

MnTe 电子结构和磁性的第一性原理研究

王步升 刘永

Electronic structure and magnetic properties of MnTe from first-principles calculations

Wang Bu-Sheng Liu Yong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 066101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.066101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

在永磁体强磁场中 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{1-x}Si_x$ 系列化合物热磁发电研究

Thermomagnetic power generation of $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{1-x}Si_x$ compounds in strong field of permanent magnet

物理学报.2015, 64(4): 047103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047103>

钢动静态强度计算的电子理论模型

Electronic theoretical model of static and dynamic strength of steels

物理学报.2014, 63(12): 126101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.126101>

铀的结构相变及力学性能的第一性原理计算

First principles studies of phase transition and mechanical properties of uranium

物理学报.2013, 62(17): 176104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176104>

高质量 InGaN 的等离子体辅助分子束外延生长和 In 的反常并入行为

High-quality InGaN epilayers grown by PA-MBE and abnormal incorporation behavior of Indium into InGaN

物理学报.2013, 62(8): 086101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.086101>

铬和镍的添加对 Fe_3Al 合金力学性能影响的 DFT 研究

The DFT analyses of effect of chromium and nickel additions on the mechanical properties of Fe_3Al based alloys

物理学报.2013, 62(3): 037104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.037104>

MnTe电子结构和磁性的第一性原理研究*

王步升¹⁾ 刘永^{1)2)†}

1)(燕山大学理学院, 秦皇岛 066004)

2)(燕山大学, 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

(2015年10月17日收到; 2015年12月7日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的赝势投影缀加波方法, 对六种典型的二元晶体结构Rocksalt (RS), Cesium-chloride (CC), Zinc-blende (ZB), Wurtzite (WZ), Iron-silicide (IS) 和 Nickel-Arsenide (NA) 的MnTe进行了计算研究. 通过比较六种结构的结合能, 确定了MnTe的基态结构是反铁磁的NA结构. 研究了这六种结构MnTe的电子结构、磁性, 并用Birch-Murnaghan状态方程拟合求得了各相结构的体弹性模量和相变压. 电子态密度表明, RS, CC和IS结构的MnTe为反铁磁导体, ZB, WZ和NA结构的MnTe均为反铁磁半导体.

关键词: MnTe, 晶体结构, 密度泛函理论

PACS: 61.50.Ah, 71.20.Be, 75.50.Pp, 71.20.Nr

DOI: 10.7498/aps.65.066101

1 引言

近年来, 金属间化合物的磁性、电学、输运性质引起了人们的广泛关注. MnTe是一种P型半导体, 大多数的NA(B8₁)结构过渡金属化合物(MnAs, MnSb)都是显金属性的, 另一方面, 具有带隙的锰硫化合物如MnS和MnSe的稳定结构则是RS(B1)型^[1,2]. MnTe是一种介于B8₁型金属性过渡金属化合物和B1型绝缘性锰硫化合物之间的材料^[2-4]. 六方密排B8₁型MnTe由于其内部存在高密度杂质载流子^[3]而引起了人们的广泛关注^[5-7], B8₁结构的MnTe显反铁磁态^[8-10], Neel温度为310 K^[3], 带隙宽度为0.35 eV^[3]. Kim等^[11]研究了非化学计量比的B8₁型Mn_xTe_{1-x}, 发现体系热导率随着Mn浓度升高而降低. 与MnTe有关的稀磁半导体如Mn_{1-x}Cr_xTe, Cd_{1-x}Mn_xTe和Be_{1-x}Mn_xTe更是受到了人们的广泛关注^[12-16]. Li等^[13]在实验中制备出块状B8₁相Mn_{1-x}Cr_xTe, 发现当Cr掺杂浓度达到0.04时, 体系由反铁磁转为铁磁. Sanger等^[15]在研究Cd_{1-x}Mn_xTe时发现了其特殊

的磁光学性质和磁输运特性. Wang等^[17,18]用激光脉冲沉积法实验制备了NiAs型Mn_{0.98}Cr_{0.02}Te薄膜, 在60 K时体系磁化强度急剧增大, 显示出了铁磁性. Long和Akai^[19]用第一性原理方法计算研究了B8₁型和ZB(B3)型Mn_{1-x}Cr_xTe, 发现Cr掺杂浓度分别在0.23和0.08后体系均由反铁磁态变为亚铁磁态, 且具有半金属特性, 不同组分的B3型Mn_{1-x}Cr_xTe显示出类B8₁型的性质, 值得关注. 最新研究发现经过MnTe重合合金化的SnTe可以获得很好的热电性能^[20].

本文运用基于密度泛函理论的第一性原理VASP计算软件包, 对RS(B1), CC(B2), ZB(B3), WZ(B4), IS(B20)和NA(B8₁)等六种结构MnTe的电子结构性质和磁性进行了计算研究. 我们确定了MnTe的基态是反铁磁的B8₁结构, B3结构以亚稳态形式存在, 这与相关的实验结果一致^[5-7]; 讨论了磁序对电子结构计算的影响; 根据这六种结构MnTe的电子态结构, 预测了WZ, ZB和NA结构的MnTe作为反铁磁半导体材料, 有望在自旋电子学中发挥重要作用.

* 河北省教育厅自然科学研究重点项目(批准号: ZD2014015)和河北省自然科学基金(批准号: A2015203021)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yliu@ysu.edu.cn

2 模型构建与计算方法

本文计算中采用的MnTe六种不同的晶体结构模型如图1所示. RS(B1), ZB(B3) 和IS(B20)型的MnTe晶体结构含有4个Mn原子和4个Te原子, WZ(B4)和NA(B8₁)型的MnTe晶体结构含有2个Mn原子和2个Te原子, CC(B2)型的MnTe晶体结构含有1个Mn原子和1个Te原子.

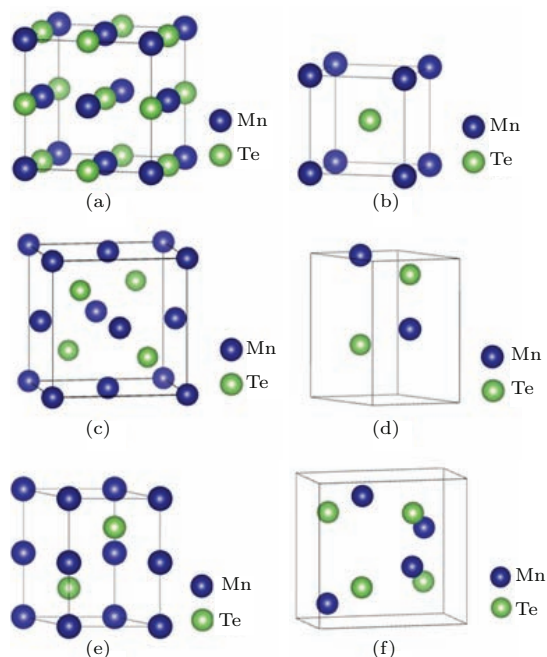


图1 (网刊彩色) MnTe的晶体结构 (a) B1型 ($Fm\bar{3}m$); (b) B2型 ($Pm\bar{3}m$); (c) B3型 ($F\bar{4}3m$); (d) B4型 ($P6_3mc$); (e) B8₁型 ($P6_3/mmc$); (f) B20型 ($P2_13$)
Fig. 1. (color online) The crystal structure of MnTe: (a) B1 ($Fm\bar{3}m$); (b) B2 ($Pm\bar{3}m$); (c) B3 ($F\bar{4}3m$); (d) B4 ($P6_3mc$); (e) B8₁ ($P6_3/mmc$); (f) B20 ($P2_13$).

本文的计算基于密度泛函理论, 采用第一性原理赝势法^[21](pseudopotentials method). 在Kohn-Sham能量泛函形式中, 电子之间的交换关联能是以电子密度的泛函形式给出的. 本文的交换关联势采用Perdew-Burke-Ernzerhof形式的广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)^[22]. 赝势法是指将每个原子的内层核心电子及原子核的库仑作用简化为离子对价电子的赝势作用, 由于忽略了核心电子的存在, 使得价电子在原子核附近变得平滑, 因而, 可以用较少的平面波来构造电子波函数, 从而使计算量大幅下降. 计算过程中, 我们选择了投影缀加波(projected augmented wave, PAW)^[23-25]赝势. 计算程序包选用VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 代码^[26-28].

本文计算采用 $2 \times 2 \times 1$ 的超胞, 平面波截断能 E_{cut} 为650 eV, RS, CC, ZB, IS和WZ, NA的布里渊区的Monkhorst-Pack型 K 点网格^[29]分别取为 $4 \times 4 \times 9$ 和 $4 \times 4 \times 5$. 测试计算表明, 进一步增加平面波截断能量和 K 点数目对计算结果的影响可以忽略. 当系统总能收敛判据设为 1.0×10^{-4} eV, 原子结构弛豫的收敛标准为0.001 eV/atom.

3 计算结果与分析

3.1 MnTe各相的结构信息

我们对六种不同结构的MnTe的三种不同磁态(铁磁、反铁磁和非磁)都进行了完整的结构优化, 包括晶格矢量以及原子位置, 并将其三种磁态的最稳定结构能量信息列在表1中. 用Birch-Murnaghan状态方程, 对NA结构MnTe的三种不同磁态: 铁磁、反铁磁和非磁的能量-每化合物单位的体积数据分别进行了拟合. 图2是NA结构MnTe三种不同磁态的能量-体积图, 从图2中可以看到NA结构的反铁磁态能量最低. 通过比较表1中各结构对应的三种磁态的能量, 我们发现这六种结构MnTe都是反铁磁态能量最低, 六种不同晶体结构的能量-体积关系曲线如图3所示.

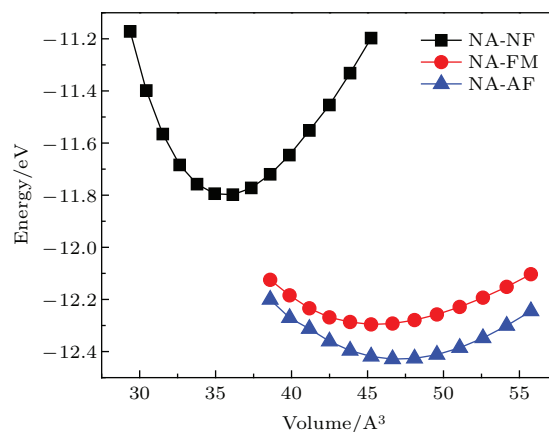


图2 (网刊彩色) NA结构MnTe的不同磁态能量-每化合物单位体积的关系

Fig. 2. (color online) Energy-volume per formula unit of NA phase MnTe in different magnetic states.

图3是六种晶体结构MnTe在稳定磁态下的能量-体积关系曲线, 在做体积优化计算得到稳定结构后, 固定晶格常数比例, 在平衡体积手动做晶格常数的缩放, 并求出对应的能量. 从图中可清楚地看出, 六种结构的MnTe均显反铁磁态, 并且在这六种结构中, NA结构的反铁磁态MnTe能量是最

低的, 结构最稳定. 这一结果与实验分析、理论计算结论相符合 [5-7,11]. 此外, 反铁磁态 ZB, WZ 结构的 MnTe 能量分别比相应 NA 结构的 MnTe 高 47.4 meV 和 80.2 meV, 以亚稳态的结构存在. 随后, 依次是 IS, RS 和 CC 结构, 其中反铁磁态的 CC 结构 MnTe 能量最高, 比最稳定的 NA 结构高出 826.1 meV.

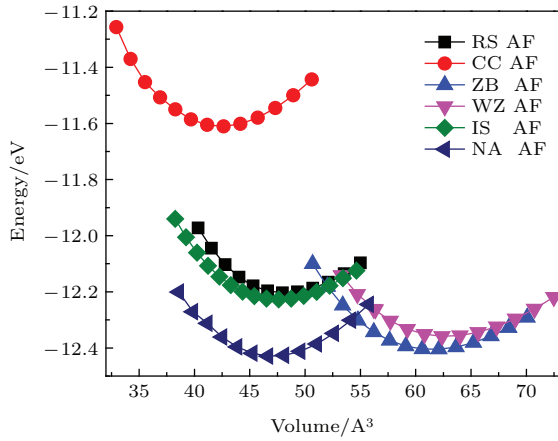


图3 (网刊彩色) 反铁磁态的 MnTe 的能量-每化合物单位体积的关系

Fig. 3. (color online) Energy-volume per formula unit of MnTe in antiferromagnetic state.

根据图 3, 利用 (1) 式计算了这几种结构之间存在的相变压:

$$P = -\frac{dE}{dV}. \quad (1)$$

相变压为两条能量-体积曲线的切线正切值. 反铁磁态 MnTe 从 ZB 相变成 CC, IS 和 RS 结构的相变压分别为 7.09, 2.13 和 2.59 GPa, 从 WZ 相变成 CC, IS 和 RS 结构的相变压分别为 6.29, 1.40 和 1.75 GPa.

MnTe 结构优化结果如表 1 所列, SG 是空间群的序号, a 是晶格常数, LB 是键长, B 是体积模量, E_{coh} 是结合能, E_{rel} 是相对能. 计算所得 RS 结构 MnTe 晶格常数 $a = 5.64 \text{ \AA}$, CC 结构的晶格常数 $a = 3.49 \text{ \AA}$, ZB 结构的 MnTe 晶格常数为 $a = 6.23 \text{ \AA}$, 与实验值 [30] $a = 6.33 \text{ \AA}$ 偏差 1.6%, 与实验值 [31] $a = 6.34 \text{ \AA}$ 偏差 1.7%, 与计算值 [8] $a = 6.23 \text{ \AA}$ 一致, 与计算值 [32] $a = 6.29 \text{ \AA}$ 偏差 1.0%; 键长 $LB = 2.72 \text{ \AA}$, 与实验值 [30] 和计算值 [8] 偏差分别为 0.4% 和 0.7%. WZ 结构的 $a = 4.48 \text{ \AA}$, $c/a = 1.6$. NA 结构的 $a = 4.05 \text{ \AA}$, $c/a = 1.57$, 与实验 [7] $a = 4.16 \text{ \AA}$, $c/a = 1.62$ 偏差分别为 2.7%, 2.8%, 与 Szwacki [33] 的计算值 $a = 3.92 \text{ \AA}$, $c/a = 1.61$

表 1 MnTe 各相的磁性和结构信息

Table 1. The calculated magnetic and structural properties of MnTe.

	SG	MT	$a/\text{\AA}$	c/a	$LB/\text{\AA}$	B/GPa	E_{coh}/eV	E_{rel}/eV
RS	225	NF	5.26	—	Mn—Te: 2.63		-5.218	1.779
		FM	5.67	—	Mn—Te: 2.84		-6.660	0.337
CC	221	AF	5.64	—	Mn—Te: 2.82	43.81	-6.750	0.247
		NF	3.21	—	Mn—Te: 2.79		-5.512	1.485
		FM	3.39	—	Mn—Te: 2.94		-6.106	0.891
IS	198	AF	3.49	—	Mn—Te: 3.03	40.19	-6.171	0.826
		NF	5.16	—	Mn—Te: 2.54		-5.878	1.119
		FM	5.73	—	Mn—Te: 2.85		-6.548	0.449
ZB	216	AF	5.85	—	Mn—Te: 2.88	38.03	-6.785	0.212
		NF	5.79	—	Mn—Te: 2.50		-5.533	1.464
		FM	6.23	—	Mn—Te: 2.69		-6.762	0.235
WZ	186	AF	6.22	—	Mn—Te: 2.69	37.53	-6.950	0.047
		NF	4.10	1.62	Mn—Te: 2.47		-5.442	1.555
		FM	4.49	1.62	Mn—Te: 2.70		-6.791	0.206
NA	194	AF	4.48	1.6	Mn—Te: 2.67	37.53	-6.917	0.080
		NF	4.10	1.22	Mn—Te: 2.56		-6.358	0.639
		FM	4.20	1.41	Mn—Te: 2.86		-6.856	0.141
		AF	4.05	1.57	Mn—Te: 2.83	43.03	-6.997	0

偏差分别为3.2%,2.1%. 体积模量 $B = 41.30$ GPa [33], 我们所得体积模量为 43.03 GPa, 与其偏差4.2%. 此外, 我们还求出了各结构相对于NA反铁磁态MnTe的相对能量 E_{rel} (即把NA反铁磁态MnTe的能量设为0, 其他结构能量与它的差定义为相对能量), 比较各结构的 E_{rel} 也得出: 反铁磁态NA结构最稳定, MnTe的基态为NA反铁磁结构.

3.2 电子结构性质

对晶格结构和原子位置进行了结构弛豫, 得到稳定的结构, 确定了反铁磁态Mn原子磁序之后,

我们分别计算得到了RS, CC, ZB, WZ, IS和NA这六种结构MnTe的电子结构, 根据它们的电子态密度进行结构和性质分析.

图4是六种结构MnTe的电子态密度, 图4(a)–(f)分别表示RS, CC, ZB, WZ, IS和NA结构MnTe的反铁磁态DOS, Mn1和Mn2分别代表反铁磁态中自旋方向相反的两个Mn. 黑色线代表总电子态密度, 红色线代表Mn1的3d轨道分态密度, 蓝色线代表Mn2的3d轨道分态密度. 由于Te在费米能级附近电子态密度较低, 在图4中我们只画出费米能级附近总电子态密度和Mn分态密度.

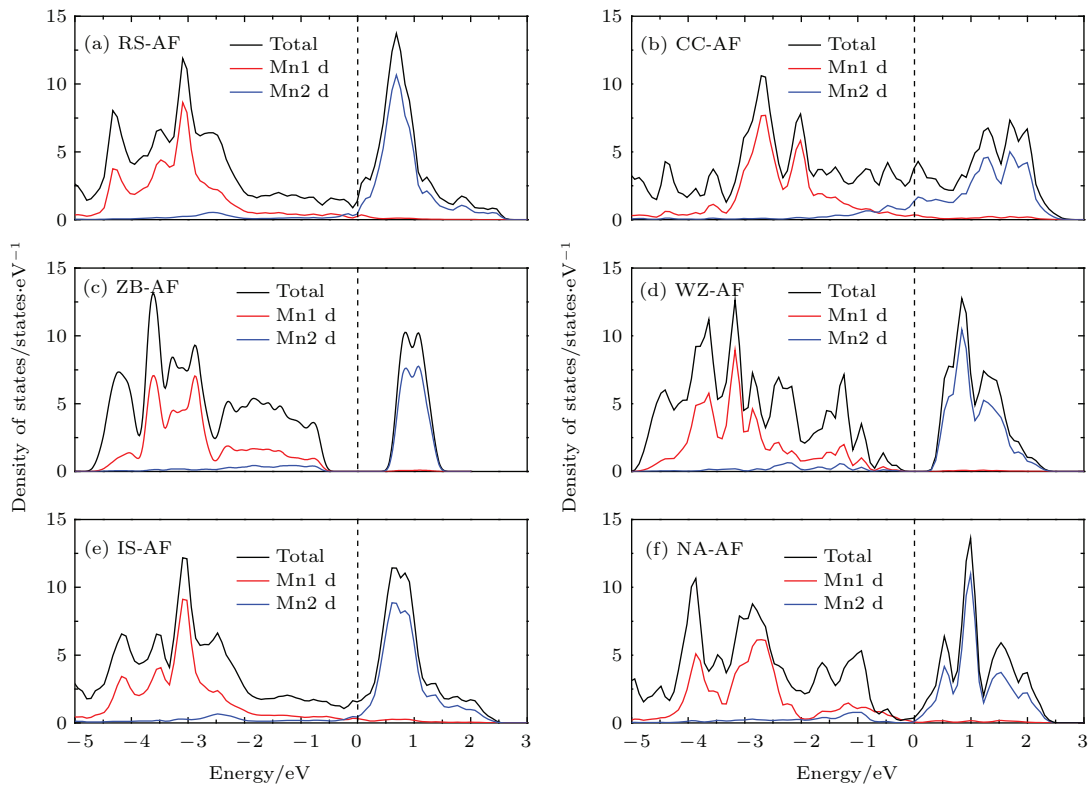


图4 (网刊彩色) 六种结构的MnTe电子态密度和分态密度 (a) RS型; (b) CC型; (c) ZB型; (d) WZ型; (e) IS型; (f) NA型

Fig. 4. (color online) Densities of states (DOS, states/eV per formula unit) of antiferromagnetic MnTe in six phases: (a) RS type; (b) CC type; (c) ZB type; (d) WZ type; (e) NA type; (f) IS type.

从图4中我们发现RS, CC和IS结构的MnTe是反铁磁态导体, 从DOS图中可以看到费米能级穿过导带, 导带底部主要被Mn-3d电子态占据. 而在ZB, WZ和NA结构MnTe的DOS中, 我们发现费米能级处均存在带隙. ZB结构MnTe的 E_g 为 0.82 eV, 导带底部主要由Mn的3d电子态占据, 位于 -4.2 eV处的价带电子态由Mn-3d和Te-4p杂化形成 [32,34]. WZ结构MnTe的带隙分别是 0.31 eV,

导带底部由Mn-3d电子态占据, 价带部分由Mn-3d和Te-4p电子态共同构成. 从NA结构的态密度图可以看出, NA结构MnTe是一种窄带隙反铁磁半导体, 这与实验 [8] 结果符合, 费米能级处带隙的形成源于Mn-3d电子态的交换劈裂. 经过仔细观察, 我们发现费米能级并不处在带隙中, 与计算值 $E_g = 0.35$ eV [12] 有出入, 但这一结果与Long和Akai [19] 的研究结果一致. 偏差主要是由于GGA

近似对电子与电子之间的交换关联作用处理不足引起的^[35].

4 结 论

本文采用DFT结合PAW方法,对RS, CC, ZB, WZ, IS和NA这六种结构MnTe进行了第一性原理计算研究.通过结构优化,得到了这六种结构MnTe稳定的结构信息,在稳定结构状态中,它们均为反铁磁态.通过比较结合能,我们确定了NiAs结构为MnTe的基态,ZB以亚稳态的结构形式存在,这一结论与相关的实验、理论研究结果一致.此外,我们还计算了其体弹性模量和相变压.通过分析电子态密度,发现MnTe的导带底部主要由Mn-3d电子态占据,价带顶部则由Mn-3d和Te-4p电子态杂化构成.ZB, WZ和NA这三种结构的MnTe都属于反铁磁半导体,可作为自旋电子学器件的备选材料,有望在自旋电子学的研究中发挥重要作用.

参考文献

- [1] Shen X C, Ye H J, Kang L X, Tao F X 1985 *Acta Phys. Sin.* **34** 1573 (in Chinese) [沈学础, 叶红娟, 康荔学, 陶凤翔 1985 物理学报 **34** 1573]
- [2] Allen J W, Lucovsky G, Mikkelsen J C 1977 *Solid State Commun.* **24** 367
- [3] Banewicz J J, Heidelberg R F 1961 *J. Phys. Chem.* **65** 615
- [4] Goswami A, Mandale A B 1978 *Jpn. J. Appl. Phys.* **17** 473
- [5] Nakamura K, Kato Y, Akiyama T, Ito T, Freeman A J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 047206
- [6] Sharma R K, Singh G, Shul Y G, Kim H 2007 *J. Phys. Condens. Mat.* **390** 314
- [7] Szuszkiewicz W, Dynowska E, Witkowska B, Hennion B 2006 *Phys. Rev. B* **73** 104403
- [8] Wei S H, Zunger A 1987 *Phys. Rev. B* **35** 2340
- [9] Johnston W D, Sestrich D E 1961 *J. Inorg. Nucl. Chem.* **19** 229
- [10] Youn S J, Min B I, Freeman A J 2004 *Phys. Status Solidi B* **241** 1411
- [11] Kim B, Kim I, Min B K, Oh M, Park S, Lee H 2013 *Electron. Mater. Lett.* **9** 477
- [12] Podgorny M, Oleszkiewicz J 1983 *J. Phys. C* **16** 2547
- [13] Li Y B, Zhang Y Q, Sun N K, Zhang Q, Li D, Li J, Zhang Z D 2005 *Phys. Rev. B* **72** 193308
- [14] Masroua R, Hlil E K, Hamedoun M, Benyoussef A, Mounkachid O 2012 *Chin. Phys. B* **21** 127101
- [15] Sanger I, Yakovlev D R, Kaminski B, Pisarev R V, Pavlov V V, Bayer M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 165208
- [16] Segev D, Wei S H 2004 *Phys. Rev. B* **70** 184401
- [17] Wang Z H, Geng D Y, Gong W J, Li J, Li Y B, Zhang Z D 2012 *Thin Solid Films* **522** 175
- [18] Wang Z H, Geng D Y, Li J, Li Y B, Zhang Z D 2014 *J. Mater. Sci. Technol.* **30** 103
- [19] Long N H, Akai H 2007 *J. Supercond. Nov. Magn.* **20** 473
- [20] Tan G J, Shi F G, Hao S Q, Chi H, Bailey T P, Zhao L D, Uher C, Wolverton C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 11507
- [21] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [23] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [24] Adolph B, Furthmüller J, Bechstedt F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125108
- [25] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [26] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [27] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [28] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [29] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [30] Balzarotti A, Czyzyk M, Kisiel A, Motta N, Podgorny M, Zimnal-Starnawska M 1984 *Phys. Rev. B* **30** 2295
- [31] Yoder-Short D R, Debska U, Furdyna J K 1985 *J. Appl. Phys.* **58** 4056
- [32] Zhu L F, Liu B G 2009 *Phys. Status Solidi B* **246** 1094
- [33] Gonzalez S N, Przedziecka E, Dynowska E, Boguslawski P, Kossut J 2004 *Acta Phys. Pol. A* **106** 233
- [34] Sato H, Taniguchi M, Mimura K, Senba S, Namatame H, Ueda Y 2000 *Phys. Rev. B* **61** 10622
- [35] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I 1997 *J. Phys.: Condens. Mat.* **9** 767

Electronic structure and magnetic properties of MnTe from first-principles calculations*

Wang Bu-Sheng¹⁾ Liu Yong^{1)2)†}

1) (*School of Science, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China*)

2) (*Metastable Materials Science and Technology State Key Laboratory, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China*)

(Received 17 October 2015; revised manuscript received 7 December 2015)

Abstract

Based on density functional theory together with the projector augmented wave method, we systematically investigate the structural, magnetic and electronic properties of the chalcogenide MnTe in six competing structures: rocksalt (RS), cesium-chloride (CC), zinc-blende (ZB), wurtzite (WZ), iron-silicide (IS) and nickel-arsenide (NA). The ground state of MnTe is completely determined. And the structural parameters, magnetic properties, bulk modulus, phase transition pressure, and the density of states are studied, too. The density of states shows that MnTe in RS, CC and IS structures are antiferromagnetic conductors, and MnTe in WZ, ZB and NA are antiferromagnetic semiconductors. These results provide us the possibility to apply them to the spintronics of antiferromagnetic systems.

Keywords: MnTe, crystal structure, density functional theory

PACS: 61.50.Ah, 71.20.Be, 75.50.Pp, 71.20.Nr

DOI: [10.7498/aps.65.066101](https://doi.org/10.7498/aps.65.066101)

* Research supported by the Key Project of Education Department of Hebei Province, China (Grant No. ZD2014015), and the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2015203021).

† Corresponding author. E-mail: ycliu@ysu.edu.cn