

过渡族与主族元素对 Mn_2CoGa 能带结构的双调控作用*

盘如静¹, 常月华¹, 斯宇豪¹, 王立英², 崔玉亭¹

(1. 重庆师范大学 物理与电子工程学院, 重庆 401331; 2. 天津大学 理学院, 天津 300072)

摘要:通过第一性原理计算,研究了 Mn 和 Sn 双替位掺杂对 Heusler 结构 Mn_2CoGa 合金的能带调控作用。结果发现过渡族 Mn 替换 Co 元素掺入合金后,对两个自旋方向中的能隙有不同的影响,它能够有效的打开材料中自旋向上能带中的能隙,而对自旋向下能带中的能隙影响较小。主族 Sn 替换 Ga 元素掺入后能够极好地调整费米面的位置,并引起材料中原子自旋劈裂的变化。引入 Sn 元素造成的晶格膨胀则轻轻地影响材料中的能隙宽度。通过成分调整,最终在 $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ 成分中,成功发现了自旋无带隙特性。

关键词:第一性原理; Heusler 合金; 半金属材料; 自旋无带隙材料

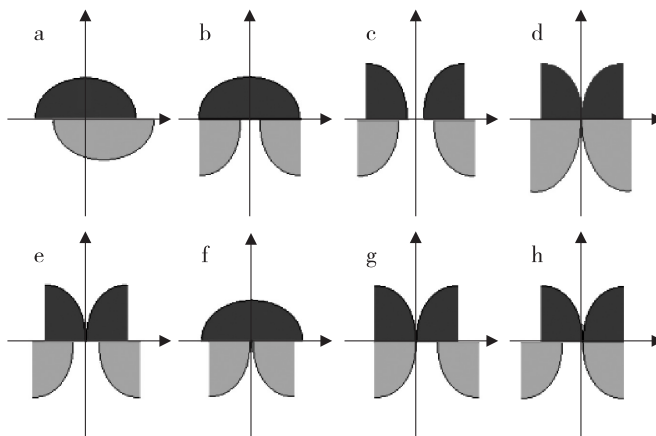
中图分类号: O482.5

文献标志码: A

文章编号: 1672-6693(2016)03-0137-05

同时利用电子的电荷和自旋双重属性是未来新一代电子器件发展的趋势。高自旋极化率材料能够提供高自旋极化率的传导电流,是自旋电子学器件的关键基础性材料之一。最好的高自旋极化率材料是一个自旋方向具有金属特性,另一个自旋方向具有半导体或绝缘体特性的材料,人们称这种材料为半金属材料。半金属材料拥有 100% 的自旋极化率,是 1983 年 de Groot 等人在 Heusler 合金 NiMnSb 中首先发现的^[1]。2008 年,在半金属能带结构的基础上,人们在稀磁半导体中发现了一个具有更为特殊的能带结构,其能带结构特点为,自旋方向上亚能带中其费米面处的能隙大小为零,而在自旋向下方向,材料呈现出半导体性,称为自旋无带隙半导体^[2]。近年, Claudia 等人又指出 Heusler 合金 Mn_2CoAl 是自旋无带隙半导体材料,并在实验上得以证实^[3]。在这之后,人们对该领域的研究持续升温。陆续地,在一些正分 Heusler 合金中开展了新材料的探索与物性研究。随后,一批新的自旋无带隙半导体材料被发现,比如具有 DO_3 结构 Cr_3Al 、 V_3Al , 四元 Heusler 合金 $CoFeMnSi$ 、 $CoFeCrAl$ 、 $CoFeCrSi$ 等和 Hg_2CuTi 结构的 Ti_2MnAl 、 Ti_2CoSi 、 Ti_2VAs 、 Cr_2ZnSi 等^[4-10]。然而,即使人们开展了大量的搜索工作,开发出来的自旋无带隙半导体材料仍旧很少,特别是在实验合成上的材料更是寥寥无几。这一点促使研究人员进一步对搜寻新型自旋无带隙半导体的方法和思路展开思考。

图 1 给出了普通磁性金属、半金属(half-metal)、磁性半导体、半金属(semimetal)、自旋无带隙半金属及零带隙半金属的能带结构示意图。事实上,普通磁性半导体、自旋无带隙半导体和半金属材料,它们的能带结构可以考虑为一种能带连续过渡的形式,在自旋向上方向,能隙由普通磁性半导体的具有一定宽度的



a 普通磁性金属; b 半金属(half-metal); c 磁性半导体; d 半金属(semimetal); e, g, h 自旋无带隙半导体; f 零带隙半金属。深灰色(浅灰色)部分代表自旋向上(向下)电子态

图 1 几种能态密度示意图

Fig. 1 Diagrams of several kinds of energy state density

* 收稿日期:2016-03-14 修回日期:2016-03-18 网络出版时间:2016-04-29 18:37

资助项目:国家自然科学基金(No. 51271071);重庆市基础与前沿研究项目重点项目(No. cstc2013jjB50001);重庆师范大学博士启动基金(No. 13XLB030)

作者简介:盘如静,女,研究方向为磁性功能材料, E-mail:396729076@qq.com;通信作者:崔玉亭,教授, E-mail:cytcyt111@163.com

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.n.20160429.1837.040.html>

能隙逐渐转变为能隙为零的自旋无带隙半导体,然后费米面以上和以下的能带发生交叠,而变成自旋向上方向能隙消失的半金属材料。那么,从材料能带结构的过渡性来看,通过调控材料原子比例,寻找自旋无带隙半导体材料则是可行的。因而,本文提出从半金属或近半金属材料和磁性半导体出发,改变原子配比,以实现能带结构调控的探索途径。到目前为止,半金属和磁性半导体的研究已经很多年了,经过多年的积累,人们已经发现并合成了很多这种材料。本文就是以此为思路,尝试开发新的自旋无带隙半导体。本研究选择前期报道合成的 Mn_2CoGa 合金为研究对象,通过第一性原理计算的方法,研究过渡族元素和主族元素对能带结构的双调控作用。

1 计算细节和方法

采用第一性原理计算方法(Material Studio 5.0 软件)对材料的总能、能带结构、能态密度和磁性进行理论计算。该软件计算过程中采用平面波赝势方法^[11-12]。本研究采用超胞的方式模拟原子替换,计算中所建超胞的结构示意图如图 2 所示。对于 Mn_2CoGa 而言,Mn 原子占据 A,B 晶位,Co 原子占据 C 晶位,Ga 原子占据 D 晶位。对于 $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga$ 而言,其中 C 位上的一个 Co 原子被 Mn 原子替换。在本文中命名离替换原子近的 Mn(A)原子为 $Mn(A_1)$,离替换原子远的 Mn(A)原子命名为 $Mn(A_2)$ 原子,同理在本文中也命名了其它原子和 $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ 合金中的各个原子。由于不同位置的 Sn 和 Ga 具有相似的电子结构,且对磁性没有贡献,因此未做命名。计算中所使用的 Mn_2CoGa 晶格参数为平衡晶格参数(5.862 Å)。为保证计算具有良好的收敛性,本研究首先测试了平面波展开的截断能,最终选取为 400 eV。交换关联近似处理采用了广义梯度近似(GGA)和 PBE 方案^[13-14]。布里渊区 k 点选取为 $12 \times 12 \times 12$,收敛精度选为 1×10^{-6} eV · atom⁻¹。

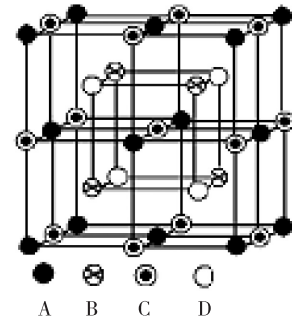


图 2 Heusler 合金的晶体结构示意图
Fig. 2 The crystal structure diagram of Heusler alloy

2 结果和讨论

图 3 给出了正分 Mn_2CoGa 合金在平衡晶格参数下的能带结构,这个结果与文献[3]和[15]的报道完全一致。人们已经清楚地知道由四面体晶体场引起的 e_g-t_{2g} 劈裂是具有 Heusler 结构材料产生半金属性的起源^[9,16]。从图 3 中,可以看到,正分的 Mn_2CoGa 合金在两个自旋方向上其能带均与费米面有不同程度的交叠,表现出普通金属的能带结构特征。进一步细致观察,可以看到,在自旋向上亚能带的 G 点处,由四面体晶体场引起的 e_g 和 t_{2g} 态分别位于费米面以上和以下,形成带隙,这一点与自旋无带隙半导体 Mn_2CoAl 类似^[16]。然而,对于 Mn_2CoGa 合金而言,G-X 之间过度弥散的一条 e_g 态能(图中圈画线示出)带使得 e_g-t_{2g} 劈裂产生的带隙丧失。在自旋向下亚能带中,费米面以上约 0.1 eV 处存在一个零能隙,这一能隙仍旧起源于 e_g-t_{2g} 劈裂。

通过对 Mn_2CoGa 能带结构的分析,可知如果想获得自旋无带隙半导体,需要解决两个问题:1) 保证自旋向下亚能带中的零能隙不变,使 e_g 态更加局域,从而打开自旋向上亚带中的能隙;2) 调控费米面的位置,使得费米面恰好穿过自旋向下方向的零能隙和自旋向上方向被打开的能隙。为此,本研究中首先将 Mn_2CoGa 合金中 25% 的 Co 元素用 Mn 元素来替换,即 $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga$ 合金。其优化的晶格参数与 Mn_2CoGa 非常接近,计算得到的能带结构如图 4 所示。从图 4 可以看到,当利用 25% 的 Mn 元素替换 Co 元素后,由于 Mn 原子相对于 Co 原子具有较少的电子数,费米面向低能量方向移动。然而,更为重要的是,原本过渡弥散的 e_g 态能带更为局域化,自旋向上方向的能带打开了,且带隙位于费

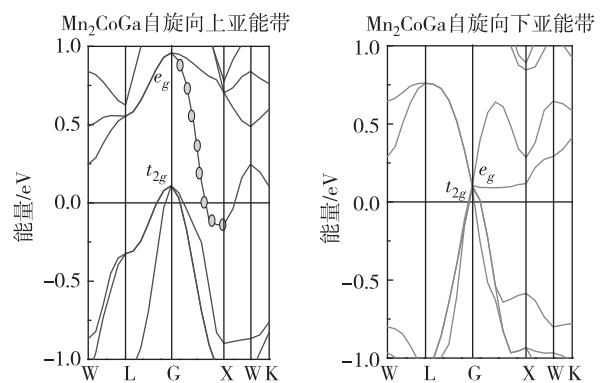


图 3 平衡晶格参数下, Mn_2CoGa 合金的能带结构
Fig. 3 The energy band structure schematic of Mn_2CoGa alloy after balancing the lattice parameters

面以上不远处,带隙宽度为 0.11 eV。而自旋向下方向仍然为零带隙。

根据半金属性 Heusler 合金遵循的 Slater-Pauling 规则,可以知道,只有价电子浓度为 24, 26 或者 28 的材料,才有可能产生自旋无带隙半导体特性。进一步,本研究对 $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga$ 进行 Sn 元素掺杂以调控其电子浓度。当 Sn 含量增加至 50%后,即 $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ 合金,其电子浓度为 26,符合半金属性 Heusler 合金遵循的 Slater-Pauling 规则。由于掺杂的 Sn 元素含量较多,并且其原子半径要比 Ga 元素大很多,因而,本研究首先对 $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ 合金进行了晶格优化,优化得到的平衡晶格参数为 5.95 Å,计算得到的平衡晶格参数下的能带结构如图 5 所示。从图 5 中可以看到,平衡晶格参数下, $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ 合金的自旋向上的价带顶和自旋向下的导带底之间构成一个自旋间零带隙,费米面恰好落到这一零带隙之中,表明 $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ 合金是一种新的自旋无带隙半导体材料。

由于 Sn 元素的掺入不仅给材料带来了价电子浓度和能量分布的改变,还使得材料的晶格参数发生了较大的变化。为了进一步弄清楚晶格膨胀与电子特性分别对材料能带特征的影响,本文也计算了晶格参数在 5.862 Å 下的 $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ 合金能带结构,如图 6 所示。对比图 6 和图 5,可以发现,晶格参数由 5.862 Å 膨胀到 5.95 Å 的变化引起了材料费米面附近能带结构的变化。晶格参数的膨胀不仅推动费米面向高能级方向移动,还影响了两个自旋方向带隙的宽度。晶格参数膨胀将增大自旋向上方向的带隙,而减小自旋向下方向的带隙宽度。另外,还需要提及一点,晶格参数的变化基本没有影响到材料自旋劈裂的变化。与此同时,比较图 6 和图 4 可知,在相同晶格参数下,Sn 元素的增加则减小自旋向上带隙的宽度,这应该归咎于 Sn 元素与 Ga 元素所带价电子能量分布的不同。而随着 Sn 含量的增加,更多的价电子引入到材料中,使得材料中原子的自旋劈裂减弱,这一点在后面的磁性研究中也得到了验证。

表 1 给出了计算得到的 Mn_2CoGa , $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga$, $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ 三种合金的总磁矩及各个原子磁矩。对于 Mn_2CoGa 合金,处于 A 位的 Mn(A)原子磁矩与 B 位的 Mn(B)原子和 C 位的 Co(C)原子磁矩在合金中呈反平行排列,其中 Mn(B)原子磁矩明显大于 Mn(A)和 Co(C)原子磁矩,使合金整体呈现亚铁磁性,总磁矩为 2 μ_B 。当用过过渡族金属元素和主族元素进行替换后,由于各个原子周围原子环境的改变,原来的 A、B、C 位上将会出现几种不同的原子。在本文中,用 1,2,3 来表示各个位置上不同的原子(见图 2)。当用 Mn 元素替换部

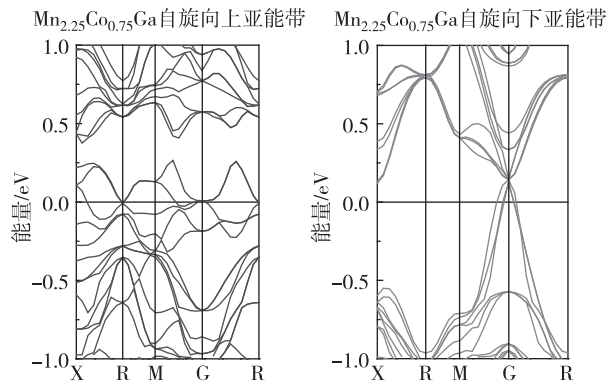


图 4 平衡晶格参数下, $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga$ 合金的能带结构
Fig. 4 The energy band structure schematic of $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga$ alloy after balancing the lattice parameters

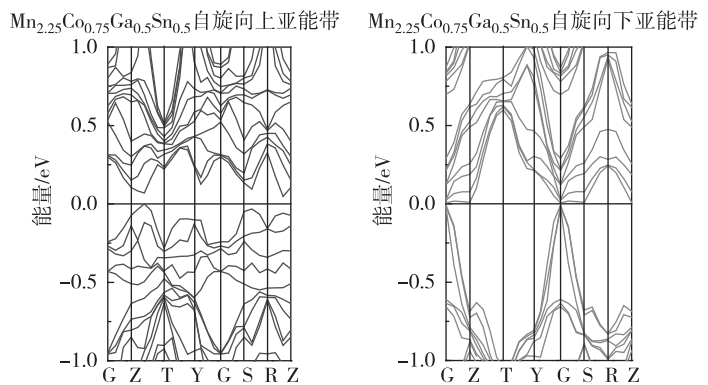


图 5 平衡晶格参数 5.95 Å 下, $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ 合金的能带结构
Fig. 5 The energy band structure schematic of $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ alloy after balancing the lattice parameters of 5.95 Å

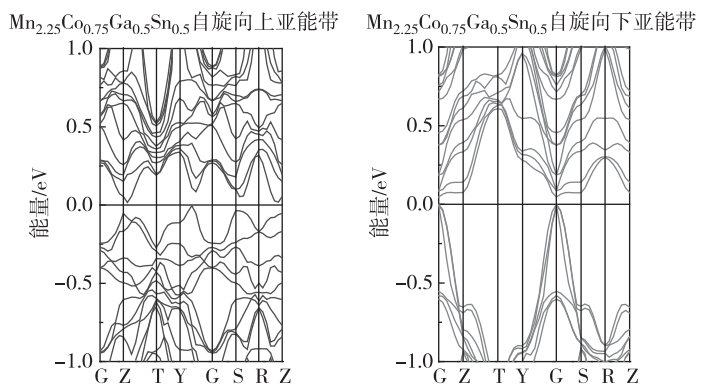


图 6 晶格参数 5.862 Å 下, $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ 合金的能带结构
Fig 6 The energy band structure schematic of $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ alloy after balancing the lattice parameters of 5.862 Å

分 C 位的 Co 原子后, A 位上出现两种不同的 Mn 原子, 即 $Mn(A_1)$ 和 $Mn(A_2)$, 由于 C 位上的 Mn 原子与 A 位的 Mn 原子磁矩平行排列, 两者又反平行于 B 位 Mn 原子和 C 位 Co 原子磁矩, 所以材料的总磁矩减小为 $1.5 \mu_B$ 。当进一步用 Sn 元素来替换 Ga 元素后, 随着 Sn 含量的增加(材料的价电子浓度增加) C 位上的 Mn 原子与 A 位的 Mn 原子磁矩逐渐减小, 造成总分子磁矩的增加。这是由于: D 位的 Sn 原子提供更多的 p 电子与最近邻的 A 位和 C 位上的原子发生 $p-d$ 杂化, 因为 Mn-3d 多数自旋电子态中具有更多的未被占据态, 这使得 Mn 原子比 Co 原子更容易俘获电子。所以 p 电子数目的变化仅对 A 位和 C 位上的 Mn 原子磁矩产生较大的影响, 使其自旋劈裂和原子磁矩呈现减小趋势, 而对 Co 原子和 B 位的 Mn 原子基本无影响。当 Sn 掺杂量为 50% 时, 材料总磁矩为 $2 \mu_B$, 符合 Slater-Pauling 规则, 这也与其自旋无带隙半导体这一特殊的半金属材料的能带结构相一致^[9]。

表 1 计算得到的 $Mn_{2+x}Co_{1-x}Ga_{1-y}Sn_y$ ($x=0, 0.25; y=0, 0.5$) 合金的总磁矩 M_{tot} (μ_B) 及各个原子磁矩 (μ_B)

Tab. 1 The total magnetic moment M_{tot} (μ_B) and the atomic magnetic moment (μ_B) of

$Mn_{2+x}Co_{1-x}Ga_{1-y}Sn_y$ ($x=0, 0.25; y=0, 0.5$) alloy obtained by calculation

合金组分	M_{tot}	Mn(A_1)	Mn(A_2)	Mn(A_3)	Mn(B_1)	Mn(B_2)	Mn(C)	Co(C_1)	Co(C_2)	Ga(D)	Sn(D)
Mn_2CoGa	2.00	-2.82	—	—	3.72	—	—	1.06	—	0.04	—
$Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga$	1.50	-2.78	-2.76	—	3.76	—	-1.50	1.05	—	0.08	—
$Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$	2.00	-2.04	-2.22	-2.24	3.56	3.60	-0.78	0.98	0.98	0.08	0.06

4 结论

通过 Mn 和 Sn 双替位掺杂调控了 Mn_2CoGa 合金的能带结构, 获得了一种新的自旋无带隙半导体合金。细致分析了过渡族元素和主族元素对能带结构的调控作用。结果发现, 过渡族元素的掺杂能够有差别地调控自旋向上和自旋向下亚能带中的带隙宽度, 为获得自旋无带隙半导体做能隙准备。通过主族元素调控电子浓度, 能够有效调节材料的自旋劈裂和费米面位置, 为精准地将费米面定位在零带隙中做贡献。最后, 元素的掺杂可能引入晶格的膨胀或收缩, 晶格的变化对材料的自旋劈裂影响很小, 但是能够轻微地影响材料两个自旋方向上的能隙宽度。过渡族与主族元素双掺杂是一种调控能隙宽度和位置获得自旋无带隙半导体的有效手段。

参考文献:

- [1] De Groot R A, Mueller F M, Engen van P G. New class of materials: Half-metallic ferromagnets[J]. Physical Review Letters, 1983, 50: 2024-2027.
- [2] Wang X L. Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors [J]. Physical Review Letters, 2008, 100: 156404(1-4).
- [3] Quardi S, Fecher G H, Felser C. Realization of Spin Gapless Semiconductors: The Heusler Compound Mn_2CoAl [J]. Physical Review Letters, 2013, 110: 100401(1-3).
- [4] Xu G Z, Liu E K, Du Y. A new spin gapless semiconductors family: Quaternary Heusler compounds [J]. Europhysics Letters, 2013, 102: 17007(1-4).
- [5] Xu G Z, Du Y, Zhang X M, et al. Magneto-transport properties of oriented Mn_2CoAl films sputtered on thermally oxidized Si substrates[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104: 242408(1-4).
- [6] Gao G Y, Yao K L. Antiferromagnetic half-metals, gapless half-metals, and spin gapless semiconductors: The DO_3 -type Heusler alloys [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103: 232409(1-4).
- [7] Galanakis I, Özdoğan K, Aolu E, et al. Conditions for spin-gapless semiconducting behavior in Mn_2CoAl inverse Heusler compound [J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115: 093908(1-5).
- [8] Skafrouros S, Özdoğan K, Şaşıoğlu E, et al. Search for spin gapless semiconductors: The case of inverse Heusler compounds [J]. Applied Physics Letters, 2013, 102: 022402(1-4).
- [9] Özdoğan K, Aolu E, Galanakis I. Slater-Pauling behavior in $LiMgPdSn$ -type multifunctional quaternary Heusler materials: Half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113: 193903(1-5).
- [10] Du Y, Xu G Z, Zhang X M, et al. Crossover of magnetoresistance in the zero-gap half-metallic Heusler alloy Fe_2CoSi [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103: 37011(1-4).
- [11] Payne M C, Teter M P, Allan D C, et al. Electronic Structure: basic theory and practical methods (Cambridge) [J]. Review of Modern Physics, 1992, 64: 1045-1097.

- [12] Segall M D, Lindan Philip J D, Probert M J, et al. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code[J]. *Journal of Physics:Condensed Matter*, 2002, 14:2717-2731.
- [13] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77:3865-3868.
- [14] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism [J]. *Physical Review B*, 1990, 41:7892(R).
- [15] Galanakis I, Dederichs P H, Papanikolaou N. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys[J]. *Physical Review B*, 2002, 66:134428(1-7).
- [16] Liu G D, Dai X F, Liu H Y, et al. Mn_2CoZ ($Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb$) compounds: structural, electronic, and magnetic properties[J]. *Physical Review B*, 2008, 77:014424(1-7).

The Control Effect of Transition Elements and Main-group Elements on the Band Structure of Mn_2CoGa

PAN Rujing¹, CHANG Yuehua¹, SI Yuhao¹, WANG Liying², CUI Yuting¹

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331;

2. School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The control effect of Mn and Sn doping on the band structure of Mn_2CoGa Heusler alloy has been studied by first-principles calculation. It was found that Mn element doping has different effects on the energy gap in the two spin directions. Mn element doping can greatly open the energy gap in the spin-up channel, while hardly influence on the energy gap in the spin-downone. For Sn element doping, the Fermi surface can be wonderfully adjusted and the change of the spin-splitting can also be caused in this material. At the same time, the lattice expansion caused by Sn doping has a slight influence on the energy gap width of Mn_2CoGa . Finally, the spin-gapless characteristic is successfully developed in $Mn_{2.25}Co_{0.75}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ by the composition adjustment.

Key words: first-principles calculation; Heusler alloy; half-metal; spin-gapless characteristic

(责任编辑 许 甲)