第40卷第1期

2018年2月

## Mg<sub>2</sub>Si:Fe 电子结构及磁性的理论研究\*

廖杨芳1,2 谢 泉1<sup>†</sup> 肖清泉<sup>1</sup> 项飞羽<sup>2</sup> 杨 真<sup>2</sup>

<sup>1</sup>贵州大学 大数据与信息工程学院新型光电子材料与技术研究所,贵阳 550025; <sup>2</sup>贵州师范大学 物理与电子科学学院,贵阳 550001 收稿日期;2017-12-08;接收日期;2018-02-08

【摘要】 采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法研究了  $Mg_2$  Si; Fe 体系的电子能带结构、态密度和磁性.结果表明:掺入的 Fe 原子优先占据晶格中的空隙位,也可能代替晶格中的 Mg 位.从能带结构和态密度可以看出,当 Fe 原子位于晶格中空隙位时,系统显示出金属性;当 Fe 占据 Mg 位置时,对于自旋向上电子态,体系有一带隙存在,系统呈现明显的半导体特性;对于自旋向下电子态,Fe 的替位掺杂在该体系内引入新的杂质能级,杂质能级与导带价带分离,且 100% 自旋极化.两种位置的杂质,上自旋电子和下自旋电子的态密度均明显不对称,诱导出铁磁性,且铁磁性主要由于 Fe 的 3d 态电子诱导产生.Fe 位于空隙位时,Fe 原子的磁矩为  $1.69\mu_B$ ; Fe 占据 Mg 位时,Fe 原子的磁矩为  $1.38\mu_B$ ,说明原子磁矩与其所占位置和配位情况有关.

**关键词**:  $Mg_2Si$ ; Fe 掺杂; 电子结构; 磁性; 第一性原理计算 **PACS**: 75.47.Pq

## 1 引 言

近年来,稀磁半导体受到广泛关注,这是由于稀磁半导体兼具半导体和磁性材料的性质,使同时利用半导体中的电子电荷与电子自旋成为可能,为开辟半导体技术新领域以及制备新型电子器件提供了条件.过渡金属或稀土元素掺入到不同的半导体基质中将展现出截然不同的性质.

Cr、Mn、Fe、Co、Ni 等掺杂 III-V 族半导体 (GaAs、InAs、GaN、AlN) [1-4] 和 II-VI 族 (ZnTe) 、 CdTe) 半导体 [5-6],特别是氧化物 (ZnO)、 $TiO_2$ 、 $Cu_2O$ ) [7-9] 等稀磁半导体的磁交换机制及铁磁性起源已得到广泛研究.

半 导 体 硅 化 物 (如 β-FeSi<sub>2</sub>、BaSi<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>Si 等 $^{[10-12]}$ )由地壳中含量丰富且无毒无污染的元素组 成,因此成为研究热点.其中,Mg<sub>2</sub>Si(一种优良的热电和光电子材料)具有立方反萤石结构,晶格中(0.5,0.5,0.5)位置未被原子占据,因而很容易容纳杂质原子形成填隙式掺杂;同时,过渡金属原子进入晶格也可形成替位式掺杂.如果磁性原子(如 Fe、Co、Ni)掺入 Mg<sub>2</sub>Si,可能形成一种新型的自旋电子材料,使 Mg<sub>2</sub>Si 的应用可扩展到自旋电子器件领域.

Fe、Co、Ni 的原子磁矩分别为  $2.2\mu_B$ 、 $1.7\mu_B$  和  $0.6\mu_B$ <sup>[13]</sup>,可推断, $Mg_2$  Si 中掺入 Fe 可获得较强的 磁性.查阅文献知,未见关于  $Mg_2$  Si 磁性研究的任何 报道.本文采用第一原理计算 Fe 掺杂  $Mg_2$  Si 体系的 电子结构和磁性并进行了深入研究,以揭示影响体系磁性的决定性因素.

## 2 计算模型与方法

计算采用 CASTEP[14]量子力学模块,该模块基

<sup>\*</sup>国家自然科学基金资助项目(61264004);贵州省自然科学基金资助项目([2014]2052);贵州省科技厅贵州大学联合基金资助项目(20147610);贵州省普通高等学校低维凝聚态物理重点实验室(黔教合 KY字[2016]002);贵州省科技厅贵州师范大学联合基金项目(黔科合 J字 LKS[2011]18号,[2013]16号)资助的课题.

<sup>† 723530283@</sup>qq.com

于密度泛函理论的第一性原理平面赝势波方法.首先采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)算法 [15]对晶体模型进行几何结构优化,然后对优化后的模型进行电子结构和磁学性质计算.计算时将离子-电子相互作用势用超软赝势替代,价电子波函数用平面波基组进行展开,并设置平面波截断能量  $E_{cut} = 400 \text{ eV}$ ,迭代过程中的收敛精度为  $2 \times 10^{-6} \text{ eV/atom.}$ 电子-电子相互作用的交换关联能选取广义梯度近似(GGA)-RPBE [16]来处理;在总能的计算中,布里渊区积分 k 网格的大小设置为  $4 \times 4$   $\times 4$ ,能量计算都在倒易空间中进行.参与计算的价态电子: Mg 为  $2p^6 3s^2$ ; Si 为  $3s^2 3p^2$ ; Fe 为  $3d^6 4s^2$ .

 $Mg_2$ Si 属于立方反萤石结构,空间群为 Fm3m (No.225).晶格常数为 0.635  $nm^{[17]}$ .一个惯用晶格含 4 个  $Mg_2$ Si 化学式,其中 Si 子晶格形成面心立方布拉菲格子,原点位于 A(0,0,0);两个等价的 Mg 原子也分别是面心立方布拉菲格子的原点,分别位于 B(0.25,0.25,0.25)和 C(0.75,0.75,0.75);该结

构中还有一个位置 D(0.5,0.5,0.5) 未被原子占据, 为空隙位.

计算采用  $2\times2\times2$  超立方晶胞结构.由于未掺杂  $Mg_2$  Si 总是呈现 n 型导电,Akihiko Kato 等 [18] 计算了  $Mg_2$  Si 中的多种本征点缺陷,认为是处于空隙位的 Mg 电离导致的.为了更好的符合实验事实,我们在超胞中加入了一个空隙位置的 Mg (用  $Mg_i$  表示).为了获得 Fe 掺杂最稳定位置,我们建立四种晶体结构模型,如图 1 所示: model I:  $Mg_{64}$  Si $_{32}$  +  $Mg_i$ ,对应未掺杂  $Mg_2$  Si; model II:  $Mg_{64}$  Si $_{32}$  +  $Mg_i$ ,对应未掺杂  $Mg_2$  Si; model II:  $Mg_{64}$  Si $_{32}$  +  $Mg_i$ ,对应未掺杂  $Mg_2$  Si; model IV:  $Mg_{64}$  (Si $_{31}$  +  $Fe_i$ ,对应掺入的 Fe 原子位于空隙位 (Fe $_i$ ); model III:  $(Mg_{63}$  Fe) Si $_{32}$  +  $Mg_i$ ,对应掺入的 Fe 原子替代一个 Mg 原子(Fe $_{Mg}$ ); model IV:  $Mg_{64}$  (Si $_{31}$  Fe) +  $Mg_i$ ,对应掺入的 Fe 原子替代一个 Si 原子 (Fe $_{Si}$ ).其中下标 i 表示该原子占据晶格中的空隙位,且以超大球的形式突出显示.同时掺入的 Fe 原子也以超大球的形式突出显示.参杂浓度约为 1%.

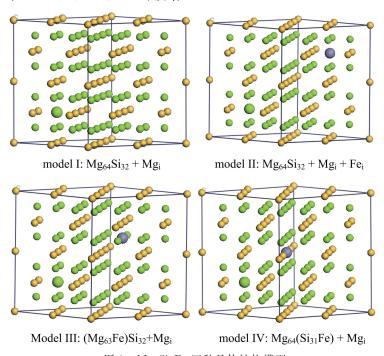


图 1 Mg2Si:Fe 四种晶体结构模型

## 3 结果与讨论

#### 3.1 几何结构优化

表 1 为优化后的四种模型的晶格常数,除model IV 外,其它三种模型的晶格常数均接近实验

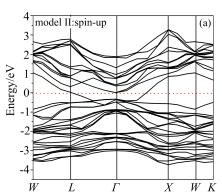
值(0.635 nm).说明本文的计算参数设置合理有效. 未掺杂  $Mg_2$ Si 体系(model I)中的 Mg-Si 键长为 0.278 nm, model II 中原本的空位-Mg 之间的距离 为 0.275 nm, 填隙 Fe 进入后, Fe-Mg 的键长为 0.282 nm, 增加了 2.5%, 这主要是由于 Fe 的磁致 伸缩系数为正,即铁磁化后沿磁化方向伸长; model III 中的 Fe-Si 键长比 model I 的 Mg-Si 减小了4.3%,这主要是由于 Fe 的电负性(1.80)比 Mg 的电负性(1.31)大;另一方面,由于 Fe 的半径(117 pm)小于 Mg 的半径(136 pm).model IV 中 Fe-Mg 键长偏离理想值太远,说明该结构很不稳定.

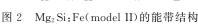
为了计算杂质原子在晶格中的合适位置,我们计算了图 1 中四种结构及 Fe、Mg、Si 孤立原子的总能.为了比较四种结构的总能,应使原子总数相等,因此我们分别在模型 I、III 和 IV 中加入孤立 Fe、Mg 和 Si 原子的能量.即:

$$E_{\text{model I}} = E(Mg_{64}Si_{32} + Mg_{i}) + E(\text{isolated Fe atom})$$
 (1)  
 $E_{\text{model II}} = E(Mg_{64}Si_{32} + Mg_{i} + Fe_{i})$  (2)  
 $E_{\text{model III}} = E((Mg_{63}Fe)Si_{32} + Mg_{i}) + E(\text{isolated Mg atom})$  (3)  
 $E_{\text{model IV}} = E(Mg_{64}(Si_{31}Fe) + Mg_{i}) + E(Mg_{64}(Si_{31}Fe) + Mg_{64}(Si_{31}Fe) + Mg_{64}(Si_{31$ 

四种结构的相对总能(总能减去模型 I 的总能) 见表 1.从表中可以看出, model II 的相对总能最低, 系统最稳定, 也就是 Fe 原子优先占据晶格中的空隙位; model III 的总能也相对较低, 能稳定存在, 也就是 Fe 原子也可能占据 Mg 原子所在位置形成亚稳态.但 Fe 原子不太容易占据 Si 原子所在位置, 因为系统能量太高, 不容易稳定存在, 与前述的键长计

E(isolated Si atom)





(4)

图 3 是 Mg<sub>2</sub> Si:Fe(model II)的自旋投影总态密度和各原子的分态密度.四个图的上半部分都表示自旋向上方向,下半部分都表示自旋向下方向.从图 3(a)可以看出,上自旋电子和下自旋电子的态密度明显不对称,因而诱导出铁磁性.结合图 3(b~d)可以看出,费米面以下部分主要由 Fe 的 3d 态电子构成,且 Fe 的 3d 态上下自旋严重不对称,因此,

算结论一致.未掺杂 Mg<sub>2</sub>Si 没有磁性,它的电子结构 在文献<sup>[19]</sup>中已有讨论,因此,下文将只讨论 model II 和 model III 的电子结构及磁学性能.

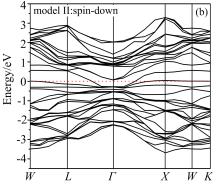
### 表 1 Mg<sub>2</sub>Si; Fe 四种模型的晶格常数、 最近邻 Fe-Si 键长及相对能量

Table 1 Calculated lattice constants, the bond length of nearest neighbors (NN) and relative energies for four crystal structure models of Mg<sub>2</sub>Si; Fe

Model	constants /nm	NN Bond length/nm	Relative energy/eV
Model I(undoped)	0.641	0.278 (Mg-Si)	0
$Model  II(Fe_i)$	0.642	0.282 (Fe-Mg)	-1.28
$Model \; III(Fe_{Mg})$	0.640	0.266 (Fe-Si)	-0.98
Model IV(Fe <sub>Si</sub> )	0.645	0.355 (Fe-Mg)	1.54

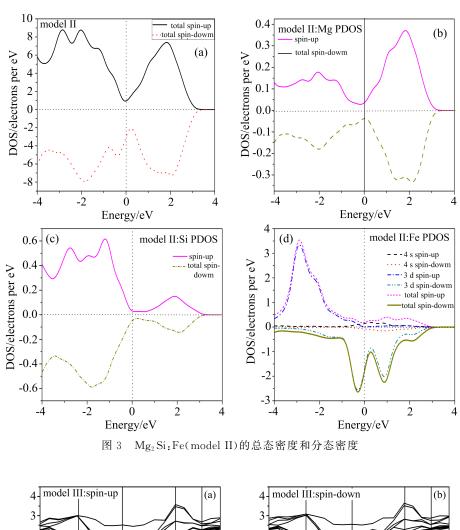
#### 3.2 能带结构和态密度

图 2 是  $Mg_2$ Si:Fe(model II,即 Fe 占据晶格中的空隙位)的自旋向上和自旋向下的能带结构.从图中可以看出,当掺入的 Fe 原子位于晶格的空隙位时,费米面都穿过上下两个子能带,系统呈现出金属性,而未掺杂系统则呈现出半导体性质.这主要是由于空隙位的 Fe 原子和 Mg 原子电离 Fe;  $\rightarrow$  Fe<sup>2+</sup> + 2e,Mg;  $\rightarrow$  Mg<sup>2+</sup> + 2e,产生巡游电子,大大增强了系统导电性.



 $Mg_2Si$ : Fe(model II)的铁磁性主要由于 Fe 的 3d 态电子诱导产生.费米面附近, Fe-3d 自旋向下的电子贡献更大.

图 4 是 Mg<sub>2</sub> Si: Fe(model III,即 Fe 占据晶格中的 Mg 位置)的能带图.对于自旋向上电子态(图 4 (a)),费米能级位于价带顶,体系有一带隙存在.对于自旋向下电子态(图 4(b)),Fe 的替位掺杂在该



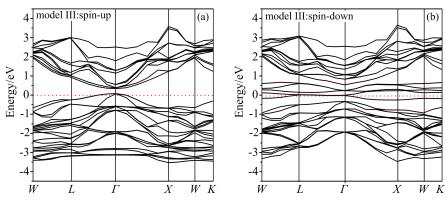


图 4 Mg<sub>2</sub>Si:Fe(model III)的能带结构

体系内引入新的杂质能级,杂质能级与导带价带分离,且100%自旋极化.该杂质带跨过整个布里渊区,费米能级位于杂质带内.图4(a~b)表现出稀磁半导体特有的典型的半导体-金属特性.这一现象与Ni掺杂CdS体系[20]、NiMnSb体系[21]非常类似.

图 5 是 Mg<sub>2</sub> Si: Fe(model III)的自旋投影总态密度和各原子的分态密度.结合图 5(b~d)可以看出,图 5(a)总自旋投影态密度费米面以下部分的不对称主要由于 Fe 的 3d 态电子上下自旋不对称造

成,因此, $Mg_2$ Si:Fe(model III)的铁磁性主要由于Fe的 3d 态电子诱导产生.费米面附近,Fe-3d 自旋向下的电子贡献更大.

值得注意的是,比较图 3(d)和图 5(d)可以发现,掺入的 Fe 原子位于晶格中的不同位置时,Fe 的自旋向下分态密度在费米面附近(-1~2 eV)表现出非常不同的峰型.图 3(d)为双峰,而图 5(d)为单峰.这主要是由于 Fe 在晶格中的配位情况不同造成的.当 Fe 位于晶格中的空隙位时,Fe 与其周围的

Mg 构成 8 配位; 而当 Fe 取代晶格中的 Mg 时,该 Fe 原子近似位于四个 Si 原子包围的四面体的中心,配位数为 4.因此,不同配位(不同环境)的 Fe 表

现出不同的自旋态.可以推知,Fe原子的磁矩将强烈的依赖其位置和配位情况.

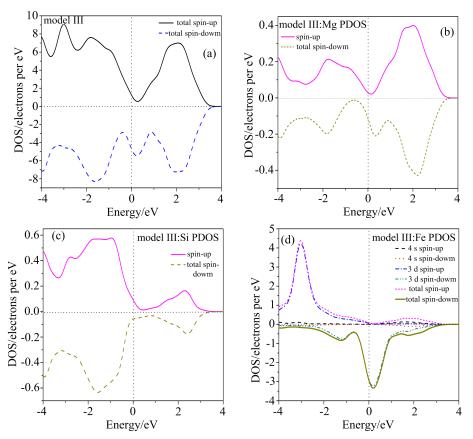


图 5 Mg<sub>2</sub>Si:Fe(model III)的总态密度和分态密度

#### 3.3 原子磁矩

原子磁矩由原子核的固有磁矩和核外电子的固有磁矩共同确定,但由于原子核的固有磁矩相对电子磁矩一般小很多,通常忽略不计,因此,常用电子磁矩代替原子磁矩、铁磁性材料的铁磁性来源于两方面:(1)未被抵消的自旋磁矩;(2)自发磁化.Fe 的价电子构型为: $3d^64s^2$ ,根据洪德定则知,Fe 未被抵消的自旋磁矩为4个电子磁矩总和.另外,由于电子间的相互作用,当两个 Fe 原子靠近时,它们的 3d 层电子和 4s 层电子可以相互交换位置,迫使相邻 Fe 原子的自旋磁矩产生有序排列,即自发磁化.因这种交换作用产生的附加能量即为交换能:  $E_{ex}=-2A$   $S2\cos\varphi$ ,其中 A 为交换能积分常数,S 为电子的自旋动量矩矢量的模, $\varphi$  为两个自旋动量矩的夹角.对于 Fe,交换积分常数 A>0,因此,当  $\varphi=0$  时, $E_{ex}$  最小,即当自旋磁矩同向排列时能量最低.

Model II(Fe<sub>i</sub>)中 Fe 原子的磁矩为 1.69μ<sub>B</sub>,而

model III(Fe<sub>Mg</sub>) 中 Fe 原子的磁矩为 1.38μ<sub>B</sub>.进一 步说明原子磁矩与其所占位置和配位情况有关.前 者大于后者,主要由于 model II 中处于填隙位置的 Fe 电离产生巡游电子,接近金属态 Fe,金属态 Fe 的原子磁矩实验值为 2.2μΒ [13].这一结果与前面的 能带计算结果符合的很好.但计算值与实验值还是 相差不小,主要来自三方面的原因:(1)周围环境相 差大, Mg<sub>2</sub>Si 中处于填隙位置的 Fe 周围是八个 Mg 原子,而金属态 Fe 周围全是与自身相同的磁性原 子 Fe.(2)计算时忽略了晶格中的无序及各种缺陷. (3)计算相应的温度为 0 K. Model III 中的 Fe 占据 Mg 位置,与周围的四个 Si 原子形成四配位结构(四 面体),Fe 的电负性(1.8)远大于 Mg(1.31),而与 Si 的电负性(1.9)接近,因而 Fe 与 Si 之间容易形成共 价键,偏离金属态 Fe,因而其原子磁矩也远低于金 属态 Fe 的原子磁矩.

## 4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面 波方法计算了 Mg<sub>2</sub>Si:Fe 体系的能量、态密度和磁性.结果表明:(1)掺入的 Fe 原子优先占据晶格中的 空隙位,也可能代替晶格中的 Mg 位.(2)从能带结构和态密度可以看出,当 Fe 原子位于晶格中空隙位时,系统显示出金属性;当 Fe 占据 Mg 位置时,对

于自旋向上电子态,体系有一带隙存在,系统呈现明显的半导体特性,对于自旋向下电子态,Fe 的替位掺杂在该体系内引入新的杂质能级,杂质能级与导带价带分离,且 100% 自旋极化.两种位置的杂质,上自旋电子和下自旋电子的态密度均明显不对称,诱导出铁磁性,且铁磁性主要由于 Fe 的 3d 态电子诱导产生.(3)Fe 位于空隙位时,Fe 原子的磁矩为1.69  $\mu_{\rm B}$ ;Fe 占据 Mg 位时,Fe 原子的磁矩为  $1.38\mu_{\rm B}$ ,说明原子磁矩与其所占位置和配位情况有关.

#### 参考文献

- [1] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 363.
- [2] H.Munekata, H. Ohno, M. S. Von, A .Segmüller, L.L.Chang, L. Esaki, Phys. Rev. Lett., 111(1991), 1011.
- [3] E. P. Sang, H. J. Lee, C. C. Yong, S.Y. Jeong, Appl. Phys. Lett., 80(2002), 4187.
- [4] S. G. Yang, A. B. Pakhomov, S. T. Hung, C.Y. Wong, Appl. Phys. Lett., 81(2002), 2418.
- [5] X. J. Hou, K. L. Teo, M. G. Sreenivasan, L.Liew, T.C.Chong, Thin Solid Films, 505 (2006), 126.
- [6] K.L. Yao, G. Y. Gao, Z. L. Liu, L.Zhu, Y.L.Li, Physica B, 366(2005), 62.
- [7] A. Debernardi, M. Fanciulli., *Physica B*, **404**(2009), 4791.
- [8] S. A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, J.U.Thiele, L. Folks, M. G. Samant, A. J. Kellock, N. Ruzycki, D. L. Ederer, U. Diebold, Appl. Phys. Lett., 79 (2001), 3467.
- [9] M. Sieberer, J. Redinger, P. Mohn, Phys. Rev. B, 75 (2007), 15642.
- [10] A. V. Shevlyagin, D. L. Goroshko, E. A. Chusovitin, S. A. Balagan, S. A. Dotsenko, K. N. Galkin, N. G. Galkin, T. S. Shamirzaev, A. K. Gutakovskii, M. Iinuma, and Y. Terai, Advances in Electrical and Electronic Engineering, 1874 (2017), 030007.

- [11] S. Yachi, R. Takabe, K. Toko, T. Suemasu, Jpn. J. Appl. Phys., 56(2017), 05DB03.
- [12] Y. F. Liao, Q. Xie, Q. Q. Xiao, Q. Chen, M.H. Fan, J. Xie, J. Huang, J.M. Zhang, R. Ma, S. L. Wang, H. X. Wu, D. Fang, Appl. Surf. Sci., 403(2017), 302.
- [13] Z. Han, M.Zhang, X.Gao, S.Z.Zhou, Journal of university of science and technology Beijing, 26(2004), 387. (in Chinese)
- [14] M. D. Segall, L. J. D. Philip, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, J. Phys: Condense. Matter, 14(2002), 2717.
- [15] H. F. Thomas, A. Jan, J. Phys. Chem., 96(1992), 9768.
- [16] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov, Phys. Rev. B, 59 (1999), 7413.
- [17] G. John. Barlock, F. M. Lucio, Mater. Res. Adv. Tech., 66 (1975), 605.
- [18] A.Kato, T.Yagi, N. Fukusako, J. Phys. Condens. Matter, **21**(2009), 205801.
- [19] Q. Chen, Q. Xie., Physics Procedia,  $\mathbf{11}(2011)$ , 134.
- [20] Y. Guo, H. Yan, Q. Song, Y. F. Chen, S. Q. Guo, *Materials Reivew*, **30**(2016), 130. (in Chinese)
- [21] R. A. D. Groot, F. M. Mueller, P. G. V. Engen, K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett., 50(1983), 2024.

# Theoretical Study on the Electronic Structures and Magnetism of Mg<sub>2</sub>Si<sub>1</sub>Fe

LIAO Yangfang<sup>1,2</sup> XIE Quan<sup>1†</sup> XIAO Qingquan<sup>1</sup>
XIANG Feiyu<sup>2</sup> YANG Zhen<sup>2</sup>

**[Abstract]** The electronic band structures, densities of states and magnetism of  $Mg_2Si$ : Fe were investigated using a first principles plane-wave pseudopotential method based on the density functional theory. The results show that Fe atom is expected to be located at the interstitial site preferentially and perhaps at the Mg site in  $Mg_2Si$  lattice. Calculations of the energy bands and densities of states show that system of  $Mg_2Si$ : Fe presents the characteristic of metal when Fe atom is located at the interstitial site. However,  $Mg_2Si$ : Fe offers the half-metal property when Fe atom substitutes for Mg. For both of the cases, the distributions of spin-projected total density of states are obviously asymmetric, so the ferromagnetism is induced. The ferromagnetism of  $Mg_2Si$ : Fe is mainly due to the electrons of Fe 3d states. The calculated local magnetic moments are  $1.69\mu_B$  for Fe at interstitial site and  $1.38\mu_B$  for Fe at Mg site, respectively, which indicates that the magnetic moment of Fe atom strongly depends on the site occupied by the atom in the unit cell and on the configuration of the nearest neighbors.

**Keywords:** Mg<sub>2</sub>Si, Fe-doped, band structures, magnetism, the first principle calculations **PACS:** 75.47.Pq

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025;

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> College of Physics and Electronic Sciences, Guizhou Normal University, Guiyang 550001 Received date: 2017-12-08; accepted date: 2018-02-08