

Sb 系 half-Heusler 合金磁性及电子结构的 第一性原理研究*

文黎巍^{1)†} 王玉梅¹⁾ 裴慧霞¹⁾ 丁俊²⁾

1) (周口师范学院物理与电子工程系, 周口 466001)

2) (中国科学院物理研究所, 国家凝聚态物理实验室, 北京 100190)

(2010年5月2日收到; 2010年7月15日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算了 Sb 系 half-Heusler 合金 $XY\text{Sb}$ ($X = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}; Y = \text{Mn}, \text{Cr}$) 的晶体结构、磁性及电子结构. 计算结果表明, 在平衡晶格常数下, 合金 NiMnSb 为半金属, 其他为金属. 合金的总磁矩主要由 Y 元素自旋磁矩贡献, 随着元素 X 原子序数减小, 费米能级移向自旋向下能带导带底; 压缩使费米能级上移, 远离 Sb 原子 p 能带, PtMnSb, PdMnSb 与 NiCrSb 在压应力下可实现金属—磁性半金属转变.

关键词: 第一性原理, 磁性, 电子结构, 金属—磁性半金属转变

PACS: 71.30.+h, 75.50.Cc

1. 引言

具有铁磁性质和半金属性的 Heusler 或 half-Heusler 合金对于新型功能材料的开发起到了巨大的作用, 使其在电子信息, 航空航天, 计算机, 医学等领域都展现出巨大的开发潜力和广阔的应用前景, 成为目前材料物理研究的热点之一^[1-12].

铁磁性的 half-Heusler 合金研究中, Si 系研究的较多^[13-16], 其研究表明, 大部分此系合金显半金属性, 其晶胞磁矩为整数, 并且具有高的居里温度. Half-Heusler 合金通式 XYZ 各元素对其合金磁性和电子结构的影响及规律研究较少, 基于此, 本文计算了 Sb 系 half-Heusler 合金 $XY\text{Sb}$ ($X = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}; Y = \text{Mn}, \text{Cr}$) 的晶体结构、磁性、电子结构以及拉伸和压缩对材料电子结构的影响, 重点研究了合金的铁磁性半金属性, 讨论了 X 和 Y 元素对费米能级位置的影响和规律. 最后根据 NiMnSb 的半金属性随拉伸和压缩的变化规律, 计算得到 PtMnSb, PdMnSb 和 NiCrSb 在压缩时发生金属—磁性半金属转变.

2. 计算方法

计算使用基于密度泛函理论 (DFT) 框架下的

Vienna ab-initio Simulation Package (VASP) 程序软件包来完成的, 交换关联能函数采用了广义梯度近似 (GGA). 采用投影缀加波函数 (PAW) 方法来描述价电子与芯电子的相互作用, 平面波截断能取为 300 eV, 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 形式的特殊 k 点法, 晶格常数优化和自洽计算取为 $13 \times 13 \times 13$ 形式, 态密度计算取为 $21 \times 21 \times 21$ 形式, 收敛判据为能量变化小于 10^{-4} eV.

3. 结果和讨论

3.1. 晶格常数和磁性

表 1 列出了 $XY\text{Sb}$ ($X = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}; Y = \text{Mn}, \text{Cr}$) 优化后的平衡晶格常数, 以及在各自平衡晶格常数下的总磁矩和各原子的局域自旋极化磁矩. PtCrSb 结构与 half-Heusler 有一点差别, 其 Sb 和 Cr 原子距理想位置有微小偏移^[17], 为便于比较本文仍采用理想结构计算. 由表 1 可以看出, XMnSb 的平衡晶格常数随着 X 原子序数和半径的增大而增大, 当 X 为 Pd 和 Pt 时差别较小. 括号内与其他计算结果进行比较, 结果差别分别由不同计算方法 (文献 [18] XMnSb 采用全势线性 muffin-tin 轨道方法计算) 和

* 河南省周口师范学院青年科研基金 (批准号: zknuqn201047B) 资助的课题.

† E-mail: wen-lw@sohu.com

不同交换关联函数(文献[19]采用 LDA 交换关联函数)引起.

表 1 XMnSb 的平衡晶格常数、自旋向下带隙、总磁矩和各原子的局域自旋磁矩

	晶格常数 a_0/nm	带隙/eV	自旋磁矩(X)/ μ_B	自旋磁矩(Y)/ μ_B	自旋磁矩(Sb)/ μ_B	总磁矩/ μ_B
NiMnSb	0.591 (0.592 ^[18])	0.48	0.248	3.644	-0.058	4.00
PdMnSb	0.622 (0.623 ^[18])	0.36	0.099	3.884	-0.077	4.06
PtMnSb	0.624 (0.623 ^[18])	0.70	0.089	3.830	-0.063	4.02
NiCrSb	0.589 (0.586LDA ^[19])	0.34	0.016	3.054	-0.114	3.05
PdCrSb	0.622	0.26	-0.037	3.426	-0.141	3.34
PtCrSb	0.623	0.60	-0.081	3.299	-0.109	3.21

X 原子拥有 10 个价电子, Mn 和 Cr 分别拥有 7 个和 6 个, Sb 有 5 个, 因此 XMnSb 每个原胞的总的价电子数为 22, 而 XCrSb 总价电子数为 21. 由表 1 看出, 只有 NiMnSb 的总磁矩 $4\mu_B$ 符合磁性半金属 half-Heusler 合金的 $M = N_v - 18$ 原则^[13], N_v 为原胞的总的价电子数, M 为单个原胞的总磁矩. 其他 XMnSb 和 XCrSb 合金总磁矩分别在 $4\mu_B$ 和 $3\mu_B$ 附近, 但不是整数, 说明 Sb 系的这六种 half-Heusler 合金只有 NiMnSb 为半金属, 和 3.2 的能带图一致. XMnSb 的磁性和电子结构与以往的理论 and 实验符合的很好^[18,20,21]. 由各原子的局域自旋磁矩看出, Y 原子对合金的总磁矩贡献最大, X 原子 d 电子与 Mn 或 Cr 原子的 d 电子杂化, 具有弱自旋磁矩, Sb 原子的价电子主要来自 5s 和 5p, 与 Mn 或者 Sb 的 d 电子有弱反铁磁耦合, 在六种合金中都具有方向相反较小的自旋磁矩.

3.2. 能带结构和态密度

图 1, 图 2 分别为 XMnSb 和 XCrSb 的自旋极化能带结构图, 虚线部分代表自旋向上能带, 均为金属性, 黑色实线代表自旋向下能带, 费米能级设为能量零点. 从图中可以看出, 六种合金的自旋向下能带均有能隙, 但只有 NiMnSb 费米能级处于能隙中间, 其余都有能带穿越费米能级. 因此在平衡晶格下, 只有 NiMnSb 为磁性半金属, 其他均为金属. 不同合金自旋向下能带带隙由表 1 所列. 由图 1, 2 知, 元素 Y 不变, 随着元素 X 原子序数的增大, 费米能级离带隙上能带底的距离越来越大, 对于 XMnSb 其值依次为 0.27, 0.56, 0.78 eV, 对于 XCrSb 为 0.55, 1.08, 1.12 eV, XMnSb 比相对应的 XCrSb 的值小.

为了分析 Sb 系合金的电子结构特性, 图 3, 图 4 分别画出了 XMnSb 和 XCrSb 的自旋向上和向下态

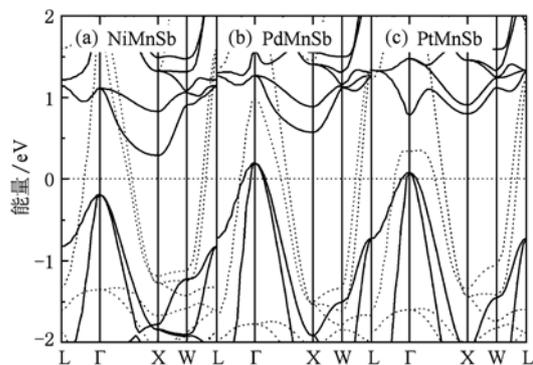


图 1 XMnSb 的能带结构, 虚线表示自旋向上能带

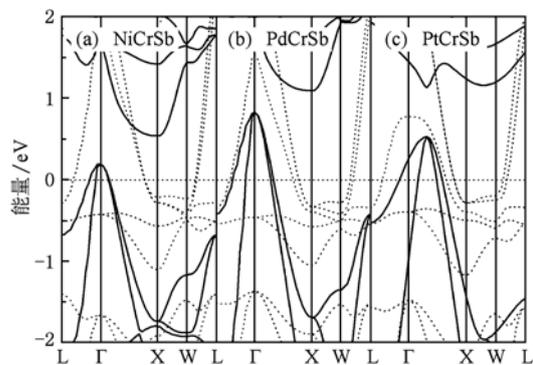


图 2 XCrSb 的能带结构, 虚线表示自旋向上能带

密度图. 由图看出, 六种合金的自旋向上能带均没有带隙, 显金属性, 自旋向下能带均有一带隙, 但只有 NiMnSb 的费米能级处在带隙的中间, 显半导体性, PtMnSb 的费米能级处在带隙的左边缘, 其他四种合金费米能级处在带隙左侧外, 其中 PdMnSb 和 NiCrSb 非常接近带隙边缘, 和能带图是一致的. 六种合金态密度 -2.5 eV 左右主要由 X, Y 原子的 d 能态占据, -5 eV 左右主要由 Sb 原子 p 态占据, p, d 能态明显杂化, Sb 原子 s 态孤对电子占据 -10 eV

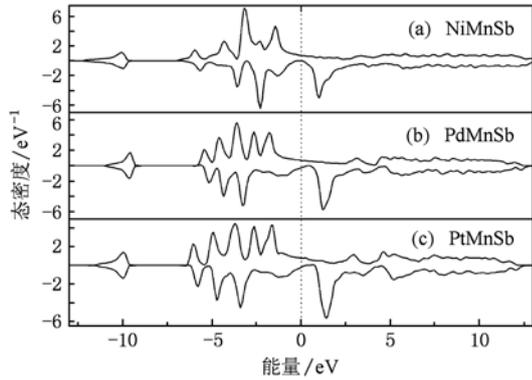


图3 XMnSb 的态密度

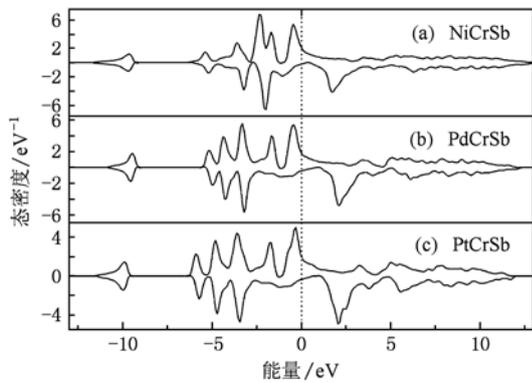


图4 XCrSb 的态密度

附近. 结合表 1 中 X 元素局域自旋磁矩数值分析, 对于 XMnSb , 随着 X 原子序数的增大, X 原子 d 能态下移, 与 Mn 原子 d 能态之间杂化减小, 使 X 原子的磁矩变小; 对于 XCrSb , Cr 原子磁矩比 Mn 小, X 原子 d 能态与 Cr 原子 d 能态杂化作用更小, 随着 X 原子序数的增大, 杂化作用减小, Pd 和 Pt 甚至与 Cr 产生反铁磁作用, 在合金中具有弱的与 Cr 自旋方向相反的自旋磁矩.

3.3. 应力对 NiMnSb 的影响

实验中晶体外延生长需要衬底, 不可避免会有应力产生, 因此我们对 Sb 系六种 half-Heusler 合金

中唯一的半金属合金 NiMnSb 做了拉伸和压缩计算, 研究其电子结构在应力作用下的变化规律. 表 2 列出了 NiMnSb 拉伸和压缩 2% 和 5% 后的总磁矩、各原子的自旋磁矩和自旋向下能带的带隙. 从表中看出, 带隙随着 NiMnSb 的拉伸而减小, 压缩而增大, NiMnSb 在拉伸和压缩 2% 时, 总磁矩仍为 $4\mu_B$, 而拉伸和压缩增大到 5% 时, 总磁矩分别增大到 $4.07\mu_B$ 和减小到 $3.96\mu_B$, 不再是整数, 说明应力可以调节 NiMnSb 的总磁矩, 使其在应力下发生磁性半金属—金属转变, 与磁性半金属要求的 $M = N_l - 18$ 原则符合很好. 从各原子的自旋磁矩看出, Mn 和 Sb 原子的自旋磁矩与晶格常数成正比例变化, 而 Ni 原子成反比例变化, 可以这样理解: NiMnSb 合金磁性主要由 Mn 原子产生, Ni 与 Mn 的 d 电子杂化产生弱自旋磁矩, 当晶格常数增大时, Ni 和 Mn 之间 d 电子的杂化减小, Mn 磁矩增大, Ni 磁矩随之减小, 而 Sb 与 Mn 之间是反铁磁耦合, 随着杂化作用减小, Sb 磁矩变大.

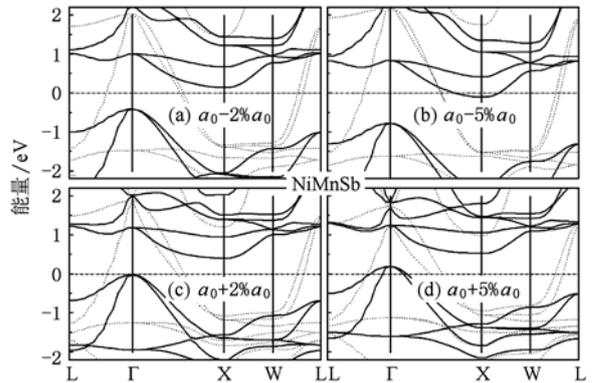


图5 NiMnSb 拉伸和压缩 2% 与 5% 后的能带结构

图 5 为 NiMnSb 拉伸和压缩 2% 与 5% 后的能带结构, 从图中可以看出, NiMnSb 拉伸和压缩 2% 后仍保持其半金属性, 拉伸后, 自旋向下能带带隙变窄, 费米能级向价带移动, 与导带距离变大; 压缩后, 带隙变宽, 费米能级向导带移动, 价带变宽. 压缩 5% 后, 自旋向下能带导带底下移穿越费米能级,

表 2 NiMnSb 拉伸和压缩后的自旋向下带隙、总磁矩和各原子的自旋磁矩

晶格常数/ a_0	带隙/eV	自旋磁矩(Ni)/ μ_B	自旋磁矩(Mn)/ μ_B	自旋磁矩(Sb)/ μ_B	总磁矩/ μ_B
1.05	0.34	0.149	3.848	-0.072	4.07
1.02	0.42	0.205	3.713	-0.066	4.00
0.98	0.54	0.296	3.574	-0.047	4.00
0.95	0.66	0.343	3.447	-0.032	3.96

拉伸 5% 后自旋向下能带价带顶上移穿越费米能级,均由磁性半金属转变为金属.

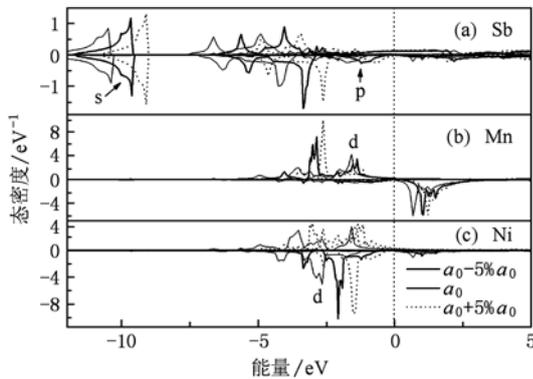


图 6 NiMnSb 原子投影态密度

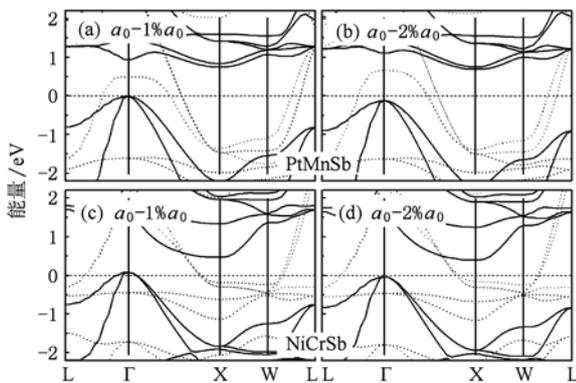


图 7 PtMnSb 与 NiCrSb 压缩 1% 与 2% 后的能带结构

图 6 为 NiMnSb 的原子投影态密度图. 由图看出, Mn 自旋向下态密度几乎为零, Ni 自旋向下态密度距离费米能级较远, 而 Sb 的 p 电子在费米能级附近有较大态密度. 压缩时, Sb 的 p 电子与 d 电子杂化加强, 费米能级向上移动, 使 Sb 的 p 电子态密度远离费米能级, 同时 Mn 的 d 电子空态接近费米能级, 压缩 5% 时 Mn 的 d 电子空态穿越费米能级, 由磁性半金属转变为金属. 拉伸时与此相反, 费米能

级下移, p 态接近费米能级. 结合图 5, 发现在 XYSb 合金中, 如果自旋向下能带中价带穿越费米能级, 通过压缩可以使能带下移, 进而实现金属—磁性半金属转变. 同时考虑磁性半金属 half-Heusler 合金 $M = N_t - 18$ 原则, 合金总磁矩接近整数时通过拉伸压缩调节, 结合表 1, PdCrSb 与 PtCrSb 磁矩与 $3\mu_B$ 差别较大, 因此只对 PdMnSb, PtMnSb, NiCrSb 进行压缩. 图 7 给出 PtMnSb 与 NiCrSb 压缩 1% 与 2% 的能带图, 可以清楚的看到压缩 2% 后两者均实现金属—磁性半金属转变. 而 PdMnSb 压缩 3% 后也实现金属—磁性半金属转变, 结果类似图 7, 不再给出.

4. 结 论

用基于第一性原理 vasp 软件程序包, 计算了 Sb 系 half-Heusler 合金 XYSb ($X = Ni, Pd, Pt; Y = Mn, Cr$) 的晶体结构、磁性及电子结构, 并总结了半金属合金 NiMnSb 拉伸和压缩后的磁性和电子结构变化规律. 计算结果表明, 六种合金的平衡晶格常数随着 X 原子序数增大而增大; 六种合金只有 NiMnSb 为半金属, 其总磁矩为整数 $4\mu_B$ 符合半金属 half-Heusler 合金的 $M = N_t - 18$ 原则; Y 原子自旋极化磁矩对合金的总磁矩贡献最大, Sb 原子的极化较弱, 但在六种合金中都是反磁性的; 当元素 Y 不变, 随着元素 X 原子序数的增大, 自旋向下能带费米能级离带隙上能带底的距离越来越大; 半金属 NiMnSb 在拉伸和压缩 2% 后仍保持其半金属性, 而拉伸和压缩 5% 后变为金属, 自旋向下能带带隙随着 NiMnSb 的拉伸而变窄, 压缩而变宽; 拉伸后, 费米能级向价带与拉伸系数成正比例移动, 压缩后, 费米能级向导带与压缩系数成反比例移动. 磁矩接近整数的 half-Heusler 合金, 拉伸可使总磁矩增大, 压缩可使总磁矩减小, 由此计算验证了 PtMnSb, NiCrSb, PdMnSb 在压应力作用下可以实现金属—磁性半金属转变.

[1] Godlevsky V V, Rabe K M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 134407
 [2] Debernardi A, Peressi M, Baldereschi A 2003 *Mater. Sci. Eng. C* **23** 743
 [3] Galanakis I, Dederichs P H, Papanikolaou N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 174429
 [4] Hermanowicz M, Jezierski A, Kaczkowski J, Kaczorowski D 2009 *Acta. Phys. Polonica. A* **115** 226

[5] Kulkova S E, Ereemeev S V, Kulkov S S 2004 *Solid State Commun.* **130** 793
 [6] Chen D, Chen J D, Ma J Z, Shi D H, Xu G L, Yu B H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 744
 [7] Eickhoff Ch, Kolev H, Donath M, Rangelov G, Chi L F 2007 *Phys. Rev. B* **76** 205440
 [8] Galanakis I, Dederichs P H, Papanikolaou N 2002 *Phys. Rev. B*

- 66 134428
- [9] Luo L J, Zhong C G, Jiang X F, Fang J H, Jiang Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 521 (in Chinese) [罗礼进、仲崇贵、江学范、方靖淮、蒋青 2010 物理学报 **59** 521]
- [10] Galanakis I 2002 *J. Phys.: Condens. Matter.* **14** 6329
- [11] Kudrnovsky J, Drchal V, Turek I, Weinberger P 2008 *Phys. Rev. B* **78** 054441
- [12] Xie W J, Tang X F, Zhang Q J 2007 *Chin. Phys.* **16** 3549
- [13] Van A D, Kazunori S 2010 *J. Supercond. Nov. Magn.* **23** 79
- [14] Klaer P, Kallmayer M, Blum C G F, Graf T, Barth J, Balke B, Fecher G H, Felser C, Elmers H J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 144405
- [15] Miyao M, Hamaya K 2010 *Thin Solid Films.* **518** S273
- [16] Wurmeh S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 184434
- [17] Antonov V N, Oppeneer P M, Yaresko A N, Perlov A Ya, Kraft T 1997 *Phys. Rev. B* **56** 13012
- [18] Galanakis I, Ostanin S, Alouani M, Dreyse H, Wills J M 2000 *Phys. Rev. B* **61** 4093
- [19] Zhang M, Dai X F, Hu H N, Liu G D, Cui Y T, Liu Z H, Chen J L, Wang J L, Wu G H 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 7891
- [20] Youn S J, Min B I 1995 *Phys. Rev. B* **51** 10436
- [21] Kimura A, Suga S, Shishidou T, Imada S, Muro T, Park S Y, Miyahara T, Kaneko T, Kanomata T 1997 *Phys. Rev. B* **56** 6021

First-principles study of magnetism and electronic structure of Sb-containing half-Heusler alloys

Wen Li-Wei^{1)†} Wang Yu-Mei¹⁾ Pei Hui-Xia¹⁾ Ding Jun²⁾

1) (Department of Physics and Electronic Engineering, Zhoukou Normal University, Zhoukou 466001, China)

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

(Received 2 May 2010; revised manuscript received 15 July 2010)

Abstract

Using the first-principles density functional theory, we calculate the crystal structures, magnetisms and electronic structures of Sb-containing half-Heusler alloys $XY\text{Sb}$ ($X = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$; $Y = \text{Mn}, \text{Cr}$). The calculation results show that alloy NiMnSb is half-metal and the others are metals at equilibrium lattice constant. The contribution of the spin magnetic moment of Y element to the total moment is largest for all alloys. It is found that the Fermi level of the minority spin band shifts closer to the bottom of spin-down conduction band with atomic number of X element reducing. The Fermi level moves up due to the compressive strain, away from p bands of Sb atom. Under the compressive stress, PtMnSb , PdMnSb and NiCrSb can induce metal half-metal transitions.

Keywords: first-principles, magnetism, electronic structure, metal half-metal transition

PACS: 71.30.+h, 75.50.Cc

* Project supported by the Yauths Research Folnd of the Zhoukou Normal University of Henan Province, China (Grant No. zknuqu201047B).

† E-mail: wen-lw@sohu.com