

文章编号: 1004-4353(2018)01-0027-04

# 基于第一性原理的 full-Heusler FeMnCrSn 合金的电子结构与磁性研究

范晓光, 林景波, 金迎九\*

( 延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002 )

**摘要:** 利用第一性原理研究四元 full-Heusler FeMnCrSn 合金的电子结构与磁性,并探讨其半金属特性. 计算结果表明: 1) FeMnCrSn 合金的结构稳定性不仅与原胞中原子排列有关,还与磁性原子之间的耦合有关. 2) 合金结构为结构 II 时能量最低,最为稳定;合金结构为结构 I 时合金处于亚稳定状态;合金结构为结构 III 时最不稳定. 3) 合金结构为结构 I 或 II 时具有高自旋极化率,而合金结构为结构 III 时具有低自旋极化率.

**关键词:** Huesler 合金; 半金属特性; 第一性原理计算

**中图分类号:** O482

**文献标识码:** A

## Study of electronic structure and magnetism of full-Heusler FeMnCrSn alloy based on first-principles calculation

FAN Xiaoguang, LIN Jingbo, JIN Yingjiu\*

( College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China )

**Abstract:** We investigated the electronic structures, magnetism, and half-metallic properties of quaternary full-Heusler FeMnCrSn alloy by first-principles calculation. Calculated results show that 1) the structural stability of FeMnCrSn is not only related to the atomic ordering in the unit cell, but also related to the magnetic coupling between the magnetic atoms; 2) the alloy with the II-structure has a lowest energy, thus the structure is most stable, the alloy with the I-structure is meta-stable, and the alloy with the III-structure is most unstable; 3) the alloy with the I- and II-structures has high spin-polarization, whereas the spin-polarization is low in the III-structure.

**Keywords:** Heusler alloy; half-metallicity; first-principles calculation

## 0 引言

自半金属材料(half-metal)<sup>[1]</sup>被发现以来,因其具有 100% 的自旋极化率,使得其在自旋电子学领域的应用受到了广泛关注. 在众多的半金属材料中,full-Heusler 合金由于具有较高的居里温度,且其晶体结构与闪锌矿结构的半导体相接近而受到学者们的关注<sup>[2-4]</sup>. Full-Heusler 合金的化学式为  $X_2YZ$ , 其中 X 和 Y 原子是过渡金属元素,

Z 原子是 III~V 族的元素. 当 X 的原子序数大于 Y 的原子序数时,full-Heusler 合金具有  $L2_1$  结构;而当 X 的原子序数小于 Y 的原子序数时,则形成  $Hg_2CuTi$  结构. 这两种结构可看成是 4 个 fcc 晶格相互套构而成.

最近的理论与实验研究表明,大量的四元 full-Heusler  $XX'YZ$  合金也具有半金属特性,其中 X、X'、Y 原子为过渡金属元素,Z 原子为 III~V 族的元素<sup>[5-6]</sup>. 例如:Galanakis 等使用完全势局

域轨道最小基代码(FPLO)研究了四元 full-Heusler FeMnCrZ( $Z = \text{Al, Si, As}$ )合金的电子结构,并推测 FeMnCrAs 合金具有半金属特性,FeMnCrSi合金为准金属材料<sup>[7]</sup>. Gao 等应用全势线性缀加平面波方法预测了 CoFeCrAl、CoFeCrGa、CoFeCrSi、CoFeCrGe 等合金具有半金属特性<sup>[8]</sup>. Alijani 等利用电弧熔炼技术制备了 CoFeMnZ( $Z = \text{Al, Ga, Si, Ge}$ )等合金,低温下所测得的总磁矩符合 Slater-Pauling 规则,即  $M_{\text{tot}} = Z_{\text{tot}} - 24$ , 其中  $Z_{\text{tot}}$  为原胞中总的价电子数目<sup>[9]</sup>.

最近,Erkişi 利用赝势平面波方法研究了四元 full-Heusler FeMnCrSn 合金的电子结构、磁性及半金属特性<sup>[10]</sup>. 本文应用全势线性缀加平面波(FLAPW)<sup>[11]</sup>方法研究四元全 Heusler FeMnCrSn合金的晶体结构、电子结构、磁性及半金属特性等,并与文献<sup>[10]</sup>进行比较.

1 模型和计算方法

四元 full-Heusler FeMnCrSn 合金按照基元中原子排列的不同方式可形成 3 种晶格结构. 图 1 为四元 full-Heusler FeMnCrSn 合金的结构 I 示意图. 在结构 I 中,Fe、Mn、Cr、Sn 原子分别占据(0,0,0)、(1/2,1/2,1/2)、(3/4,3/4,3/4)、(1/4,1/4,1/4)等 Wyckoff 坐标位置,当 Mn 和 Cr 原子交换位置时形成结构 II,当 Mn 和 Sn 原子交换位置时形成结构 III.

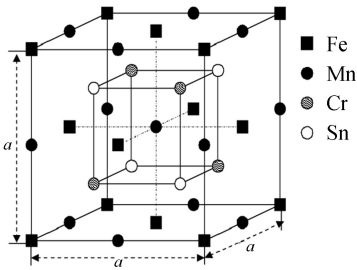


图 1 四元 full-Heusler FeMnCrSn 合金的结构 I 示意图

本文采用密度泛函理论的 FLAPW 方法(用 FLEUR 软件包:<http://www.flapw.de>)并结合广义梯度近似(GGA)<sup>[12]</sup>,以自洽循环来求解 Kohn-Sham 方程. 将 Fe、Mn 和 Cr 原子的 3d4s 态电子和 Sn 原子的 5s5p4d 态电子取为价电子,Fe、Mn 和 Cr 原子的 Muffin-tin 半径( $R_{\text{MT}}$ )取为 1.16 Å, Si 原子的  $R_{\text{MT}}$  取为 1.22 Å. 在平面波展开

中截断能取为 16 Ry,  $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$  取为 8.8. 为了描述 MT 球内的电荷密度与势场,球谐函数对应的最大分波数( $l_{\text{max}}$ )取为 8. 采用 Monhkorst-Pack 方法计算最优化晶格常数,将布里渊区中的  $k$  点按  $7 \times 7 \times 7$  进行分割,采用  $21 \times 21 \times 21$  的分割方法分析磁矩和态密度. 当输入与输出电荷(自旋)密度之差小于  $1.0 \times 10^{-4}$  electrons/(a.u.)<sup>3</sup> 时为收敛标准.

2 结果和讨论

利用总能量与晶格常数的变化关系(图 2)得到四元 full-FeMnCrSn 合金的结构 I、II、III 的最优化晶格常数,分别为 11.40 a.u.(6.03 Å)、11.57 a.u.(6.12 Å)、11.62 a.u.(6.15 Å),其中 1 a.u. = 0.53 Å. 此结果与文献<sup>[10]</sup>的值 6.028、6.106、6.131 Å 非常吻合. 因为对结构的表述方式不同,文献<sup>[10]</sup>中的 Type-I、Type-II 和 Type-III 对应本文的结构 I、III 和 II.

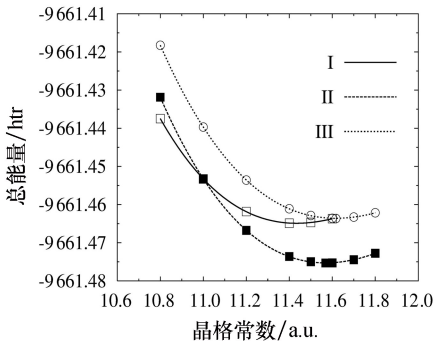


图 2 四元 full-FeMnCrSn 合金的总能量与晶格常数的变化关系

表 1 中给出了四元 full-Heusler FeMnCrSn 合金 3 种结构的原子磁矩之间不同耦合时的总能量、原胞总磁矩和各原子的磁矩. 磁性材料的总能量与原子磁矩之间的耦合有很大关系<sup>[13]</sup>. 在 FeMnCrSn 合金中因包含 Fe、Mn 和 Cr 等磁性原子,该合金的结构稳定性不仅与原胞中原子排列有关,可能还与磁性原子之间的耦合有关系. 从表 1 中可以看到,体系的总能量随原子磁矩之间的不同耦合发生变化. 在结构 I 的最稳态中,Mn 原子的磁矩与最近邻的 Fe、Cr 原子的磁矩之间为反铁磁性耦合时,Cr 原子具有最大的磁矩(2.20  $\mu_B$ );当 Fe、Mn、Cr 原子的磁矩之间为铁磁性耦合时,体系具有更高的能量,此时 Fe、Mn、Cr 的

原子磁矩(2.13、1.46、0.39  $\mu_B$ )与文献[10]中的值(2.056、1.458、0.303  $\mu_B$ )相吻合. 在结构 II 的最稳态中,Cr 原子的磁矩与最近邻的 Fe、Mn 原子的磁矩之间为反铁磁性耦合时,Mn 原子具有最大的磁矩(3.14  $\mu_B$ ),此结果与文献[10]的报道一致. 在结构 III 的最稳态中,Fe 和 Mn 原子的磁矩之间为铁磁性耦合,而 Mn 和 Cr 原子的磁矩之间为反铁磁性耦合. 当 Fe、Mn、Cr 原子的磁矩之间为铁磁性耦合时,体系具有比最稳态更高的能量,此时 Fe、Mn、Cr 原子的磁矩与文献[10]的值

(2.193、2.809、2.154  $\mu_B$ )相吻合. 从表 1 可以看到:结构 II 的能量最低,是最稳定的结构,此结果与文献[10]一致;结构 I 的能量介于结构 II 和结构 III 之间,是亚稳定结构;结构 III 的能量最高. 在 3 种结构中,Sn 原子具有非常小的感生磁矩. 结构 I 和 II 的最稳态中,原胞总磁矩分别为 1.03  $\mu_B$ 和 1.12  $\mu_B$ ,符合 Slater-Pauling 规律,由此可推断其可能具有准半金属特性;结构 III 的最稳态中原胞总磁矩为2.49  $\mu_B$ ,明显偏离 Slater-Pauling 规律,因此可推断其不具有准半金属特性.

表 1 四元 full-FeMnCrSn 合金 3 种结构的最优化晶格常数  $a$ 、总能量、原胞总磁矩、各原子磁矩、结合能  $\Delta E$  和稳定结构下的自旋极化率  $P$

结构	$a/\text{\AA}$	总能量/htr	总磁矩/ $\mu_B$	Fe 磁矩/ $\mu_B$	Mn 磁矩/ $\mu_B$	Cr 磁矩/ $\mu_B$	Sn 磁矩/ $\mu_B$	$\Delta E/\text{eV}$	$P/\%$
结构 I	6.03	-9 661.464 9	1.03	0.70	-1.97	2.20	-0.01	-16.08	94
		-9 661.449 9	3.60	2.12	1.96	-0.35	-0.03	-15.67	-
		-9 661.451 6	-0.06	1.09	-0.95	-0.11	0.00	-15.71	-
		-9 661.450 4	3.87	2.13	1.46	0.39	-0.05	-15.68	-
结构 II	6.12	-9 661.475 3	1.12	0.63	3.14	-2.50	0.01	-16.36	80
		-9 661.448 7	6.83	2.06	2.29	2.35	-0.05	-15.64	-
结构 III	6.15	-9 661.463 7	2.49	2.51	2.42	-2.32	0.01	-16.05	20
		-9 661.450 9	0.27	2.46	-2.67	0.44	0.04	-15.70	-
		-9 661.456 1	7.14	2.18	2.81	2.02	-0.04	-15.84	-

结合能表示各组成原子结合成化合物时所释放的能量大小,它可用来表征化合物的结构和热力学性质的稳定性. 四元 full-FeMnCrSn 合金的结合能计算公式为

$$\Delta E = E_{\text{FeMnCrSn}} - E_{\text{Fe}}^{\text{atom}} - E_{\text{Mn}}^{\text{atom}} - E_{\text{Cr}}^{\text{atom}} - E_{\text{Sn}}^{\text{atom}},$$

其中  $E_{\text{FeMnCrSn}}$ 、 $E_{\text{Fe}}^{\text{atom}}$ 、 $E_{\text{Mn}}^{\text{atom}}$ 、 $E_{\text{Cr}}^{\text{atom}}$ 、 $E_{\text{Sn}}^{\text{atom}}$  分别表示 FeMnCrSn 合金、Fe 原子、Mn 原子、Cr 原子、Sn 原子的总能量. 经计算,结构 I、II、III 的最稳态结合能分别为-16.08、-16.36、-16.05 eV. 结构 II 的合金具有最小的结合能,此结果与总能量的计算结果一致. 负的结合能表明在一定的热力学条件下可制备 3 种结构的四元 full-FeMnCrSn 合金.

为研究四元 full-FeMnCrSn 合金中的电子状态,图 3 给出在 3 种最稳态结构下 FeMnCrSn 合金按原子分解的态密度,图中费米能级( $E_F$ )为零,对自旋向下的态密度乘了-1,将 Sn 原子的  $s$ 、 $p$  态放大了 10 倍. 因为四元 full-Heusler 合金是由多种不同电子结构的元素组合而成,因此其能带结构较为复杂. 从图 3 可知,当 FeMnCrSn 合

金形成结构 I 时,自旋向上态中 Fe 和 Cr 原子的  $d$  轨道之间有很强的杂化, $E_F$  位于它们所形成的杂化峰的右肩;而自旋向下态中 Fe 和 Mn 原子的  $d$  轨道之间有很强的杂化,产生宽度为 0.09 eV 的带隙, $E_F$  位于带隙的边缘:因此结构 I 的 FeMnCrSn 合金具有高自旋极化率( $P=94\%$ ).

$$P = \frac{N_{E_F}^{\uparrow} - N_{E_F}^{\downarrow}}{N_{E_F}^{\uparrow} + N_{E_F}^{\downarrow}},$$
  $N_{E_F}^{\uparrow}$  和  $N_{E_F}^{\downarrow}$  分别表示  $E_F$  处自旋向上和自旋向下的态密度. 当 FeMnCrSn 合金具有结构 II 时,自旋向上态中 Fe 和 Mn 原子的  $d$  轨道之间有很强的杂化, $E_F$  位于 Fe 原子杂化峰的右肩;而自旋向下态中 Fe 和 Cr 原子的  $d$  轨道之间有很强的杂化,产生宽度约为 0.38 eV 的带隙, $E_F$  位于带隙的边缘,自旋极化率为 80%. 在结构 I 和 II 中,由于自旋向下能带中存在带隙,而且  $E_F$  位于带隙的边缘,因此这两种结构的合金具有准半金属特性. 与此相反,结构 III 的 FeMnCrSn 合金的态密度为亚铁磁性,即在  $E_F$  处自旋向上和向下的能带都表现出金属性,自旋极化率仅为 20%.

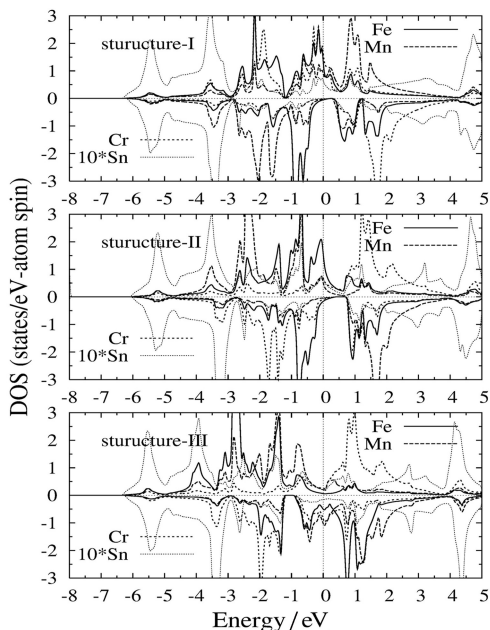


图 3 3 种最稳态结构下的 FeMnCrSn 合金按原子分解的态密度 (费米能级为零)

### 3 结论

利用基于密度泛函理论的全势线性缀加平面波方法结合广义梯度近似研究了四元 full-Heusler FeMnCrSn 合金的电子结构、磁性以及半金属特性与磁性原子之间的耦合对体系总能量的影响. 计算结果表明: 1) FeMnCrSn 合金的结构稳定性不仅与原胞中原子排列有关, 还与磁性原子之间的耦合有关; 2) 结构 II 最为稳定, 其原胞总磁矩为  $1.12 \mu_B$ , Cr 原子的磁矩与最近邻的 Fe、Mn 原子的磁矩之间为反铁磁性耦合时, Mn 原子具有最大的磁矩; 3) 结构 I 是亚稳定结构, 原胞总磁矩为  $1.03 \mu_B$ , Mn 原子的磁矩与最近邻的 Fe、Cr 原子的磁矩之间为反铁磁性耦合时, Cr 原子具有最大的磁矩; 4) 结构 III 的能量最高, 原胞总磁矩为  $2.49 \mu_B$ , Fe 和 Mn 原子的磁矩之间为铁磁性耦合, 而 Mn 和 Cr 原子的磁矩之间为反铁磁性耦合; 5) 结构 I 和 II 的合金具有准半金属特性, 即具有高自旋极化率, 而结构 III 的合金为亚铁磁体, 具有低自旋极化率.

### 参考文献:

[1] de Groot R A, Mueller F M, van Engen P G, et al. New class of materials: half-metallic ferromagnets [J]. Phys Rev Lett, 1983, 50: 2024-2027.

[2] Steil D, Alebrand S, Roth T, et al. Band-structure-dependent demagnetization in the Heusler alloy  $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$  [J]. Phys Rev Lett, 2010, 105: 217202 (1-4).

[3] Chen X Q, Podloucky R, Rogl P. Ab initio prediction of half-metallic properties for the ferromagnetic Heusler alloys  $\text{Co}_2\text{MSi}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ ) [J]. J Appl Phys, 2006, 100: 113901 (1-4).

[4] Picozzi S, Continenza A.  $\text{Co}_2\text{MnX}$  ( $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) Heusler compounds: an ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure [J]. Phys Rev B, 2002, 66: 094421 (1-9).

[5] Bahramian S, Ahmadian F. Half-metallicity and magnetism of quaternary Heusler compounds  $\text{CoRuTiZ}$  ( $\text{Z} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{and Sn}$ ) [J]. J Magn Magn Mater, 2017, 424: 122-129.

[6] Bahnes A, Boukourt A, Abbassa H, et al. Half-metallic ferromagnets behavior of a new quaternary Heusler alloys  $\text{CoFeCrZ}$  ( $\text{Z} = \text{P}, \text{As and Sb}$ ): ab-initio study [J]. J Alloys Comp, 2018, 731: 1208-1213.

[7] Özdoğan K, Şaşıoğlu E, Galanakis I. Slater-pauling behavior in  $\text{LiMgPdSn}$ -type multifunctional quaternary Heusler materials: half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors [J]. J Appl Phys, 2013, 113: 193903 (1-5).

[8] Gao G Y, Hu L, Yao K L, et al. Large half-metallic gaps in the quaternary Heusler alloys  $\text{CoFeCrZ}$  ( $\text{Z} = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}$ ): a first-principles study [J]. J Alloys Comp, 2013, 551: 539-543.

[9] Alijani V, Ouardi S, Fecher G H, et al. Electronic, structural, and magnetic properties of the half-metallic ferromagnetic quaternary Heusler compounds  $\text{CoFeMnZ}$  ( $\text{Z} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$ ) [J]. Phys Rev B, 2011, 84: 224416 (1-10).

[10] Erkiş A. An ab initio study on the structural, electronic and mechanical properties of quaternary full-Heusler alloys FeMnCrSn and FeMnCrSb [J]. Philosophical Magazine, 2018, <https://doi.org/10.1080/14786435.2018.1453620>.

[11] Wimmer E, Krakauer H, Weinert M, et al. Full-potential self-consistent linearized augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces:  $\text{O}_2$  molecule [J]. Phys Rev B, 1981, 24: 864-871.

[12] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3865-3868.

[13] Kübler J, Williams A R, Sommers C B. Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys [J]. Phys Rev B, 1983, 28: 1745-1755.