

第一性原理研究 half-Heusler 合金 VLiBi 和 CrLiBi 的半金属铁磁性

姚仲瑜 孙丽 潘孟美 孙书娟 刘汉军

First-principles study on half-metallic ferromagnetism of half-Heusler alloys VLiBi and CrLiBi

Yao Zhong-Yu Sun Li Pan Meng-Mei Sun Shu-Juan Liu Han-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 217501 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181129

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181129>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯纳米片大自旋特性第一性原理研究

First-principles study of graphene nanoflakes with large spin property

物理学报.2018, 67(18): 187102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180867>

Ag-Cr 共掺 LiZnP 新型稀磁半导体的光电性质

Photoelectric properties of Ag and Cr co-doped LiZnP new diluted magnetic semiconductors

物理学报.2018, 67(18): 187101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180450>

第一性原理研究 semi-Heusler 合金 CoCrTe 和 CoCrSb 的半金属性和磁性

First-principle studies of half-metallicities and magnetisms of the semi-Heusler alloys CoCrTe and CoCrSb

物理学报.2016, 65(12): 127501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127501>

Heusler 合金 Mn_2NiGe 马氏体相变的带 Jahn-Teller 效应研究

A band Jahn-Teller effect in the martensitic phase transition of the Heusler alloy Mn_2NiGe

物理学报.2012, 61(20): 207503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.207503>

包覆型纳米纤维吸收剂的电磁性能研究

Research on the electromagnetic properties of nano-fiber coating absorbent

物理学报.2012, 61(19): 197501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.197501>

第一性原理研究 half-Heusler 合金 VLiBi 和 CrLiBi 的半金属铁磁性*

姚仲瑜[†] 孙丽 潘孟美 孙书娟 刘汉军

(海南师范大学物理与电子工程学院, 海口 571158)

(2018年6月9日收到; 2018年8月20日收到修改稿)

构建只含有一种过渡金属元素的 half-Heusler 合金 VLiBi 和 CrLiBi. 采用第一性原理的全势能线性缀加平面波方法计算 half-Heusler 合金 VLiBi 和 CrLiBi 的电子结构. 计算结果表明, VLiBi 和 CrLiBi 是半金属性铁磁体, 它们的半金属隙分别是 0.25 eV 和 0.46 eV, 晶胞总磁矩分别为 $3.00 \mu_B$ 和 $4.00 \mu_B$. 磁性计算结果显示, 晶胞总磁矩主要来源于 V 和 Cr 的原子磁矩, Li 和 Bi 的原子磁矩较弱, 而且 Bi 的原子磁矩为负值. 利用平均场近似方法计算合金的居里温度 T_C , VLiBi 和 CrLiBi 的居里温度 (T_C) 的估算值分别为 1401 K 和 1551 K. 使晶格常数在 $\pm 10\%$ 的范围内变化, 分别计算 VLiBi 和 CrLiBi 的电子结构. 计算研究表明, 晶格常数在 $-5.6\%—10\%$ 和 $-6.9\%—10\%$ 的范围内变化时 VLiBi 和 CrLiBi 仍具有半金属性, 并且晶胞总磁矩稳定于 $3.00 \mu_B$ 和 $4.00 \mu_B$. 采用局域密度近似 (LDA)+ U (电子库仑相互作用项) 的方法计算 VLiBi 和 CrLiBi 的电子结构, 当 U 的取值增大到 5 eV 时 VLiBi 和 CrLiBi 仍保持半金属性. 此外, 采用考虑自旋-轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 效应的广义梯度近似 (GGA)+SOC 方法计算 VLiBi 和 CrLiBi 的电子结构, 计算结果显示有微弱的自旋向下能带穿过费米能级, 此时 VLiBi 和 CrLiBi 在费米面处的自旋极化率分别为 98.8% 和 94.3%, 它们的晶胞总磁矩分别为 $3.03 \mu_B$ 和 $4.04 \mu_B$. VLiBi 的半金属性几乎不受 SOC 效应的影响, 而 CrLiBi 在费米面处仍有较高的自旋极化率.

关键词: 半金属, 第一性原理, 电子结构, 铁磁性

PACS: 75.50.Cc, 71.15.Mb, 71.20.-b, 71.55.Ak

DOI: 10.7498/aps.67.20181129

1 引言

半金属性铁磁体 (half-metallic ferromagnet) 是一个自旋方向的电子能带具有金属性而另一个自旋方向的电子能带具有非金属性的磁性材料. 由于电子结构的这一特性使它们在费米面处的自旋极化率 (spin polarization) 为 100%. 半金属铁磁体是 de Groot 等^[1] 在 1983 年计算 half-Heusler 合金 NiMnSb ($C1_b$ 结构) 的电子能带结构时首次发现的. 之后, 在理论计算或实验上发现磁性氧化物^[2,3], half-Heusler 合金^[4,5], full-Heusler 合金^[6-8]、过渡金属与氮族和硫族元素构成的闪

锌矿结构化合物^[9-11]、岩盐 (rock salt) 结构化合物^[12,13]、钙钛矿结构的 Sr_2CrReO_6 ^[14]、双四元合金 $Co_{50}Fe_{25-x}Mn_xSi$ ^[15]、钙钛矿稀土锰氧化物 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ^[16,17] 等具有半金属性质. 半金属 (half metal) 被认为是制作下一代电子器件——自旋电子学器件 (spintronic device) 如自旋过滤器 (spin filter)、自旋二极管 (spin diode) 和自旋三极管 (spin transistor) 的理想自旋注入材料^[18].

相比较于其他结构的半金属材料, 半金属性 half-Heusler 合金具有以下独特的优势: 1) 具有较高的居里温度 T_C (如 NiMnSb 的 T_C 为 728 K^[19]); 2) 它们的晶格结构与广泛应用的二元半导体材料 (如 ZnS, InSb 和 GaAs) 的晶格结构相似 (同为空间

* 国家自然科学基金 (批准号: 11364014) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zy@hainnu.edu.cn

群 $F43m$), 有利于半金属合金在二元半导体基底上外延生长出(单层或多层)薄膜而研制成自旋电子学器件. 因此, 近十几年来半金属性 half-Heusler 合金材料的研究引起人们广泛关注. 基于第一性原理的电子结构计算表明, half-Heusler 合金 $NiCrZ$ ($Z = P, Se$ 和 Te)^[20], $NiVAs$ ^[21], $CoCrP$ 和 $CoCrAs$ ^[4], $FeCrSb$ 和 $FeMnSb$ ^[22], $CoMnX$ ($X = P, As$ 和 Sb)^[23], $CoCrTe$ 和 $CoCrSb$ ^[24] 是半金属性铁磁体. Lin 等^[25] 的电子结构计算发现 6 种 Te 系 half-Heusler 合金具有半金属铁磁性. 上述所有的半金属性 half-Heusler 合金都含有两种过渡金属元素, 值得注意的是, 2011 年 Chen 等^[26] 发现了无过渡金属元素的 half-Heusler 合金 $GeKCa$ 和 $SnKCa$ 也具有半金属性. 这一研究结果引发人们探索新型半金属性 half-Heusler 合金的研究兴趣. 据我们所知, 目前还没有关于只含一种过渡金属元素的 half-Heusler 合金具有半金属性的研究报道, 因此, 本文致力于这方面的探索研究.

本文构建只含有一种过渡金属元素的 half-Heusler 合金 $VLiBi$ 和 $CrLiBi$ (空间群为 $F43m$). 采用第一性原理的全势能线性缀加平面波 (full-potential linearized augmented plane wave, FP_LAPW) 方法, 计算它们的电子结构, 研究其电子态密度 (density of states, DOS)、能带结构和磁矩分布, 揭示它们的半金属铁磁性.

2 晶体结构模型与计算方法

本文参照第一半金属—— $C1_b$ 结构 Heusler (half-Heusler) 合金 $NiMnSb$ 的晶格结构 (详见无机晶体结构数据库: ICSD-643108) 构建 half-Heusler 合金 $VLiBi$ 和 $CrLiBi$ 的晶体结构. Half-Heusler 合金的晶格结构是由 3 个次面心立方结构套构而成的, 其空间群为 $F43m$ (空间群编号 No. 216). 在所构建的 half-Heusler 合金 $VLiBi$ 和 $CrLiBi$ 晶格中, 各原子的 Wyckoff 分数坐标位置分别是: $V(Cr) 4c(1/4, 1/4, 1/4)$, $Li 4a(0, 0, 0)$, $Bi 4b(1/2, 1/2, 1/2)$. 其空间结构图如图 1 所示.

采用 WIEN2k^[27] 程序包计算 half-Heusler 合金 $VLiBi$ 和 $CrLiBi$ 的电子结构. WIEN2k 计算程序采用了基于密度泛函理论为基础的 FP_LAPW 方法, 是目前能最精确计算电子结构的计算程序之一. 该方法采用糕饼 (muffin-tin) 模型将晶体晶胞

分为两个空间区域: 原子球区和间隙空间区. 在原子球面内, 电荷密度分布和势能函数具有近似的球对称性, 基函数取原子径向函数和球谐函数的乘积; 在间隙空间区, 由于势能变化比较平缓, 电子波函数采用平面波基展式表示. 在电子结构计算中, 电子的交换-关联势采用 Perdew 等^[28] 提出的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的 PBE96 方法来处理. Cr, V, Li 和 Bi 的糕模原子球半径分别取 2.2, 2.2, 1.7 和 2.5 a.u. (a.u. 为原子单位, 1 a.u. = 0.0529177 nm). 波矢积分采用四面体网格法, 第一布里渊区 k 点网格取 $12 \times 12 \times 12$. 截断参数取 $R_{MT} \times K_{max} = 8.5$, 其中, R_{MT} 是最小的糕模原子球半径, K_{max} 是平面波展式中最大的倒格子矢量. 自洽计算的收敛精度取 1.0×10^{-4} e/cell (取电荷收敛标准).

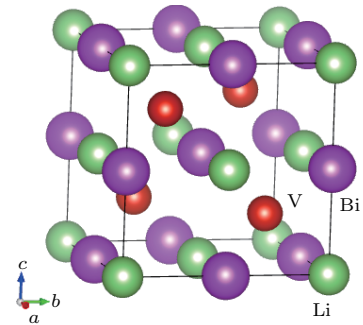


图 1 Half-Heusler 合金 $VLiBi$ 的晶体结构
Fig. 1. Crystal structure of the half-Heusler alloy $VLiBi$.

3 计算结果与讨论

3.1 Half-Heusler 合金 $VLiBi$ 和 $CrLiBi$ 的半金属性

取铁磁相、反铁磁相和非自旋极化 (non spin-polarized) 相配置, 计算不同的晶格常数下 half-Heusler 合金 $VLiBi$ 和 $CrLiBi$ 的晶胞总能量. 对于反铁磁配置, 相应的晶格设置如下: 1) 将晶格中两相邻原胞取为超晶胞 (supercell), 并且将两相邻原胞中对应的原子取为不等价的原子; 2) 将超晶胞内其中一个原胞中所有原子的自旋在原有方向上翻转, 造成超晶胞内两个晶胞中所有对应不等价原子的自旋互为反平行. 两种合金晶胞总能量随晶格常数的变化如图 2 所示. 在图 2 中, 相对于反铁磁相和非自旋极化相, $VLiBi$ 和 $CrLiBi$ 的铁磁相配置能量曲线是最低的, 它们的平衡晶格取铁磁性. 计算结果得到 $VLiBi$ 和 $CrLiBi$ 的平衡晶格常数分

别为0.646 nm和0.650 nm. 据我们所知, 目前仍无合成 half-Heusler 合金 VLiBi 和 CrLiBi 的相关报道, 因此没有实验晶体参数与上述理论计算晶格常数做比较.

自旋极化计算处于晶格平衡状态的 VLiBi 和 CrLiBi 的电子结构, 其能带结构如图 3 所示. 在 VLiBi 和 CrLiBi 自旋向上的电子能带(图 3(a) 和

图 3(c)) 中, 有能带穿过费米能级 E_F (位于 0 eV 处虚线), 因此, 自旋向上方向的电子能带具有金属性. 而在 VLiBi 和 CrLiBi 自旋向下的电子能带结构(图 3(b) 和图 3(d)) 中, 在费米能级处都有一个明显的半导体带隙, 并且费米能级位于带隙之中, 因此该能带是半导体(非金属)性的, 所以, half-Heusler 合金 VLiBi 和 CrLiBi 是半金属. 在自旋向下

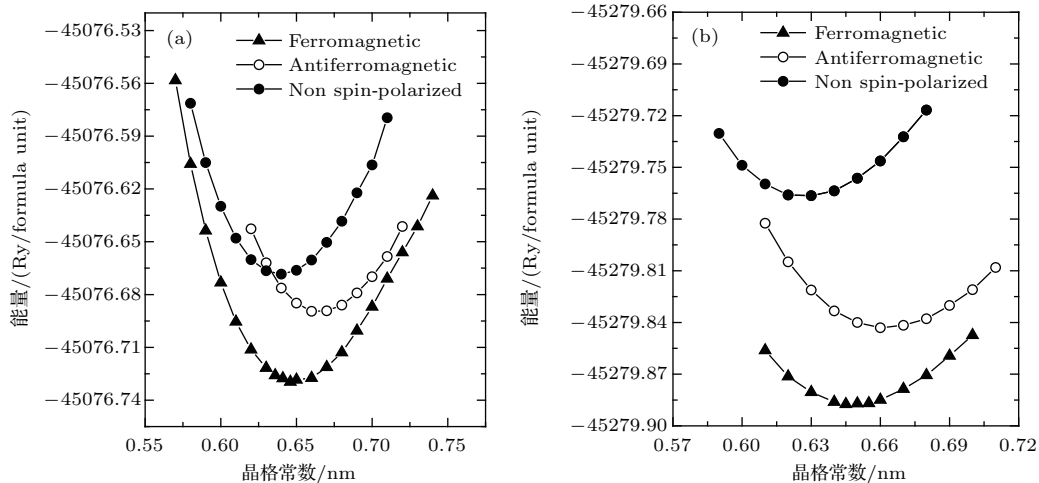


图 2 VLiBi 和 CrLiBi 取铁磁相、反铁磁相和非自旋极化相的晶胞总能量随晶格常数的变化 (a) VLiBi; (b) CrLiBi
Fig. 2. Calculated total energies of ferromagnetic, antiferromagnetic and non spin-polarized phases as functions of the lattice constant for VLiBi and CrLiBi: (a) VLiBi; (b) CrLiBi.

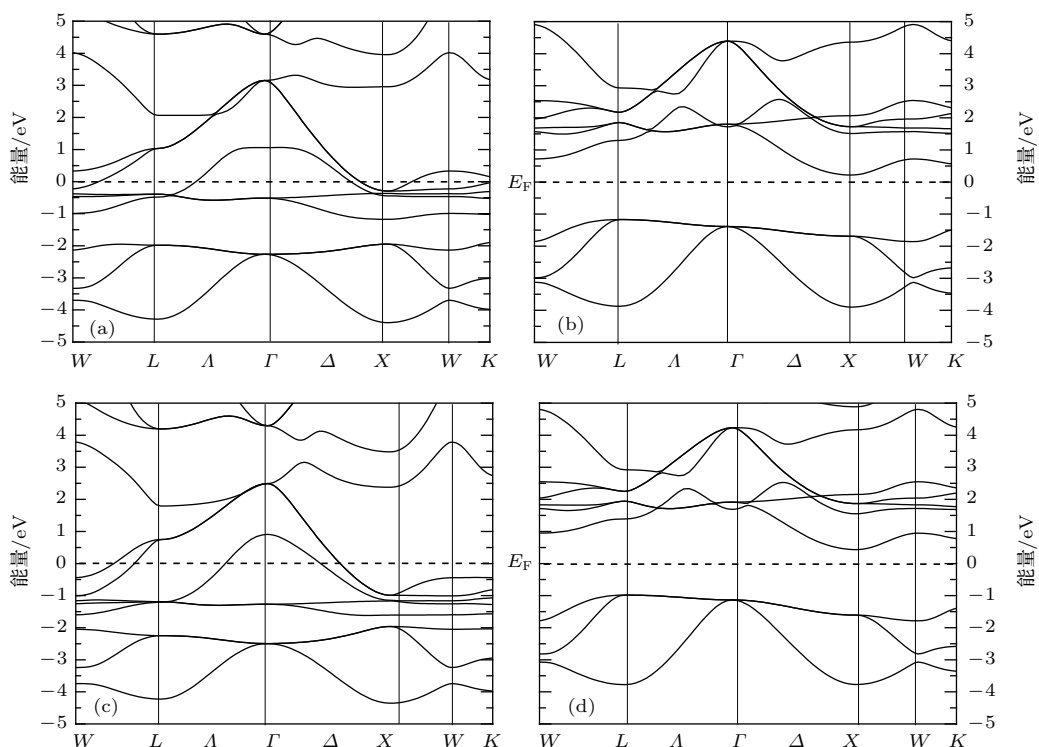


图 3 VLiBi 和 CrLiBi 的能带结构 (a) VLiBi, 自旋向上; (b) VLiBi, 自旋向下; (c) CrLiBi, 自旋向上; (d) CrLiBi, 自旋向下; 费米能级 E_F (水平虚线) 位于 0 eV
Fig. 3. Band structure of VLiBi and CrLiBi: (a) VLiBi, spin-up; (b) VLiBi, spin-down; (c) CrLiBi, spin-up; (d) CrLiBi, spin-down. The Fermi level E_F (horizontal dotted line) is located at 0 eV.

的能带中, VLiBi 和 CrLiBi 的导带底都位于第一布里渊区对称点 X , 价带顶都位于对称点 L . 图 4 给出了 VLiBi 和 CrLiBi 的电子 DOS 以及 V, Cr 和 Bi 原子主要分波态密度 (partial density of states, PDOS). 由于 Li 原子在费米能级附近的态密度很小, 未在图 4 中给出. 在图 4(a) 所示的 V-d PDOS 分布中, 可以清楚地看到 VLiBi 的 V-d 电子态在 -0.4 和 1.7 eV 处分别有自旋向上和自旋向下 PDOS 峰, V-d 电子态这两个 PDOS 峰形成了大的交换劈裂 (exchange splitting). 由于受 V-d 电子态的交换劈裂较强的作用, 费米能级附近自旋向下的能带被推至费米能级之上, 形成一个自旋向下的能带空隙区 (见图 3 (b)). 与 VLiBi 的情形近似, CrLiBi 的 Cr-d 电子态在 -1.2 和 1.8 eV 处也形成了自旋向上和自旋向下的交换劈裂 (见图 4 (b)), Cr-d 态价电子与 Bi-p 态电子相互作用也在费米能级处形成自旋向下的能带带隙 (见图 3 (d)). 在图 4 所示的

自旋向下的 DOS 分布图中, VLiBi 和 CrLiBi 的价带顶分别位于 -1.07 eV 和 -0.89 eV, 导带底分别位于 0.25 eV 和 0.46 eV. 因此, VLiBi 和 CrLiBi 的半金属隙 (half-metallic gap, 即: 在半金属的非金属能带中, 价带顶至费米能级与费米能级至导带底这二者间隔中的最小者) 分别为 0.25 eV 和 0.46 eV, 非金属能带带隙分别是 1.32 eV 和 1.35 eV (列于表 1 中).

表 1 Half-Heusler 合金 VLiBi 和 CrLiBi 的平衡晶格常数 (a_0)、非金属带隙 (E_g) 和半金属隙 (E_{HMg})

Table 1. Calculated equilibrium lattice constant (a_0), non-metal band gap (E_g) and half-metallic gap (E_{HMg}) of the half-Heusler alloys VLiBi and CrLiBi.

| 合金 | 平衡晶格常数 a_0/nm | 非金属带隙 E_g/eV | 半金属隙 E_{HMg}/eV |
|--------|------------------------|-----------------------|--------------------------|
| VLiBi | 0.646 | 1.32 | 0.25 |
| CrLiBi | 0.650 | 1.35 | 0.46 |

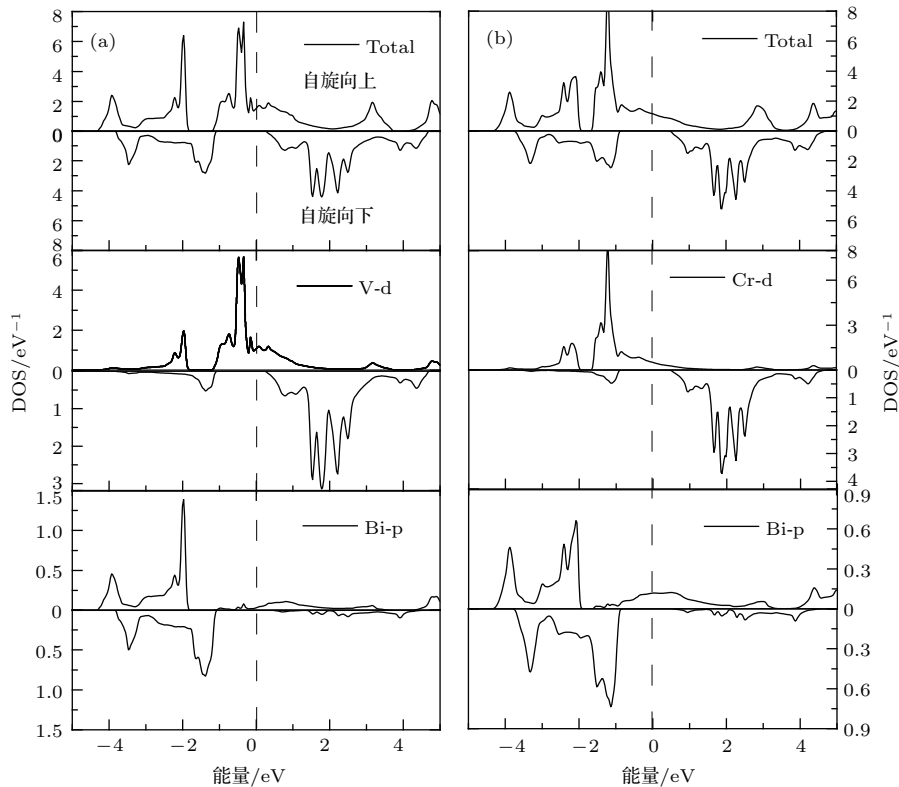


图 4 VLiBi 和 CrLiBi 的 DOS 分布及各原子主要 PDOS 分布 (费米能级位于 0 eV) (a) VLiBi; (b) CrLiBi

Fig. 4. DOS of VLiBi and CrLiBi, and PDOSs of V, Cr and Bi: (a) VLiBi; (b) CrLiBi. The Fermi level is located at 0 eV.

3.2 Half-Heusler 合金 VLiBi 和 CrLiBi 的磁性

对 VLiBi 和 CrLiBi 的磁矩计算显示, 它们的晶胞总磁矩分别为 $3.00 \mu_B$ 和 $4.00 \mu_B$, 两合金中各原

子磁矩分别列于表 2 中. 两合金的晶胞总磁矩主要来源于过渡金属元素 V 和 Cr 的原子磁矩, Li 和 Bi 的原子磁矩较小, 并且 Bi 原子磁矩为负值 (沿自旋向下方向).

在以往的 Heusler 合金电子结构计算中, 整数

晶胞总磁矩(单位为 μ_B)是半金属性合金的特征之一. 对于 VLiBi 和 CrLiBi 的整数晶胞磁矩(单位为 μ_B), 能从它们电子结构的计算结果中得到解释: 首先, 第一性原理的电子结构计算是基于 $T = 0$ K 的基态计算, 费米能级以上的能态是未被电子占据的, 而费米能级以下所有能态完全被电子所占据. VLiBi 和 CrLiBi 的费米能级位于自旋向下子能带的带隙之中(见图 3 和图 4). 我们注意到, 在图 3 所示自旋向下的子能带中, 费米能级以下有完整的自旋向下轨道能带(图 3 仅给出费米能附近的能带情

况, 其下方还有一系列完整的自旋向下能带) 这些能带被电子所填满, 很显然, 填满完整轨道能带的电子数是整数. 即合金 VLiBi 和 CrLiBi 中占据自旋向下能态的电子(自旋向下)数为整数. 而合金体系的电子总数为整数, 由此推断填充自旋向上能态的电子(自旋向上)数也一定是整数. 晶胞的总磁矩为晶胞内所有自旋向上电子的自旋磁矩(正值)与自旋向下电子的自旋磁矩(负值)的代数和, 因此, 晶胞总磁矩为整数(单位为 μ_B).

表 2 半 Heusler 合金 VLiBi 和 CrLiBi 的晶胞总磁矩 (M_{tot})、原子磁矩 (M_{atom})、反铁磁-铁磁性晶胞总能差 (ΔE_{A-F}) 和居里温度 (T_C^{MFA})

Table 2. Calculated total magnetic moment (M_{tot}), atomic magnetic moment (M_{atom}), total energy difference between antiferromagnetic and ferromagnetic phases (ΔE_{A-F}), and Curie temperature (T_C^{MFA}) of half-Heusler alloys VLiBi and CrLiBi.

| 合金 | 晶胞磁矩 M_{tot}/μ_B | 原子磁矩 M_{atom}/μ_B | | | 反铁磁-铁磁性能差 $\Delta E_{A-F}/eV$ | 居里温度 T_C^{MFA}/K |
|--------|-------------------------|-----------------------|------|-------|----------------------------------|-----------------------|
| | | V 或 Cr | Li | Bi | | |
| VLiBi | 3.00 | 2.66 | 0.08 | -0.13 | 0.544 | 1401 |
| CrLiBi | 4.00 | 3.75 | 0.07 | -0.16 | 0.602 | 1551 |

注: 表中所列原子磁矩为原子球面内自旋向上电子的自旋磁矩(取正值)与自旋向下电子的自旋磁矩(取负值)的代数和; 晶胞磁矩 = 各原子磁矩 + 原子球外间隙区磁矩.

从图 4 所示 VLiBi 和 CrLiBi 的总态密度分布可以看出, 在费米能级处无自旋向下的电子, 所有的电子都是自旋向上的, 同时从图 4 所示的 V-d 和 Cr-d 的 DOS 可看出, 费米能级附近自旋上的电子大多数是 V 或 Cr 的 3d 电子(巡游电子), d 电子自旋全部向上使 VLiBi 和 CrLiBi 产生自发磁化, 形成铁磁态^[29]. 采用平均场近似(mean field approximation, MFA)方法计算 VLiBi 和 CrLiBi 的铁磁性居里温度, 估算结果列于表 2 中.

3.3 电子关联效应对半金属性的影响

Half-Heusler 合金 VLiBi 和 CrLiBi 含有过渡金属元素, 因而属于强关联体系. 为研究电子强关联相互作用对半金属性的影响, 采用局域密度近似(LDA)+ U ^[30]的方法计算 VLiBi 和 CrLiBi 的电子结构. 分别在 V 和 Cr 的 3d 轨道添加电子库仑相互作用项(on-site Coulomb interaction) U , 取 $U = 1, 3$ 和 5 eV, 计算 VLiBi 和 CrLiBi 的电子结构, 结果如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 当 U 值增大到 5 eV 时, VLiBi 和 CrLiBi 自旋向上电子能带仍为金属性(图 5(a) 和图 5(c)), 其自旋向下的电子能带还是半

导体性的(图 5(b) 和图 5(d)), 因此, 在费米面处的自旋极化率为 100%, 其半金属性保持不变. 计算结果显示, 它们的晶胞磁矩仍为 $3.00 \mu_B$ 和 $4.00 \mu_B$.

计算含有 Bi 或 Po 重元素化合物的电子结构发现, 如果考虑了自旋-轨道耦合(spin-orbit coupling, SOC)效应, 费米面处的自旋极化率会有所降低^[31,32]. 对此, 本文进一步研究电子的 SOC 效应对含 Bi 合金 VLiBi 和 CrLiBi 半金属性的影响. 运用 GGA+SOC 方法(在描写电子波函数方程的原哈密顿量中加入 SOC 项)计算 half-Heusler 合金 VLiBi 和 CrLiBi 的电子结构, 结果如图 6 所示. 从图 6 可看出, VLiBi 和 CrLiBi 自旋向上电子能带的金属性不变. 但是, 在 CrLiBi 自旋向下电子能带的带隙中出现了微弱的连续能态分布(见图 6(b) 插图), 在 VLiBi 自旋向下电子能带带隙中有非常微弱的能态分布(见图 6(a) 内插图). 造成这一现象的原因是 SOC 作用使 p-d 杂化轨道电子的局域性降低, 杂化轨道的能带变宽, 部分的能态分布到原来自旋向下的能隙中, 小部分微弱能带穿过费米能级, 使得费米面处的自旋极化率不是 100%. 穿过

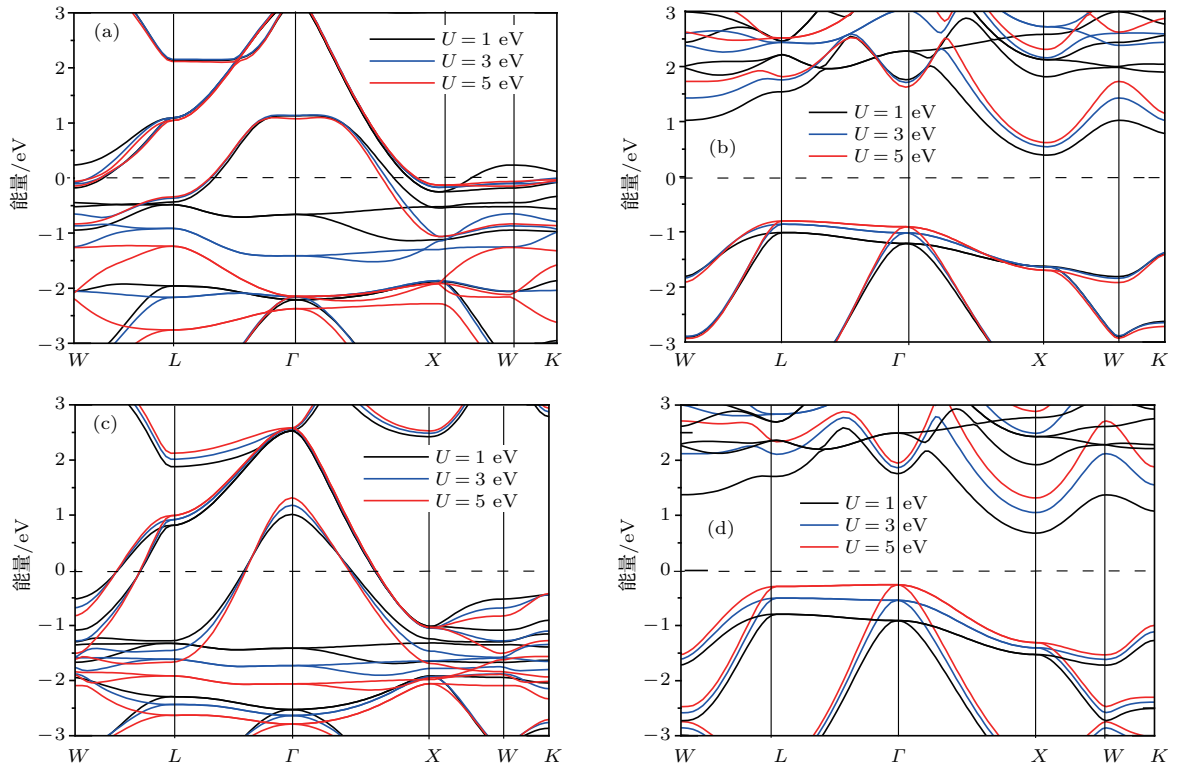


图5 采用LDA+ U 方法计算VLiBi和CrLiBi的能带结构(U 分别取1, 3和5 eV; 费米能级位于0 eV处) (a) VLiBi, 自旋向上; (b) VLiBi, 自旋向下; (c) CrLiBi, 自旋向上; (d) CrLiBi, 自旋向下

Fig. 5. Calculated spin-dependent band structure of VLiBi and CrLiBi by LDA+ U method with $U = 1, 3,$ and 5 eV: (a) VLiBi, spin-up; (b) VLiBi, spin-down; (c) CrLiBi, spin-up; (d) CrLiBi, spin-down. The Fermi level is located at 0 eV.

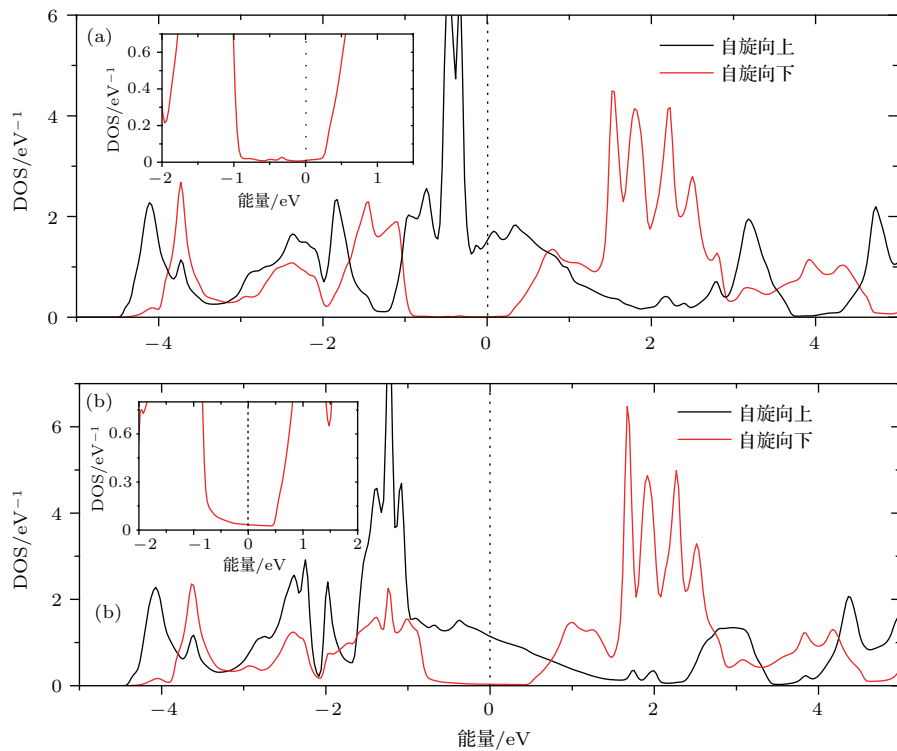


图6 采用GGA+SOC方法计算VLiBi和CrLiBi的电子DOS分布 (a) VLiBi; (b) CrLiBi; 内插图为费米能级附近自旋向下的电子DOS分布

Fig. 6. Spin-polarized total density of states calculated by GGA+SOC method: (a) VLiBi; (b) CrLiBi. The insert shows the spin-down DOS around the Fermi level.

费米面能带主要成分是Cr-d或V-d和Bi-p轨道的能态. 费米面处的自旋极化率定义如下:

$$P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)}, \quad (1)$$

其中, $n_{\uparrow}(E_F)$ 和 $n_{\downarrow}(E_F)$ 分别为费米面处自旋向上和自旋向下的电子DOS. 利用(1)式计算得到half-Heusler合金VLiBi和CrLiBi在费米能面处的自旋极化率分别为98.8%和94.3%, 此时它们的晶胞磁矩分别为3.03 μ_B 和4.04 μ_B . 考虑了SOC效应的GGA+SOC计算结果表明, CrLiBi在费米面仍有较高的自旋极化率, 而VLiBi的半金属性几乎不受自旋轨道耦合效应影响.

3.4 晶格常数变化对半金属性和晶胞磁矩的影响

在材料的合成或制备过程中, 常伴随晶体晶格的形变, 为此本文研究晶格各向同性形变对half-Heusler合金VLiBi和CrLiBi的半金属性和晶胞磁

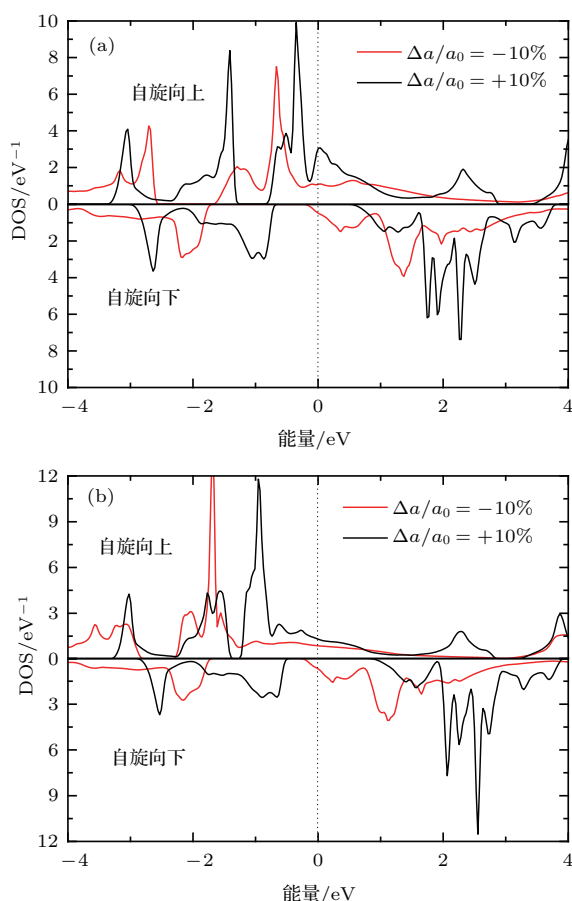


图7 VLiBi和CrLiBi晶格常数相对于平衡晶格常数变化 $\Delta a/a_0$ 为 $\pm 10\%$ 的DOS分布 (a) VLiBi; (b) CrLiBi
Fig. 7. DOS of VLiBi and CrLiBi under their lattice constant changing from -10% to $+10\%$ relative to the equilibrium lattice constant: (a) VLiBi; (b) CrLiBi.

矩的影响. 在晶格常数变化 $\pm 10\%$ (相对于平衡晶格常数)的范围内计算VLiBi和CrLiBi的电子结构, 研究它们的半金属性和晶胞磁矩. 图7给出了VLiBi和CrLiBi晶格常数变化为 $\Delta a/a_0 = \pm 10\%$ 时的电子DOS分布情况. 从图7可以看出, 当 $\Delta a/a_0 = \pm 10\%$ 时, VLiBi和CrLiBi具有半金属性; 当 $\Delta a/a_0 = -10\%$ 时, 有自旋向下的能带穿过费米能级, VLiBi和CrLiBi的半金属性消失, 呈现出金属性. 进一步的计算表明: 当晶格常数改变 $\Delta a/a_0$ 分别为 $-5.6\% - 10\%$ 和 $-6.9\% - 10\%$ 时, 合金VLiBi和CrLiBi仍保持其半金属性.

与此同时, 在晶格常数变化 $\pm 10\%$ 的范围内计算合金的晶胞磁矩. 合金VLiBi和CrLiBi的晶胞磁矩随晶格常数的变化如图8所示. 计算结果显示, 晶格常数变化在0.610—0.710 nm和0.605—0.715 nm时, 合金VLiBi和CrLiBi的晶胞磁矩分别稳定于3.00 μ_B 和4.00 μ_B . 容易看出half-Heusler合金VLiBi和CrLiBi半金属性与其整数磁矩(单位为 μ_B)是相对应的.

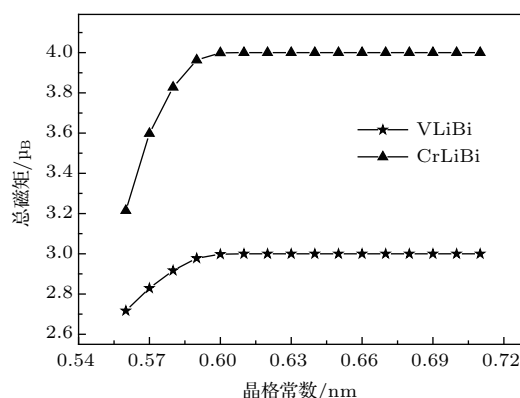


图8 VLiBi和CrLiBi晶胞磁矩随晶格常数的变化
Fig. 8. Total magnetic moment as a function of lattice constant for VLiBi and CrLiBi.

4 结 论

构建了只含有一种过渡金属元素的half-Heusler合金VLiBi和CrLiBi. 采用第一性原理的FP-LAPW方法, 计算half-Heusler合金VLiBi和CrLiBi的电子结构. 结果表明, half-Heusler合金VLiBi和CrLiBi是半金属性铁磁体, 它们的半金属隙分别是0.25 eV和0.46 eV, 晶胞总磁矩分别为3.00 μ_B 和4.00 μ_B . 磁性计算结果显示, 晶胞总磁矩主要来源于V和Cr的原子磁矩, Li和Bi的原子磁矩较弱, 而Bi的原子磁矩为负值. 采用

MFA 方法理论计算得到合金 VLiBi 和 CrLiBi 的居里温度 T_C 分别为 1401 K 和 1551 K. 采用 LDA+ U 的方法计算 VLiBi 和 CrLiBi 的电子结构, 当 U 增大到 5 eV 时, VLiBi 和 CrLiBi 在费米面处的自旋极化率为 100%, 其半金属性保持不变, 晶胞磁矩仍为 $3.00 \mu_B$ 和 $4.00 \mu_B$. 采用考虑 SOC 效应的 GGA+SOC 方法计算 VLiBi 和 CrLiBi 的电子结构, 结果表明 VLiBi 和 CrLiBi 在费米面处的自旋极化率分别为 98.8% 和 94.3%, 晶胞磁矩分别为 $3.03 \mu_B$ 和 $4.04 \mu_B$. VLiBi 的半金属性几乎不受 SOC 效应的影响, 而 CrLiBi 在费米面处仍有较高的自旋极化率. Half-Heusler 合金 VLiBi 和 CrLiBi 有望成为制作自旋电子学器件的备选材料.

参考文献

- [1] de Groot R A, Mueller F M, van Engen P G, Buschow K H J 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 2024
- [2] Yanase A, Siratori K 1984 *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** 312
- [3] Schwarz K 1986 *J. Phys. F: Met. Phys.* **16** L211
- [4] Yao Z, Zhang Y S, Yao K L 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 062402
- [5] Block T, Carey M J, Gurney B A, Jepsen O 2004 *Phys. Rev. B* **70** 205114
- [6] Yao Z, Gong S, Fu J, Zhang Y S, Yao K L 2010 *Solid State Commun.* **150** 2239
- [7] Galanakis I, Mavropoulos P 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 315213
- [8] Picozzi S, Continenza A, Freeman A J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 094421
- [9] Galanakis I, Mavropoulos P 2003 *Phys. Rev. B* **67** 104417
- [10] Yao K L, Gao G Y, Liu Z L, Zhu L 2005 *Solid State Commun.* **133** 301
- [11] Xie W H, Xu Y Q, Liu B G, Pettifor D G 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 037204
- [12] Droghetti A, Baadji N, Sanvito S 2009 *Phys. Rev. B* **80** 235310
- [13] Gao G Y, Xu B, Chen Z Y, Yao K L 2013 *J. Alloys Compd.* **546** 119
- [14] Kato H, Okuda T, Okimoto Y, Tomioka Y, Takenoya Y, Ohkubo A, Kawasaki M, Tokuraa Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 328
- [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, 李贵江, 王文洪, 吴光恒 2011 物理学报 **60** 047108]
- [16] Soulen Jr. R J, Byers J M, Osofsky M S, Nadgorny B, Ambrose T, Cheng S F, Broussard P R, Tanaka C T, Nowak J, Moodera J S, Barry A, Coey J M D 1998 *Science* **282** 85
- [17] Yu D B, Feng J F, Du Y S, Han X F, Yan H, Ying Q M, Zhang G C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4903 (in Chinese) [于郭波, 丰家峰, 杜永胜, 韩秀峰, 严辉, 应启明, 张国成 2005 物理学报 **54** 4903]
- [18] Žutić I, Fabian J, Sarma S D 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [19] Otto M J, van Woerden R A M, van der Valk P J, Wijngaard J, van Bruggen C F, Haas C, Buschow K H J 1989 *J. Phys.: Condens. Matter* **1** 2341
- [20] Zhang M, Dai X, Hu H, Liu G, Cui Y, Liu Z, Chen J, Wang J, Wu G 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 7891
- [21] Zhang M, Liu Z H, Hu H N, Liu G D, Cui Y T, Wu G H, Bruck E, de Boer F R, Li Y X 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 7219
- [22] de Groot R A, van der Kraan A M, Buschow K H J 1986 *J. Magn. Magn. Mater.* **61** 330
- [23] Xu B, Zhang M 2011 *J. Magn. Magn. Mater.* **323** 939
- [24] Yao Z Y, Sun L, Pan M M, Sun S J 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 127501 (in Chinese) [姚仲瑜, 孙丽, 潘孟美, 孙书娟 2016 物理学报 **65** 127501]
- [25] Lin S Y, Yang X B, Zhao Y J 2014 *J. Magn. Magn. Mater.* **350** 119
- [26] Chen J, Gao G Y, Yao K L, Song M H 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 10172
- [27] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D, Luitz J 1990 *Comput. Phys. Commun.* **59** 399
- [28] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [29] Huang K, Han R Q 1988 *Solid State Physics* (Beijing: Higher Education Press) pp426, 427 (in Chinese) [黄昆, 韩汝琦, 1988 固体物理学 (北京: 高等教育出版社) 第 426, 427 页]
- [30] Anisimov V I, Solovyev I V, Korotin M A, Czyzyk M T, Sawatzky G A 1993 *Phys. Rev. B* **48** 16929
- [31] Kahal L, Ferhat M 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 043910
- [32] Gao G Y, Yao K L 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 113703

First-principles study on half-metallic ferromagnetism of half-Heusler alloys VLiBi and CrLiBi*

Yao Zhong-Yu[†] Sun Li Pan Meng-Mei Sun Shu-Juan Liu Han-Jun

(School of Physics and Electronic Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

(Received 9 June 2018; revised manuscript received 20 August 2018)

Abstract

The hypothetical half-Heusler alloys VLiBi and CrLiBi containing only one transition metal element are constructed. The electronic structure and magnetic properties of VLiBi and CrLiBi are investigated by using the first-principles full-potential linearized augmented plane wave method based on density functional theory. The spin-polarized calculations of electronic structure for the half-Heusler alloys VLiBi and CrLiBi are performed. The calculation results reveal that VLiBi and CrLiBi are half-metallic ferromagnets with the half-metallic gaps of 0.25 eV and 0.46 eV and the total magnetic moments of $3.00 \mu_B$ and $4.00 \mu_B$ per formula unit, respectively. The total magnetic moments mainly originate from the magnetic moment on V or Cr atom. Li and Bi have small atomic magnetic moments, where the atomic magnetic moment of Bi is negative. The mean field approximation method is used to estimate the Curie temperatures of the alloys. The calculated results show that the values of Curie temperature for VLiBi and CrLiBi are 1401 K and 1551 K, respectively. To study the robustness of the half-metallicity with the change of lattice constant, the electronic structures of VLiBi and CrLiBi are also calculated under their lattice constant changing from -10% to $+10\%$ relative to the equilibrium lattice constant. It is found that the VLiBi and CrLiBi can maintain their half-metallicity and retain their total magnetic moments of $3.00 \mu_B$ and $4.00 \mu_B$ per formula unit even when their lattice constants change from -5.6% to 10.0% and from -6.9% to 10.0% , respectively. To discuss the effect of strongly correlated interaction on the half-metallicity, the electronic structure of VLiBi and CrLiBi are calculated by the LDA+ U method with U for V-3d and Cr-3d orbital. The calculation results indicate that VLiBi and CrLiBi can keep their half-metallicity and integer total magnetic moments of $3.00 \mu_B$ and $4.00 \mu_B$ when the value of U reaches to 5 eV. Also, the electronic structure of VLiBi and CrLiBi are recalculated by the GGA+SOC method. The calculated results show that 1) there are some spin-down bands crossing the Fermi level, 2) the spin polarizations of VLiBi and CrLiBi at the Fermi level are 98.8% and 94.3%, respectively, and 3) total magnetic moments of VLiBi and CrLiBi are $3.03 \mu_B$ and $4.04 \mu_B$ per formula unit, respectively. The spin-orbit coupling has a weak effect on the half-metallic of half-Heusler alloy VLiBi and the spin polarization is still high for the half-Heusler alloy CrLiBi. The half-Heusler alloys VLiBi and CrLiBi may be useful in spintronics and other applications.

Keywords: half metal, first-principles, electronic structure, ferromagnetism

PACS: 75.50.Cc, 71.15.Mb, 71.20.-b, 71.55.Ak

DOI: 10.7498/aps.67.20181129

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11364014).

[†] Corresponding author. E-mail: zyz@hainnu.edu.cn