

# First-Principle Study on Electronic Structure, Magnetism, and Half-Metallic Properties of Full-Heusler FeMnCrAl Alloy

Xiaoguang Fan, Yingjiu Jin\*

Department of Physics, College of Science, Yanbian University, Yanji Jilin  
Email: [jinyingjiu@ybu.edu.cn](mailto:jinyingjiu@ybu.edu.cn)

Received: Mar. 23<sup>rd</sup>, 2018; accepted: Apr. 18<sup>th</sup>, 2018; published: Apr. 25<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

Half-metals have potential applications for spintronics because of the 100% spin polarization. We investigated the electronic structures, magnetism, and half-metallic properties of quaternary full-Heusler FeMnCrAl alloy by using the full-potential linearized augmented plan wave method within the generalized gradient approximation. We have considered three types of atomic orders (*i.e.*, I-, II-, III-structures). The calculated results show that FeMnCrAl alloy with I-structure is most stable one and exhibits paramagnetic nature, the alloy with II-structure is meta-stable one and shows nearly half-metallic feature; the alloy with III-structure is most unstable and is a conventional ferrimagnet.

## Keywords

Heusler Alloy, Half-Metal, Electronic Structure, First-Principles Calculation

# 第一性原理研究全Heusler合金FeMnCrAl的电子结构、磁性及半金属特性

范晓光, 金迎九\*

延边大学理学院物理系, 吉林 延吉  
Email: [jinyingjiu@ybu.edu.cn](mailto:jinyingjiu@ybu.edu.cn)

收稿日期: 2018年3月23日; 录用日期: 2018年4月18日; 发布日期: 2018年4月25日

\*通讯作者。

## 摘要

半金属材料因具有100%的自旋极化率, 在自旋电子学领域具有广泛的应用价值。利用全势线性缀加平面波方法, 结合广义梯度近似, 研究了全Heusler合金FeMnCrAl的电子结构、磁性及半金属特性。按照原子的不同排列方式, 我们采用了I, II, III等三种可能的晶格结构。计算结果表明: 结构I-FeMnCrAl合金的能量最低, 表现出顺磁性; 结构II属于亚稳态, 具有准半金属特性; 结构III的能量最高, 表现出传统的亚铁磁性。

## 关键词

Heusler合金, 半金属, 电子结构, 第一性原理计算

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

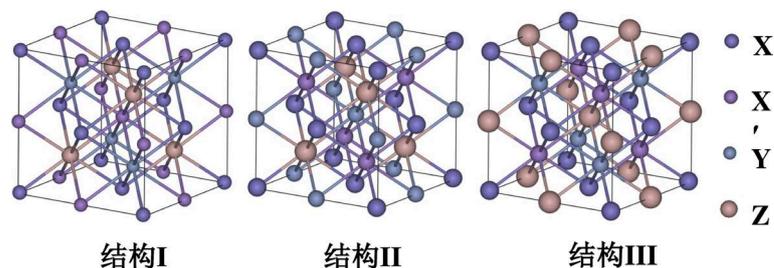
半金属材料因具有100%的自旋极化率被认为是理想的半导体自旋电子注入源之一。在半金属材料的两个自旋能带中, 一个自旋方向的能带呈现金属性, 而另一个自旋方向的能带在费米能级处存在能隙, 从而导致在费米面附近传导电子的自旋极化率为100% [1]。

在过去的理论与实验研究中, 很多全Heusler合金被预测出具有半金属特性, 如Co<sub>2</sub>基、Mn<sub>2</sub>基、Ti<sub>2</sub>基的三元全Heusler合金Co<sub>2</sub>MnZ (Z = Si, Ge, Sn) [2], Mn<sub>2</sub>CoZ (Z = Al, Si, Ge, Sn, Sb) [3], Ti<sub>2</sub>YZ (Y = Fe, Co, Ni 和 Z = Al, Ga, In) [4]等等。最近的第一性原理研究表明, 大量的四元全Heusler合金XX'YZ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到V族元素。四元全Heusler合金XX'YZ按照原子的不同排列方式可形成如图1所示的三种结构。在结构I中X、X'、Y、Z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。在结构I中调换X'和Y原子的位置, 则形成结构II; 当调换X'和Z原子的位置, 则形成的是结构III。Gao等人从第一性原理计算预测了四元全Heusler合金CoFeCrZ (Z = Al, Si, Ga, Ge)具有半金属特性, 并它们的总磁矩(M<sub>tot</sub>)满足Slater-Pauling规律, 即M<sub>tot</sub> = Z<sub>tot</sub> - 24, 其中Z<sub>tot</sub>为原胞中总的价电子数目[5]。Xu等人利用平面波方法预测到CoFeMnSi, CoFeCrAl, CoMnCrSi, CoFeVSi和FeMnCrSb等四元全Heusler合金具有半金属特性[6]。

目前, 对四元全Heusler合金的相关文献报道较少。本论文系统研究了四元全Heusler合金FeMnCrAl的晶体结构、电子结构、磁性及半金属特性, 为探索适用于自旋电子学器件的半金属材料提供一定的理论基础。

## 2. 计算方法

Kohn-Sham方程的求解是基于密度泛函理论的全势线性缀加平面波(FLAPW)方法[7] (采用FLEUR程序包[8])以自洽循环来完成。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, 即有局域的d电子轨道又有非局域的s、p电子轨道, 所以引入粒子数密度梯度修正的广义梯度近似[9]与局域密度近似相比更适合处理具有非均匀密度的电子体系。计算中采用了广义梯度近似。我们把Fe, Mn, Cr



**Figure 1.** Crystal structure of quaternary full-Heusler  $XX'YZ$  alloy  
**图 1.** 四元全 Heusler  $XX'YZ$  合金的晶胞结构图

原子的  $3d4s$  态电子取为价电子, 而对于 Al 原子  $3s3p$  态电子取为价电子。对 Fe, Mn, Cr 原子的 Muffin-tin 半径( $R_{MT}$ )取为  $1.164 \text{ \AA}$ , 而 Al 的  $R_{MT}$  取为  $1.217 \text{ \AA}$ ,  $R_{MT} \times K_{max}$  取为 8.8, 平面波展开过程中的能量截断值取为 14 Ry。采用 Monkst-Pack 方案将布里渊区中的 k 点进行  $21 \times 21 \times 21$  的分割。当输入与输出电荷(自旋)密度之差小于  $1.0 \times 10^{-5}$  electrons/(a.u.)<sup>3</sup> 时为收敛标准。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 晶体结构

图 2 是三种结构下四元全 Heusler 合金 FeMnCrAl 的总能量随晶格常数的变化关系。三种结构的最优化晶格常数分别为 5.662, 5.821, 5.821  $\text{\AA}$ 。在三种结构中, 结构 I 的能量最低, 是四元全 Heusler 合金 FeMnCrAl 的基态; 结构 I 的最优化晶格常数与文献[10]的值 5.67  $\text{\AA}$  一致。结构 II 的能量次之, 是亚稳态; 结构 III 具有最高的能量。此结果与其它四元全 Heusler 合金的文献报道相一致[5] [6]。

为了了解四元全 Heusler 合金 FeMnCrAl 形成的难易程度和结构的稳定性, 我们采用公式(1) [11]和(2) [11]计算了合金的形成能( $\Delta H$ )与结合能( $\Delta E$ ), 并在表 1 给出了相关结果。

$$\Delta H = E_{\text{FeMnCrAl}} - E_{\text{Fe}} - E_{\text{Mn}} - E_{\text{Cr}} - E_{\text{Al}} \quad (1)$$

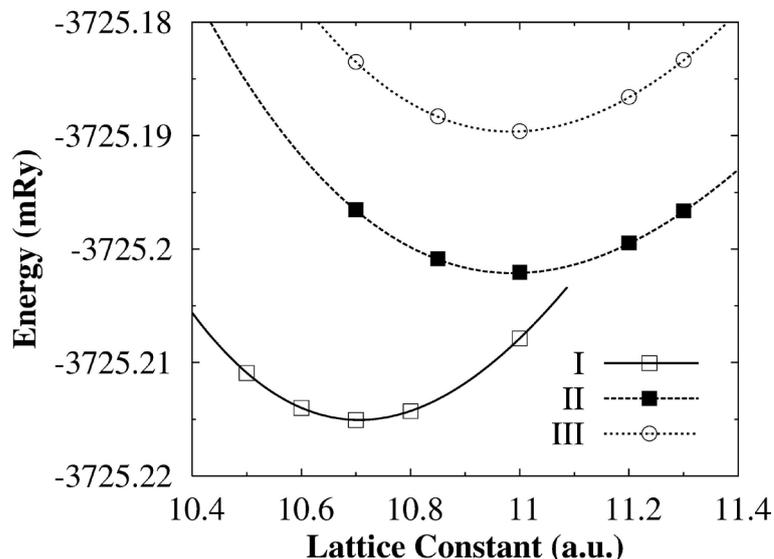
$$\Delta E = E_{\text{atom Fe}} + E_{\text{atom Mn}} + E_{\text{atom Cr}} + E_{\text{atom Al}} - E_{\text{FeMnCrAl}} \quad (2)$$

其中,  $E_{\text{FeMnCrAl}}$ 、 $E_{\text{Fe}}$ 、 $E_{\text{Mn}}$ 、 $E_{\text{Cr}}$ 、 $E_{\text{Al}}$  分别表示 FeMnCrAl、Fe、Mn、Cr、Al 在各自体相下的总能量,  $E_{\text{atom Fe}}$ 、 $E_{\text{atom Mn}}$ 、 $E_{\text{atom Cr}}$ 、 $E_{\text{atom Al}}$  分别表示 Fe 原子、Mn 原子、Cr 原子、Al 原子的总能量。

由表 1 可知, FeMnCrAl 合金在结构 I 和 II 下具有负的形成能, 而结构 III 下具有正的形成能; 表明可容易制备具有结构 I 和 II 的 FeMnCrAl 合金, 而不容易制备具有结构 III 的 FeMnCrAl 合金。FeMnCrAl 合金在三种结构下都具有正的结合能, 表明三种结构的 FeMnCrAl 合金一旦制备, 都可以稳定的存在。

#### 3.2. 磁性

在表 1, 给出了四元全 Heusler 合金 FeMnCrAl 在三种结构下的原胞总磁矩、各个原子的磁矩。在结构 I 中, 原胞总磁矩、各个原子的磁矩都为零; 表明结构 I 下, FeMnCrAl 合金是顺磁体。当 FeMnCrAl 合金具有结构 II 时, Fe、Mn、Cr、Al 原子的磁矩分别为 0.251、-2.636、2.170、0.033  $\mu_B$ , Mn 原子的磁矩与最近邻的 Fe 原子、Cr 原子的磁矩反平行; 表明结构 II 下, FeMnCrAl 合金具有反铁磁性。结构 II-FeMnCrAl 合金的原胞总磁矩为 -0.002  $\mu_B$ , 很好的符合 Slater-Pauling 规律, 从而可能具有半金属特性。结构 III-FeMnCrAl 合金的原胞总磁矩为 0.026  $\mu_B$ , 明显的偏离 Slater-Pauling 规律; Fe、Mn、Cr、Al 原子的磁矩分别为 2.566、-0.762、-1.615、0.018  $\mu_B$ , Fe 原子的磁矩与最近邻的 Mn 原子、Cr 原子的磁矩



**Figure 2.** Variations of total energies with respect to lattice parameters  
**图 2.** 总能量随晶格常数的变化曲线

**Table 1.** Optimized lattice constant ( $\text{\AA}$ ), total magnetic moments per unitcell and atomic magnetic moments ( $\mu_B$ ), formation energy and cohesive energy (eV)

**表 1.** FeMnCrAl 在不同结构下最优化晶格常数( $\text{\AA}$ )、原胞总磁矩与各个原子磁矩( $\mu_B$ )、形成能  $\Delta H$ (eV)与结合能  $\Delta E$ (eV)

	晶格常数	总磁矩	Fe	Mn	Cr	Al	$\Delta H$	$\Delta E$
I	5.662	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.639	17.736
II	5.821	-0.002	0.251	-2.636	2.170	0.033	-0.285	17.382
III	5.821	0.026	2.566	-0.762	-1.615	0.018	0.054	17.043

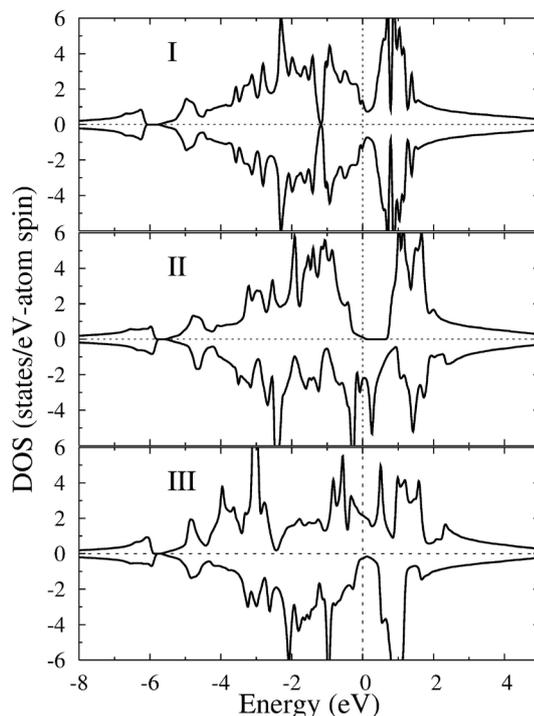
反平行；表明类似于结构 II 下，结构 III--FeMnCrAl 合金也表现出反铁磁性。

### 3.3. 电子结构与半金属特性

图 3 中给出了四元全 Heusler 合金 FeMnCrAl 的态密度(DOS)。对于自旋向下的态密度乘了-1, Fermi 能级( $E_F$ )取为 0。

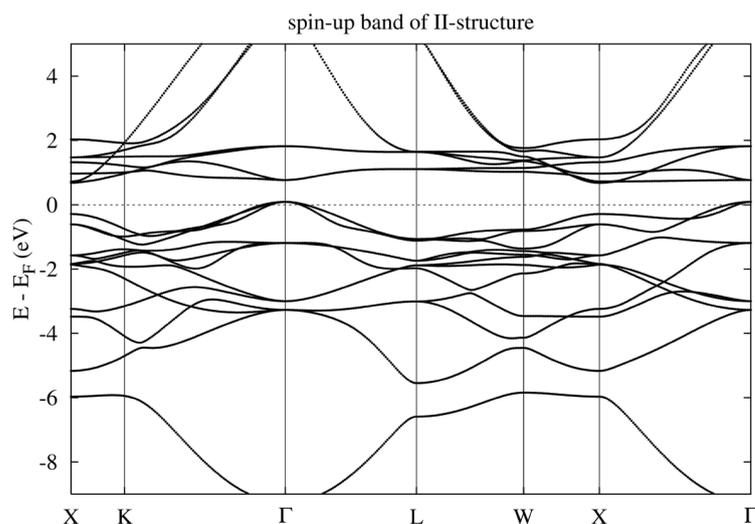
从图 3 可以看出，结构 I-FeMnCrAl 态密度在自旋向上和自旋向下对称分布，表明此结构中自旋向上的电子数与自旋向下的电子数相等，即合金的净磁矩为零，为顺磁性合金，此结果与磁性的讨论一致。结构 II-FeMnCrAl 的自旋向上的能带在  $E_F$  附近具有带隙，此时  $E_F$  位于能隙的边缘，表现出类似于半导体特性；而自旋向下能带在  $E_F$  处具有有限态密度，即呈现出金属性。因此，结构 II-FeMnCrAl 具有准半金属特性，具有很高的自旋极化率 P(91%)， $P = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) / (N_{\uparrow} + N_{\downarrow})$ ，其中  $N_{\uparrow}$  和  $N_{\downarrow}$  分别表示  $E_F$  处自旋向上和自旋向下能带的态密度。与此相反结构 III - FeMnCrAl 具有传统铁磁体的态密度曲线，即  $E_F$  处自旋向上和向下能带非对称分布，具有不同的态密度值，它的自旋极化率为 78%。

借助能带结构图，可以理论上解释 Slater-Pauling 规律，即  $M_{\text{tot}} = Z_{\text{tot}} - 24$ ，其中  $Z_{\text{tot}}$  为原胞中总的价电子数目。图 4 给出了结构 II 下 FeMnCrAl 的自旋向上能带结构。从图 4 可以看到，填充自旋向上能带的电子数( $n^{\uparrow}$ )为 12，其中有 1 个 s 电子、4 个 p 电子和 8 个 d 电子，因此有  $n^{\downarrow} = Z_{\text{tot}} - 12$  个电子将填充自旋向下能带，所以总自旋磁矩  $M_{\text{tot}} = |n^{\uparrow} - n^{\downarrow}| = Z_{\text{tot}} - 24$ ，即为 Slater-Pauling 规律，此规律给出了一种探索半金属材料的有效途径。



**Figure 3.** Total density of states of FeMnCrAl for I, II, III-structures

**图 3.** 结构 I、II、III 下 FeMnCrAl 的总态密度



**Figure 4.** Spin-up band of FeMnCrAl with II-structure

**图 4.** 结构 II 下 FeMnCrAl 的自旋向上能带结构

#### 4. 结论

利用全势线性缀加平面波方法, 结合广义梯度近似, 研究了全 Heusler 合金 FeMnCrAl 的电子结构、磁性及半金属特性。按照原子的不同排列方式, 采用了 I, II, III 等三种可能的晶格结构。计算结果表明: 结构 I-FeMnCrAl 合金的能量最低, 表现出顺磁性; 结构 II 属于亚稳态, 原胞的总磁矩为  $-0.002 \mu_B$ , 很好的符合 Slater-Pauling 规律, Mn 原子的磁矩与最近邻的 Fe 原子、Cr 原子的磁矩反平行, 具有准半金属

特性, 它的自旋极化率为 91%; 结构 III 的能量最高, 原胞总磁矩为  $0.026 \mu_B$ , 明显的偏离 Slater-Pauling 规律, Fe 原子的磁矩与最近邻的 Mn 原子、Cr 原子的磁矩反平行, 表现出传统的亚铁磁性, 具有较低的自旋极化率(78%)。

## 基金项目

感谢国家自然科学基金(11264041)的支持。

## 参考文献

- [1] De Groot, R.A., Mueller, F.M., van Engen, P.G. and Buschow, K.H.J. (1983) New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets. *Physical Review Letters*, **50**, 2024-2027. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024>
- [2] Galanakis, I., Dederichs, P.H. and Papanikolaou, N. (2002) Slater-Pauling Behavior and Origin of the Half-Metallicity of the Full-Heusler Alloys. *Physical Review B*, **66**, 174429. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.174429>
- [3] Liu, G.D., Dai, X.F., Liu, H.Y., Chen, J.L., Li, Y.X., Xiao, G. and Wu, G.H. (2008)  $Mn_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb$ ). *Physical Review B*, **77**, 014424. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.014424>
- [4] Wei, X.P., Deng, J.B., Mao, G.Y., Chu, S.B. and Hu, X.R. (2012) Half-Metallic Properties for the  $Ti_2YZ$  ( $Y = Fe, Co, Ni, Z = Al, Ga, In$ ). *Intermetallics*, **29**, 86-91. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.05.002>
- [5] Gao, G.Y., Hu, L., Yao, K.L., Luo, B. and Liu, N. (2013) Large Half-Metallic Gaps in the Quaternary Heusler Alloys  $CoFeCrZ$  ( $Z = Al, Si, Ga, Ge$ ): A First-Principles Study. *Journal of Alloys and Compounds*, **551**, 539-543. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.077>
- [6] Xu, G.Z., Liu, E.K., Du, Y., Li, G.J., Liu, G.D., Wang, W.H. and Wu, G.H. (2013) A New Spin Gapless Semiconductors Family: Quaternary Heusler Compounds. *Europhysics Letters*, **102**, 17007. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/102/17007>
- [7] Wimmer, E., Krakauer, H., Weinert, M. and Freeman, A.J. (1981) Full-Potential Self-Consistent Linearized-Augmented-Plane-Wave Method for Calculating the Electronic Structure of Molecules and Surfaces:  $O_2$  Molecule. *Physical Review B*, **24**, 864-875. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.864>
- [8] <http://www.flapw.de>
- [9] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [10] Özdoğan, K., Şaşıoğlu, E. and Galanakis, I. (2013) Slater-Pauling Behavior in  $LiMgPdSn$ -Type Multifunctional Quaternary Heusler Materials: Half-Metallicity, Spin-Gapless and Magnetic Semiconductors. *Journal of Applied Physics*, **113**, 193903. <https://doi.org/10.1063/1.4805063>
- [11] Kang, X.H. and Zhang, J.M. (2017) The Structural, Electronic and Magnetic Properties of a Novel Quaternary Heusler Alloy  $TiZrCoSn$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **105**, 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.01.016>

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>  
期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)