满足玻色对易关系．

$$\mathcal{H} = C + \sum_k \left(|A_k|^2 - 4|B_k|^2 \right)^{1/2} C_k^+ C_k. \quad (4.104)$$

引入符号

$$D(k) = \frac{1}{N} \sum_m \frac{r_m^2 - 3z_m^2}{r_m^5} e^{ik \cdot r_m}. \quad (4.105)$$

根据 k 的大小可以分为四个区域进行讨论 (图 4.11): ① $k=0$; ② $0 < k < \frac{1}{L}$; ③ $\frac{1}{L} < k < \frac{1}{a}$; ④ $k \sim \frac{1}{a}$, 其中 a 为晶格常数, L 为晶体的线度. ② 是出现静磁模的区域, ④ 区域计算相当繁杂. 在这里只讨论①和③两种情况, 并假设体系为简单立方格子,

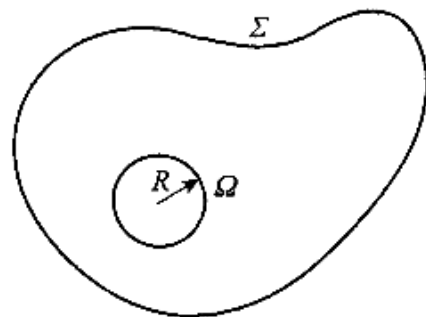


图 4.11 k 的大小与四个区域范围示意图

$$D(0) = N_z - \frac{4\pi}{3}. \quad (4.106)$$

$$D(k) = -\frac{4\pi}{3}(1 - 3\cos^2\theta_k), \quad (4.107)$$

其中, θ_k 为 k 和 z 轴的夹角, $k_z = k\cos\theta_k$.

$$\begin{aligned} E_k^2 &= (|A_k| + 2|B_k|)(|A_k| - 2|B_k|) \\ &= g^2\mu_B^2[H - N_zM + D''(1 - \gamma_k)] \\ &\quad \times [H - N_zM + D''(1 - \gamma_k) + 4\pi M \sin^2\theta_k], \end{aligned} \quad (4.112)$$

其中

$$D'' = \frac{2zAS}{g\mu_B}.$$

式(4.112)给出了计入磁偶极作用后的自旋波色散关系. 当 k 较小时, 有如下的近似关系式:

$$\omega^2 = \gamma^2 (H - N_zM + D'k^2)(H - N_zM + D'k^2 + 4\pi M \sin^2\theta_k), \quad (4.113)$$

在这里, $D' = \frac{a^2}{z}D'' = \frac{2ASa^2}{g\mu_B}$, 称为自旋波劲度系数.

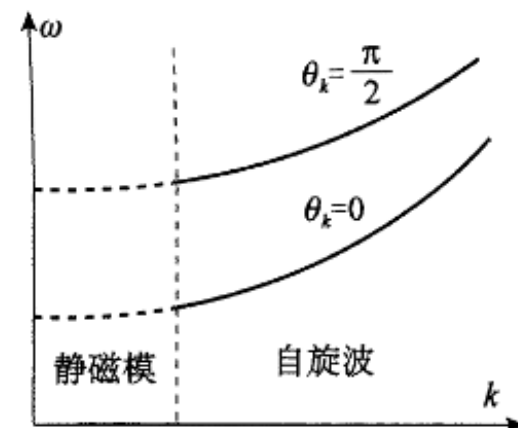


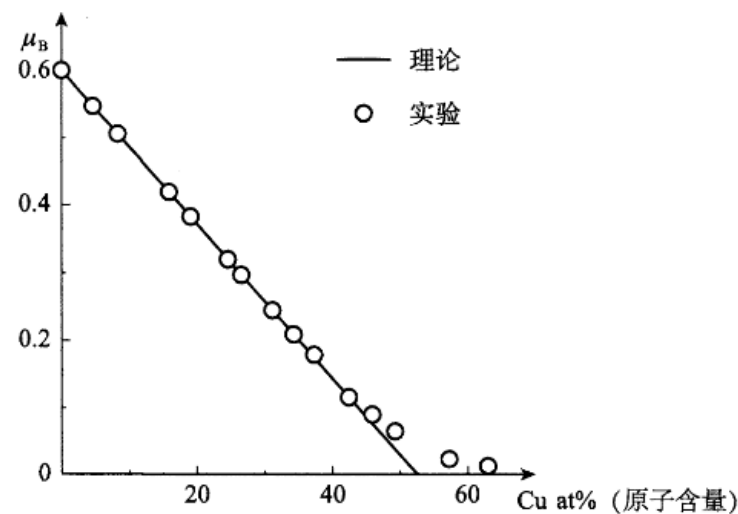
图 4.12 考虑磁偶极作用后, 自旋波的色散谱

5.3 过渡金属合金的磁性

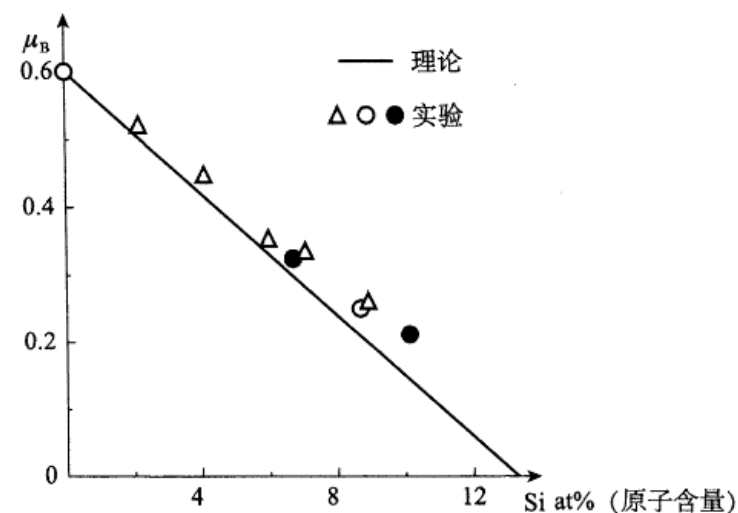
莫脱^[5]首先用简单的刚性带模型解释了 Ni-Cu 等合金的磁性，认为 Ni 的 3d 和 4s 带在与非过渡金属形成合金时，不发生变化。而 Cu, Al, Si 的价电子数为

1, 3, 4 (即 s 电子)，这些电子分别填到 Ni 的 4s 和 3d 带中。因此，Ni 的 3d 带中未被抵消的电子数减少，使合金磁矩降低。其大小与 $(n_0 - cZ_i)\mu_B$ 成比例，其中 $n_0=0.6$ ， c 为 Cu, Zn, Al 的原子百分比， Z_i 为价电子数。

Fe 的合金和 Ni 中加 V, Cr 等元素形成的合金的磁性无法用刚性带模型来解



(a) Ni-Cu合金每原子磁矩随Cu含量的变化



(b) Ni-Si合金每原子磁矩随Si含量的变化

图 5.17

5.3.1 合金中基质元素能带的变化

(1) 杂质原子的 d 带能量较高于基质原子的 d 带时，如它们的势能差不大，则基质原子的 d 带所发生的变化为：在低能区的态密度曲线略有上升，高能区的态密度曲线略有下降，如图 5.18(a) 所示，图中实线表示纯基质原子的 d 带曲线形状，虚线表示杂质原子对基质原子 d 带影响后的形状。

(2) 如果两种原子的势差比较大（杂质原子势较高），则在基质原子的 d 带的高能量区出现一个局域于杂质原子的态，或称为束缚态，如图 5.18(b) 所示。

(3) 如果杂质原子的 d 带能量比较低，则对基质原子的 d 带的影响如图 5.18(c) 所示，整个 d 带的态密度曲线稍有降低。

(4) 如果基质原子和杂质原子的势差很大（杂质原子势低），则在基质原子 d 带的低能量区出现一个局域于杂质原子的态，并具有 d 对称，从而含有五重态。这里主要是 d 带变化，而 s, p 态的变化不大。其图像与图 5.18(b) 相反，在原 d 带下面形成一个束缚态。

(5) 如果加入 Cu, Zn, Al 等非过渡金属，并仍以置换方式形成无序合金，由于这些杂质原子的 d 带具有很高（或非常低）的能量，因此在置换了一个基质原子后，可以认为只是在 d 带中减少了一个原子的 d 电子态。这样，d 带仅发生很小的下降，如图 5.18(c) 所示的变化。这里假定杂质原子的 s, p 电子影响不大。

(6) 如果杂质原子的 s, p 电子的作用势比较强，它对 d 带也有影响，如 Al 的情况。由于杂质原子的 s, p 电子和基质原子中的 s, p, d 电子混杂，从而构成结合态或反结合态。

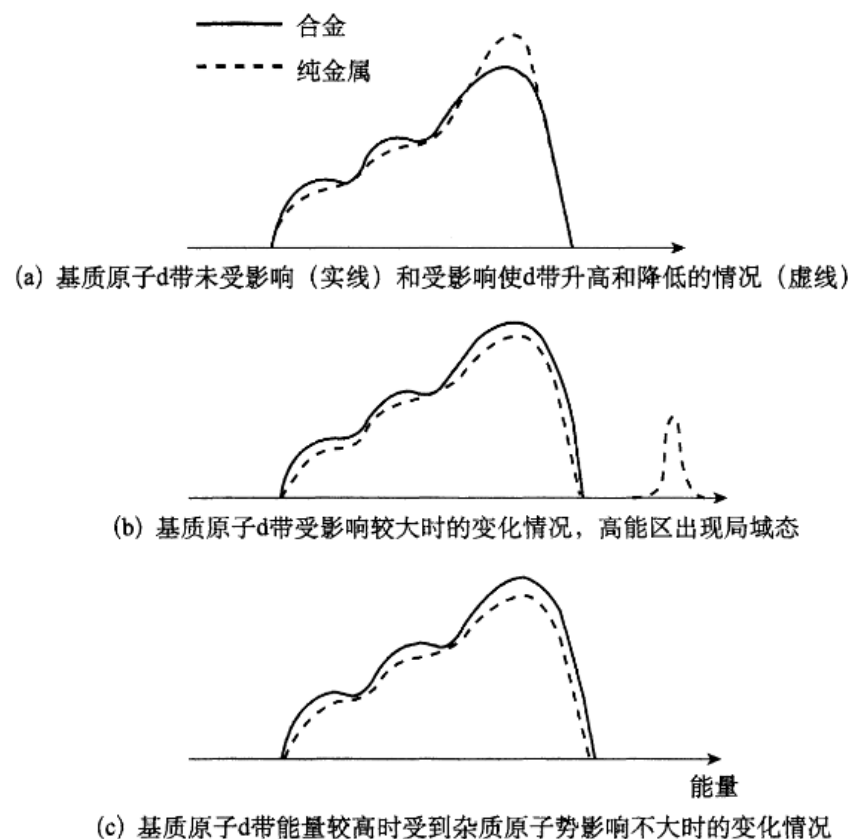


图 5.18 基质原子 d 带受杂质原子影响的示意图

当杂质原子的 s, p 电子对基质原子的 d 电子影响较大（对 s, p 作用不太强）时，在 d 带下面出现结合成键态，在 d 带上面出现反结合成键态。如果杂质原子的 s 电子作用很强，这两个态会形成局域态，如图 5.19(a) 所示，反结合态较宽。

如果杂质原子的 s, p 电子作用势比较强，反结合态就要进入 d 带，而变成如图 5.19(b) 所示的形状，其宽度略有收缩，高度稍有增加，但在低能区却下降，结合态位置下移。

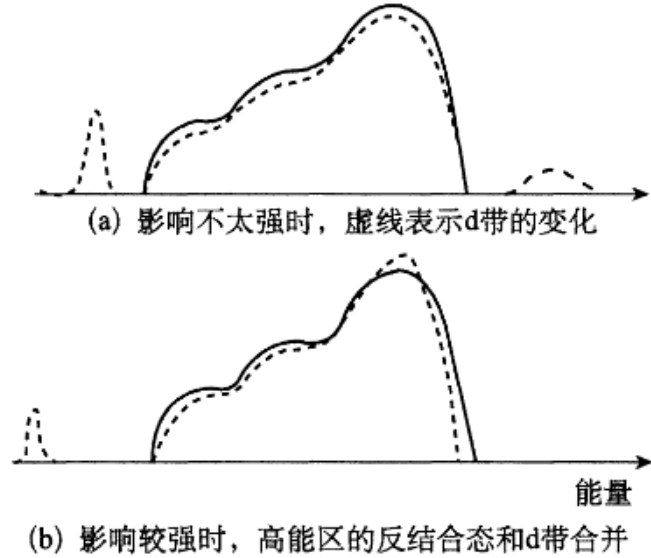


图 5.19 非过渡金属杂质原子的 s, p 电子对基质原子 d 带的影响情况

5.3.2 基质元素中的费米能级

第二个重要的结果是基质原子的费米能级很少受到杂质原子的影响。这样，杂质原子加入后所引起的、费米能级以下态密度的变化总量比较容易求出来，以 Ni-V 合金为例，Ni 的 $(3d+4s)$ 电子数 $Z=10$ ，V 的 $(3d+4s)$ 电子数 $Z'=5$ ，在置换掉一个 Ni 原子后，电子变化 $\Delta Z=-5$ 。它一定等于费米能级以下的各种对称态的、状态数变化的总和。其原因在于合金整体保持电中性，则由杂质原子所带入的不足（或多余）电子数目，必须填在费米能级以下的能态中，所以费米能级不因杂质原子的进入而改变。图 5.20 给出了 Fe-Co 合金的 3d 带随 Co 原子近邻数增加而变化的情况^[40]，可以看到费米能级未变化，但正 3d 带中空穴数减少（Co 近邻增加），负 3d 带空穴数增加。

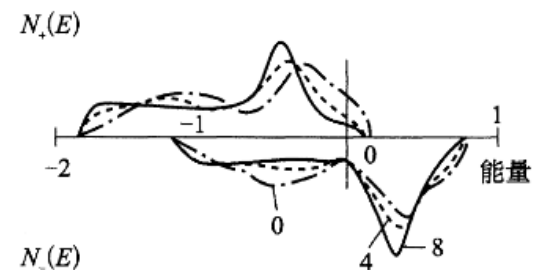


图 5.20 Fe 原子在 $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}$ 合金中的局域 3d 态密度
0, 4, 8 分别表示 Fe 的 Co 近邻数目

基质原子的费米能级很少受到杂质原子的影响。

置换掉原子后电子的变化，一定等于费米能级以下的各种对称态的状态数变化总和。

5.3.3 杂质原子对正、负带的影响

- 加Co和Fe使Ni基质合金磁矩增大。
- Fe为基质加入Co或Ni，磁矩先大后小。
- V, Cr加到Ni, Co中形成合金后磁矩急剧下降。

对简单的Ni合金的磁性可用“刚性带模型”解释。

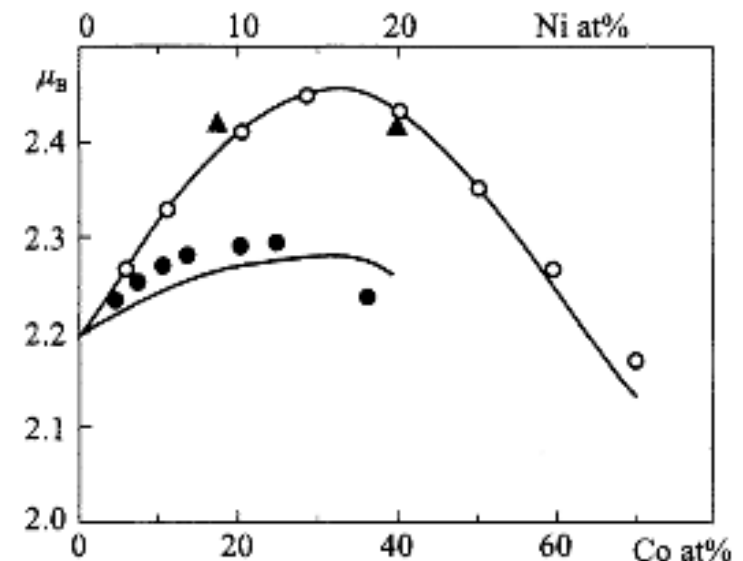


图 5.21 Fe-Co 和 Fe-Ni 合金的磁矩和 Co, Ni 含量的关系曲线
实线代表理论值，点代表实验值

5.4 半金属能带结构和磁性

• 高极化率的电子电导

从晶体结构来说, 如以 Mn 的位置为参考点, 它形成面心立方结构. 现将 Mn 的第一个位置的坐标定为(0, 0, 0), 其他的三种原子(X_1 , X_2 和 Z)占据的位置都具有面心立方结构, 并可以交叉重叠成一个面心立方 180° 旋转对称的 $L2_b$ 结构, 属 O_h 群对称性. 这样 X_1 原子的第一个坐标为(1/4, 1/4, 1/4), 相应的 Z 原子和 X_2 原子的位置分别为(1/2, 1/2, 1/2)和(3/4, 3/4, 3/4). 具体的情况参看图 5.23^[48].

表 5.4 A_2MnX 全 Heusler 合金的磁性 (取自文献 [48] 中表 7.34)

合金分子	磁性特点	Mn 的磁矩 (μ_B)	居里或奈尔温度/K
Co_2MnSn	铁磁	4.79	811
Co_2MnSi	铁磁	5.07	985
Ni_2MnSb	铁磁	4.31	334
Ni_2MnSn	铁磁	3.69	342
Cu_2MnSi	铁磁	4.11	>500
Pd_2MnSn	反铁磁	4.23	189

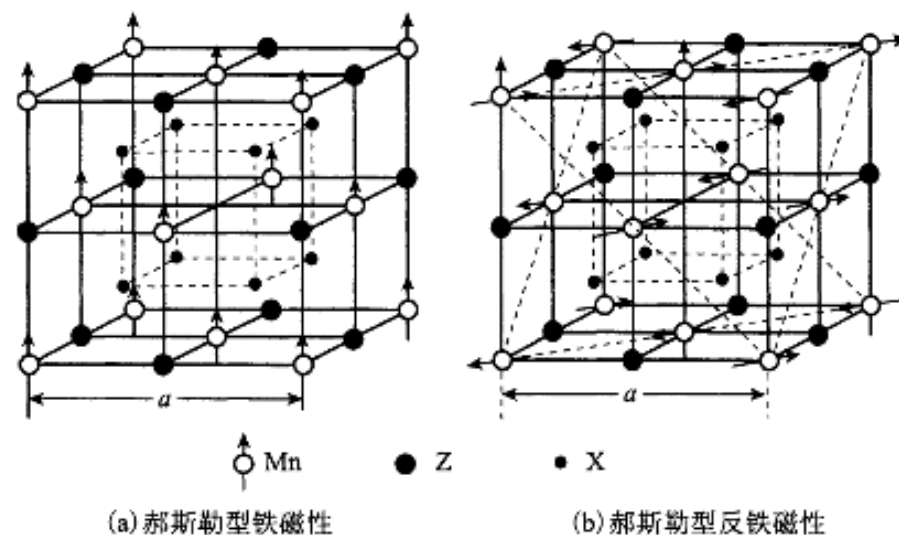


图 5.23 X_2MnZ 的结构和磁性

5.4.1.1 半Heusler合金的能带结构和磁性

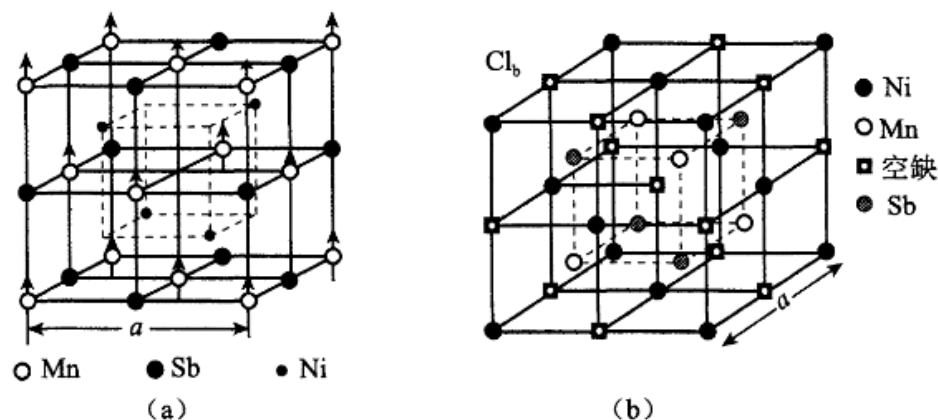


图 5.24 新型半金属磁性合金的结构

(a) 以 $\text{Mn}(0,0,0)$ 为原点, $\text{Sb}(1/2, 1/2, 1/2)$, $\text{Ni}(3/4, 3/4, 3/4)$, 其中 $(1/4, 1/4, 1/4)$ 空缺, 中心处未画出 Sb 原子; (b) 以 $\text{Ni}(0, 0, 0)$ 为原点, $\text{Mn}(1/4, 1/4, 1/4)$, 空位 $(1/2, 1/2, 1/2)$, $\text{Sb}(3/4, 3/4, 3/4)$ 的 Cl_b 面心立方结构^[50]

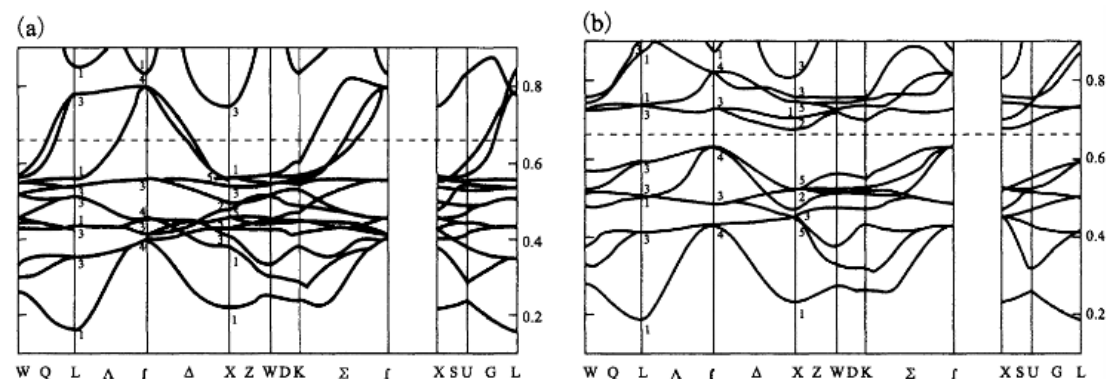


图 5.25 NiMnSb 合金的能带结构

(a)多(+)自旋方向的和(b)少(-)自旋方向的能带结构. 低于 0.2Ry 能量的 Sb 的 s 带未画出. 图中的标记是根据文献[52]给出的(注: Ry 为里德伯常数, $1\text{Ry}=1.09737\times 10^7\text{m}^{-1}=13.6\text{eV}$)

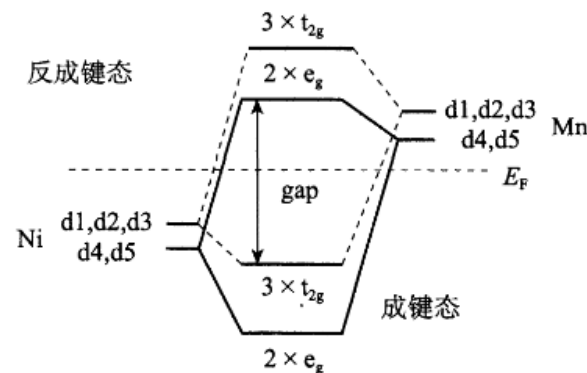


图 5.26 半 Heusler 合金中 Ni-Mn 之间形成共价键耦合的示意图

Ni 和 Mn 各出五个 d 电子组成成键态, 这时 Ni 的多自旋态能量较低, 处在费米能级的下面, 另外也形成能量较高反成键态, 而属于少自旋态 (图取自文献 [50])

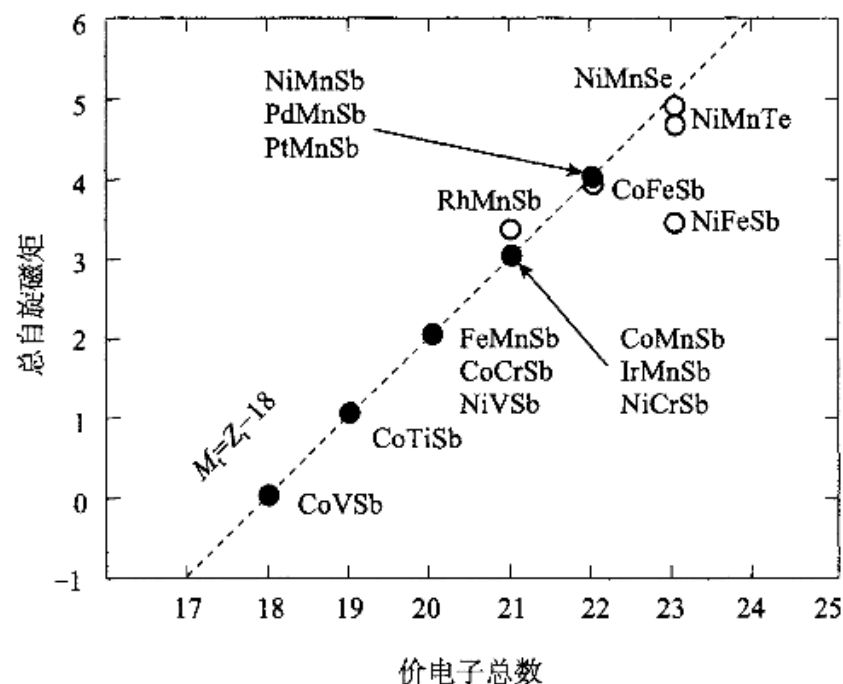


图 5.27 单胞中计算的总磁矩与总电子数的关系

虚线表示 SP (斯莱特-泡令) 曲线特性, 空心圆点表示合金磁矩相对于曲线的偏差, 一些实验数值与曲线很接近 NiMnSb $3.85\mu_B$, PdMnSb $3.95\mu_B$, PtMnSb $4.14\mu_B$, CoTiSb 非磁性^[57]

从上面的讨论可以看出, 这种新型能带结构在少自旋带具有能隙的原因可以归结为三个主要因素: 合适的晶体结构、一定价电子数和共价键结合, 以及 Mn (或其他过渡金属) 的 d 电子之间的强交换作用。

5.4.1.3 半Heusler合金的能带结构

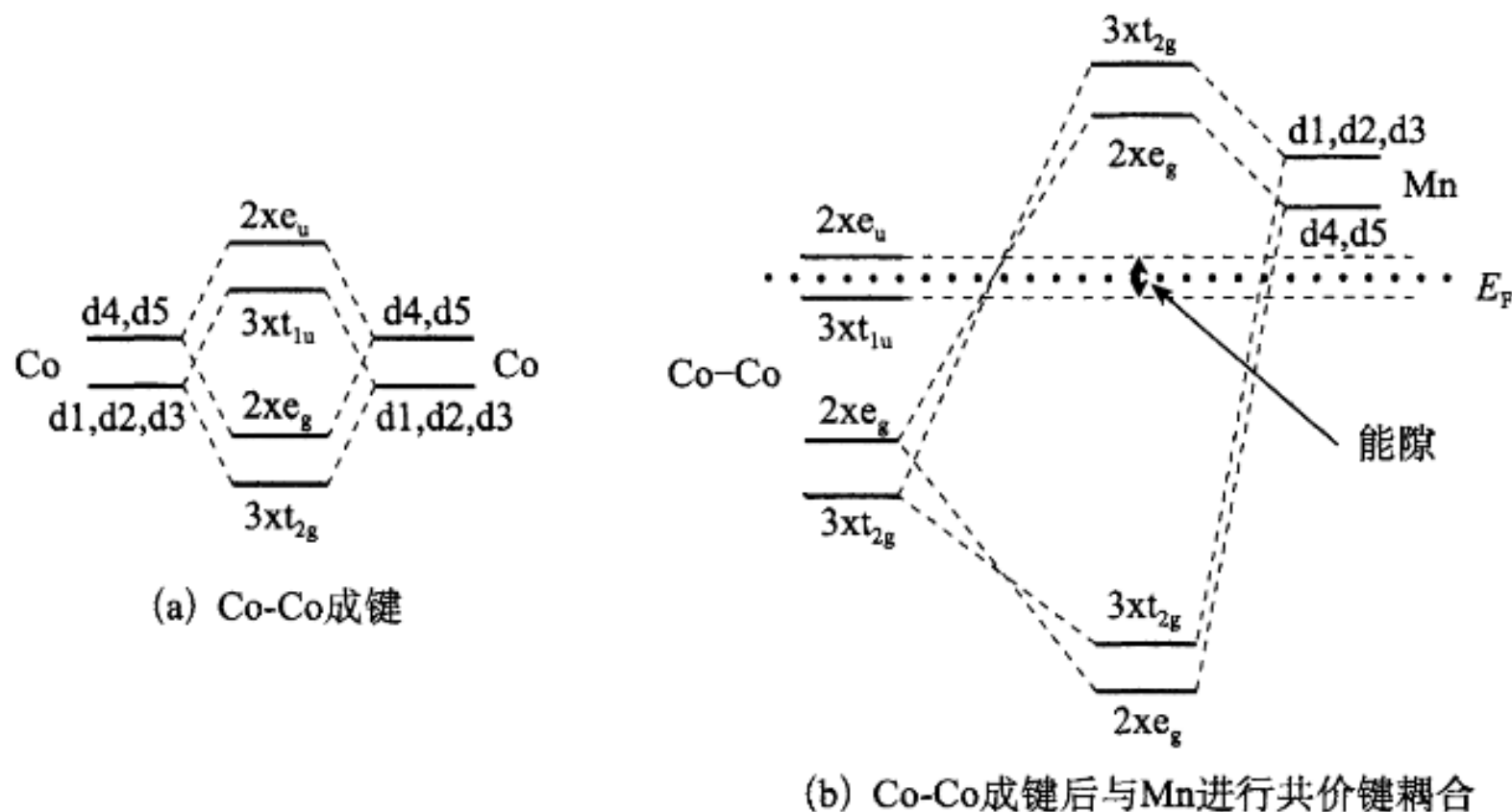


图 5.30 Co 的 t_{2g} 轨道态的电子 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 用 $d1$, $d2$ 和 $d3$ 表示; e_g 轨道态的电子 d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ 用 $d4$, $d5$ 来表示. 在 σ 成键态仍用 t_{2g} 和 e_g 表示, 在形成反 σ 键态后用 t_{1u} 和 e_u 表示

5.4.2 氧化物型半金属合金的磁性和能带结构

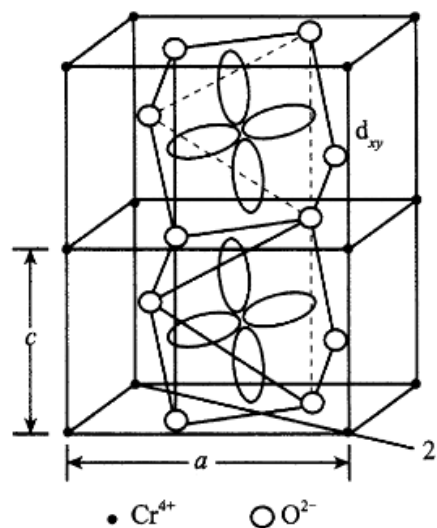


图 5.32 CoO_2 四方结构, $a=0.44218\text{nm}$, $c=0.2918\text{nm}$, Cr 占据四方形的顶角和体心位置, 氧离子的晶位是 $(u, u, 0)$, $(\bar{u}, \bar{u}, 0)$, $(u-1/2, 1/2-u, 1/2)$, $(1/2-u, u-1/2, 1/2)$, 其中 $u=0.301\pm 0.04$, 称为氧参数. 中心的蝴蝶形为 d 电子的 d_{xy} 轨道

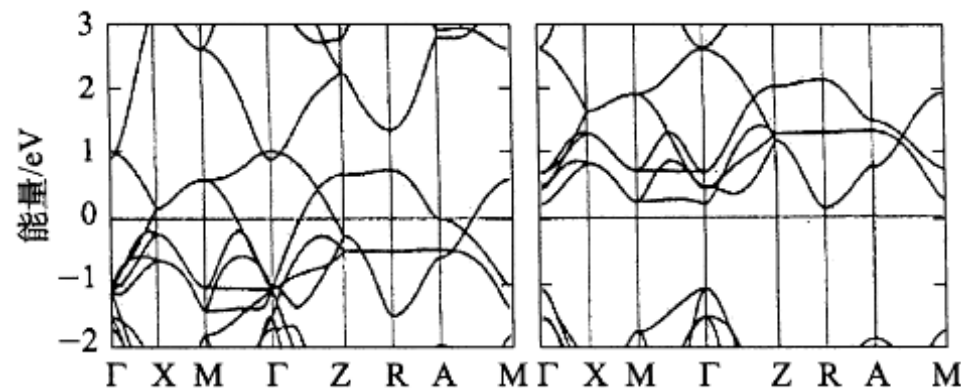


图 5.33 CrO_2 全基组自旋极化 (铁磁) 的能带

左边为多自旋、右边为少自旋带, 高对称点为 $\Gamma(0, 0, 0)$, $X(0, 1/2, 0)$, $M(1/2, 1/2, 0)$, $Z(0, 0, 1/2)$, $R(0, 1/2, 1/2)$, $A(1/2, 1/2, 1/2)$

理论上给出半金属性, 必须由实验验证, 而电子自旋极化电导的极化率的实际磁量结果是一个很重要的判据之一. CrO_2 经超导点接触谱在 1.8K 测量的结果为, 电子的极化率为 90%^[65], 而在 300K 用自旋极化光电子谱测得在费米能级下 2eV 束缚能附近的极化率为 95%.

尖晶石结构Fe3O4

尖晶石结构的 Fe_3O_4 比较特殊。当温度降低到 120K 发生电阻率陡然升高两个量级，称为 Verwey 转变。在此温度伴随着导体-非导体转变，以及晶格结构由立方转变为单斜。它还具有较强的磁性，每个分子式有 $4\mu_B$ 磁矩，其居里温度为 $T_c=860\text{K}$ 。

其转变的原因认为是电荷有序，即在八面体次晶位（用 B 表示）中的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的占位使电荷的分布表现有序的特性。根据 Anderson 判据^[69]，电荷有序可以使离子所带的电荷之间的库仑排斥能降低。

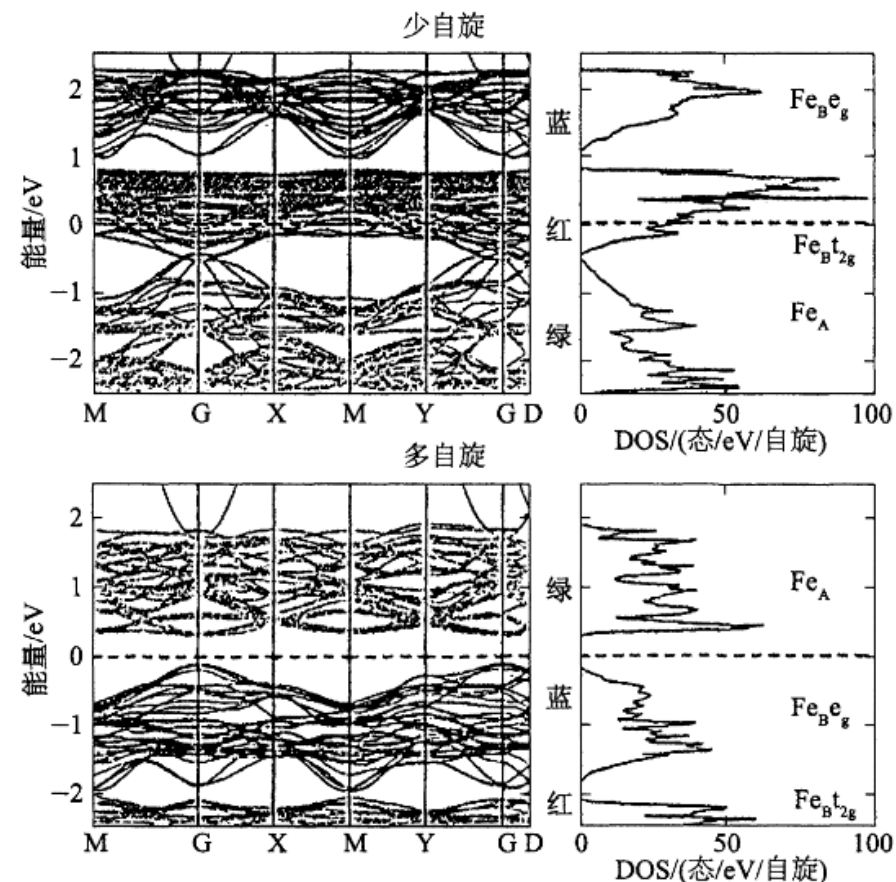


图 5.35 用 LSDA 方法自洽计算得到的 Fe_3O_4 晶体 P2/c 结构相的总态密度和能带结构。费米能级的能量用零点虚线表示，由 Fe_A 3d 轨道态主导形成的能带用绿色（见图边的标示）线表示； Fe_B 的 t_{2g} 和 e_g 态形成的能带分别用红色和蓝色表示，右边给出了上述三个态分别对 DOS 的贡献（扫描封底二维码可看彩图）

5.4.3 铁磁性半金属合金化合物特性的实验测量

➤磁矩

➤居里温度

➤导电电子极化率

1. 自旋极化光电子发射谱

2. 隧道结法

$$\text{TMR} = \frac{2P_1 P_2}{1 + P_1 P_2},$$

3. Andreev反射法

将被测材料的某一平面和一锥形超导金属（如 Nb）的尖端接触．在超导体端加一正电压，这时半金属材料中的电子进入 Nb 中，并形成库伯（Cooper）对，同时在 Nb 的一端反射出一空穴并进入薄膜中，这就是 Andreev 反射．

➤半金属的能带结构和能隙

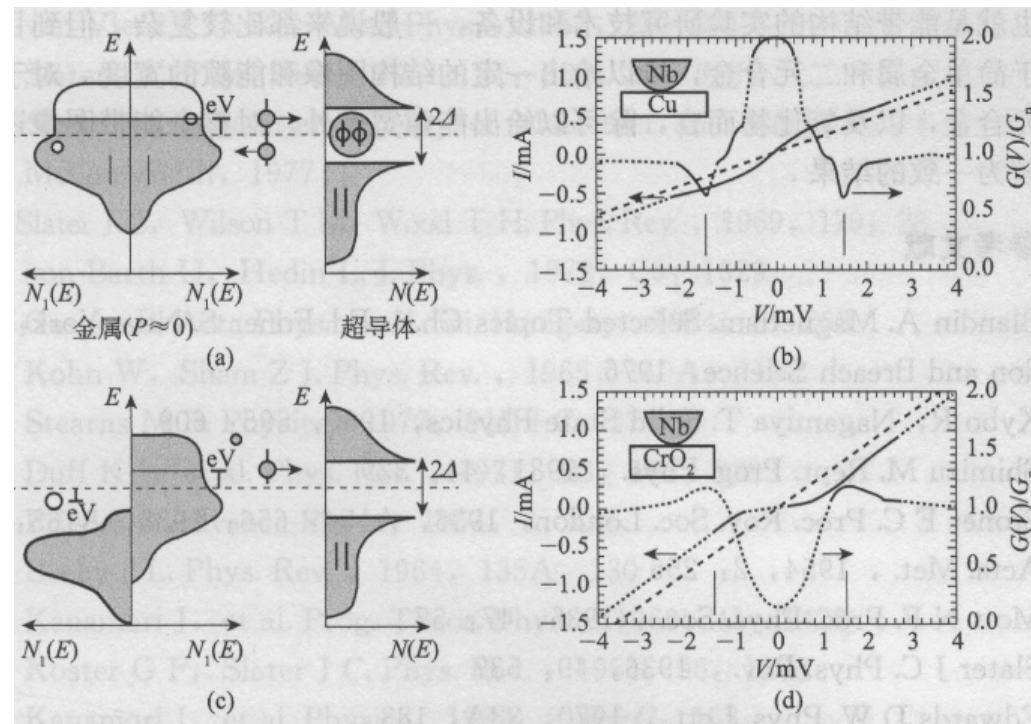


图 5.37 (a) 极化率 $P \approx 0$ 金属（如 Cu）和超导体的 DOS， 2Δ 表示能隙；(b) 在 Cu-Nb 两面加 $\pm V$ 后测量电导 $G(V)/G_n$ 和 $I(\text{mA})$ 与外加电压 V 的关系曲线，细点线是 G/G_n 值，可以看到在 $\pm 1.4 \text{ mV}$ 时有两个最低值，而在 $V = 0$ 时为极大，曲线对称；(c) $P = 100\%$ 的半金属合金和 Nb 的 DOS，这时只有电子进入 Nb，而没有空穴反射到半金属合金两接触后的实验结果由 (d) 示出，由于电导率降低， $G(V)/G_n - V$ 的关系曲线与 (b) 相反