

CuHg₂Ti型Ti₂Cr基合金的电子结构、 能隙起源和磁性研究*

贾红英¹⁾²⁾ 代学芳¹⁾ 王立英¹⁾ 刘然¹⁾ 王啸天¹⁾ 李朋朋¹⁾
崔玉亭²⁾ 王文洪³⁾ 吴光恒³⁾ 刘国栋^{1)2)†}

1)(河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130)

2)(重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 400044)

3)(中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

(2013年12月10日收到; 2014年2月20日收到修改稿)

利用第一性原理计算方法, 研究了CuHg₂Ti结构下Ti₂CrK (K = Sb, Ge, Sn, Bi)系列合金的电子结构、能隙起源和磁性. 研究发现: Ti₂CrK (K = Si, Ge)合金是普通半导体材料; Ti₂CrK (K = Si, Bi)合金是亚铁磁性半金属材料, 其半金属性能隙受到Sb和Bi原子s态的直接影响; Ti₂CrSn合金是完全补偿的亚铁磁性半导体. 基于Ti₂CrSn合金两个自旋方向上的能隙起源不同, 通过Si和Ge替换掺杂同族Sn元素调制能隙的宽度, 获得了完全补偿亚铁磁性自旋无能隙材料; 通过Fe和Mn替换掺杂过渡族Cr元素获得了一系列半金属材料. Ti₂Cr_{1-x}Fe_xSn和Ti₂Cr_{1-x}Mn_xSn合金都具有亚铁磁性. 所研究的这些半金属性能隙的分子磁矩M_{total}与总的价电子数Z_t服从M_{total} = Z_t - 18规则.

关键词: Heusler合金, 半金属材料, 自旋无能隙材料

PACS: 71.20.-b, 71.20.Lp, 75.50.Cc

DOI: 10.7498/aps.63.107103

1 引言

半金属、自旋无能隙半导体和磁性半导体在自旋电子学器件中具有很大的应用价值, 因此一直受到人们的广泛关注. 由于这三类材料具有相似的电子能带结构, 因此它们可能会同时存在于成分和结构相近的材料体系之中. 这三类材料电子结构的主要区别是在其中一个自旋方向上的亚能带中, 费米面处是否存在能隙. 半金属材料的主要特点为其中一个自旋向上的亚能带中, 费米面处没有能隙, 而在另一个自旋方向上的亚能带中, 存在一个一定宽度的带隙, 因此其传导电子具有100%的自旋极化率^[1]. 半金属材料在隧道磁电阻和自旋注

入等领域中具有巨大的应用潜能^[2-6]. 自旋无能隙材料的主要特点是在一个自旋方向上的亚能带中, 费米面处存在一定宽度的能隙, 而另一个自旋方向上的亚能带中, 费米面处存在一个0 eV的能隙. 自旋无能隙特性最早在稀磁半导体的研究中被报道^[7-10], 近几年其在几种Heusler合金中也被发现和证明^[11-17]. 这类材料在电阻、磁电阻、霍尔电阻、热电等方面都展现出了奇特的性能^[15]. 而磁性半导体则在两个自旋方向上的亚能带中, 费米面处均存在一定宽度的能隙, 这类材料既具有良好的半导体特性又具有良好的磁有序特性. 对于磁性半导体, 近年来人们大多数研究主要集中于诸如Cr₂O₃等金属氧化物方面^[18,19]. 从上述三类材料的特点

* 国家自然科学基金(批准号: 51271071, 11074160)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-10-0126)、河北省应用基础研究计划重点基础研究项目(批准号: 12965136D)、河北省自然科学基金(批准号: E2013202181)和河北省高等学校科学技术研究青年基金(批准号: Q2012008)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: gdlou1978@126.com

可以看出, 自旋无能隙材料可以看成是磁性半导体材料一个极端的情况, 即磁性半导体的一个自旋方向上的亚能带中, 费米面处的能隙为 0 eV. 另外, 对一个磁性半导体而言, 如果一个自旋方向上的亚能带中, 费米面处的能隙足够小, 同时另一个自旋方向上的亚能带中, 费米面处的能隙足够大, 那么它可以看作为近自旋无能隙材料, 因为它们与真正的具有零能隙的自旋无能隙材料相比具有类似的特点. 在半金属、自旋无能隙半导体和磁性半导体这三类材料中, 能隙的产生和消失与原子之间的杂化密切相关. 这意味着通过元素的掺杂或者材料的晶格变形能够逐步调整材料中的能隙, 进而获得不同种类的材料. 事实上, 去发现一个真正的自旋无能隙材料是非常困难的, 因为真正实现一个 0 eV 能隙需要太多的巧合. 由上述分析可知, 通过对磁性半导体或者半金属的掺杂可微调能带结构, 这也许是一个获得自旋无能隙材料的好的途径. 然而, 到目前为止, 关于这方面的研究还很少.

对于 Heusler 合金的研究主要集中在基本成分为相对高价态的过渡族金属元素 (如 Ni₂, Co₂, Fe₂, Mn₂ 基合金) 上, 其中很多合金被发现具有上述功能特性 [2,14,15,20–27]; 而基本成分为低价态过渡族元素的 Heusler 合金 (如 Ti₂ 和 V₂ 基合金) 则研究得较少, 且已研究的材料中大多被预测为半金属材料 [16,28–33]. 本文研究 Ti₂CrK 系列合金的电子结构, 探寻新的半金属、磁性半导体和自旋无能隙材料. 通过对材料中费米面处能隙起源的深入研究和分析, 提出了获得自旋无能隙半导体的一个新途径. 实现了由磁性半导体材料到半金属材料 and 自旋无能隙材料的转化.

Heusler 合金是高度有序的金属间化合物, 由四个面心立方子晶格沿体对角线方向 1/4 位置相互嵌套而成, 分子式为 X₂YZ. 其原子占位方式包括 Cu₂MnAl 和 CuHg₂Ti 两种形式. 本文计算的 Ti₂Cr 基 Heusler 合金为 CuHg₂Ti 型结构, 空间群为 $F\bar{4}3m$, 这与其他关于 Ti₂ 基合金的文献报道一样 [16,31–33]. 具体原子占位为 Ti(A) (0, 0, 0), Ti(B) (1/4, 1/4, 1/4), Cr(C) (1/2, 1/2, 1/2) 和 K(D) (3/4, 3/4, 3/4). 本文计算掺杂合金是采用超晶胞原子有序替换方法. 选取 $1 \times 1 \times 1$ (16 个原子) 超晶胞体系, 每个超晶胞包含 4 个 Ti(A), 4 个 Ti(B), 4 个 Cr(C) 和 4 个 K(D) ($K = \text{Si, Ge, Sn, Sb, Bi}$) 原子. 掺杂时, 分别由主族 Si 和 Ge 原子

逐步替换 Sn(D) (3/4, 3/4, 3/4) 原子、过渡族 Fe 和 Mn 原子逐步替换 Cr(C) (1/2, 1/2, 1/2) 原子来实现掺杂.

2 计算方法

利用基于密度泛函理论的平面波赝势的第一性原理计算方法, 本文计算了所有成分的总能、能带结构和电子的能态密度 [34–36]. 为了保证计算具有良好的收敛性, 平面波展开的截断能选取为 400 eV. 交换关联近似处理采用了广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof 方案 [37,38]. 第一布里渊区 k 点选取为 $8 \times 8 \times 8$, 收敛精度选为 1×10^6 eV (体系中每个原子的能量值). 其中合金的平衡晶格参数均是通过能量优化得出.

3 结果及讨论

3.1 晶格优化和电子结构特性

利用能量最小化原理, 对 CuHg₂Ti 型结构的 Ti₂CrK ($K = \text{Si, Ge, Sn, Sb, Bi}$) 系列合金进行了晶格参数优化, 结果列于表 1. 这里 R_K 为 K 原子的共价半径, a 为平衡晶格参数, $E_{\text{gap}}^{\text{up}}$ 和 $E_{\text{gap}}^{\text{down}}$ 分别为自旋向上和自旋向下的亚能带在费米面处的能隙, S_F 为自旋反转能隙, M_{total} 为合金总的分子磁矩, M_y 为各个位置的原子磁矩, $y = \text{Ti(A), Ti(B), Cr, K}$. 我们发现, 当 K 原子位于元素周期表的同一主族时, Ti₂CrK 合金的平衡晶格参数随着 K 原子共价半径的增大而增加 (如 Si→Ge→Sn 和 Sb→Bi). 同时还发现, 当 K 原子的共价半径相同时, 合金的平衡晶格参数随着主族元素 K 的价电子浓度的增大而减小 (Sn→Sb). 原子可以看作由离子实和电子组成, 形成合金之后, 离子实则存在于被电子云包围的体系中, 当合金的价电子浓度增多时, 使得离子实之间的距离更加紧密, 有促使晶格减小的趋势, 而由于泡利不相容原理, 电子之间又存在相互的排斥力, 有促使晶格增大的趋势, 两者相互竞争, 最后导致平衡晶格参数随着主族元素 K 的价电子浓度的增大而减小 (Sn→Sb).

图 1 给出了在平衡态下 Ti₂CrK ($K = \text{Si, Ge, Sn, Sb, Bi}$) 系列合金的能带结构. 从图 1 可以看出, 在 Ti₂CrK ($K = \text{Si, Ge, Sn}$) 合金中, 自旋向上和自旋向下的亚能带在费米面处都产生了一个能隙,

表明合金为半导体材料. 需要指出的是, Ti_2CrK ($K = \text{Si}, \text{Ge}$) 合金自旋向上和自旋向下的亚能带之间没有自旋劈裂, 合金表现为普通的非磁性半导体特性; 而 Ti_2CrSn 合金的两个自旋方向上的亚能带是完全不同的, 表明该材料中的原子存在自旋劈裂, 也就是 Ti_2CrSn 合金中形成了磁有序. 由

图 2(a) 所示的 Ti_2CrSn 合金的能态密度图和表 1 所列数据可知, Ti_2CrSn 合金是完全补偿的亚铁磁性半导体. Ti_2CrK ($K = \text{Sb}, \text{Bi}$) 合金自旋向下的亚能带在费米面处存在一个能隙, 而自旋向上的亚能带与费米面有明显的交叠, 也就是这两个合金具有半金属特性.

表 1 Ti_2CrK ($K = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Bi}$) 合金的参数

合金	R_K [39]/Å	a /Å	$E_{\text{gap}}^{\text{up}}/\text{eV}$	$E_{\text{gap}}^{\text{down}}/\text{eV}$	S_F/eV	M_{total}/μ_B	$M_{\text{Ti(A)}}/\mu_B$	$M_{\text{Ti(B)}}/\mu_B$	M_{Cr}/μ_B	M_K/μ_B
Ti_2CrSi	1.16	6.06	0.30	0.30	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti_2CrGe	1.24	6.15	0.30	0.30	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti_2CrSn	1.40	6.39	0.39	0.84	—	0.00	2.20	1.66	-3.84	-0.02
Ti_2CrSb	1.40	6.33	—	0.22	0.18	1.00	2.18	1.64	-2.84	0.02
Ti_2CrBi	1.51	6.43	—	0.14	0.13	1.00	2.24	1.68	-2.78	-0.14

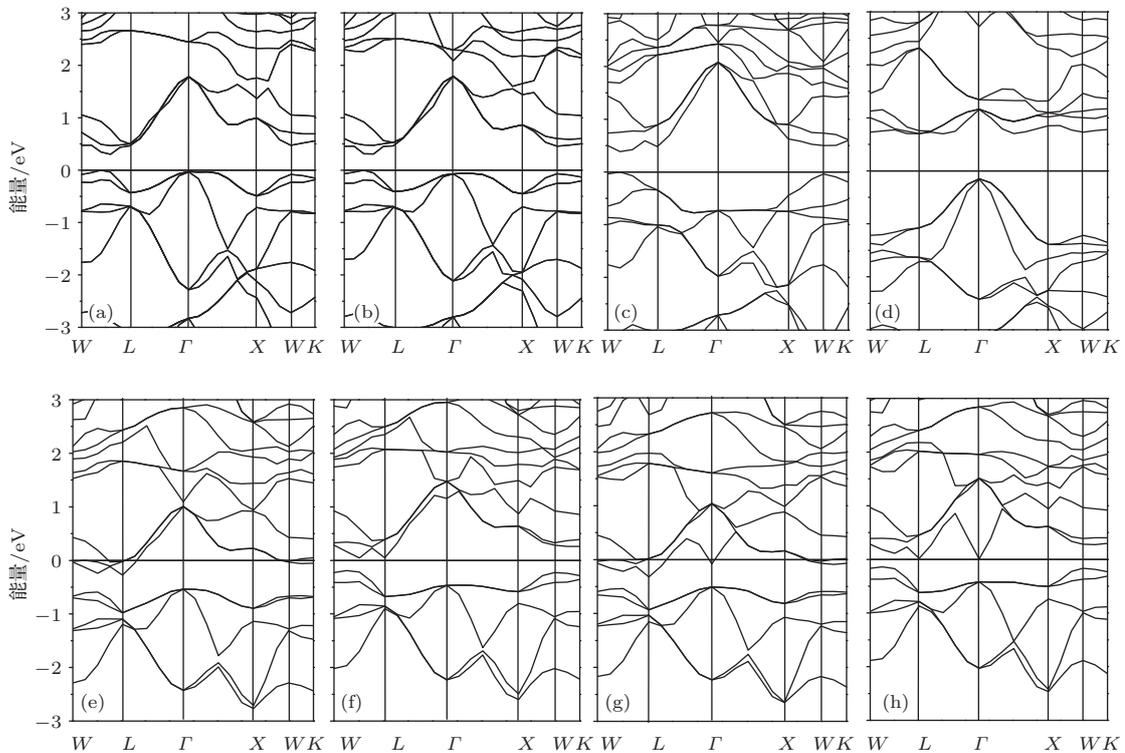


图 1 在平衡态下 Ti_2CrK ($K = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Bi}$) 合金的能带结构 (a) Ti_2CrSi 非磁性材料; (b) Ti_2CrGe 非磁性材料; (c) Ti_2CrSn 自旋向上的亚能带; (d) Ti_2CrSn 自旋向下的亚能带; (e) Ti_2CrSb 自旋向上的亚能带; (f) Ti_2CrSb 自旋向下的亚能带; (g) Ti_2CrBi 自旋向上的亚能带; (h) Ti_2CrBi 自旋向下的亚能带

3.2 能隙的起源

关于半金属能隙的起源问题, 多数相关文献中主要报道过两种机理: 一种是由于在晶体场作用下, d 轨道产生的 e_g-t_{2g} 和 e_u-t_{1u} 能带劈裂 [4,27,28]; 另一种是由于高价态过渡族原子(具有能量较低的 d 轨道能态)与低价态过渡族原子

(具有能量较高的 d 轨道能态) 之间产生了成键态和反键态 [14,40]. 观察 Ti_2CrSn 合金能带结构中能隙边缘的能带构成可知, 合金的能隙两侧边缘分别由两个三重态组成; 而 Ti_2CrK ($K = \text{Sb}, \text{Bi}$) 合金的能隙边缘则分别由一个单重态和一个三重态组成. 为了进一步弄清 Ti_2CrK 合金的能隙起源, 我们结合图 2 给出的 Ti_2CrK ($K = \text{Sn}, \text{Sb}$) 合金的能态

密度图进行研究. 对于 Ti_2CrSn 合金 (图 2(a)), 在自旋向上的亚能带中, Ti (A) 和 Ti (B) 原子在整个能量区域上都存在很强的杂化作用; Cr 原子由于强烈的自旋劈裂导致其电子态密度主要分布在费米面以上. 由此可知费米面以下的能隙边缘主要是由最近邻原子 Ti (A) 和 Ti (B) 之间杂化产生的 t_{2g} 态构成; 费米面以上的能隙边缘主要是由次近邻原子 Ti (A) 和 Cr 之间杂化产生的 t_{1u} 态构成, 也就是 Ti_2CrSn 合金自旋向上的亚能带在费米面处形成了 t_{2g} - t_{1u} 能隙. 在 Ti_2CrSn 合金自旋向下的亚能带中, Ti (A) 和 Ti (B) 原子的电子态密度主要分布在费米面以上的区域, Cr 原子的电子态密度则主要分布在费米面以下的区域. 也就是自旋向下的亚能带在费米面处的能隙主要是在成键态和反键态之间形成, 其中成键态主要局域在高价态过渡族 Cr 原子上, 而反键态主要局域在低价态过渡族 Ti (包括 Ti (A) 和 Ti (B)) 原子上. 上述分析表明 Ti_2CrSn 合金的两个自旋亚能带中, 能隙的起源是完全不同的.

图 2(b) 给出了 Ti_2CrSb 合金的能态密度. 从图 2(b) 可以看出, 在自旋向下的亚能带中, 半金属性能隙的起源与 Ti_2CrSn 合金的情况类似, 主要是在 Cr 和 Ti 原子的成键态和反键态之间. 结合其能带结构图 (图 1(f)) 可知, 费米面以下的能隙边缘主要是由 t_{2g} 三重态构成. 然而, 值得注意的是费米面以上的能隙边缘是由一个单重态构成, 这是与 Ti_2CrSn 和其他大多数半金属性 Heusler 合金不相同. 从图 1(f) 可以看出, 这个单重态直接影响

了材料半金属性能隙的大小, 那么它是如何产生的? 我们知道在四面体晶体场下, d 轨道受晶体场作用劈裂成一个双重简并的 e_g 态和一个三重简并的 t_{2g} 态, 只有 s, p 轨道可能产生单重态. 过渡族 Ti 和 Cr 原子的外层电子分布为 $3d^24s^2$ 和 $3d^54s^1$, 其中 3d 轨道比 4s 轨道能量高, 更加接近费米面, 因此 Ti_2CrK ($K = \text{Sb}, \text{Bi}$) 合金费米面以上构成能隙边缘的单重态不可能是由过渡族 Ti 和 Cr 原子贡献的. 而主族元素 Sb 和 Bi 的外层电子分布为 $5s^25p^3$ 和 $6s^26p^3$, 图 3 比较了 Sn, Sb, Bi 原子 s 态在合金中的态密度. 从图 3 可以清楚地看到, 随着主族原子 (Sn \rightarrow Sb, Bi) 序数的增加, 其 s 态电子朝着低能态方向移动而且更加接近费米面. 最为明显的是, 我们能够看到 Sb 和 Bi 原子的 s 态在费米面附近出现了态密度峰. 因此, 我们认为 Ti_2CrK ($K = \text{Sb}, \text{Bi}$) 合金费米面以上构成能隙边缘的单重态是由 K ($K = \text{Sb}, \text{Bi}$) 原子 s 态电子贡献的. 这说明 Ti_2CrK ($K = \text{Sb}, \text{Bi}$) 合金中, 其半金属性能隙受到 Sb 和 Bi 原子 s 态的直接影响, 这一点与 Ti_2CrSn 不同, 也与大多数已报道的半金属性 Heusler 合金不同. 在前人的报道中, 都认为半金属性能隙只受过渡族元素的影响, 而与主族元素无关 [33].

3.3 掺杂对 Ti_2CrSn 合金能隙的调控

从上述分析可知, Ti_2CrSn 合金在两种自旋向上具有不同的能隙起源. 因此, 我们考虑通过采用不同的掺杂方式来调控不同自旋方向上的带隙

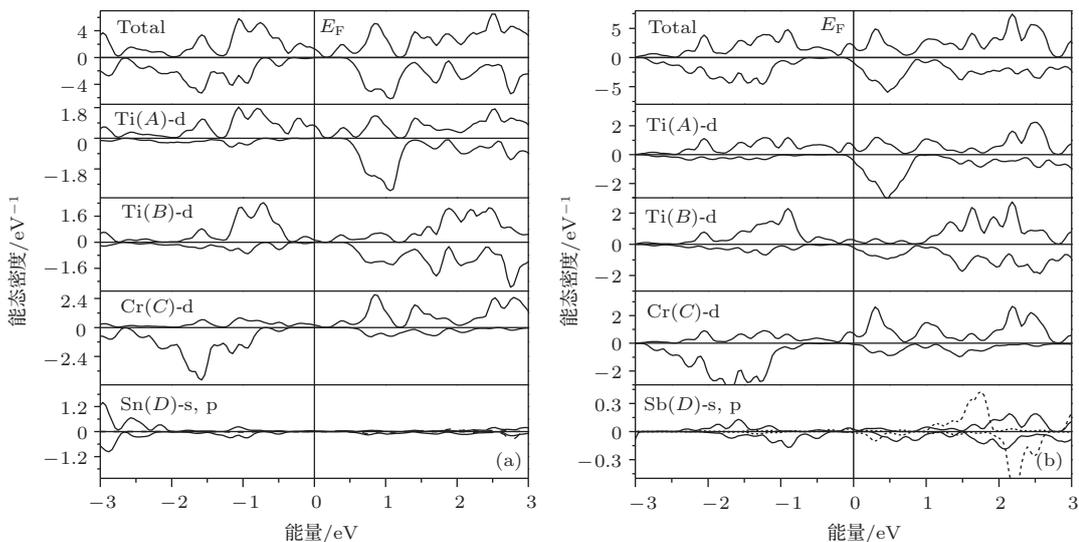


图 2 在平衡态下 Ti_2CrSn 和 Ti_2CrSb 合金的电子能态密度, 0 eV 处垂直的实线代表费米面, Total 表示总态密度 (a) Ti_2CrSn ; (b) Ti_2CrSb

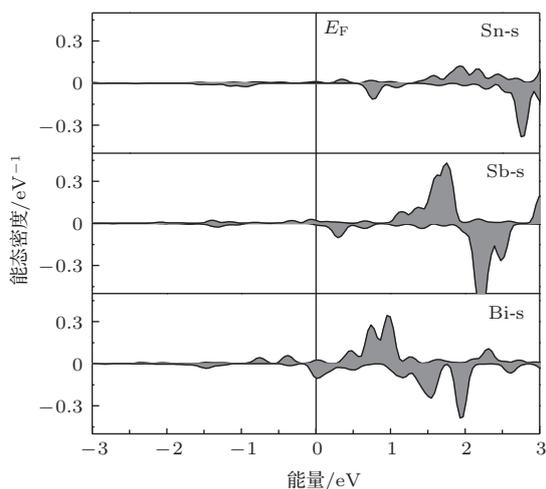


图3 在平衡晶格参数下 Ti_2CrK ($K = Sn, Sb, Bi$) 合金的 K 原子 s 态的电子能态密度, 0 eV 处垂直的实线代表费米面

宽度. 首先, 我们用 Si 和 Ge 元素部分替换同族的 Sn 元素. 作为一个典型例子, 本文选择 $Ti_2CrSn_{1-x}Si_x$, $Ti_2CrSn_{1-x}Ge_x$ ($x = 0.5, 0.75$)

成分的合金进行阐述. 这些合金的平衡晶格参数通过总能最小化获得, 结果列于表 2. 这里 $M_{y,d}^{up}$ 和 $M_{y,d}^{down}$ 分别为过渡族 y 原子的自旋向上 d 轨道磁矩和自旋向下 d 轨道磁矩, $y = Ti(A), Ti(B), Cr$; $M_{y,total}^{up}$ 和 $M_{y,total}^{down}$ 分别为主族 y 原子的自旋向上总的轨道磁矩和自旋向下总的轨道磁矩, $y = Sn, Si, Ge$. 由于 Si 和 Ge 的原子半径小于 Sn 原子半径, 导致掺杂之后 $Ti_2CrSn_{1-x}Si_x$, $Ti_2CrSn_{1-x}Ge_x$ 合金的平衡晶格参数随着其掺杂量的增加而线性减小.

当 Si 元素替换掺杂 Sn 元素的含量少于 50% 时, 在合金自旋向上和自旋向下的亚能带中, 费米面处的能隙均随着 Si 含量的增加而变小. 图 4(a) 给出了典型例子 $Ti_2CrSn_{0.5}Si_{0.5}$ 合金的能带结构图. 从图 4(a) 可以看出, 合金自旋向上的亚能带在费米面处的能隙从原来 Ti_2CrSn 的 0.39 eV 减小到

表 2 Ti_2CrSn , $Ti_2CrSn_{1-x}Si_x$ 和 $Ti_2CrSn_{1-x}Ge_x$ ($x = 0.5, 0.75$) 合金的参数

参数	Ti_2CrSn	$Ti_2CrSn_{0.5}Si_{0.5}$	$Ti_2CrSn_{0.25}Si_{0.75}$	$Ti_2CrSn_{0.5}Ge_{0.5}$	$Ti_2CrSn_{0.25}Ge_{0.75}$
$a/\text{\AA}$	6.39	6.23	6.15	6.23	6.2
E_{gap}^{up}/eV	0.39	0.00	0.01	0.07	0.03
E_{gap}^{down}/eV	0.84	0.57	0.01	0.56	0.03
M_{total}/μ_B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$M_{Ti(A)}/\mu_B$	2.20	2.04	0.00	2.06	0.00
$M_{Ti(A),d}^{up}/\mu_B$	6.91	6.89	—	6.90	—
$M_{Ti(A),d}^{down}/\mu_B$	4.86	4.93	—	4.93	—
$M_{Ti(B)}/\mu_B$	1.66	1.52	0.00	1.54	0.00
$M_{Ti(B),d}^{up}/\mu_B$	6.64	6.59	—	6.60	—
$M_{Ti(B),d}^{down}/\mu_B$	5.04	5.12	—	5.13	—
M_{Cr}/μ_B	-3.84	-3.56	0.00	-3.56	0.00
$M_{Cr,d}^{up}/\mu_B$	5.39	5.56	—	5.55	—
$M_{Cr,d}^{down}/\mu_B$	9.16	9.05	—	9.05	—
M_{Sn}/μ_B	-0.02	0.00	0.00	0.02	0.00
$M_{Sn,total}^{up}/\mu_B$	2.64	2.75	—	2.67	—
$M_{Sn,total}^{down}/\mu_B$	2.65	2.75	—	2.67	—
$M_{Si/Ge}/\mu_B$	—	-0.02	0.00	-0.06	0.00
$M_{Si/Ge,total}^{up}/\mu_B$	—	2.00	—	2.13	—
$M_{Si/Ge,total}^{down}/\mu_B$	—	2.01	—	2.17	—

了 0 eV, 然而, 自旋向下的亚能带在费米面处仍然存在一个 0.57 eV 的较宽能隙, 也就是随着 Si 含量的增加, 通过不断调控材料的能隙, 最终获得了一

个真正的自旋无能隙材料 $Ti_2CrSn_{0.5}Si_{0.5}$. 进一步, 当 Si 含量增加到 75% 时, 即 $Ti_2CrSn_{0.25}Si_{0.75}$ 合金, 合金中原子的自旋劈裂消失, 能隙变为 0.01 eV,

成为非磁性半导体材料, 其能带结构图如图 4(b) 所示, 这与 Ti_2CrSi 的电子结构相类似. 从另外一个角度看, 用 Sn 元素少量替换 Ti_2CrSi 合金中的 Si 元素能够有效调节半导体的能隙宽度. 当用 Ge 元素替换掺杂 Ti_2CrSn 合金中的 Sn 元素时, 得到了与掺杂 Si 元素相似的结果, 详细数据如表 2 所列.

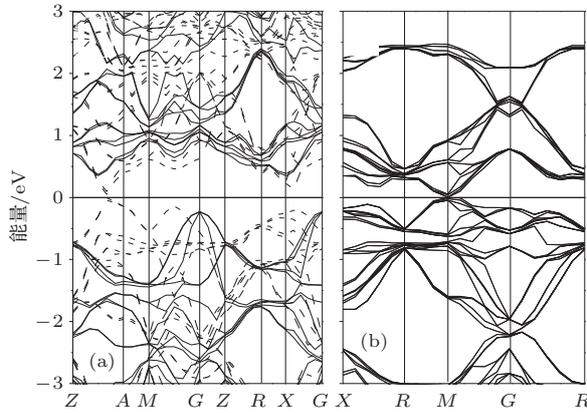


图 4 在平衡态下 $\text{Ti}_2\text{CrSn}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 和 $\text{Ti}_2\text{CrSn}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$ 合金的能带结构, 实线代表自旋向下的亚能带, 点线代表自旋向上的亚能带 (a) $\text{Ti}_2\text{CrSn}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$; (b) $\text{Ti}_2\text{CrSn}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$

我们进一步研究了利用过渡族 Mn 和 Fe 元素掺杂替换 Cr 元素对 Ti_2CrSn 合金电子结构的影响. 以掺杂 Fe 元素为例, 图 5 给出了 $\text{Ti}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}$ 和 $\text{Ti}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Sn}$ 合金的能带结构. 从图 5 可以看出, 材料在自旋向上的亚能带中的能隙消失, 费米面和能带存在金属性交叉; 而对于自旋向下的亚能带, 费米面仍旧处在一个能隙之中, 表明 $\text{Ti}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}$ 和 $\text{Ti}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Sn}$ 合金具有半金属特性. 同样, 掺杂 Mn 元素替换 Cr 元素之后, 合金也表现出半金属特性. 详细的能隙宽度如表 3 所列. 由于掺杂原因造成 Ti (A) 原子有两种略微不同的磁矩. 我们发现利用过渡族 Fe 和 Mn 元素替换掺杂 Cr 元素之后, 合金的半金属性

能隙宽度均大于 0.6 eV, 自旋反转能隙宽度均大于 0.25 eV, 这说明合金的半金属特性相当稳定.

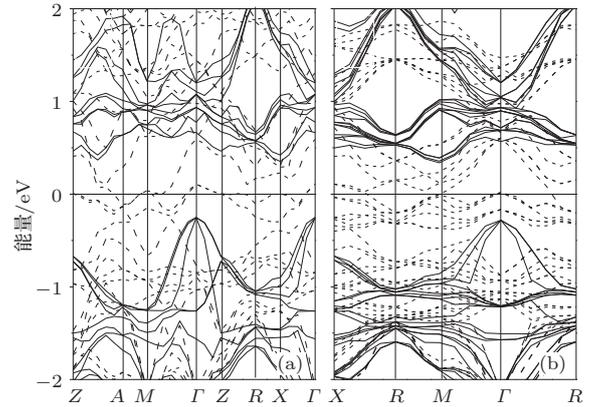


图 5 在平衡态下 $\text{Ti}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}$ 和 $\text{Ti}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Sn}$ 合金的能带结构, 实线代表自旋向下的亚能带, 点线代表自旋向上的亚能带 (a) $\text{Ti}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}$; (b) $\text{Ti}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Sn}$

图 6 给出了 Ti_2CrSn 和 $\text{Ti}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}$ 合金总态密度图和各个原子的分波态密度. 由于掺杂原因造成 A 位有两种略微不同的 Ti 原子态密度. 从图 6 可以清楚地看到, 掺杂 Fe 元素之后, 合金自旋向上的亚能带在费米面处的能隙消失, 填充能隙的电子态密度主要是由 Fe 原子的态密度和其次近邻 Ti (A) 原子的态密度构成; 而自旋向下的亚能带在费米面处的能隙仍然存在, 只是能隙宽度变小, 仔细观察之后我们还发现自旋向下的亚能带在费米面处的能隙起源并没有发生改变, Fe 原子的掺入只不过增强了 Fe, Cr 原子与 Ti 原子之间的成键作用, 使得局域在 Ti 原子上的反键态向低能态区域有了一个轻微的移动. 所述内容充分说明自旋向下的亚能带由于其能隙起源不同于自旋向上的亚能带的能隙起源, 因此其能隙宽度受掺杂影响变化很小, 而自旋向上的亚能带的能隙则由于掺杂影响而消失.

表 3 $\text{Ti}_2\text{Cr}_{1-x}\text{K}_x\text{Sn}$ ($K = \text{Mn, Fe}; x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) 合金的 $E_{\text{gap}}^{\text{down}}$, S_F , M_{total} 及 M_y ($y = \text{Ti}(A), \text{Ti}(B), \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Sn}$)

合金	$E_{\text{gap}}^{\text{down}}/\text{eV}$	S_F/eV	M_{total}/μ_B	$M_{\text{Ti}(A)}/\mu_B$	$M_{\text{Ti}(B)}/\mu_B$	M_{Cr}/μ_B	M_K/μ_B	M_{Sn}/μ_B
Ti_2CrSn	0.84	—	0.00	2.20	1.66	-3.84	—	-0.02
$\text{Ti}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}$	0.60	0.25	1.00	2.08/1.96	1.42	-3.56	-1.12	-0.10
$\text{Ti}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Sn}$	0.61	0.28	1.50	1.98/1.90	1.32	-3.44	-1.02	-0.16
$\text{Ti}_2\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Sn}$	0.67	0.47	0.25	2.18/2.16	1.72	-3.74	-3.06	-0.06
$\text{Ti}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Sn}$	0.65	0.44	0.75	2.12/2.06	1.70	-3.60	-2.70	-0.12

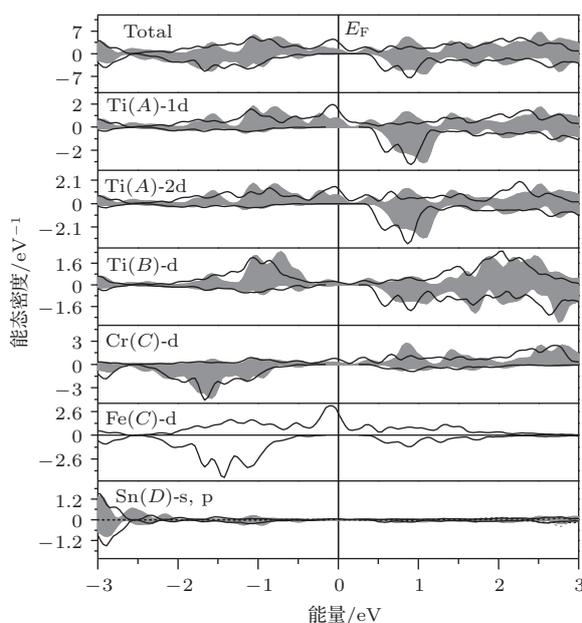


图6 在平衡态下 Ti_2CrSn 和 $\text{Ti}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}$ 合金的电子态密度 0 eV 处垂直的实线代表费米面, 灰色填充区域为 Ti_2CrSn 合金的电子态密度, 黑色实线区域为 $\text{Ti}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}$ 合金的电子态密度

3.4 合金的磁结构及磁性

最后我们对 Ti_2CrK ($K = \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Bi}$) 合金以及 Ti_2CrSn 合金掺杂之后的磁性质进行讨论. 所有合金的分子磁矩和各个原子磁矩值列于表 1—表 3 中. 由表 1—表 3 可知, Ti_2CrSn 及其同族 Si, Ge 替换掺杂合金的分子磁矩为 $0 \mu_{\text{B}}$; Fe, Mn 元素替换掺杂 Cr 元素后, $\text{Ti}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$ ($x = 0.5, 0.75$) 和 $\text{Ti}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sn}$ ($x = 0.25, 0.75$) 合金的最小超胞的总磁矩分别为 $4 \mu_{\text{B}}, 6 \mu_{\text{B}}, 1 \mu_{\text{B}}$ 和 $3 \mu_{\text{B}}$; Ti_2CrK ($K = \text{Sb}, \text{Bi}$) 合金的分子磁矩为 $1 \mu_{\text{B}}$, 这符合半金属材料具有整数磁矩的特性. 另外, 我们发现这些半金属性合金的分子磁矩 M_{total} 与总的价电子数 Z_{t} 遵循 $M_{\text{total}} = Z_{\text{t}} - 18$ 规则, 而非传统的 $M_{\text{total}} = Z_{\text{t}} - 24$ 规则, 这一点与文献 [26—29] 报道的 Ti_2 基半金属性合金的情形相一致. 在本文研究的 Ti_2CrK 合金中, 过渡族元素总共具有 15 个 3d 轨道, 其中 5 个 d 态轨道 (包括三重简并的 t_{2g} 态和双重简并的 e_g 态) 位于费米面以下被电子占据, 同时, 在费米面以下还存在一个单重 s 态和一个三重简并的 p 态, 也就是自旋向下轨道中有 9 个能带位于费米面以下被电子占据, 因此 Ti_2CrK 合金遵循 $M_{\text{total}} = Z_{\text{t}} - 18$ 规则.

前面提到 Ti_2CrSn 合金为完全补偿的亚铁磁性半导体, 这是由于 Ti 原子磁矩与 Cr 原子磁矩反

平行排列, 不同位置的 Ti 原子磁矩的总和与 Cr 原子磁矩相等而相互抵消, 主族 Sn 元素不贡献磁矩. Ti_2CrK ($K = \text{Sb}, \text{Bi}$) 合金相对于 Ti_2CrSn 合金价电子数目增多, 多余价电子全部填充到自旋向上的亚能带, 导致 Cr 原子磁矩的减小, 由于其反平行排列于 Ti 原子磁矩, 因而最终导致 Ti_2CrK ($K = \text{Sb}, \text{Bi}$) 合金的总分子磁矩为 $1 \mu_{\text{B}}$.

当采用 Si 元素替换同主族 Sn 元素时, $\text{Ti}_2\text{CrSn}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 合金总的分子磁矩仍然为 $0 \mu_{\text{B}}$, 但是相对于 Ti_2CrSn 合金, 各个位置的过渡族原子的磁矩均有所减小, 为了分析变化的原因, 我们给出了各个位置过渡族原子 d 轨道不同自旋方向上的电子占有数 (表 2) 以及合金的态密度图 (图 7). 通过分析我们发现, 在 Ti_2CrSn 合金中掺杂 Si 元素后, 由于 Si 和 Sn 元素 p 电子的能量分布不同, 进而与 Ti, Cr 原子的杂化能量范围不同, 导致 Ti, Cr 原子态密度发生少量转移. 对于 Ti 原子, 在自旋向上的亚能带中, 部分费米面以下的态密度转移到了费米面以上, 而在自旋向下的亚能带中, 部分费米面以上的态密度转移到费米面以下, 这使得 Ti 原子的磁矩略微减小. 而与此同时, Cr 原子的态密度发生了与 Ti 原子相反转移的变化, 但是由于 Cr 原子磁矩与 Ti 原子磁矩是反平行排列的, 这使得 Cr 原子磁矩也有所变小. Ti 原子和 Cr 原子的磁矩变化程度相同, 主族元素 Si 和 Sn 不贡献磁矩, 因此 $\text{Ti}_2\text{CrSn}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 合金磁矩仍然为 0 eV . 当在 Ti_2CrSn 合金中掺杂 Ge 元素替换 Sn 元素时, 我们得到了与掺杂 Si 元素相同的变化结果, 详细数据列于表 2.

Fe 元素的掺杂对 Ti_2CrSn 合金的磁矩也产生了很大的影响. 由于 Fe 和 Mn 原子本身就是过渡族元素, 其掺杂后亦为材料磁性做贡献. 从表 3 可以看出, 掺杂后材料的磁矩有很大的提高, 其主要原因是: 合金中 Fe 和 Mn 的原子磁矩比其替换的 Cr 的原子磁矩要小很多. 在磁结构上, 替换 Cr 原子的 Fe, Mn 原子磁矩仍旧反平行于 Ti 原子磁矩, 这导致了材料总磁矩的提高. 另外, 从图 6 所示的态密度可以看出, Fe 原子与 Ti 原子间的共价作用比 Cr 原子与 Ti 原子间的共价作用更强, 这虽然会导致合金中原子自旋劈裂程度减小, 但是将增强原子间的共价作用, 从而有利于原子磁矩反平行排列. Mn 元素的掺杂情况与 Fe 元素掺杂一样, 使得合金总的分子磁矩随着掺杂含量的增加而增大, Ti (A) 原

子和Cr原子的磁矩逐渐变小,不同的是Ti(B)原子的磁矩略微增大,且由于Mn原子相对于Fe原子贡献了更大的反向磁矩,因此当Fe和Mn元素掺杂含量相同时, $\text{Ti}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Sn}$ 合金分子磁矩大于 $\text{Ti}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Sn}$ 合金分子磁矩.

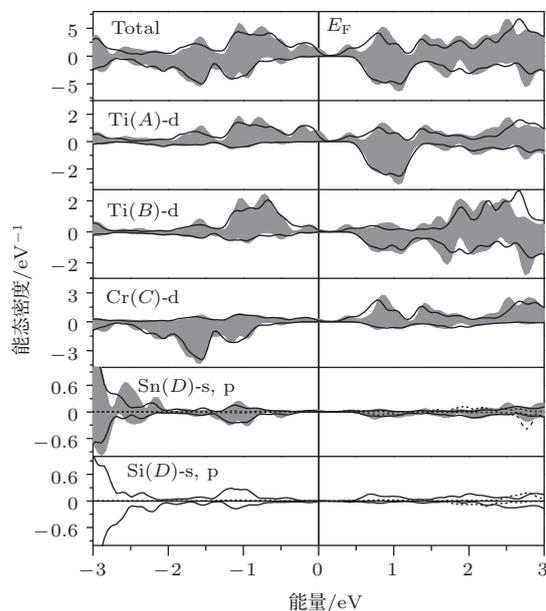


图7 在平衡态下 Ti_2CrSn 和 $\text{Ti}_2\text{CrSn}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 合金的电子的能态密度 0 eV处垂直的实线代表费米面,灰色填充区域为 Ti_2CrSn 合金的电子能态密度,黑色实线区域为 $\text{Ti}_2\text{CrSn}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 合金的电子能态密度

4 结 论

本文对 Ti_2CrK ($K = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Bi}$)系列合金的电子结构、能隙起源和磁性进行了系统的研究.我们预测 Ti_2CrK ($K = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)合金是半导体材料. Ti_2CrSn 合金为完全补偿的亚铁磁性半导体;在平衡态下 Ti_2CrK ($K = \text{Sb}, \text{Bi}$)合金表现出半金属特性,其半金属能隙受 K ($K = \text{Sb}, \text{Bi}$)原子s态电子的直接影响.通过掺杂方法调节 Ti_2CrSn 合金两种自旋方向上的能隙宽度,获得了一个自旋方向上的亚能带中能隙为0 eV的自旋无能隙材料.利用Fe和Mn元素部分替换过渡族Cr元素,发现掺杂之后合金为具有不同磁矩大小的半金属材料.研究表明,通过对磁性半导体做掺杂能够有效调节其能隙宽度,从而获得自旋无能隙材料,当然也能够实现到半金属材料的转化.需要提及的是,本文所报道的 Ti_2CrSn 系列材料是完全补偿的亚铁磁半导体材料或自旋无能隙材料,它们没有宏观磁化强度,这在实际应用上具有重要

意义.

参考文献

- [1] Ishida S, Masaki T, Fujii S, Asano S 1998 *Physica B* **245** 1
- [2] Picozzi S, Continenza A, Freeman A J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 094421
- [3] de Groot R A, Mueller F M, van Engen P G, Buschow K H J 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 2024
- [4] Heusler F, Starck W, Haupt E 1903 *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* **5** 220
- [5] Zhu W, Liu E K, Zhang C Z, Qin Y B, Luo H Z, Wang W H, Du Z W, Li J Q, Wu G H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 027502 (in Chinese) [朱伟, 刘恩克, 张常在, 秦元斌, 罗鸿志, 王文洪, 杜志伟, 李建奇, 吴光恒 2012 物理学报 **61** 027502]
- [6] Wen L W, Wang Y J, Pei H X, Zhi L H 2011 *J. Phys.: Atom. Mol. Phys.* **28** 333 (in Chinese) [文黎巍, 王宇杰, 裴慧霞, 支联合 2011 原子与分子物理学报 **28** 333]
- [7] Tsdirilkovski Isaak M 1996 *Electron Spectrum of Gapless Semiconductors* (New York: Springer)
- [8] Kurzman J A, Miao M S, Seshadri R 2011 *J. Phys.: Condens. Matter* **23** 465501
- [9] Chen S W, Huang S C, Guo G Y, Lee J M, Chiang S, Chen W C, Liang Y C, Lu K T, Chen J M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 012103
- [10] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [11] Wang X L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 156404
- [12] Wang X, Peleckis G, Zhang C, Kimura H, Dou S 2009 *Adv. Mat.* **21** 2196
- [13] Wang X, Dou X, Zhang C 2010 *NPG Asia Mater.* **2** 31
- [14] Liu G D, Dai X F, Liu H Y, Chen J L, Li Y X, Xiao G, Wu G H 2008 *Phys. Rev. B* **77** 014424
- [15] Ouardi S, Fecher G H, Felser C 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 100401
- [16] Skaftouros S, Ozdogan K, Sasioglu E, Galanakis I 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 022402
- [17] Xu G Z, Liu E K, Du Y, Li G J, Liu G D, Wang W H, Wu G H 2013 *Europhys. Lett.* **102** 17007
- [18] Shi S Q, Wysocki A L, Belashchenko K D 2009 *Phys. Rev. B* **79** 104404
- [19] Gong Z Z, Ji G F, Zhao F, Zhang L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 047103
- [20] Miura Y, Nagano K, Shirai M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 144413
- [21] Umetsu R Y, Kobayashi K, Kainuma R, Fujita A, Fukamichi K, Ishida K, Sakuma A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2011
- [22] Wurmehl S, Fecher G H, Kandpal H C, Ksenofontov V, Felser C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 032503
- [23] Chioncel L, Arrighoni E, Katsnelson M I, Lichtenstein A I 2009 *Phys. Rev. B* **79** 125123

- [24] Dai X F, Liu Z H, Yu S Y, Chen J L, Wu G H, Wang X Q, Liu G D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1686 (in Chinese) [代学芳, 柳祝红, 于淑云, 陈京兰, 吴光恒, 王新强, 刘国栋 2007 物理学报 **56** 1686]
- [25] Dai X F, Liu Z H, Yu S Y, Chen J L, Wu G H, Wang X Q, Liu G D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4883 (in Chinese) [代学芳, 柳祝红, 于淑云, 陈京兰, 吴光恒, 王新强, 刘国栋 2006 物理学报 **55** 4883]
- [26] Dai X F, Liu G D, Liu Z H, Wu G H, Chen J L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4884 (in Chinese) [代学芳, 刘国栋, 柳祝红, 吴光恒, 陈京兰 2005 物理学报 **54** 4884]
- [27] Liu H Y, Yan L Q, Qu J P, Li Y X, Dai X F, Chen J L, Wu G H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2534 (in Chinese) [刘何燕, 闫丽琴, 曲静萍, 李养贤, 代学芳, 陈京兰, 吴光恒 2006 物理学报 **55** 2534]
- [28] Xing N S, Gong Y H, Zhang W, Dong J M, Li H 2009 *Comput. Mater. Sci.* **45** 489
- [29] Zhang X M, Dai X F, Chen G F, Liu H Y, Luo H Z, Li Y, Wang W H, Wu G H, Liu G D 2012 *Comput. Mater. Sci.* **59** 1
- [30] Wei X P, Deng J B, Mao G Y, Chu S B, Hu X R 2012 *Intermetallics* **29** 86
- [31] Feng L, Tang C C, Wang S J, He W C 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 5187
- [32] Ahmadian F 2012 *J. Supercond. Nov. Magn.* **25** 1589
- [33] Galanakis I, Dederichs P H, Papanikolaou N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 174429
- [34] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [35] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [36] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [37] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [38] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [39] Pyykkö P, Atsumi M 2009 *Chem. Eur. J.* **15** 12770
- [40] Kübler J, Williams A R, Sommers C B 1983 *Phys. Rev. B* **28** 1745

Electronic structures, band-gap origins and magnetisms of Ti_2Cr -based alloys with CuHg_2Ti -type structure*

Jia Hong-Ying¹⁾²⁾ Dai Xue-Fang¹⁾ Wang Li-Ying¹⁾ Liu Ran¹⁾ Wang Xiao-Tian¹⁾
 Li Peng-Peng¹⁾ Cui Yu-Ting²⁾ Wang Wen-Hong³⁾
 Wu Guang-Heng³⁾ Liu Guo-Dong^{1)2)†}

1) (School of Material Sciences and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

2) (College of Physics and Information Technology, Chongqing Normal University, Chongqing 400044, China)

3) (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 10 December 2013; revised manuscript received 20 February 2014)

Abstract

The electronic structures, band-gap origins and magnetisms of Ti_2Cr -based alloys with CuHg_2Ti -type structure are studied using the first principles calculations. It is found that $\text{Ti}_2\text{Cr}K$ ($K = \text{Si}, \text{Ge}$) alloys are semiconductors $\text{Ti}_2\text{Cr}K$ ($K = \text{Sb}, \text{Bi}$) alloys are predicted to be half-metallic ferrimagnets and their half-metallic band gaps are affected directly by the S states of Sb and Bi atoms. Ti_2CrSn alloy is a completely-compensated ferrimagnetic semiconductor. Due to the different band-gap origins of Ti_2CrSn alloy in two spin directions, we can adjust the width of band gap by doping engineering. The ferrimagnetic spin-gapless materials are achieved by substituting Si or Ge for Sn. Substituting Fe or Mn for Cr, we gain a series of half-metallic materials. $\text{Ti}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}$ and $\text{Ti}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sn}$ alloys are in ferrimagnetic states. All the half-metallic Ti_2Cr -based alloys follow $M_{\text{total}} = Z_t - 18$ rule (M_{total} is the total magnetic moment and Z_t is the valence concentration).

Keywords: Heusler alloy, half-metallic material, spin-gapless materials

PACS: 71.20.-b, 71.20.Lp, 75.50.Cc

DOI: 10.7498/aps.63.107103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51271071, 11074160), the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-10-0126), the Key Basic Research Program of Applied Basic Research Program of Hebei Province, China (Grant No. 12965136D), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. E2013202181) and the Science and Technology Research Foundation for Young Scholars of Higher Education of Hebei Province, China (Grant No. Q2012008).

† Corresponding author. E-mail: gdlu1978@126.com