



系列CoMnZnZ四元Heusler化合物的结构和半金属铁磁性

许佳玲 贾利云 靳晓庆 郝兴楠 马丽 侯登录

Structure and half-metallic ferromagnetism of quaternary Heusler compounds CoMnZnZ

Xu Jia-Ling Jia Li-Yun Jin Xiao-Qing Hao Xing-Nan Ma Li Hou Deng-Lu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 157501 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190207

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190207>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

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

物理学报. 2018, 67(21): 217501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181129>

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 <https://doi.org/10.7498/aps.65.127501>

Mg-Y-Zn合金三元金属间化合物的电子结构及其相稳定性的第一性原理研究

First-principles study of electronic structures and phase stabilities of ternary intermetallic compounds in the Mg-Y-Zn alloys

物理学报. 2015, 64(18): 187102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.187102>

Heusler合金Co₂MnAl(100)表面电子结构、磁性和自旋极化的第一性原理研究

First-principles study of the electronic structure, magnetism, and spin-polarization in Heusler alloy Co₂MnAl(100) surface

物理学报. 2015, 64(14): 147301 <https://doi.org/10.7498/aps.64.147301>

Co₂-基Heusler合金Co₂FeAl_{1-x}Si_x (x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75)的结构、电子结构及热电特性的第一性原理研究

First-principles study of structure, electronic structure and thermoelectric properties for Co₂-based Heusler alloys Co₂FeAl_{1-x}Si_x (x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75)

物理学报. 2019, 68(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181641>

Nb掺杂-TiAl金属间化合物的电子结构与力学性能

Electronic structure and mechanical properties of Nb-doped -TiAl intermetallic compound

物理学报. 2017, 66(19): 196101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.196101>

系列 CoMnZnZ 四元 Heusler 化合物的 结构和半金属铁磁性*

许佳玲¹⁾ 贾利云^{1)2)†} 靳晓庆¹⁾ 郝兴楠¹⁾ 马丽²⁾ 侯登录²⁾

1) (河北建筑工程学院数理系, 张家口 075000)

2) (河北师范大学物理科学与信息工程学院, 石家庄 050024)

(2019年2月17日收到; 2019年5月16日收到修改稿)

通过第一原理计算理论预测了 CoMnZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) 系列 Heusler 合金的弹性常数、电子结构和磁性, 并根据弹性常数计算得到弹性模量等参量, 计算了该系列化合物声速和德拜温度. 计算采用全势线性缀加平面波方法, 交换相关函数采用基于 Perdew-Burke-Ernzerhof 的广义梯度近似泛函. 弹性模量结果表明晶体呈现韧性特征; 承受剪切的性能弱于承受单轴压缩的性能; 结构组成具有较低各向异性性能. 电子结构的计算显示 CoMnZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) 三个化合物属于半金属铁磁体, 但是 CoMnZnPb 化合物并不显示半金属特性. CoMnZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) 三个化合物的磁矩通过 Slater-Pauling 法则进行计算得到的量值与第一原理计算得到的完全一致, 遵从总的价电子数减去 28 的 Slater-Pauling 法则, 三个化合物磁矩为整数且自旋极化率为 100%. 利用轨道杂化理论解释了此系列化合物半金属性的根源.

关键词: Heusler 化合物, 半金属, 第一性原理, 电子结构

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

DOI: 10.7498/aps.68.20190207

1 引言

自从 1983 年由 de Groot 及其合作者在 NiMnSb 中第一次发现了半金属性, 半金属材料就引起了研究者的广泛关注, 如果将半金属应用于磁性随机存储器等器件可以极大地改善器件的功能^[1]. 金属铁磁体作为改进自旋电子学器件的新材料具有广泛的应用前景, 其中由于 Heusler 合金的半金属材料具有高居里温度, 在实际应用上更为便利. Heusler 化合物半金属性的研究之所以成为热点还有一个原因就是其整数型的磁矩是可以预测的. 现在已经证实 Heusler 化合物体系中的半金属材料会遵从 Slater-Pauling 法则^[2], 这个法则给出了半金属的

分子自旋磁矩 (M_t) 和价电子数 (Z_t) 之间的简单关系^[3]: 遵从 $M_t = Z_t - 18$ 或者 $M_t = Z_t - 24$ 关系. 最近又发现 Mn_2Cu -基的 Heusler 化合物遵守 $M_t = Z_t - 28$ 的法则^[4,5], 而满足这个关系法则的体系较难发现, 所以报道很少.

最近, 一个被称为 LiMgPdSn 型的新的四元 Heusler 化合物结构类型在实验和第一原理计算方面受到极大的关注, 此类化合物有望成为新的半金属材料^[6-15]. 随着关于四元 Heusler 化合物的研究与日俱增, 实验和理论研究发现四元 Heusler 化合物 CoFeMnZ ($Z = \text{Al, Ga, Si, Ge}$) 是具有极高居里温度的半金属铁磁体^[16,17]. 采用第一原理计算研究发现 CoRhMnZ ($Z = \text{Al, Ga, Sn, Sb, Ge, Si}$) 和 $\text{Co}_{0.5}\text{Rh}_{1.5}\text{MnSb}$ 也都具有半金属性, 另外对

* 国家自然科学基金 (批准号: 11504247)、河北省自然科学基金 (批准号: A2018205144, E2016205268)、河北省科技支撑计划项目 (批准号: 13211032, 15211036)、张家口市财政支持计划项目 (批准号: 1611070A) 和河北建筑工程学院博士基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jliyun@126.com

于此结构的稳定性和高压相变研究也开始成为人们关注的热点^[18,19].

虽然四元 LiMgPdSn 型的新结构类型成为了新的研究热点,但是由于符合 $M_t = Z_t - 28$ 法则的体系较少,这一体系的 LiMgPdSn 型半金属材料未受到关注. 基于以上原因,本课题组^[20]通过采用局域自旋密度近似 (LSDA) 作为交换关联泛函计算了大量四元化合物,最终发现有 8 种新型化合物为半金属铁磁体并且遵从总的价电子数减去 28 的 Slater-Pauling 法则.

为了完善此 Heusler 型半金属体系和进一步确认四元 LiMgPdSn 型结构的半金属性,同时为相关实验提供理论依据,本文通过第一原理方法,基于 Perdew-Burke-Ernzerhof 的广义梯度近似 (GGA) 泛函计算了 CoMnZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) 系列 Heusler 化合物的弹性常数、体积弹性模量,进而计算了其剪切弹性模量和杨氏模量等力学参量,并根据弹性模量计算了该系列化合物的声速和德拜温度;对此系列化合物进行了电子结构和磁性的研究,并利用轨道杂化理论对三个 Heusler 半金属化合物的磁性起源和 Slater-Pauling 法则给出解释.

2 计算方法

采用基于密度泛函理论的全势能线性缀加化平面波方法 (FP-LAPW) 进行计算,使用的软件为 WIEN2k 代码包,所用的交换关联势为在合金计算中使用最为广泛的 Perdew-Burke-Ernzerhof 的 GGA. 在具体计算中,密度泛函理论中的截断参数 $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}} = 9$ (这里的 R_{mt} 是最小的 muffin-tin 球半径, K_{max} 是指平面波扩展中的最大 k 矢量). 在 muffin-tin 球内的球谐函数中扩展到 $l_{\text{max}} = 10$. 四面体网格积分中在布里渊区内选取 5000 个 k 点. 在自洽循环中选择能量和电荷作为收敛标准,收敛标准为默认值.

3 结果与讨论

3.1 结构和力学性质

如果用不等价原子的位置坐标描述不同元素原子所占的位置,定义占据威克夫坐标 $X = (0, 0, 0)$ 为 A 位, $X' = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 为 B 位, $Y = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

为 C 位, 主族元素 $Z = (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ 为 D 位, 按照 Heusler 化合物元素排布的价电子规则^[21], 价电子较多的过渡金属元素首先占据 C 位, 然后占据 A 位, 价电子最少的过渡金属元素首先占据 B 位, 主族元素优先占据 D 位. 图 1 给出了 LiMgPdSb 型 Heusler 化合物的晶体结构, 这一类结构的空间群为 $F-43m$ (216), 晶胞结构可以看成是 4 个面心立方子晶格套嵌而成. 本文所计算的化合物按照以上占据法则填充各个不等价晶位, 即 CoMnZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) 这种结构中 Co 元素占据 A 位, Mn 占据 B 位, Zn 占据 C 位, D 位为不同的主族元素. 首先, 对于四个 LiMgPdSb 型 Heusler 化合物, 在考虑自旋极化的情况下进行了体积优化, 得到了能量和体积的关系曲线. 使用 GGA 计算总能量和体积关系通过三阶的 Murnaghan 状态方程^[22]进行拟合, 进而获得能量基态的性质. 表 1 列出了通过体积优化得到的平衡晶格常数 a_0 、体积弹性模量 B 、压力导数 B' 和总能量 E_0 . 从表 1 观察到 CoMnZnPb 具有最小的体积弹性模量, 而 CoMnZnGe 和 CoMnZnSi 的体积弹性模量较大. 关于 CoMnZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) 四种化合物的基本电子结构和我们之前采用 LSDA 计算得到的结果^[20]相同, 根据使用两种不同的泛函计算结果的一致性, 证实我们对于 CoMnZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) 四种物质的计算是可信的.

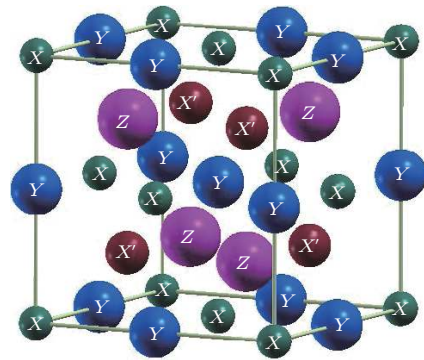


图 1 LiMgPdSb 型 Heusler 合金的结构示意图
Fig. 1. Structure of LiMgPdSn-type Heusler alloys.

通过计算弹性常数 C_{ij} 探究物质的组成稳定性, 这些常数在描述材料的力学性能中是不可或缺的, 因为它们和各种基本固态现象密切相关, 比如原子间成键、状态方程和声子谱; 同时弹性性能将影响比热、热膨胀、德拜温度等热力学性能. 更重要的是, 弹性常数在固体力学性能的实际应用中是

表 1 CoMnZnSi, CoMnZnGe, CoMnZnSn, CoMnZnPb 四种化合物对应的平衡晶格常数 a_0 、体积弹性模量 B 、压力导数 B' 和平衡能量 E_0

Table 1. Calculated equilibrium lattice parameters a_0 , bulk modulus B , its pressure derivative B' and equilibrium energy E_0 for CoMnZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) compounds.

Material	$a_0/\text{\AA}$	B/GPa	B'	E_0/Ryd
CoMnZnSi	5.81	163.57	4.56	- 9276.59
CoMnZnGe	5.93	154.83	3.78	- 12894.68
CoMnZnSn	6.18	122.29	5.20	- 21054.64
CoMnZnPb	6.35	67.80	10.15	- 50552.93

必不可少的: 弹性常数是应变 ε_i 与应力 σ_i 之间的比例系数, $\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_i$, 因此弹性常数可以确定作用在晶格上的外力与形变的关系, 一般情况下共有 21 个独立的弹性常数 C_{ij} , 但是由于我们研究的立方晶体的对称性使之减少为 3 个 (C_{11}, C_{12} 和 C_{44}), 在计算弹性常数 C_{ij} 时, 将总能量看作体积和残余应变的函数, 更详细的计算可参阅文献[23]. 弹性常数 C_{ij} 可由 CoMnZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) 单晶通过第一原理程序的弹性常数模块计算得到, 然而实验制备材料常为多晶, 因此对多晶而言, 估算其对应的弹性模量很重要, 可用以下公式推测其他的力学参数, 如剪切弹性模量 G 、杨氏模量 E 、泊松比 ν 和剪切各向异性常数 A [19,24]:

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}, \quad (1)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (2)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}, \quad (3)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}. \quad (4)$$

计算得到的 3 个独立弹性常数、剪切弹性模量、杨氏模量、泊松比和剪切各向异性常数列于表 2 中. 根据稳定性原理, 我们所研究的物质在其能量最低的结构类型下力学性能更稳定, 对于所有物质组成 Cauchy 应力 [25,26] ($p_c = C_{11} - C_{44}$) 恒为正. 脆性和韧性等力学性能可以做如下解释: 根据 Pugh[27]给出的简单关系式, 将材料的塑性性能与弹性模量的联系表示为 B/G ; 对于区分脆性材料和韧性材料的临界值, Pugh 认为该比例值接近 1.75, 如果 $B/G > 1.75$, 材料表现出韧性的性能, 否则材料表现出脆性性能; 还有一种说法是建议将 $B/G = 2.67$ 作为临界指标. 当然根据我们的计算, 四个化合物 B/G 均大于 5, 无论采用何种判

据, 体系均体现出较好的韧性. 另外 C_{11} 的值反映沿着晶体主方向的单轴压缩, 其值大于 C_{44} 表明晶体承受剪切的性能弱于承受单轴压缩的性能, 计算得到的体积弹性模量和杨氏模量表明, 这些物质组成具有较强的不可压缩性, 一般认为离子材料的典型泊松比 ν 为 0.25[28], 计算中得到的物质泊松比大于 0.25, 表明金属键对于化合物的组成有较大的贡献. 根据 GGA 计算得到物质的剪切各向异性因数列于表 2 中, 对于各向同性晶体而言, 这个因数 A 为 1, 小于或者大于这个数值都是由于剪切各向异性所导致, 负值表明这些组成具有较低的剪切各向异性性能, 故决定了在其实验合成的过程中具有较低的概率出现微裂纹和结构缺陷[29].

根据计算得到的杨氏模量 E 、体积弹性模量 B 和剪切弹性模量 G , 可根据平均声速 v_m 估计德拜温度[30]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi V_a} \right)^{-\frac{1}{3}} \cdot v_m, \quad (5)$$

式中 h 为普朗克常数; k_B 为玻尔兹曼常数; V_a 是原子体积; 多晶材料中平均声速由参考文献[30]给出,

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}}, \quad (6)$$

这里 v_l 和 v_t 分别是纵向和横向声速, 通过剪切弹性模量 G 和体积弹性模量 B 由维纳方程[19]求得,

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (8)$$

在稳定结构状态对 CoMnZnSi, CoMnZnGe, CoMnZnSn 和 CoMnZnPb 计算得到的声速和德拜温度在表 3 中列出, CoMnZnPb 表现出最低的德拜温度, CoMnZnGe 得到最高值.

表 2 计算得到的各化合物的单晶弹性常数 C_{ij} 、多晶剪切模量 G 、杨氏模量 E 、泊松比 ν 和剪切各向异性常数 A
 Table 2. Calculated single crystal elastic constants C_{ij} and polycrystalline elastic modulus (shear modulus G , Young's modulus E , Poisson's ratio ν) shear anisotropic factor A for compounds.

Material	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	E	ν	A
CoMnZnSi	106.37	175.86	73.27	0.76	2.27	0.50	-2.11
CoMnZnGe	94.93	150.45	60.36	0.97	2.90	0.50	-2.17
CoMnZnSn	94.17	130.42	60.59	4.87	14.41	0.48	-3.34
CoMnZnPb	58.98	97.61	30.17	-1.69	-5.12	0.51	-1.56

表 3 计算得到的温度压力均为 0 状态下的纵向 (v_l)、横向 (v_t)、平均声速 (v_m) 和德拜温度 (θ_D)
 Table 3. Calculated longitudinal (v_l), transverse (v_t), and average (v_m) sound velocity and Debye temperature (θ_D) for compounds.

Material	$v_t/ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$v_l/ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$v_m/ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	θ_D/K
CoMnZnSi	3732.6	3178.9	2341	208.63
CoMnZnGe	1366	1001.9	6397.9	284.78
CoMnZnSn	3030	8999.9	2901.3	172.36
CoMnZnPb	1147	4121.8	7588.8	81.813

3.2 电磁性质

利用 GGA 方法计算系列化合物 CoMnZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) 的电子结构特性, 通过计算得到的自旋向上和自旋向下的总态密度 (TDOS) 和分波态密度 (PDOS) 来表示. 化合物 CoMnZnSi, CoMnZnGe, CoMnZnSn 和 CoMnZnPb 的 TDOS 和 PDOS 分别如图 2 所示. 从这些结果中, 我们注意到 CoMnZnSi, CoMnZnGe, CoMnZnSn 三个样品在平衡晶格常数都显示出半金属的态密度特性; 但是 CoMnZnPb 化合物在平衡态时自旋向下的态密度并不为零, 即显示为非半金属. 我们也用 LSDA 做了对应的计算, 虽然采用 GGA 优化得到的平衡晶格常数比 LSDA 的要大, 但是自旋向下的半金属带隙量值并没有增大, 化合物 CoMnZnSi 两种泛函得到的半金属带隙是一样的, 均为 0.66 eV. 而 CoMnZnGe 化合物采用 GGA 得到较大的晶格常数却得到更小的半金属带隙^[20]. 从 TDOS 中可以把研究的 TDOS 结构分成两个区域: 一个区域为低于 -7 eV 和高于 5 eV 以外的范围, 这个区间的态密度从 PDOS 分析可知是主要来自于 s, p 元素 Si/Ge/Sn/Pb 和满壳层 Zn 的贡献; 另外一个区域是处在 -7 eV 和 5 eV 之间的部分, 表现出强烈的 3d 元素 Co, Mn 的杂化. 这些 3d 过渡金属的 d 态杂化不仅产生了带隙而且是产生半金属性的原因. 为了解 3d 元素 Co, Mn 的杂化以及半金属

属性的物理根源, 在图 3 中给出了自旋向下部分的轨道示意图, 对照图 2 中前三个半金属的 PDOS, 轨道名称之前标注的数字表示简并度. 主族元素 Si, Ge 或 Sn 有 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道, 而且能量均已经填满; Zn 均有 5 个 3d 轨道而且也已经填满, 其自旋磁矩几乎为零. 半金属带隙主要来自于 Co 和 Mn 原子之间的相互作用, 当 Co 和 Mn 由于晶体场劈裂形成 d-d 杂化时, 其 d 轨道分裂为 1 个二重简并 e_g 态和 1 个三重简并的 t_{2g} 态. 正如图 3 中所示, Co 的 t_{2g} 与 Mn 的 t_{2g} 杂化形成三重简并的 t_{2g} 填充费米面以下的 d 杂化轨道以及费米面以上未填充的三重简并的 t_{2g} 杂化轨道; e_g 轨道和 t_{2g} 轨道类似, 形成已填充的二重简并的 e_g 轨道和未填充的二重简并的 e_g 杂化 d 轨道. 因此, 自旋向下的能带共包含 14 个已填充态: Si, Ge 或 Sn 的 $1 \times s$ 和 $3 \times p$, Zn 原子的 $2 \times e_g$ 和 $3 \times t_{2g}$, Co 和 Mn 的 d-d 杂化 $2 \times e_g$ 和 $3 \times t_{2g}$. 在自旋向上的能带中, 剩余的价电子完全填充. 这就解释了这些化合物遵守的 $M_t = Z_t - 28$ 的 Slater-Pauling 法则^[2,3].

为了更清楚地了解磁场属性, 研究了化合物的总磁矩和局域磁矩. 各个磁矩值列在表 4 中, 是经过电子结构计算得到的总磁矩, 前 3 个样品中的计算值和根据 Slater-Pauling 准则中的 $M_t = Z_t - 28$ 得到的结果完全一致, 通过态密度图也证明

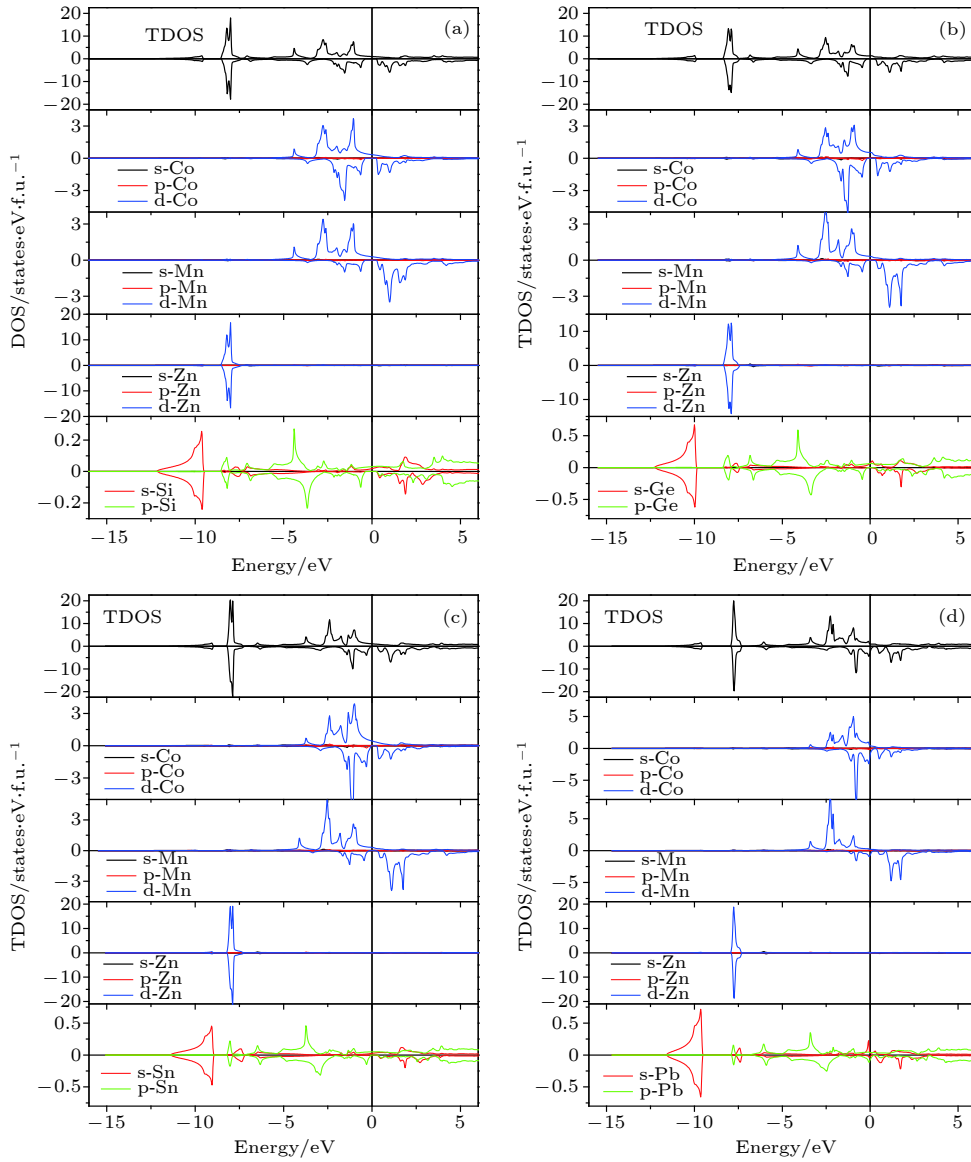


图 2 四个化合物的态密度图, 其中最上方的是 TDOS, 下方分别为各原子的 PDOS (a) CoMnZnSi; (b) CoMnZnGe; (c) CoMnZnSn; (d) CoMnZnPb

Fig. 2. Totals and Partial density of states (TDOS, PDOS) in their stable structure: (a) CoMnZnSi; (b) CoMnZnGe; (c) CoMnZnSn; (d) CoMnZnPb.

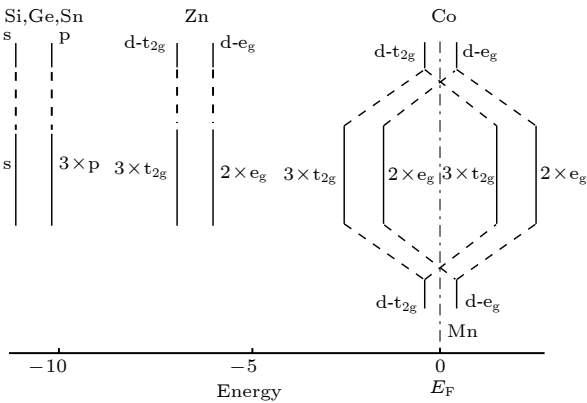


图 3 自旋向下轨道填充状态示意图

Fig. 3. Sketch of the spin-down orbital's occupied states.

CoMnZnSi, CoMnZnGe, CoMnZnSn 三个化合物都是半金属铁磁体, 而且都是在自旋向下方向出现带隙. 最后一个 CoMnZnPb 化合物磁矩与 Slater-Pauling 法则预测曲线出现偏离, 磁矩并非整数且没有实现 100% 自旋极化, 表明其为非半金属. 分析计算得到的各个特定元素磁矩的值可知, 磁性的贡献主要来自于 Co 和 Mn 原子, 尤其是 Mn 的作用更大, 导致产生最高的磁矩值. 所计算的四个化合物中贵金属 Zn 和主族元素 Z 原子的磁矩极小, 几乎可以忽略不计. 这与前面态密度图和轨道填充示意图分析结果一致.

表 4 每分子式总自旋磁矩 M_t 、间隙区磁矩 M_i 和各原子磁矩 (M_X , M'_X , M_Y , M_Z)、自旋极化率
Table 4. Total, interstitial and local magnetic moments, calculated spin-polarization.

Material	M_t/μ_B	M_i/μ_B	M_X/μ_B	M'_X/μ_B	M_Y/μ_B	M_Z/μ_B	Spin polarization ratio/%
CoMnZnSi	4.00	0.0872	0.91	3.01	0.01	-0.02	100
CoMnZnGe	4.00	0.0005	0.81	3.20	0.02	-0.03	100
CoMnZnSn	4.00	-0.0321	0.74	3.34	-0.01	-0.04	100
CoMnZnPb	4.34	-0.0181	0.87	3.49	-0.02	-0.01	47

4 结 论

通过第一原理计算理论预测了 CoMnZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) 系列 Heusler 化合物的力学性质、电子结构和磁性. 力学性质计算结果显示化合物抗弹性变形稳定, 在制备过程也不易出现微裂纹和结构缺陷; 非半金属的 CoMnZnPb 表现出最低的德拜温度, 而 CoMnZnGe 得到最高值. 电子结构计算显示 CoMnZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) 三个化合物属于半金属铁磁体, 但是 CoMnZnPb 化合物并不显示半金属性. 此外 CoMnZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) 三个化合物的磁矩通过 Slater-Pauling 法则计算得到的量值与第一原理计算得到的完全一致, 即磁矩为整数且自旋极化率为 100%. 通过态密度图和原子磁矩数值发现 3d 元素 Co, Mn 对半金属化合物的磁性贡献明显, 并且利用轨道杂化理论解释了磁矩为整数并符合 Slater-Pauling 法则的原因. 综上所述, CoMnZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) 三个半金属铁磁体的磁性和自旋极化率使其有望成为制作自旋电子学器件的备选材料.

参考文献

- [1] Bernevig B A, Hughes T L, Zhang S C 2006 *Science* **314** 1757
- [2] Galanakis I, Dederichs P H, Papanikolaou N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 174429
- [3] Skafoutros S, Ozdogan K, Sasioglu E, Galanakis I 2013 *Phys. Rev. B* **87** 024420
- [4] Luo H, Meng F, Liu H, Li J, Liu E, Wu G, Zhu X, Jiang C 2012 *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 2127
- [5] Luo H, Liu G, Meng F, Wang L, Liu E, Wu G, Zhu X, Jiang C 2011 *Computat. Mater. Sci.* **50** 3119
- [6] Gao Q, Li L, Lei G, Deng J B, Hu X R 2015 *J. Magn. Magn. Mater.* **379** 288
- [7] Bainsla L, Mallick A I, Coelho A A, Nigam A K, Varaprasad B, Takahashi Y K, Alam A, Suresh K G, Hono K 2015 *J. Magn. Magn. Mater.* **394** 82
- [8] Berri S, Maouche D, Ibrir M, Zerarga F 2014 *J. Magn. Magn. Mater.* **354** 65
- [9] Ozdogan K, Sasioglu E, Galanakis I 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 193903
- [10] Halder M, Mukadam M D, Suresh K G, Yusuf S M 2015 *J. Magn. Magn. Mater.* **377** 220
- [11] Venkateswara E Y, Gupta S, Varma M R, Singh P, Suresh K G, Alam A 2015 *Phys. Rev. B* **92** 224413
- [12] Bainsla L, Yadav A K, Venkateswara Y, Jha S N, Bhattacharyya D, Suresh K G 2015 *J. Alloys Compounds* **651** 509
- [13] Al-zyadi J M K, Gao G Y, Yao K L 2015 *J. Magn. Magn. Mater.* **378** 1
- [14] Yao Z Y, Sun L, Pan M M, Sun S J, Liu H J 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 217501 (in Chinese) [姚仲瑜, 孙丽, 潘孟美, 孙书娟, 刘汉军 2018 物理学报 **67** 217501]
- [15] Huang H S, Sun J, Wu B, Yang X D, Li P 2018 *Mater. Reports* **32** 2124 (in Chinese) [黄海深, 孙剑, 吴波, 杨秀德, 李平 2018 材料导报 **32** 2124]
- [16] Alijani V, Ouardi S, Fecher G H, Winterlik J, Naghavi S S, Kozina X, Stryganyuk G, Felser C, Ikenaga E, Yamashita Y, Ueda S, Kobayashi K 2011 *Phys. Rev. B* **84** 224416
- [17] Klaer P, Balke B, Alijani V, Winterlik J, Fecher G H, Felser C, Elmers H J 2011 *Phys. Rev. B* **84** 144413
- [18] Vajihel A, Juergen W, Gerhard H F, Naghavi S S, Stanislav C, Thomas G, Claudia F 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 046001
- [19] Benkabou M, Rached H, Abdellaoui A, Rached D, Khenata R, Elahmar M H, Abidri B, Benkhetou N, Bin-Omran S 2015 *J. Alloys Compd.* **647** 276
- [20] Jia L Y, Xu J L, Zhao R B, Pan H, Shen J L, Yuan L Y, Li G K, Ma L, Zhen C M, Hou D L 2018 *J. Supercond. Nov. Magn.* **31** 1067
- [21] Xin Y P, Ma Y X, Hao H Y, Meng F B, Liu H Y, Luo H Z 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 147102 (in Chinese) [辛月朋, 马悦兴, 郝红月, 孟凡斌, 刘何燕, 罗鸿志 2016 物理学报 **65** 147102]
- [22] Murnaghan F 1944 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **50** 697
- [23] Rached H, Rached D, Khenata R, Reshak A H, Rabah M 2009 *Phys. Status Solidi (b)* **246** 1580
- [24] Rached H, Rached D, Rabah M, Khenata R, Reshak A H 2010 *Physica B: Condens. Matter* **405** 3515
- [25] Pettifor D G 1992 *Mater. Sci. Technol.* **8** 345
- [26] Kanchana V, Vaitheeswaran G, Ma Y, Xie Y, Svane A, Eriksson O 2009 *Phys. Rev. B* **80** 125108
- [27] Pugh S F 1954 *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **45** 823
- [28] Haines J, Leger J, Bocquillon G 2001 *Ann. Rev. Mater. Res.* **31** 1
- [29] Biskri Z E, Rached H, Boucheur M, Rached D 2014 *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **32** 345
- [30] Anderson O L 1963 *J. Phys. Chem. Solids* **24** 909

Structure and half-metallic ferromagnetism of quaternary Heusler compounds CoMnZnZ^*

Xu Jia-Ling¹⁾ Jia Li-Yun^{1)2)†} Jin Xiao-Qing¹⁾ Hao Xing-Nan¹⁾
 Ma Li²⁾ Hou Deng-Lu²⁾

1) (*Department of Mathematics and Physics, Hebei Institute of Architecture Civil Engineering, Zhangjiakou 075000, China*)

2) (*College of Physics and Information Engineering, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China*)

(Received 17 February 2019; revised manuscript received 16 May 2019)

Abstract

Using the first principle full-potential linearized augmented wave method we study the electronic structure and elastic and magnetic properties of CoMnZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) LiMgPdSn-type Heusler alloys. These compounds have the composition CoMnZnZ with 1 : 1 : 1 : 1 stoichiometry, where Z denotes the main group element Si, or Ge, or Sn, or Pb. The exchange-correlations are treated within the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof. For each of all studied Heusler alloys, the ferromagnetic state is considered to be more stable than the paramagnetic state, judged by the energy. The total energy of the magnetic calculation is lower than that of the nonmagnetic state for each of all three series compounds at the equilibrium lattice constant, indicating that the magnetic state is more stable than the nonmagnetic state. We determine the elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} , which have not been established previously in experiment nor in theory. The elastic constant indicates the weakened resistance to shear deformation compared with the resistance to unidirectional compression. We derive other mechanical parameters, i.e., the shear modulus G , Young's modulus E , Poisson's ratio ν , and shear anisotropic factor A , which are the important elastic moduli for applications. These compounds each have a lower anisotropy and possess a low probability to develop micro-crack or structural defect in its growing process. The sound velocity and Debye temperature for each of the CoMnZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) compounds in their stable structure are calculated. The CoMnZnPb exhibits the lowest Debye temperature, and the highest value is observed for CoMnZnGe . The electronic structure calculations show that CoMnZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) each exhibit a gap in the band of minority states, and they are clearly half-metallic ferromagnets, except for the CoMnZnPb . The CoMnZnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) compounds and their magnetic moments are in reasonable agreement with the Slater-Pauling rule, and they comply with a Slater-Pauling rule of $M_t = Z_t - 28$, which indicates the half metallicity and high spin polarization for these compounds. The CoMnZnSi compound has the largest half-metallic gap value and the gap is about 0.66 eV. The magnetic properties are primarily determined by the Mn atoms, which contribute the highest magnetic moments. The local moment of the Z element atom is negligibly small. The hybridization of the d orbitals between Co and Mn can explain the origin of the Slater-Pauling rule in half-metallic quaternary Heusler alloys. The half-metallic gap comes mainly from the interaction between the Co and Mn atoms.

Keywords: Heusler compounds, half metallic materials, first principle, electronic structure

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

DOI: 10.7498/aps.68.20190207

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11504247), the Hebei Natural Science Foundation, China (Grant Nos. A2018205144, E2016205268), the Department of Science and Technology of Hebei Province Scientific and Technological Research Project, China (Grant Nos. 13211032, 15211036), the Financial Support from Science and Technology Plan Projects of Zhangjiakou City, China (Grant No. 1611070A), and the Ph. D. Programs Foundation of Hebei Institute of Architecture Civil Engineering, China.

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