

Heusler 合金 $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ 表面电子结构、磁性和自旋极化的第一性原理研究

姜恩海 朱兴凤 陈凌孚

First-principles study of the electronic structure, magnetism, and spin-polarization in Heusler alloy $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ surface

Jiang En-Hai Zhu Xing-Feng Chen Ling-Fu

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 147301 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.147301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同 N 掺杂构型石墨烯的量子电容研究

Quantum capacitance performance of different nitrogen doping configurations of graphene

物理学报.2015, 64(12): 127301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.127301>

单轴压力下 $\text{Ge}_2\text{X}_2\text{Te}_5$ (X=Sb Bi) 薄膜拓扑相变的第一性原理研究

First-principles study on the uniaxial pressure induced topological quantum phase transitions of $\text{Ge}_2\text{X}_2\text{Te}_5$ (X =Sb Bi) thin films

物理学报.2015, 64(10): 107301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107301>

磁场中的拓扑绝缘体边缘态性质

Edge mode of InAs/GaSb quantum spin hall insulator in magnetic field

物理学报.2015, 64(9): 097302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097302>

I掺杂金红石 TiO_2 (110)面的第一性原理研究

First-principles investigation of iodine doped rutile TiO_2 (110) surface

物理学报.2014, 63(20): 207302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207302>

碳、氧、硫掺杂二维黑磷的第一性原理计算

First-principles calculations of phosphorene doped with carbon oxygen and sulfur

物理学报.2014, 63(20): 207301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207301>

Heusler 合金 $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ 表面电子结构、磁性和自旋极化的第一性原理研究*

姜恩海 朱兴凤[†] 陈凌孚

(南京师范大学物理科学与技术学院, 南京 210023)

(2015年2月2日收到; 2015年2月26日收到修改稿)

基于第一性原理计算方法系统地研究了 L_{21} 和 B_2 结构下的 Heusler 合金 $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ 表面原子的原子弛豫、电子结构、磁性和自旋极化行为。 L_{21} 和 B_2 结构的 $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ 表面由于 Co—Mn 和 Co—Al 的成键差异, 使得不同原子分别发生不同程度的伸缩。与块体相比, Co 和 Mn 原子的自旋磁矩由于表面效应而明显增大, 电子结构计算显示 L_{21} 结构块体中的带隙被表面态破坏, 表面效应使得两种结构的 CoCo 端面自旋极化率降低, 但 MnAl 端面并未受到显著影响, 呈现了较大的自旋极化, 预测其在隧道结中可能具有很好的应用潜力。

关键词: Heusler 合金, 表面, 自旋极化, 磁性

PACS: 73.20.At, 68.35.B-, 75.70.Rf

DOI: 10.7498/aps.64.147301

1 引言

Heusler 合金化合物在许多领域具有巨大的应用潜力, 从自旋电子学、形状记忆合金、可调带隙的半导体到拓扑绝缘体, 都备受关注。在 Heusler 合金中, Co 基 Heusler 合金是研究得较多的 Heusler 合金之一, 因其在费米面边缘可能存在完全极化, 可成为一种半金属铁磁材料(half-metallic ferromagnets, HMFs)^[1], 且 Co 基 Heusler 合金有着较高的自旋极化率和磁矩以及超过常温的居里温度^[2–4], 可以广泛应用于各种传感器、随机存储器、自旋阀、隧道结、量子计算机中, 使得 Co 基 Heusler 合金成为凝聚态物理和材料科学领域探索和开发新型功能材料的热点材料体系之一。

已有的许多研究都表明 Co 基 Heusler 合金表面因为表面态的存在而易于失去其块体中观察到的半金属性, 具有极低的自旋极化率, 这也被认为是实验中测得的 Heusler 合金隧道结磁电阻偏低的原因之一^[5–8]。Galanakis 等^[3] 利用第一性原

理对 Co 基 Heusler 合金表面进行了研究, 发现表面的 Co 原子与其他过渡金属原子的杂化减弱, 造成半金属带隙丧失, 这与 Ishida 等^[9] 的计算结果并不一致。且较大的隧道磁电阻(tunneling magnetoresistance, TMR)值和高自旋极化率已经在含 Co_2MnAl 合金的磁性隧道结(magnetic tunnel junctions, MTJs)中发现^[10], 其铁磁体电极层形成于 MTJs 的制造过程中, 并且前一种合金具有 B_2 结构而后一种合金具有 L_{21} 结构。理论和实验都研究了 L_{21} 结构和 B_2 结构 Co_2MnAl 合金的磁性和稳定性^[11,12], 且实验研究已经证实从 B_2 结构到 L_{21} 结构的有序-无序转变发生在 950 K 附近, 且 B_2 结构的居里温度 T_C 很接近 L_{21} 结构, 同时也发现 Co_2MnAl 合金的 L_{21} 结构和 B_2 结构展现了半金属铁磁材料的特性。第一性原理计算也表明, 拥有 L_{21} 结构和 B_2 结构的 Co_2MnAl 合金具有很高的自旋极化率^[13–15]。

因此, 深入研究 L_{21} 和 B_2 结构 Co_2MnAl 合金块体的电子结构、磁性以及自旋极化特性, 以及其表面原子的原子弛豫、电子结构和磁性行为, 可以

* 江苏省高校自然科学研究项目(批准号: 14KJB140006)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: zhuxingfeng@njnu.edu.cn

帮助我们更好地理解合金表面的自旋电子行为, 设计高性能的隧道结薄膜.

2 计算方法

本文以 Co_2MnAl 合金 L_2 ₁结构和 B_2 结构的实验晶格常数为初始值, 通过结构优化得到它们的基态结构, 然后在优化结构的 $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ 方向上切出9层(MnAl端面)或10层(CoCo端面)原子层, 与足够大的真空层(约15 Å)建立表面超胞模型(如图1所示). 具体计算是基于密度泛函理论的第一性原理的投影缀加平面波(projection augmented wave, PAW)方法, 交换关联能采用Perdew和Wang(PW91)所提出的广义梯度近似(GGA)^[16,17], 离子和电子间的相互作用采用PAW方法描述. 平面波截断能取350 eV, 布里渊区 K 点网格用Monkhorst-Pack方法产生, 对于块体材料的弛豫使用 $12 \times 12 \times 12$ 个 K 点, 能带计算时使用 $16 \times 16 \times 16$ 个 K 点, 对于二维的超胞表面计算, 使用 $7 \times 7 \times 1$ 的布里渊 K 点网格, 其他参数与块体设置相同. 具体计算采用量子力学计算软件包Vienna *ab initio* simulation package(VASP)^[18,19]进行.

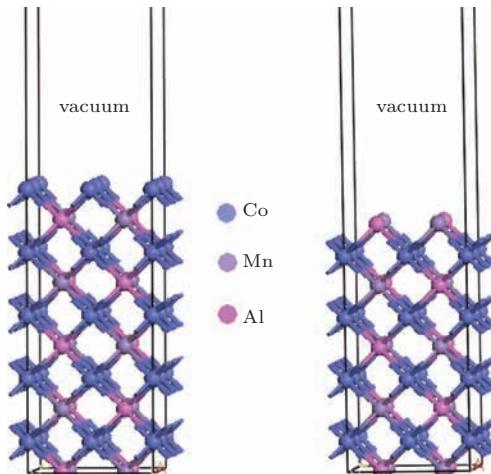


图1 (网刊彩色) L_2 ₁结构 $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ 表面CoCo端面(左)和MnAl端面(右)的超胞模型

Fig. 1. (color online) Supercell models for CoCo (left) and MnAl (right) atomic terminations in L_2 ₁ $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ surface.

3 结果与讨论

3.1 Co_2MnAl 块体的电子结构和磁性

Co_2MnAl 合金是由四个fcc面心立方结构相互套构而成, L_2 ₁结构中Co原子占据的是Wyckoff

坐标(0, 0, 0), (0.5, 0.5, 0.5)位置, 而Mn和Al分别占据(0.25, 0.25, 0.25)和(0.75, 0.75, 0.75)位置. B_2 结构中Co仍然占据着A点, Mn和Al占据着B点和D点, 呈完全无序状态. 通过计算得到的 L_2 ₁和 B_2 结构的晶格常数分别为5.689 Å和5.692 Å, 其对应的实验值分别为5.755 Å和5.756 Å^[11], 和理论值比较, 误差为1.1%, 说明本文理论计算的可靠性. 图2和图3给出了通过第一性原理计算得到的 Co_2MnAl 合金 L_2 ₁结构和 B_2 结构的能带, 图的左边和右边分别表示自旋向上态和自旋向下态. L_2 ₁结构 Co_2MnAl 不能表现出一个真实的半金属铁磁性, 因其自旋向下的费米能级附近具有很小的态密度, 这使得 L_2 ₁结构 Co_2MnAl 的极化率有一定程度的降低(78%). Mn原子d轨道能量较低部分和Co原子d轨道能量较高部分的杂化形成了成键态和反成键态; Al原子的p轨道不参与自旋向下带的赝能隙的形成, 但其参与Co原子和Mn原子d轨道的杂化来确定p-d轨道的占据以及费米能级的

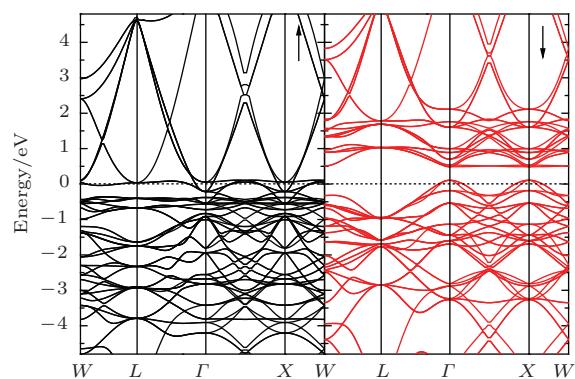


图2 (网刊彩色) L_2 ₁结构的 Co_2MnAl 合金的自旋向上(左)和自旋向下(右)能带结构图

Fig. 2. (color online) Band structure of spin up (left) and spin down (right) in L_2 ₁ structure Co_2MnAl bulk.

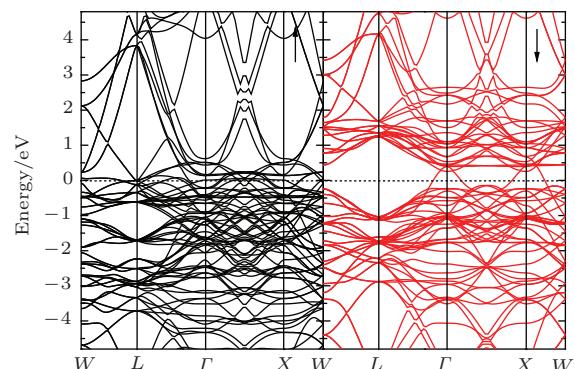


图3 (网刊彩色) B_2 结构的 Co_2MnAl 合金的自旋向上(左)和自旋向下(右)能带结构图

Fig. 3. (color online) Band structure of spin up (left) and spin down (right) in B_2 structure Co_2MnAl bulk.

位置. $B2$ 结构 Co_2MnAl 中自旋向下的带隙消失, 但其费米面附近的态密度很小, 因此 $B2$ 结构 Co_2MnAl 自旋极化率并没有明显减低(约 71%). 计算得到的 L_{21} 结构和 $B2$ 结构 Co_2MnAl 的总磁矩都为 $4 \mu_B$, 其中 L_{21} 结构的 Co_2MnAl 的 Co 原子和 Mn 原子的磁矩分别为 $0.76 \mu_B$ 和 $2.64 \mu_B$, $B2$ 结构的 Co_2MnAl 的 Co 原子和 Mn 原子的磁矩分别为 $0.71 \mu_B$ 和 $2.74 \mu_B$, 这些与实验测量值符合得很好^[11].

3.2 $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ 表面原子弛豫和磁性

为了理解表面效应引起的结构变化, 我们对不同结构下完全弛豫后的原子位置, 包括最外层(L1)、次表层(L2)、第三层(L3)以及第四层(L4)原子分别与未弛豫原子的位置进行比较. 表 1 列出了 Co_2MnAl 合金 L_{21} 结构和 $B2$ 结构(100)方向不同端面的原子相对移动距离(单位 Å), 表中的正负分别表示括号中的原子向真空层或者内部发生移动, 而具体数值表示在该方向上移动的距离, 零则表示原子位置在弛豫前后没有发生明显的移动. 对于 L_{21} 结构的 CoCo 端面, L1 Co 原子没有相对于理想位置发生明显的移动, L2 的 Mn 原子和 Al 原子都向真空层有一个相对较大的移动, 并且 Mn 原子

向真空层的移动更加明显, 这导致了 Co_2MnAl 合金 L_{21} 结构(100) MnAl 层出现 0.44 \AA 的原子位错(表征表面粗糙程度). MnAl 端面呈现出与 CoCo 端面相类似的结果. 两个端面所计算的原子偏离理想位置的距离逐渐减小, 表面的粗糙程度也逐渐趋于平缓, 最后使得原子相对位置接近于块体内部, 使其表现出与块体相似的性质. 对于 $B2$ 结构的 CoCo 端面, L1 Co 原子展现出与 L_{21} 结构截然不同的结果, 此时 Co 原子向内层收缩, L2 的 Mn 原子向真空层移动了 0.015 \AA 的距离, 而 Al 原子向真空层移动了 0.075 \AA 的距离, 使得表面形成 0.6 \AA 的原子位错. 和 L_{21} 结构的 Mn 原子更向外层移动相比, $B2$ 结构的 Al 原子移动比 Mn 原子更加向外, 此后偏离理想位置的距离逐渐减小, 并且原子位错也消失, 接近于块体内部的原子结构. 而 MnAl 端面上所有的 Al 原子都向内收缩, L2 Co 原子明显地向真空层移动, 到 L3 的端面由于几乎不受表面效应的影响, 此时已表现出与块体相一致的性质. 这些结果表明, 在 L_{21} 和 $B2$ 结构的 $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ 表面, Co—Al 原子比 Co—Mn 原子更容易成键. 对于所有端面的第四层原子, 因受到较小的表面效应的影响, 基本上没有发生相对的移动, 非常接近对应的块体性质.

表 1 L_{21} 结构和 $B2$ 结构 CoCo 端面和 MnAl 端面各原子弛豫后相对弛豫前移动距离(Å)

Table 1. The atomic displacements (Å) with respect to the unrelaxed atomic positions in CoCo and MnAl atomic terminations of L_{21} and $B2$ structures.

结构端面	L_{21}		$B2$	
	CoCo	MnAl	CoCo	MnAl
L1	0.004(Co)	0.060(Mn), 0.029(Al)	-0.138(Co)	0.026(Mn), -0.080(Al)
L2	0.84(Mn), 0.040(Al)	0.079(Co)	0.015(Mn), 0.075(Al)	0.047(Co)
L3	0.037(Co)	0.022(Mn), 0.036(Al)	0.027(Co)	-0.004(Mn), -0.006(Al)
L4	0.005(Mn), 0.003(Al)	0.003(Co)	0.007(Mn), 0.005(Al)	0.001(Co)

表 2 L_{21} 结构和 $B2$ 结构 Co_2MnAl 合金(100) 表面各层原子磁矩(μ_B)

Table 2. The atomic magnetic moments (μ_B) of different layers in L_{21} and $B2$ structure $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ surface.

结构	端面	L1	L2	L3	L4
L_{21}	CoCo	Co: 1.375	Mn: 2.518	Co: 0.848	Mn: 2.604
	MnAl	Mn: 3.497	Co: 0.939	Mn: 2.714	Co: 0.790
$B2$	CoCo	Co: 1.312	Mn: 2.259	Co: 0.746	Mn: 2.740
	MnAl	Mn: 3.577	Co: 0.806	Mn: 2.736	Co: 0.736

除了探究表面效应引起的原子位置变化外, 还需要将表面的磁性与块体做比较. 表 2 中分别列出

了 Co_2MnAl 合金 L_{21} 结构和 $B2$ 结构(100) 方向不同原子端面的各原子磁矩. 通过与前面块体的原子磁矩的比较可以看出, 对于两种结构, CoCo 端面和 MnAl 端面都是只有 L1 和 L2 磁矩由于受到的表面效应较大, 所以变化较为明显, 尤其是 L1 的 Co 原子和 Mn 原子的磁矩都有显著提升, 这是由于表面层原子的配位减少, 表面晶体场被削弱, 加强了 d 电子原子的局域性, 使得 Co 原子和 Mn 原子重新杂化, 结果导致 L1 和 L2 原子磁矩比块体得到较为明显的提升. 需要注意的是, 对于两种结构的 CoCo 端面, L2 Mn 原子磁矩比 L4 Mn 原子要低, 这可能是由于最外两层原子间距的减小所导致的.

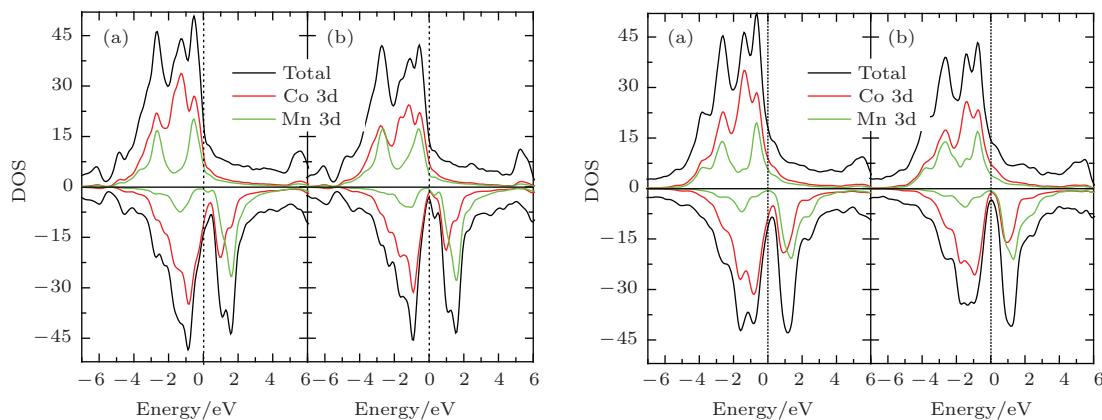


图4 (网刊彩色) L_{21} 结构(左)和 B_2 结构(右) $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ 表面 CoCo 端面(a) 和 MnAl 端面(b) 的总态密度和 Co, Mn 原子的分波态密度

Fig. 4. (color online) Total densities of states and partial densities of states of Co and Mn in CoCo (a) and MnAl (b) atomic terminations of L_{21} (left) and B_2 (right) structure $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ surface.

在 L_3 以后原子磁矩基本上接近块体值, 此时表现出的磁性与块体相一致, 同时也说明我们应用的GGA方法计算合金表面体系是比较可靠的.

3.3 $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ 表面电子结构与自旋极化

Co_2MnAl 合金的 L_{21} 结构和 B_2 结构在GGA计算方法下的总态密度以及Co原子和Mn原子3d电子分波态密度如图4所示, 图中(a)表示CoCo端面, (b)表示MnAl端面. 从图4中可以明显看出, 在我们研究的能窗内(-6—6 eV), L_{21} 结构和 B_2 结构的总态密度几乎都是由Co和Mn原子的3d电子提供, 并且由于表面效应的影响, 费米面附近没

有显示出完全100%的自旋极化率, 半金属性在表面消失, 特别是CoCo端面, 原来块体中观察到的自旋向下的能带带隙完全被价电子占据, 但相对于CoCo端面而言, MnAl表面的费米面处自旋向下态密度极低, 可以得到一个较高的自旋极化率(86%).

为了进一步分析表面层原子的电子性质, 图5给出了 Co_2MnAl 合金 L_{21} 结构和 B_2 结构的 L_1 , L_2 和 L_3 Co和Mn原子的分波态密度, 为了便于比较, 同时在图中列出了对应的块体Co和Mn原子的分波态密度. 从图5中不难看出, 对于 L_{21} 结构的CoCo表面, 由于块体晶体场被截断, 使得大量的价电子聚集到表层, 价电子占据着原来块体中的最小自旋电子能带带隙, 同时由于表层原子间

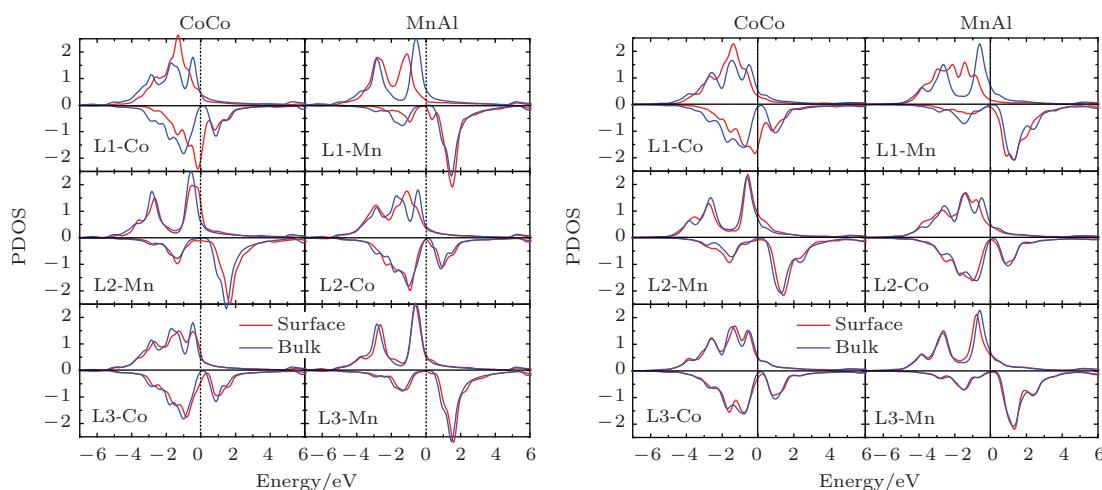


图5 (网刊彩色) L_{21} 结构(左)和 B_2 结构(右) $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ 表面 CoCo 和 MnAl 端面上原子的分波态密度(红线), 其中 L_1 , L_2 和 L_3 表示 Co_2MnAl 的最外、次外和第三原子层, 蓝线代表相应块体中的原子分波态密度

Fig. 5. (color online) Partial densities of states of various atoms in CoCo and MnAl atomic terminations of L_{21} (left) and B_2 (right) structure $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ surface (red line). The L_1 , L_2 and L_3 indicate the surface, subsurface and next subsurface, the blue line present the atomic behaviors in bulk.

位置的明显变化, 表层Co原子和次外层Mn原子杂化进一步提升, 所以我们可以看到L1态密度与块体相比差异比较显著, L2和L3逐渐趋于与块体相似。与之类似, MnAl表面也是由外而内逐渐趋于与块体内部相一致, 但是相较于CoCo表面, MnAl表面L1的自旋向下子能带态密度更低, 自旋极化率更高, 这与上面总态密度结果相一致; 而在L2, L3的原子由于受到表面效应影响减小, 其电子结构非常接近相应的块体特征。B2结构的态密度所展现的情况与 L_{21} 结构类似, 也证实了我们的分析。到了L3时Co和Mn原子的态密度已经与块体的基本相同, 这也说明了B2结构的 Co_2MnAl 受到表面效应相对 L_{21} 结构要小一些。总体而言, 两种结构的MnAl表面都呈现出很高的自旋极化率, 因此可以预测这样的端面在隧道结中可能存在高自旋极化。

4 结 论

本文通过密度泛函的第一性原理计算, 研究了 L_{21} 和B2结构下的Heusler合金 Co_2MnAl 块体的电子结构、磁性以及自旋极化特性, 以及其表面原子的原子弛豫、电子结构、磁性和自旋极化行为。能带计算表明, L_{21} 结构 Co_2MnAl 自旋向下态具有小的带隙而B2结构 Co_2MnAl 带隙消失, 但两者呈现出较高的自旋极化。 L_{21} 和B2结构的 $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ 表面由于Co—Mn和Co—Al的成键差异, 表面原子相对于理想位置发生明显的移动, 导致了 Co_2MnAl 合金表面出现一定的原子位错。与块体相比, Co和Mn原子的自旋磁矩由于表面效应而明显增大, 表面效应对两种结构的CoCo端面的自旋极化影响较大, 使其自旋极化率

降低, 但两种结构的MnAl端面的自旋极化并不显著, 预测其可以进一步应用到磁隧道结中。

参考文献

- [1] de Groot R A, Mueller F M, van Engen P G, Bushow K H J 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 2024
- [2] Kübler J, Williams R A, Sommers C B 1983 *Phys. Rev. B* **28** 1745
- [3] Galanakis I, Dederichs P H, Papanikolaou N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 174429
- [4] Hasnip P J, Smith J H, Lazarov V K 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 17B106
- [5] Kallmayer M, Schneider H, Jakob G, Elmers H J, Balke B, Cramm S 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 1552
- [6] Miura Y, Uchida H, Oba Y, Abe K, Shirai M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 064416
- [7] Khosravizadeh Sh, Hashemifar S J, Akbarzadeh H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 235203
- [8] Sakuma A, Toga Y, Tsuchiura H 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07C910
- [9] Ishida S, Masaki T, Fujii S, Asano S 1998 *Physica B* **245** 1
- [10] Kubota H, Nakata J, Oogane M, Ando Y, Sakuma A, Miyazaki T 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** L984
- [11] Umetsu R Y, Kobayashi K, Fujita A, Kainuma R, Ishida K 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07D718
- [12] Vinesh A, Sudheesh V D, Lakshmi N, Venugopalan K 2014 *AIP Conference Proceedings* **1591** 1521
- [13] Alhaj B A, Hamad B 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 123904
- [14] Tung J C, Guo G Y 2013 *New J. Phys.* **15** 033014
- [15] Sakuraba Y, Kokado S, Hirayama Y, Furubayashi T, Sukegawa H, Li S, Takahashi Y K, Hono K 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 172407
- [16] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [17] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [18] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [19] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15

First-principles study of the electronic structure, magnetism, and spin-polarization in Heusler alloy $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ surface*

Jiang En-Hai Zhu Xing-Feng[†] Chen Ling-Fu

(Department of Physics, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(Received 2 February 2015; revised manuscript received 26 February 2015)

Abstract

Using the first-principles calculations within the generalized gradient approximation frame work, we systematically investigate the atomic relaxation, electronic structure, magnetism, and spin-polarization in $L2_1$ and $B2$ structure of Heusler alloy Co_2MnAl (100) surface. Due to the difference of Co—Mn and Co—Al bonding, surface atoms in the $L2_1$ and $B2$ structure prefer to move toward and away from the vacuum. By comparison with the bulk, the spin magnetic moments of surface Co and Mn atoms are obviously enhanced due to the surface effects. Our electronic structure calculations show that the gap in $L2_1$ structure of bulk Co_2MnAl has been destroyed by the surface states and the spin-polarization of CoCo atomic terminated surface in both structures decreases. However, the spin-polarization of MnAl atomic terminated surface is not significantly affected by the surface effects and has a large value in both structures, and this may be the potential in application to magnetic tunneling junctions.

Keywords: Heusler alloy, surface, spin-polarization, magnetism

PACS: 73.20.At, 68.35.B-, 75.70.Rf

DOI: [10.7498/aps.64.147301](https://doi.org/10.7498/aps.64.147301)

* Project supported by the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (Grant No. 14KJB140006).

† Corresponding author. E-mail: zhuxingfeng@njnu.edu.cn