

铁基 Heusler 合金 $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ 的结构、 磁性和输运性质的研究*

杜音 王文洪[†] 张小明 刘恩克 吴光恒

(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100190)

(2011 年 11 月 29 日收到; 2011 年 12 月 30 日收到修改稿)

基于多种实验手段和能带计算的方法, 对四元合金 $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ 的晶体结构、磁性、输运性质及能带结构进行了研究. 研究发现, 随着 Cr 的增加, 合金 $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ 保持了高度有序结构, 逐渐从 Hg_2CuTi 结构的 Fe_2CoSi 过渡到 L_{21} 结构的 Fe_2CrSi ; 由于次晶格网络的破坏, 居里温度逐渐下降; 系列合金的分子磁矩呈现线性下降, 符合半金属特性; 剩余电阻比率与原子占位有序程度密切相关, 呈现两端大、中间小的特点. 在 Cr 替代 Co 的过程中, 材料半金属能隙逐渐打开, 表现半金属特征. 同时费米能级从 Fe_2CoSi 半金属能隙的价带顶上移至 Fe_2CrSi 能隙的导带底. 最大的能隙宽度出现在 $x = 0.75$ 处, 这表明四元合金有可能成为具有更高自旋极化率和更强抗干扰能力的自旋电子学材料.

关键词: 磁性, 半金属, Heusler 合金

PACS: 73.61.At, 71.20.-b, 72.15.-v, 72.25.Ba

1 引言

半金属铁磁体是一种具有极大应用潜力的自旋电子学材料, 它自旋向上的能带结构在费米能级处呈现出金属性, 而自旋向下的在费米能级处态密度为零, 呈现半导体性质, 因而它的传导电子自旋极化率 $P = 100\%$. 1983 年, Groot 等^[1]在对半 Heusler 合金 NiMnSb 的电子结构进行研究时提出了半金属这一概念. 经过一系列的研究, 目前认为具有半金属性的材料体系主要集中在 Heusler 合金为代表的金属间化合物、氧化物以及闪锌矿结构化合物^[2-4]等. 利用自旋分辨光电发射谱, Park 等^[5]发现 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在 40 K 温度下, 极化率接近 100%; 而随后利用超导点接触 Andreev 反射方法, Jin 等^[6]测得 CrO_2 单晶膜在 2 K 的自旋极化率高达 98%. 由此可见, 理论预期半金属材料

的存在是无疑正确的. 但是上述氧化物半金属材料居里温度过低, 不利于自旋器件在室温区间的应用.

在 Heusler 合金中, 由于 Co 基系列居里温度较高, 研究工作比较多. 例如 Co_2MnSi , Co_2MnGe ^[7,8]等是较早被理论预期为具有半金属能带结构的材料, 但早期采用自旋分辨光电发射谱的测量方法, 并没有发现半金属性^[9]; 稍后的隧道结实验证明了其半金属性^[10], 但利用点接触 Andreev 反射测量高质量单晶 Co_2MnSi 的极化率只有 55%^[11]. 而理论计算表明, Co 基 Heusler 合金的自旋极化率受材料中的原子无序占位影响很大^[12]. 最近实验发现, 磁控溅射生长的 Co_2MnSi 中 Co-Mn 原子反占位尽管只有 7% 左右^[13], 但却足以大大降低材料的自旋极化率, 因此有必要寻找一种对原子无序占位不敏感的新型半金属材料.

Fe 基材料是 Heusler 合金中的另一大家族, 通过理论计算发现该合金体系中有多种可能的半

* 国家自然科学基金 (批准号: 51171207) 和国家自然科学基金创新研究群体科学基金 (批准号: 51020161) 资助的课题.

[†] E-mail: wenhong.wang@iphy.ac.cn

金属材料. 通过第一性原理计算, Luo 等^[14]发现 Fe_2CoSi 和 Fe_2CrSi 是典型的半金属材料. 更令人惊喜的是, Fe_2CrSi 的自旋极化率对于原子无序占位、成分缺失、结构畸变和各种缺陷不是十分敏感, 这是有别于其他 Heusler 合金半金属的新特点. 然而 Fe_2CoSi 费米能级处于价带顶部, 并且能隙较窄, 而 Fe_2CrSi 费米能级居于导带底部. 这使得两种半金属容易受到热激发扰动, 从而破坏它们的半金属特性. 受到赵晶晶等^[15]在 $\text{Co}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}$ 系列研究工作的启发, 本文采取向 Fe_2CoSi 当中掺杂 Cr 的方案, 实现调节费米能级的目的, 使费米能级移动至带隙中心位置.

本文的研究对象是介于 Fe_2CoSi 和 Fe_2CrSi 间的四元 $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ 合金系列. 通过合成一系列合金样品, 实验测量了它们的晶体结构、饱和磁矩、居里温度、电阻温度曲线, 计算了晶体原子占位的有序度. 基于密度泛函理论 (DFT) 的广义梯度近似 (GGA), 同时考虑电子间库伦相互作用 (GGA+ U) 的方法, 进行了第一性原理计算, 并分析了电子能带及能态密度图.

2 实验与计算方法

$\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ 系列多晶样品采用氩气保护的电弧熔炼方式制备, 使用的金属纯度大于 99.9%. 每个样品熔炼三次以上以保证成分均匀, 熔炼后的合金真空密封在石英管中, 进行 800 °C 有序化退火 72 h, 以获得高的有序度. 其中 Fe_2CrSi 没有形成纯相, 通过甩带处理得到了它的 $L2_1$ 结构单相. 我们用 Cu 靶 X 衍射仪分析样品的晶体结构, 用超导量子干涉仪 (SQUID) 在 5 K 温度下测量样品的饱和磁化强度, 计算得到分子磁矩. 用振动样品磁强计 (VSM) 测试样品的 MT 曲线, 得到居里温度. 电子结构计算采用 Materials Studio 软件自带的 CASTEP 模块, 计算使用统一的参数设置, 能量 350 eV, K 点 $8 \times 8 \times 8$. 使用 GGA, PW91 算法, 首先计算 Fe_2CoSi 的能带结构, 比较 Co 和 Fe 不同 U 值的能带变化, 得出 Co 和 Fe 的 U 值. 然后计算 Fe_2CrSi , 确定 Cr 的 U 值. 最后, 进行全系列计算. 计算所确定的 U 值如下: Fe = 0.5 eV, Co = 5 eV, Cr = 2.5 eV.

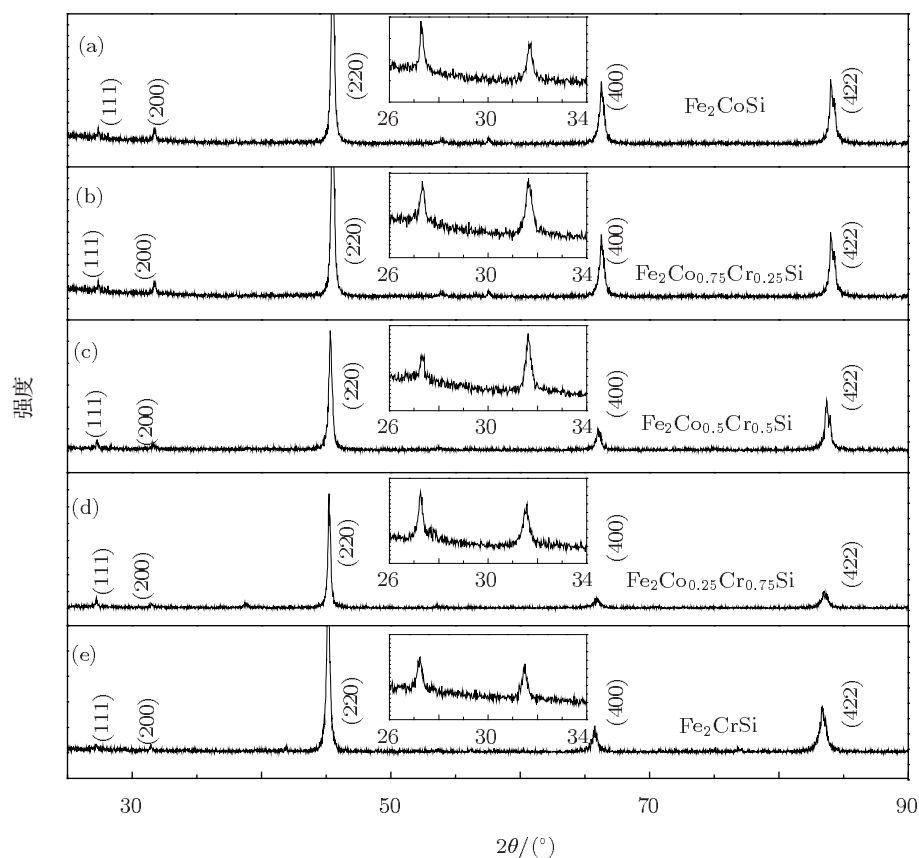


图 1 $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ 合金样品的粉末 XRD 图谱 (a) Fe_2CoSi ; (b) $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Si}$; (c) $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Si}$; (d) $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$; (e) Fe_2CrSi 甩带样品

3 结果与讨论

3.1 结构

Fe_2CrSi 是典型的 Heusler 合金, 具有 $L2_1$ 结构 (225 空间群), 根据其原子占位规则, 价电子数大的原子优先占取 A, C 位. 因此, Fe 占据两个等效位置, 即 $A (0, 0, 0)$ 和 $C (0.5, 0.5, 0.5)$ 位, Cr 占据 B 位 $(0.25, 0.25, 0.25)$, Si 占据 D 位 $(0.75, 0.75, 0.75)$. 与 Fe_2CrSi 不同, Fe_2CoSi 具有 Hg_2CuTi 结构 (216 空间群), Fe 占据两个不同的位置, 即 $A (0, 0, 0)$ 和 $B (0.25, 0.25, 0.25)$ 位; Co 占据 C 位 $(0.5, 0.5, 0.5)$, Si 占据 D 位 $(0.75, 0.75, 0.75)$.

利用 X 射线衍射 (XRD) 技术通常能够准确地确定 Heusler 合金的结构, 也可以定性地判断样品中原子的占位有序程度. 一般认为, 在高有序 Heusler 合金的 XRD 图谱中, 将出现明显的 (111) 和 (200) 超晶格衍射峰, $B2$ 有序时出现 (200) 峰, 而 $L2_1$ 和 Hg_2CuTi 有序时 (111) 和 (200) 峰将同时出现. 图 1(a)—(e) 分别是 Fe_2CoSi , $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$, Fe_2CrSi 样品的 XRD 图谱. 随着 Cr 含量增加, 主衍射峰 (220) 逐渐向左移动, 但合金结构没有发生变化, 亦没有出现杂相的衍射峰. 为了更清楚地显示超晶格峰, 我们在 26° 到 34° 之间角度进行步进扫描测量, 显示在插图中, 它们是各个样品的 (111) 和 (200) 超晶格峰. 根据这些峰的相对强度我们计算了样品的有序度.

图 2 显示了样品不同成分的有序度变化. 在 Heusler 合金中, 有序度是反应原子占位有序程度的指标, 其中 S 代表 $A2$ 结构到 $B2$ 结构的有序程度, 当 $S = 1$ 时, 表明 A, C 位不由 B, D 原子占据, 是完全的 $B2$ 结构. 其中 α 代表 $B2$ 结构到 $L2_1$ 结构或 Hg_2CuTi 结构的有序程度, 当 $\alpha = 0$ 时, 表明 B, D 不互相乱占位是完全的 $L2_1$ 或 Hg_2CuTi 结构^[16,17].

$$S = \left(\frac{I_{200}/I_{220}}{I_{200}/I_{220}} \right)_{\text{experiment}} / \left(\frac{I_{200}/I_{220}}{I_{200}/I_{220}} \right)_{\text{theory}}^{1/2},$$

$$(1 - 2\alpha)S = \left(\frac{I_{111}/I_{220}}{I_{111}/I_{220}} \right)_{\text{experiment}} / \left(\frac{I_{111}/I_{220}}{I_{111}/I_{220}} \right)_{\text{theory}}^{1/2},$$

其中 I_{200} 和 I_{111} 分别是 (200), (111) 超晶格峰的强度, I_{200} 是主峰的强度. 它们的实验值通过 XRD

步进测量得出, 理论值由模拟 XRD 衍射峰值得出. 从图 1 可以直观地发现 Hg_2CuTi 结构的 Fe_2CoSi 的 (111) 峰强度大于 (200) 峰. 随着向合金中掺入 Cr 原子, (111) 峰强度逐渐变小, 到中间成分点 $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Si}$ 时, (111) 峰强度达到最小. 可以看出随着 Cr 原子的掺入, B, D 位上的无序程度越来越大. 而 Fe_2CrSi 是 $L2_1$ 结构, (111) 峰值略小于 (200) 峰, 对于部分 Co 取代 Cr 的情况, 从图 1 观察 $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$, 可以发现扣除图谱背景信号后, (111) 峰值仍然小于 (200) 峰, 保持较好的 $L2_1$ 结构.

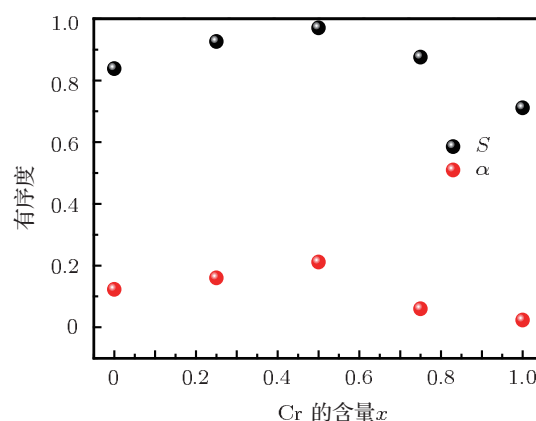


图 2 合金样品 $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ 的有序度随 Cr 含量的变化

最值得注意的是在 $x = 0.5$ 和 0.75 的特征点处的有序度. $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Si}$ 的 S 参数接近 1, 表明几乎是完全的 $B2$ 结构, 其中 α 值接近 0.25, 说明 B, D 位置之间存在混乱. 而 $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$ 的 α 值最小, 最接近于零, 说明 B, D 位置混乱程度最小, 即 B 位的 Fe 与 D 位的 Si 都互不交换位置. 同时 S 参数在 0.85 左右, 说明 A 位的 Fe 与 C 位的 Co 不

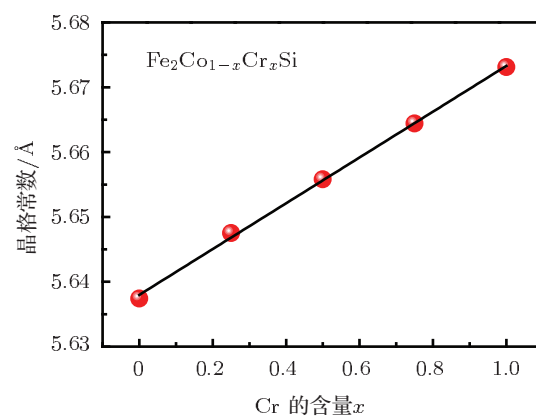


图 3 合金样品 $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ 的晶格常数随 Cr 含量的变化

能完全占据各自的位置,与 B 位置的 Fe, Cr 或者 D 位置的 Si 发生混乱.

我们进一步将衍射峰指标化,得到不同成分样品晶格常数的变化,如图 3 所示. 由于 Cr 的原子半径大于 Co 的原子半径, $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ 的晶格常数随 Cr 含量的增加,呈线性上升趋势. 这些晶格常数应用在后文的能带计算中.

3.2 磁性

图 4 给出了合金样品 $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ 的居里温度随 Cr 含量的变化. 可以看到随着 Cr 含量的增加,样品的居里温度一直呈现出下降的趋势,其中插内为此系列样品的 $M-T$ 曲线. 可以看到 Fe_2CoSi 的居里温度最高,超过所使用 VSM 设备的最高可测温度,采用热分析 DSC 测量得到其居里温度为 1039 K. 本系列样品的居里温度最小值 652 K,远高于室温,较高的居里温度可以保证此系列半金属材料在室温区稳定工作,具有良好的实用价值. 此系列样品的居里温度 (T_C) 随着 Cr 取代 C 位的 Co,居里温度单调下降. Fe_2CoSi 中的 A, B 位上的 Fe 原子分别构成两套面心立方次晶格,各有 4 个 Fe 原子. 随着 B 位 Co 被 Cr 取代,Co 的次晶格网络逐渐出现破缺. Fe_2CoSi 中的 Fe 占据 A, C 位置. 在 Cr 取代 Co 的过程中, Cr 把 B 位的 Fe 原子挤到 C 位上,破坏了 Fe-Co 之间的耦合作用,同时 Fe-Fe 之间的距离由最近邻关系变为次近邻关系,导致 Fe-Fe 之间的耦合作用变弱,从而导致居里温度下降.

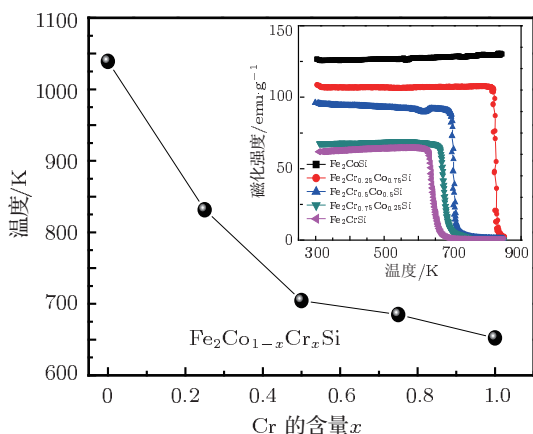


图 4 合金样品 $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ 的居里温度随 Cr 含量的变化

图 5 表明不同成分点随着 Cr 含量的增加,饱和磁矩逐渐减小,其中插图是样品的 $M-H$ 曲线,它们

的饱和场约为 5 kOe. Fe_2CoSi , $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Si}$, $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Si}$ 和 $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Si}$ 的分子磁矩分别是 $4.82\mu_B$, $4.14\mu_B$, $3.58\mu_B$, $2.78\mu_B$ 和 $2.1\mu_B$,与 Slater-Pauling 法则 $M_t = Z_t - 24$ 相符合 [18], 呈现线性下降的趋势,其中 Z_t 为总价电子数. 随着 Cr 含量增加,总价电子数 Z_t 从 29 降至 26,磁矩下降了 $3\mu_B$. 由于 Fe, Co 原子 3d 电子的杂化作用,在费米能级以下形成 12 个态 ($3 \times t_{1u}$, $3 \times t_{2g}$, $2 \times e_g$, $1 \times s$, $3 \times p$), 详细分析见下文. 根据后文的计算结果,费米能级处于自旋向下态密度的带隙中,电子将费米能级下的 12 个态全部填满,剩下的对磁性有贡献的电子将填充到自旋向上的态中,因而符合 Slater-Pauling 规律,这是它们成为半金属的重要特征.

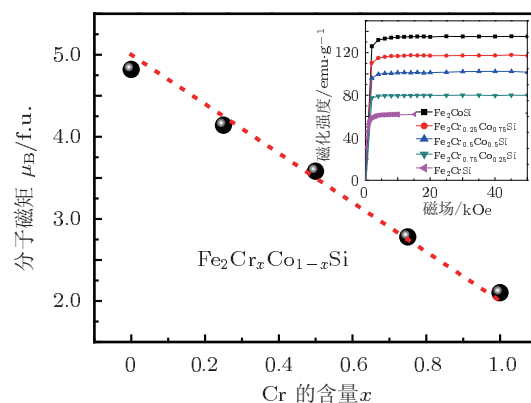


图 5 合金样品 $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ 的分子磁矩随 Cr 含量的变化

3.3 电输运性质

图 6 是此系列样品的电阻率 - 温度关系曲线. 随着 Cr 含量的增加,电阻率逐渐变大. 仔细观察低温区 0 到 30 K 的电阻率变化趋势,可以看到随温度增加,电阻率呈现先减小后增大的趋势. 存在极小值点, $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Si}$ 与 $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Si}$ 的最低点都在 20 K 附近. 前人在半 Heusler 体系 NiMnSb 中 [19] 以及稀土锰氧化物等也报道过类似现象 [20]. 金属材料的电阻在低温出现极小值的可能原因有: 1) 近藤效应,电阻极小值的出现,是由于在非磁性材料中存在磁性杂质,在低温环境下,这些磁性杂质和传导电子产生耦合,对电子存在散射作用,散射过程相当于对传导电子运动的阻碍,这就是电阻增加的原因; 2) 按照经典自由电子气体模型,电子之间的相互作用可以忽略, $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}$,

$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$, $\lambda = v\tau = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_e}}\tau$, 由于系列样品掺杂的过程当中, 可能产生成分不均匀, 有部分杂质和缺陷存在, 使平均自由程 λ 减少, 弛豫时间 τ 变小, 进而导致电导 σ 变小, 电阻变大. 但是, 本文研究的四元合金在 20 K 时显然都具有很强的铁磁性 (如图 4 中插图), 因此不能被简单地理解为“近藤效应”或者“非磁性杂质”引起的. 因此, 其真正的物理根源还需要进一步的实验和理论研究.

我们在图 6 曲线上标出样品的剩余电阻比率 RRR , 即室温和低温电阻率的比值: $RRR = \rho_{T=300\text{K}}/\rho_{T=5\text{K}}$ [21]. 可以看到 Fe_2CoSi 与 Fe_2CrSi 的 RRR 最大, 中间特征点剩余电阻比率 RRR 出现下降. 一般认为, 在金属材料体系, 剩余电阻和原子散射有关, 散射越大, 剩余电阻比率越小. 另外, 从有序度计算 (见图 2) 可以看出, Fe_2CoSi 与 Fe_2CrSi 是两端有序较高的 B2 结构, 其原子散射较小. 随着掺入其他原子, 成分逐渐偏离正分, 破坏了结构的次晶格网络, 增大了样品的混乱程度, 导致 RRR 下降, 因此剩余电阻比率 RRR 随着成分点的变化, 呈现两头大、中间小的特点.

3.4 第一性原理计算

表 1 给出了计算得到的 $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ 合金的总磁矩和各原子磁矩随 Cr 含量增加的变化. 随着 Cr 含量的增加, 此系列样品的总磁矩从 $4.82\mu_B$ 线性地下降到 $2.1\mu_B$. 对于 Fe_2CoSi , A, B 位上的铁

原子具有不同的磁矩. 在超晶包取代计算中, 中间成分样品中 A, B 位上的 Fe 因所处局部环境不同而具有各不相同的磁矩, 表中未列出具体的 Fe 原子磁矩. 表 1 显示计算结果和实验结果比较符合, 这说明计算过程是合理的.

图 7(a) 为不同成分样品的态密度 (DOS) 图. 可以明显看出样品均具有半金属的特征, 自旋向上能带呈现金属行为, 自旋向下能带在费米能级附近存在较大能隙. 在 -6eV 以下主要是能量较低的 Si-s 电子, 它们受 3d 电子的影响很小, 因此未在图 7 中给出. 在 -6eV 到 2eV 之间的态密度贡献主要来自 3d 电子, 这与 Fe-Co 和 Fe-Cr 原子之间的强杂化作用有关. 值得注意的是, Fe_2CrSi 自旋朝上部分也出现能隙, 类似半导体能带结构, 并且计算结果的磁矩接近 $2\mu_B$, 可以称为铁磁半导体. 不过, 计算结果与实验符合得并不是很好, Fe_2CrSi 的甩带样品通过电阻测量发现, 它只具有普通的金属特性. 图 7(b) 图中虚线代表带隙左端价带顶的能量值 E_{VB} , 实线代表带隙右端导带底的能量值 E_{CB} , 中间的虚线代表费米能级的位置. Fe_2CoSi 与 $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Si}$ 中, 费米能级偏向能隙左端, 而在 Fe_2CrSi 中, 费米能级偏向能隙右端. 中间成分点 $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Si}$ 与 $\text{Fe}_2\text{CoCr}_{0.75}\text{Si}$ 费米能级都处于能隙中间位置, 这样可以有效避免热扰动带来的费米能级移动到带隙之外的区域以造成半金属性质的破坏. 图 7(c) 图中不同特征点对应的带隙能量差值不同, Fe_2CoSi 的能隙

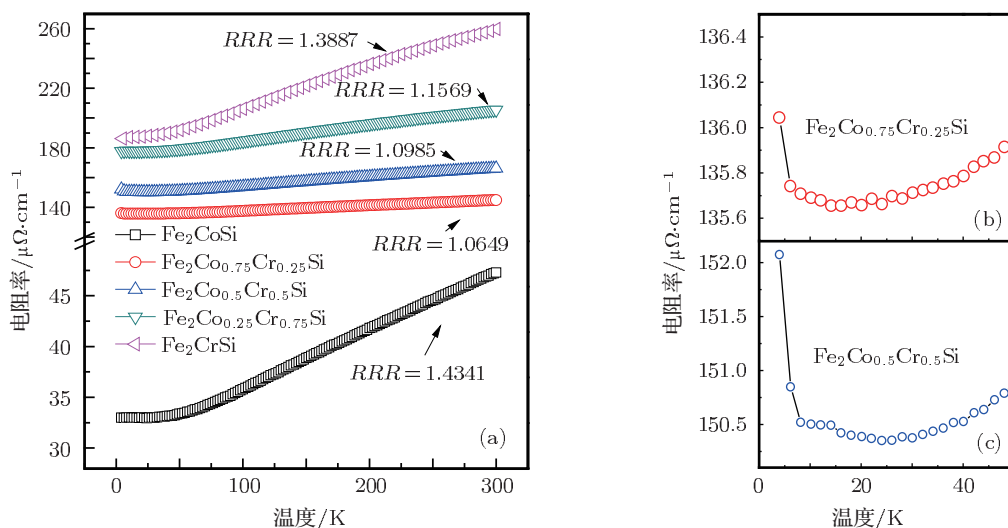


图 6 合金样品的 $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ 的电阻温度曲线 剩余电阻比率 $RRR = \rho_{T=300\text{K}}/\rho_{T=5\text{K}}$

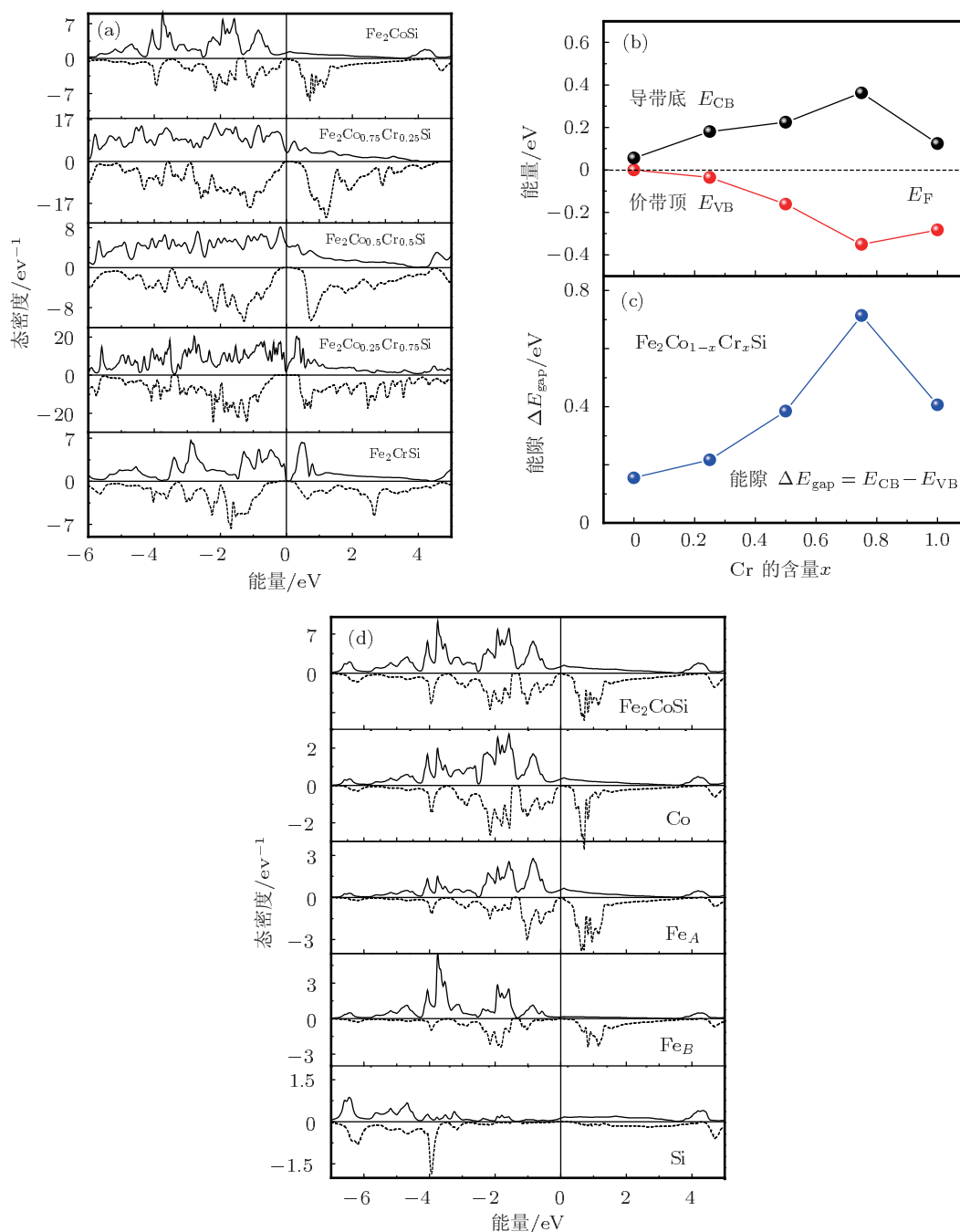


图7 合金样品的 Fe₂Cr_xCo_{1-x}Si 的计算态密度图 (a) Fe₂CoSi, Fe₂Co_{0.75}Cr_{0.25}Si, Fe₂Co_{0.5}Cr_{0.5}Si, Fe₂Co_{0.25}Cr_{0.75}Si 和 Fe₂CrSi; (b), (c) 半金属自旋朝下的能隙宽度; (d) Fe₂CoSi 各个不同位置原子的分态密度

宽度最小, 仅仅 0.05 eV, 带隙并未完全打开. 随着掺入 Cr 原子, 能隙逐渐增宽, Fe₂Co_{0.25}Cr_{0.75}Si 的能隙宽度最大. 采用 0.75 含量的 Cr 取代 Fe₂CoSi 中的 Co 原子, 即可使 Fe₂CrSi 的 E_{gap} (0.50 eV) 增宽 0.21 eV, 达到 0.71 eV, 从而降低了热扰动和晶格缺陷对自旋极化的影响. 这一计算结果表明 FeCrCoSi 四元合金比两端三元合金具有更宽的半金属 E_{gap} , 因此可以设计四元合金, 其实际

的自旋极化率比三元合金要高, 更有利于实际应用.

在 Fe₂CoSi 当中, 由于 A 位 Fe 原子与 D 位 Si 原子是最近邻关系, 而 B 位 Fe 原子相对离 D 位 Si 原子较远, 所以 A 位 Fe 原子更容易与 D 位 Si 原子产生共价键作用, 形成共用电子对, 这样形成磁矩的电子变少, 导致 Fe_A 磁矩降低, 因此 Fe_A 小于 Fe_B 原子的磁矩. Fe_A, Fe_B 的磁矩大小由表 1 给

表1 Fe₂Co_{1-x}Cr_xSi 系列合金的分子磁矩及 Fe, Cr, Co 原子磁矩的计算值和实验值的比较

X	M 理论值	M _{Co}	M _{Cr}	M _{FeA} /M _{FeC}	M _{FeB}	M 实验值
0	4.99	1.46	—	0.9	2.8	4.82
0.25	4.25	1.42	2.84	—	—	4.14
0.50	3.50	1.38	3.00	—	—	3.58
0.75	2.75	1.36	3.24	—	—	2.78
1.00	1.99	—	3.44	-0.7	—	2.10

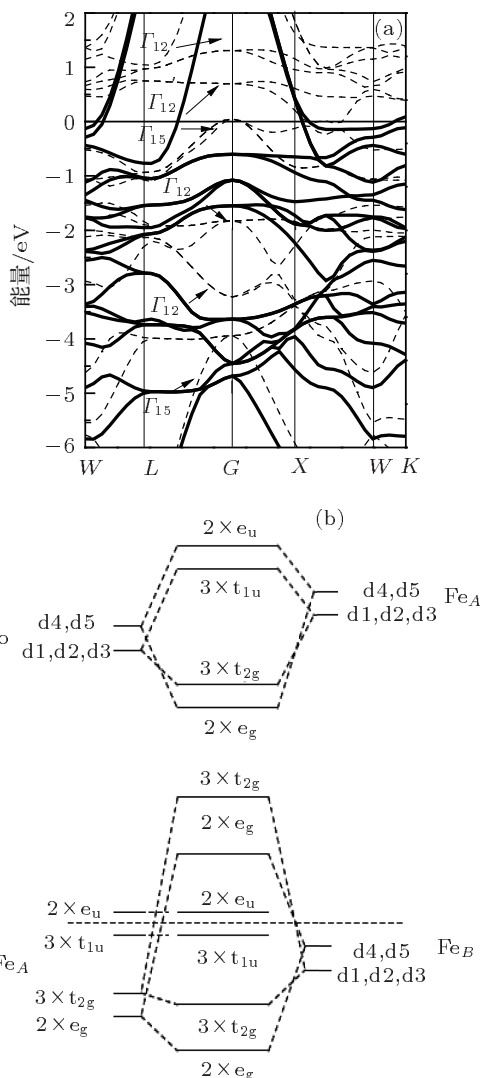


图8 (a) 样品合金 Fe₂CoSi 的能带图 其中虚线为 spin-down 能带, 实线为 spin-up 能带; (b) Fe₂CoSi 的杂化轨道图

出, $M_{FeA} = 0.9\mu_B$, $M_{FeB} = 2.8\mu_B$. 通过观察图 7(d) 分态密度 (PDOS), 在 -4 eV 附近 Fe_B 自旋朝上的态密度峰远大于 Fe_A 原子的, 而在 -1 eV 附近 Fe_B 自旋朝下的态密度小于 Fe_A 原子的. 磁矩大小等于自旋向上态密度的积分面积减去自旋向下态密度的积分面积, Fe_B 的净面积大于 Fe_A 的, 所以原子磁矩 M_{FeB} 大于 M_{FeA} . 对于 L₂₁ 结构

的 Fe₂CrSi, 其 A, C 位置的 Fe 是等效的, 与 Si 都是最近邻关系, 共价作用等同, 磁矩大小也相同, 所以 $M_{FeA} = M_{FeB} = -0.7\mu_B$.

图 8(a) 是 Fe₂CoSi 费米能级附近的能带图, 能量零点处的横线即是费米能级. 从中也可以看出 Fe₂CoSi 呈现出半金属特征. 自旋向下部分在费米能级处有一带隙几近打开, 自旋向上部分导带横穿费米能级. Co 3d, Fe_A 3d, Fe_B 3d 态在面心立方晶场中, 分裂成三重简并态 t_{2g} (d_{xy}, d_{yz} 和 d_{xz}) 和二重简并态 e_g (d_{z²} 和 d_{x²-y²})^[22]. 为了更清楚地分析态密度和能带结构图, 本文把能带结构分成六组进行分析. 这六组在能带结构图高对称 Γ 点处已经标出, 对应的能量范围大约为 1.0 eV—1.5 eV, 0 eV—1.0 eV, -1.0 eV—0 eV, -2.5 eV— -1.5 eV, -3.5 eV— -2.5 eV, -6 eV— -4 eV. 为分析清楚能隙的来源, 以自旋向下的能带结构图为例, 从下往上数, 第一条能带由于能量过低没有在图中画出, 主要是由 Si 的 s 电子组成, 开口朝上符合 s 态特征. 第一组对应第二、三、四条能带, 交点为 Γ₁₅. 根据图 7(d) 的态密度图, 显示此组能带主要由 Co 3d 与 Si 2p 组成, 能带结构显示是三重简并态, 也就是由 Co 3d 的 t_{2g} 态与 Si 的 2p 态杂化而形成. 第二组则对应第五、六条能带, 交点为 Γ₁₂, 态密度图 7(d) 显示 Co 3d, Fe_A 3d, Fe_B 3d 都参与杂化, 能带结构显示是二重简并态, 主要是由 Fe_A-Co 杂化形成的二重简并态 e_g 再次与 Fe_B 的 e_g 态杂化形成. 第三组对应第七、八、九条能带交点为 Γ₂₅, 态密度图再次显示 Co 3d, Fe_A 3d, Fe_B 3d 都参与杂化, 不过能带结构为三重简并态, 这说明主要由 Fe_A-Co 杂化形成的三重简并态 t_{2g} 与 Fe_B 3d 电子杂化形成, 因而是三重简并结构. 第四组对应十、十一、十二能带, 交点为 Γ₁₅, 可以从态密度图中发现, 这次参与杂化的只有 Co 3d 和 Fe_A 3d 电子, 这说明 Co 3d 与 Fe_A 3d 杂化过程中形成 t_{1u} 反键态, 由于对称性

不匹配,无法与 Fe_B 3d 电子发生杂化. 第五组对应十三、十四条能带,交点为 Γ'_{12} , 这组能带已经位于费米能级以上,分析态密度图,可以得出此条能带参与杂化的也只有 Co 3d 和 Fe_A 3d 电子,形成的是 e_u 反键态. 第六组对应十五、十六条能带,这组能带是第二组能带的反键态,由于 Co 3d 和 Fe_A 3d 的 e_g 态与 Fe_B 3d 电子杂化形成劈裂,能量高的部分越过费米能级形成反键态,能量低的成为第二组能带. 可以从图 8(b) 中直观地看出杂化的实现过程,从中不难分析得出结论,能隙主要由最靠近费米能级的 t_{1u} 和 e_u 形成,掺杂过程就是不断调节能隙大小和费米能级位置的过程.

4 结论

我们合成了一系列的四元合金 $Fe_2Co_{1-x}Cr_xSi$, 通过各种实验手段研究了它们的晶体结构、有序度、磁性以及输运性质,同时还利用 CASTEP 进行 GGA+ U 计算得到态密度和能带结构,从而研究了此系列合金的半金属特性.

通过实验结果分析,在随着 Cr 含量不断增加的过程中,此系列样品从 Hg_2CuTi 结构过渡到 $L2_1$ 结构,都保持了相对有序的 B2 结构;由于破坏掉次晶格网络,从而改变 Fe-Fe, Fe-Co 耦合作用,居里温度 T_C 呈现下降趋势;总磁矩从 $4.82\mu_B$ 线性地下降到 $2.1\mu_B$,符合半金属磁矩为整数的特点;系列样品电阻率逐渐增大,中间成分点处样品电阻率在低温情况出现极小值,剩余电阻比率与原子占位有序程度有关,呈现两端大、中间小的特点. 根据系列合金不同成分点的 DOS 图特点,在整个替代过程当中,由于 Fe, Co 和 Cr 之间的电子轨道杂化作用,中间合金都具有半金属性. 随着中间合金从 Fe_2CoSi 向 Fe_2CrSi 转变过程中,费米能级发生移动,由左端的价带顶移动到右端的导带底,并且能隙打开的宽度发生变化,由最初 Fe_2CoSi 能隙宽度 0.0552 eV,逐渐变宽,在 $Fe_2Co_{0.25}Cr_{0.75}Si$ 的能隙宽度最大,达到 0.7139 eV. 能隙宽度在中间合金处在最佳值,这些结果表明四元合金有可能成为具有更高自旋极化率、更耐受缺陷和热扰动干扰的半金属材料.

- [1] de Groot R A, Mueller F M, Engen P G, Buschow K H J 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 2024
- [2] Katsnelson M I, Irkhin V Y, Chioncel L, Lichtenstein A I, de Groot R A 2008 *Rev. Mod. Phys.* **80** 315
- [3] Yao Z Y, Fu J, Gong S H, Zhang Y S, Yao K L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 127103 (in Chinese) [姚仲瑜, 傅军, 龚少华, 张月胜, 姚凯伦 2011 物理学报 **60** 127103]
- [4] Liu J, Zhag R, Li L, Dong H N 2011 *Chin. Phys. B* **20** 077101
- [5] Park J H, Vescovo E, Kim H J, Kwon C, Ramesh R, Venkatesan T 1998 *Nature* **392** 794
- [6] Ji Y, Strijkers G J, Yang F Y, Chien C L, Byers J M, Anguelouch A 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5585
- [7] Fujii S, Sugimura S, Ishida S, Asano S 1990 *J. Phys. Condes. Matter* **2** 8583
- [8] Picozzi S, Continenza A, Freeman A J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 094421
- [9] Wang W H, Przybylski M, Kuch W, Chelaru L I, Wang J, Lu Y F 2005 *Phys. Rev. B* **71** 144416
- [10] Wang W H, Sukegawa H, Shan R, Mitani S, Inomata K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 182502
- [11] Ritchie L, Xiao G, Ji Y, Chen T Y, Chien C L, Zhang M 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104430
- [12] Li G N, Jin Y J, Lee J I 2010 *Chin. Phys. B* **19** 097102
- [13] Ravel B, Raphael M P, Harris V G, Huang Q 2002 *Phys. Rev. B* **65** 184431
- [14] Luo H Z, Zhu Z Y, Li M, Xu S F, Liu H Y, Qu J P 2007 *J. Phys. D Appl. Phys.* **40** 7121
- [15] Zhao J J, Qi X, Liu E K, Zhu W, Qian J F, Li G J, Wang W H, Wu G H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047108 (in Chinese) [赵晶晶, 祁欣, 刘恩克, 朱伟, 钱金凤, 李桂江, 王文洪, 吴光恒 2011 物理学报 **60** 047108]
- [16] Webster P J 1969 *Contemp. Phys.* **10** 559
- [17] Nakatani T M, Rajanikanth A, Gercsi Z, Takahashi Y K, Inomata K, Hono K 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 033916
- [18] Galanakis I, Dederichs P H, Papanikolaou N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 134428
- [19] Branford W R, Clowes S K, Bugoslavsky Y V, Gardelis S, Androulakis J, Giapintzakis J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 201305
- [20] Kumar D, Sankar J, Narayan J, Singh K, Majumdar A K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 094407
- [21] Blum C G F, Jenkins C A, Barth J, Felser C, Wurmehl S, Friemel G 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 161903
- [22] Galanakis I, Dederichs P H, Papanikolaou N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 174429

Structural, magnetic, transport, and half-metallic properties of $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ Heusler alloys*

Du Yin Wang Wen-Hong[†] Zhang Xiao-Ming Liu En-Ke Wu Guang-Heng

(State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 29 November 2011; revised manuscript received 30 December 2011)

Abstract

The structural, the magnetic, the transport and the half-metallic properties of quaternary Heusler alloy $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ are investigated. The studies of X-ray diffraction and temperature dependence of magnetization reveal that $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ alloy always maintains a high degree of order, while the Curie temperature decreases gradually with the increase of Cr concentration x . Importantly, the lattice constant and the saturation magnetic moment of $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ alloy follow the Vegard law and half-metallic Slater-Pauling rule, respectively. Based on the band structure calculation, $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ alloy keeps a 100% spin polarization and Fermi level moves from the top of valence band to the bottom of conduction band, depending on Cr concentration x . Our results indicate that quaternary $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ Heusler alloy is a promising robust half-metallic candidate for spintronics applications.

Keywords: magnetic properties, half-metal, Heusler alloys

PACS: 73.61.At, 71.20.-b, 72.15.-v, 72.25.Ba

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51171207), and the Science Fund for Creative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51020161).

[†] E-mail: wenhong.wang@iphy.ac.cn