第一性原理方法研究 CrTe 电子结构性质

程唤龄,李山东*,黄志高

(福建师范大学物理与光电信息科技学院,福建福州,350007)

摘 要:使用基于局域密度近似的密度泛函方法,对闪锌矿结构和纤锌矿结构的 CrTe 进行模拟计算,通过对它们的磁学性质、态密度、能带结构以及部分电荷密度分析发现:这两种结构的 CrTe 都是半金属铁磁体,原胞的总磁矩 分别为4 μB和8 μB. 它们的半金属带隙为 0.73 eV和 0.84 eV。除此之外,还发现,半金属性质主要来源是 Cr 3d 电子自旋交换劈裂和它与 Te5p 电子的强杂化。

First-Principles Investigation of Electronic Structure of CrTe

CHENG Huan-ling, LI Shan-dong*, HUANG Zhi-gao

(School of Physics and Optoelectronics Technology, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, Fujian, China)

Abstract: Theoretic investigation of the electronic structure on zinc-blende and wurtzite structures of CrTe was done by a method of density function within the local density approximation. A detailed analysis of the investigated properties is supported by the calculation of the magnetic properties, band structure, density of states, and specific charge densities. Results show that CrTe are half-metal ferromagnetic in zinc-blende and wurtzite structures with magnetic moment of 4 μ B/f. u. and 8 μ B/f. u. respectively. Their half-metallic gap reach 0.73 eV and 0.84 eV at the equilibrium volume. Morever, it's found that the half-metallic behavior originates from the spin-exchange splitting of the d electrons and the strong interaction of the p electrons with the d electrons.

Key words: half-metallic ferromagnet, DFT, electronic structure, specific charge desity of states

1 引 言

有着较高的居里温度(T_e)和 100%的高自旋极 化率^[1,2]的半金属铁磁体是一种具有极大应用潜能 的半导体自旋电子学(spintronics)材料。自 1983 年 de Groot 等^[1]根据能带结构理论发现 NiMnSb 和 PtMnSb 合金以来,更多的半金属材料已经被理 论所预测或被实验所发现。例如:铁磁矿结构 Fe₃O₄^[3],金红石结构 CrO₂^[4],以及双钙态矿铁磁 体^[5]等等。除此之外,二元化合物例如 Cr 或 Mn 的 磷族和硫族化合物^[6,7]一直以来受到人们的关注。 这主要是由于这种二元化合物的亚稳态闪锌矿结构 和纤锌矿结构不但与传统的 III-V、II-VI族半导体衬底兼容,而且拥有很高的居里温度 $T_c > 400$ K。 CrTe 就是其中的一种。

CrTe 基态是 NiAs 结构的金属铁磁体。它的 亚稳态闪锌矿结构和纤锌矿结构已经被证实了是半 金属^[8,9]。虽然很多文章中都有从它的能态密度和 能带结构研究过它的电子结构性质^[8~10],但是很少 有人从部分电荷密度方面对它进行研究。本文从这 点出发,针对 CrTe 闪锌矿结构和纤锌矿结构,分别 从态密度,能带结构和部分电荷密度对 CrTe 电子 结构进行深层次的研究,从而得到亚稳态 CrTe 半 金属性是由于 Cr3d 电子和 Te5p 电子的杂化以及

基金项目:国家自然科学基金项目(10504010)

作者简介:程唤龄(1984-),女,江西上饶人,硕士研究生。Tel-0591-28198956;E-mail:dylsd007@yahoo.com.cn

Cr 的 3d 电子自旋交换劈裂形成,并从 Cr 离子磁矩 分析得到在两种结构中展示 3d⁴ 的磁构型。

本研究建立了纤锌矿结构和闪锌矿结构模型, 运用第一性原理方法,计算并分析了这两种亚稳态 结构下 CrTe 晶格结构、磁学性质、能态密度、能带 结构以及部分电荷密度。

2 计算模型及方法

本工作基于密度泛函理论的第一性原理投影赝 势法,交换关联能采用广义梯度近似(GGA),软件 使用的是维也纳大学 VASP 软件包。在计算中截 断能取 500 eV,布里渊区的积分采用 Γ 点为中心的 Monkhorst - Pack 形式 k 点法:纤锌矿结构选取形 式为 6×6×5,闪锌矿结构则为 9×9×9。所有未束 缚原子上受力小于 0.001 eV/Å 时跳出迭代。计算 时还采用自旋极化以考虑磁性离子的影响。在计算 磁序时纤锌矿结构采用晶胞,而闪锌矿结构则采用 2×1×1 超原胞。

3 计算结果和讨论

3.1 结构优化

分别对 ZB-CrTe 和 W-CrTe 进行结构优化,优 化后的晶格参数 a 和 c、原胞磁矩 m、单个 Cr、Te 离 子磁矩、以及反铁磁排列和铁磁排列能量差值 ΔE_1 都列于表 1 中,相应前人计算参数与结果也列于其 中。由表 1 可知,相对结构参数偏差不超过 1%,并 且获得的一些物理结果与文献相近,说明计算过程 中选取的参数正确反映了模拟对象的物理特征。 ΔE_1 为正值即铁磁磁序排列比反铁磁排列能量低, 说明在这两种结构中都是铁磁性排列。从表中还看 到两种结构下的总磁矩为 4 μ B 和 8 μ B,符合半金 属总磁矩为整数这一性质。其中磁矩的主要来源是 磁性离子 Cr,大约为 4 μ B,说明 Cr 的磁构型为 3d⁴。 非磁性离子 Te 也具有了一定的磁性,这是 Cr 与 Te 相互作用结果。

表 1 ZB-CrTe、W-CrTe 结构参数、磁性、半金属带隙 E_g 、亚稳态与基态的 能量差 E_1 以及反铁磁性与铁磁能量差 ΔE_1 与其他文献结果比较

Table 1 Structure parameters , magnetic moments, half-metallic gaps E_g , and the ΔE_1 between

antiferromagnetic and ferromagnetic order of zinc-blende and wurtzite structure CrTe

Name		a/c(Å)	$m/\mu B$	$m_{\rm Cr}/\mu{ m B}$	$m_{\mathrm{Te}}/\mu\mathrm{B}$	$\Delta E_1/\mathrm{meV/f.}$ u.	$E_{ m g}$
ZB-CrTe	This work	6.25	4	3.97	0.03	340	0.73
	Therory	6. 25~6. 44 ^{[9][10][11][12]}	4[9]	4[9]		360[9]	0.88[9]
W-CrTe	This work	4. 43/7. 21	8	3.96	0.04	300	0.84
	Therory	4.458/7.234[9]		4[9]		340[9]	0.97[9]

3.2 ZB-CrTe 电子结构性质

图 1 是 ZB-CrTe 导带和价带附近的态密度图 (DOS)以及 Cr3d 电子、Te5p 电子的分波态密度图 (PDOS)。图2对应的是它的自旋能带结构图,取 $E_{\rm f}$ 为能量的零点。从它的总态密度图和能带结构 图可以看出,ZB-CrTe 是半金属即自旋向上呈现出 金属性,而自旋向下呈现出半导体性质。半金属的 带隙为 0.73 eV。从分波态密度可以看出费米面主 要由 Cr3d 态和 Te5p 态组成,也就是说半金属性质 主要来源是这两个态。大家知道,闪锌矿结构是四 面体对称,Cr3d态在这四面体中由于晶场的作用, 分裂成三重简并态 t_{2g}(dxy,dyz 和 dxz)和二重简并 态 eg(dz² 和 dx²-y²),同样这种对称使得 Cr3d 电子 和 Te5p 电子杂化。为了更清楚的分析态密度和能 带结构图,作者把能带结构分成四组进行分析。这 四组在能带结构图高对称 Γ 点的交点图 2 中已标 出,分别是 Γ₁(1), Γ₁₅(1), Γ₁₂, Γ₁₅(2), 对应总态密 度图能量范围大约为-12 eV~-10 eV,-5 eV~ -2.7 eV,-2.7 eV~-2 eV,-2 eV,-2 eV~0.6 eV。为 了更明显的说明这四个组的含义,作者以图 3 即这 四个组在(110)平面的面电荷密度图为辅助,对 ZB-CrTe 能带结构图和态密度图四个部分进行分析。 Cr 的电荷密度中心部位由于密度太大,为了显示方 便,作者采用空白来表示。

以自旋向上的能带结构图为例,从下往上数,第 一条能带也就是标为 Γ_1 的能带,这是 Cr 与 Te s 电子构成的能带,电荷密度图 3(1)主要是由 Te 电 荷密度组成,形状接近圆形,符合 s 态的性质;第 2 组则是第二、三、四条能带,交点为 $\Gamma_{15(1)}$,对应于面 电荷密度图 3(2)。态密度图显示是由 Cr3d 与 Te5p 组成,能带结构显示是三重简并态,也就是说 是由 Cr3d 的 t_{2g} 态与 Te p 态杂化态形成。从图 3 (2)电荷密度的形状来看, Cr 电荷密度是左右对 称,由中间向上下扩展,符合 t_{2g} 态特征, Te 的电荷



图 1 ZB-CrTe 总态密度图(Total DOS)和分波态密度 粗实线表示总态密度,虚线表示 Te-5p,细实线表示 Cr-3d 分波态密度图

Fig. 1 Spin-dependent total DOS (the thick black line) and partial DOS Cr-3d (the thin lines), Te-5p (The dotted lines) of ZB-CrTe.



图 2 ZB-CrTe 沿高对称性点的自旋能带结构图 图中(1)、(2)分别表示自旋向下,自旋向上能带结构 Fig. 2 The spin-dependent energy bands of the ferromagnetic ZB structure CrTe, Fig. 2(1) is spin down band structure, and the Fig. 2(2) is spin up

密度则左右对称,显示的是 p 态,所以这说明这 3 条 能带是 Cr3d 的 t_{2g} 态与 Te p 态杂化态;第三组是由 第五,六能带组成,交点为 Γ_{12} ,对应图 3(3)。图 3 (3)只显示有 Cr 电荷密度且它的形状是由中心向前 后左右四个方向扩展,这是 Cr e_g 态。这说明了第 三组是 e_g 并且是非成键态,第四组则是交点为最上 面的 $\Gamma_{15(2)}$,由第八,九,十 3 条能带组成,对应的电 荷密度为图 3(4)。从电荷密度图也可以清楚的看 出这些能带也是 Cr 3d 的 t_{2g} 与 Te 5p 杂化态。其中 第七条能带不在这四组之内,它对应的是电荷密度 图图 3(5)。显示结果包含 Cr 和 Te 电荷密度,作者 和刘邦贵^[9]一样认为它是 Cr 的 s 态和 Te 的 s 态的 杂化态,并且由于杂化使得它的能量高于 e_g 态达到 费米面附近。

比较图 3(2)和图 3(4),发现虽然同样都是 Cr d t_{2g}与 Te p 杂化态电荷密度,但是在图 3(2)中 Cr 与 Te 电荷密度连接处的值比较大,而图 3(4)中两者 的电荷密度是独立的,这表明 Cr d t_{2g}与 Te p 杂化 态发生劈裂使得 1 个成为成键态,在能带上表示为 第二组即第二、三、四条能带,而另一个则成为第四 组(八,九,十3条能带)反成键态,从能带图中可以 看出成键和反成键态的劈裂能很大。

综上所述, CrTe 半金属性质主要来源是 Cr3d 中的 t_{2g}和 Te5p 杂化, 并且杂化的态进行了劈裂, 形 成成键和反成键态。其中部分原因还是由于 Cr s 态与 Te s 态的杂化。这与前人研究^[9]结果是一致 的。与自旋向上的能带结构相比, 自旋向下的能带 结构中从第三组开始即 e_g 以上能带都在费米面以 上, 这是由于杂化把它推上去的。



 图 3 ZB-CrTe 在高对称性 Γ点(110) 平面的部分电荷密度图
 Fig. 3 Partial valence charge density of ZB-CrTe at Γ in (110) plane

3.3 W-CrTe 电子结构性质

图 4、图 5 是纤锌矿结构的 CrTe 的总态密度和 能带结构图。作者采用分析 ZB-CrTe 电子结构相 同的方法进行研究。这两图显示 W-CrTe 也是半金 属,半金属能隙为 0.84 eV。从 Cr3d 电子、Te5p 电 子的分波态密度可以看出费米面主要由 Cr3d 态和 Te5p 态的态密度组成。和闪锌矿结构一样,纤锌矿 结构也是四面体对称,这种对称同样造成 Cr3d 分 裂成 t_{2g} 态和 e_g 态,而 Cr3d t_{2g} 态也将会与 Te5p 态进 行杂化。由于纤锌矿是六方结构, t_{2g} 态会继续分裂 成一个单态和一个二重简并态,并且 W-CrTe 晶胞 中含有两个磁性离子 Cr 离子,所以相对于 ZB-CrTe, W-CrTe 的电子结构图会比较复杂。



图 4 W-CrTe 总态密度图(Total DOS)和分波态密度粗 实线表示总态密度,虚线表示 Te-5p,细实线表示 Cr-3d 分波态密度图

Fig. 4 Spin-dependent total (the thick black line) and partial DOS of W-CrTe. The dotted and the thin lines represent the partial DOS of Te 5p and Cr 3d respectively



图 5 W-CrTe 沿高对称性点的自旋能带结构图 (1)表示自旋向下,(2)表示自旋向上的能带结构图 Fig. 5 The spin-dependent energy bands of the ferromagnetic W-CrTe (1) is spin down band structure, and the fig. 5(2) is spin up

作者根据能带结构图的能量范围,对电子结构 分析时同样把能带结构分成4组,图5中标明了4 组在A点的交点。第一组是图5由下向上数第一, 二条能带(在A点交点为A1),对应图4中能量大 约在-13 eV~-10 eV;第二组在能带结构图中是 第三,四,五,六,七,八条能带(在A点交点为A₂, A₃),在图4中为同时拥有两个自旋方向电子态密 度,能量范围大约在-5 eV~-2.9 eV;第三组则为 图5的第九,十,十一,十二条能带(在A点交点为 A_4),对应图 4 为只有自旋向下能量在 $-2.9 \text{ eV} \sim -1.9 \text{ eV}$ 范围处态密度;第四组为图 4 中的第十 五,十六,十七,十八,十九,二十能带(在 A 点交点 为 A_6 , A_7),即态密度图中在费米面附近只有自旋 向上的部分,能量为 $-1.9 \text{ eV} \sim 1 \text{ eV}$ 。这四组相对 于 ZB-CrTe,每组的能带条数都多出 1 倍,这是因为 W-CrTe 晶胞中含有 2 个 Cr 和 Te。第十三,十四 能带交点为 A5,和 ZB-CrTe 的第七条能带一样,作 者把它分开来分析,给出这四组在高对称性 A 点 (110)平面的面电荷密度图,分别对应于图 6(1),图 6(2),图 6(3),图 6(4)。图 6(5)则是第十三,十四 能带电荷密度图。



图 6 W-CrTe 在高对称性 Γ点(110) 平面的部分电荷密度图
Fig. 6 Partial valence charge density of W-CrTe at Γ in (1 1 0) plane

总的来说图 6 和图 3 一样,很明确的说明了 4 个组的能带的组成成分。图 6(1)显示第一组能带, 和图 3(1)一样显示第一,二条能带主要由 Te 的 s 态构成;图 6(2)是第二组能带,它的电荷密度是由 Cr 与 Te 组成,虽然 Cr 的电荷密度的形状不能分辨 出是 Cr 哪个态的电荷密度,但是作者从图 4 总态密 度图和分波态密度中知道在第二组能带中主要是由 Cr 3d 与 Te5p 组成,并且在能带结构图中显示第二 组能带在 A 点有两个交点: A_2 , A_3 , 符合 t_{2g} 态分裂 成 1 个单态和 1 个二重简并态。综合经验可知, 图 6(2) 画出的就是 Cr d t_{2g} 与 Te p 杂化态中成键态的 电荷密度。图 6(3) 很明显显示出第三组能带是 Cr e_g 非成键态。图 6(4)所示是第四组能带电荷密度, 根据上面分析, 和图 6(2)一样, 得出第四组能带主 要是由 Cr d t_{2g} 与 Te p 杂化态组成的反成键态。图 6(5)和 ZB-Cr Te 的图 3(5)一样, 是 Crs 态和 Tes 态 的杂化态。

图 4,图 5,图 6 说明 W-CrTe 的半金属性质来 源也主要是 Cr 3d 轨道和 Te5p 轨道杂化, Cr 与 Te s 态杂化也起了一定的作用,这与文献^[8]分析结果 一致。比较图 6 和图 3 发现,图 6 并不像图 3 那样 直观,形状也有些变化。这可能是由于在纤锌矿结 构中 Cr 离子与 Cr 离子之间的距离比较近,它们之 间有相互作用。

4 结 论

基于第一性原理,利用基于局域密度近似的密 度泛函方法研究了闪锌矿结构和六方相纤锌矿结构 CrTe电子结构和磁学性质。计算结果显示优化后 的几何结构参数,与理论结果符合较好。通过对磁 性的计算得出 ZB-CrTe 和 W-CrTe 总磁矩为 4 μB 和 8 μB,主要来源是磁性离子 Cr 的 3.97 μB 和 3.96 μB。从而得到 Cr 的磁构型为 3d⁴。对 2 种结 构的总态密度,分波态密度,能带结构以及部分的电 荷密度细致分析显示,ZB-CrTe和W-CrTe都是半 金属。半金属的主要来源是Cr3dt2g态与Tep态杂 化并发生劈裂形成的,劈裂后形成成键态和反成键 态。这为CrTe在半金属中的应用作好了坚实的基础。

参考文献:

- [1] de Groot R A, et al. [J]. Phys Rev Lett, 1983, 50: 2024~2027.
- [2] Pickett W E et al. [J]. Phys Today, 2001.54: 39~44.
- [3] Lewis S P, et al. [J]. Phys Rev B, 1997, 55:10253~10260.
- [4] Jedema F J, et al. [J]. Nature, 2001, 410: 345~348.
- [5] Pickett W E, et al. [J]. Phys Rev B, 1996, 53, 1146~1160.
- [6] Galanakis I, et al. [J]. Phys Rev B,2002, 66, 012406.
- [7] Sasioglu E, et al. [J]. J Phys: Condens Matter, 2005, 17: 3915
 ~3930
- [8] Zhang Ming, et al. [J]. J Mater. Res., 2004.19(9):2738~ 2741.
- [9] Liu Bang Gui, et al. [J]. Lect Notes Phys., 2005,676: 267~ 291.
- [10] Xie W. H, et al. [J]. Phys Rev Lett, 2003, 91, 037204 ~ 037208.
- [11] Shoren H, et al. [J]. J Magn Magn Mater, 2001,226, 2033~ 2035.
- [12] Galanakis I, et al. [J]. Phys Rev B, 2003, 67: 104417 ~ 104425.

收稿日期:2008-12-15

在玻璃基片上形成金纳米孔隙可防光散射

日本京都工艺纤维大学的传统未来研究所的科研人员,新近研究成功利用激光照射在玻璃基片上形成由纳米金颗粒构成的纳米孔隙,可有效地防止光散射。用可视光激光器能够在玻璃基片上形成直径<100nm 孔隙,如果金纳米微粒致密地分布在基片上并形成纳米孔隙,就有可能加工成防止玻璃片上的光散射以及其他效果。他们在实验时在玻璃基片上涂覆以粒径 20nm 的纳米金后再涂上一层 20nm 厚的高分子涂膜,随后用波长 532nm 可见光纳秒脉冲激光器以不同功率进行照射后即可形成直径 30~40nm、深 20nm 的微小孔隙。(取自日刊《工业材料》。2008,56(11):15)

可大量均匀地生产纳米碳纤维的方法

日本神奈川科学技术学会(KAST)新近研制成功了一种能大量生产纳米碳纤维的方法。将铝置于酸性电解液中阳极氧 化处理形成的微细结构体作为铸模,在其表面压附上光硬化性树脂后进行紫外线照射,使树脂硬化获得聚合物纳米结构。将 所得的纳米结构聚合物进行热处理碳化,从而形成有序排列的均匀的纳米碳纤维。在 1cm 宽的方形基板上形成了直径 100~ 150nm、高约 5μm 的碳纤维。如果纤维形成的条件最佳化,便能够在 A4 大小的面积上获得直径数十 nm、高约 40μm 的碳纤 维。这种碳纤维可望用于锂离子电池制作负极材料和双层电容器等方面,也可应用于催化剂和传感器等领域。

(取自日刊《工业材料》,2008,56(11):15)