

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669/74'26'71:538.958

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА Mn_2CrAl

© 2020 г. Е. И. Шредер^{a,*}, А. В. Лукоянов^{a,b}, А. А. Махнев^a, С. Даш^c,
А. Патра^c, М. Васундхара^d

^aИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^cЦентральный университет Раджастана, NH-8 Бандарсиндри, Аймер, Раджастан, 305817 Индия

^dОтделение наук о материалах и технологий, CSIR-Национальный институт
междисциплинарных наук и технологий Тривандрум, Керала, 695019 Индия

*e-mail: shreder@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 06.02.2020 г.

После доработки 07.02.2020 г.

Принята к публикации 11.02.2020 г.

Выполнены расчеты электронной структуры и проведены исследования оптических свойств сплава Гейслера Mn_2CrAl . Обнаружено anomальное поведение оптических свойств сплава в ИК-области спектра – отсутствие вклада от внутризонного поглощения и низкий уровень межзонного поглощения. Такие особенности оптического спектра свидетельствуют о существовании низкоэнергетических щелей в зонном спектре сплава, что и было найдено при расчете электронной структуры сплава.

Ключевые слова: оптические свойства, электронная структура, сплавы Гейслера

DOI: 10.31857/S0015323020060121

1. ВВЕДЕНИЕ

Поиск и получение идеальных материалов с большой спиновой поляризацией с низким суммарным магнитным моментом при комнатной температуре остается главной проблемой в области магнитоэлектроники. В настоящее время наблюдается активная деятельность в области поиска новых семейств материалов для магнитоэлектроники, при этом особое внимание уделяется сплавам Гейслера Mn_2MeZ (Me – переходный металл, Z – элемент III–V группы). Ферромагнитный порядок и отсутствие инверсионной симметрии в большинстве данных соединений приводят к появлению новых свойств, таких как неколлинеарный магнетизм, топологический эффект Холла [1]. Согласно зонным расчетам, эти материалы могут иметь температуры Кюри, значительно превышающие комнатную температуру, низкий суммарный магнитный момент, полуметаллическое состояние и высокую степень спиновой поляризации. Сплавы Mn_2MeZ могут иметь два типа кристаллической структуры в зависимости от положения атомов марганца: $L2_1$ (пространственная группа $Fm-3m$ (225)) или $X\alpha$ ($F-43m$ (216)). Авторы [2] из зонных расчетов показали, что Mn_2CrAl является полуметаллическим ферромагнетиком (НМFi) и данное состояние более стабильно для

структуры $L2_1$, чем для $X\alpha$. Экспериментальные исследования Mn_2CrAl показали аномалии электрических и магнитных свойств, которые могут свидетельствовать о реализации в сплаве состояния бесщелевого спинового полупроводника и компенсированного ферромагнетизма [3].

В данной работе представлены результаты расчетов электронной структуры сплава Гейслера Mn_2CrAl . Изучение электронной структуры сплавов требует детальных спектроскопических, в частности, оптических, исследований. Поэтому было проведено исследование оптических свойств сплава в широкой спектральной области с целью получения информации об электронной структуре.

2. РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

Расчеты электронной структуры были выполнены в рамках компьютерного пакета Quantum Espresso [4] с использованием обменно-корреляционного потенциала в приближении обобщенной градиентной поправки (GGA) версии PBE [5]. В расчетах были использованы стандартные потенциалы. Для получения достаточной сходимости в цикле самосогласования при расчете использовали энергетический предел для плоских волн, равный 60 Ry. Интегрирование в обратном

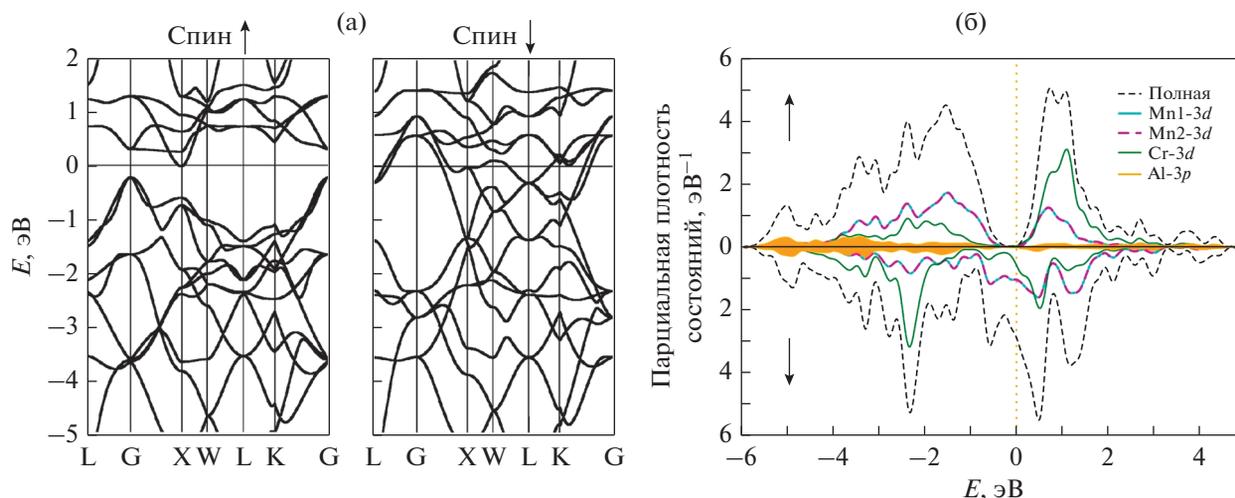


Рис. 1. Зонный спектр (а) и кривые частичной плотности состояний (б) сплава Mn_2CrAl .

пространстве производили по сетке из $8 \times 8 \times 8$ k -точек. В базис были включены $4s$ -, $4p$ -, $3d$ -состояния переходных металлов марганца, хрома, а также $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -состояния алюминия. Расчеты проведены для структуры $L2_1$ типа – пространственная группа симметрии $Fm-3m$ (группа 225) для постоянной решетки Mn_2CrAl $a = 5.74 \text{ \AA}$. Значение постоянной решетки a находится в хорошем согласии с другими расчетными значениями 5.71 [6, 7] и 5.78 [8] \AA . В данном типе структуры атомы Mn располагаются в позициях с точечной группой симметрии $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$). Атомы Cr и Al занимают позиции $4a$ ($0, 0, 0$) и $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) соответственно. Полученный полный магнитный момент Mn_2CrAl составил $1.0 \mu_B$, при этом магнитный момент ионов Mn составляет $-1.2 \mu_B$, Cr – $1.4 \mu_B$, Al – $0 \mu_B$. Это находится в хорошем согласии с расчетами других авторов [7, 8].

На рис. 1 приведены зонный спектр $E(k)$ и кривые плотности состояний $N(E)$ сплава. Заселенность подзон со спинами по (\uparrow) и против (\downarrow) направления намагниченности сильно различается, что хорошо демонстрирует график. В системе зон со спинами (\uparrow) два больших пика d -состояний Mn и Cr ниже и выше E_F разделены энергетической щелью шириной чуть больше 0.3 эВ . В системе зон со спинами (\downarrow) уровень Ферми расположен в области достаточно высокой плотности состояний. Естественно ожидать, что s -, p -состояния, пересекающие уровень Ферми, должны дать заметный вклад в проводимость и в оптическое поглощение от свободных носителей (вклад Друде).

На рис. 1 также показаны частичные плотности электронных состояний Mn_1-3d и Mn_2-3d , Cr- $3d$ и Al- $3p$, вносящие наибольший вклад в плотность состояний в рассматриваемом энергетическом интервале. Состояния ионов марганца разного типа Mn_1-3d и Mn_2-3d полностью совпа-

дают. Можно заметить, что из-за сильной спиновой поляризации энергетическая щель на уровне Ферми сформирована заполненными электронными состояниями Mn_1-3d и Mn_2-3d , а также незаполненными Cr- $3d$ состояниями с гораздо меньшим вкладом других электронных состояний. Для противоположной спиновой проекции (спин вниз) плотность состояний вблизи энергии Ферми почти полностью образована примерно одинаковыми вкладами $3d$ -состояний всех ионов Mn и Cr.

3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплав Mn_2CrAl выплавлен в дуговой печи в атмосфере очищенного аргона и подвергнут отжигу в течение недели при 800 К . Структурные исследования подтвердили формирование $L2_1$ -структуры. Зеркальная поверхность для оптических исследований была получена шлифованием образца на микропорошках карбида бора разной дисперсности и полированием на окиси хрома.

Измерения действительной $\epsilon_1(\omega)$ и мнимой $\epsilon_2(\omega)$ части диэлектрической проницаемости выполнены эллипсометрическим методом Битти при комнатной температуре на воздухе в интервале спектра $0.1-5 \text{ эВ}$. Точность измерений составляла $2-5\%$ в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Оптическая проводимость $\sigma(\omega) = \epsilon_2\omega/4\pi$ (ω – циклическая частота световой волны).

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дисперсия оптической проводимости $\sigma(\omega)$ и действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей диэлектрической проницаемости представлена на рис. 2. Спектр оптической проводимости сплава Mn_2CrAl имеет

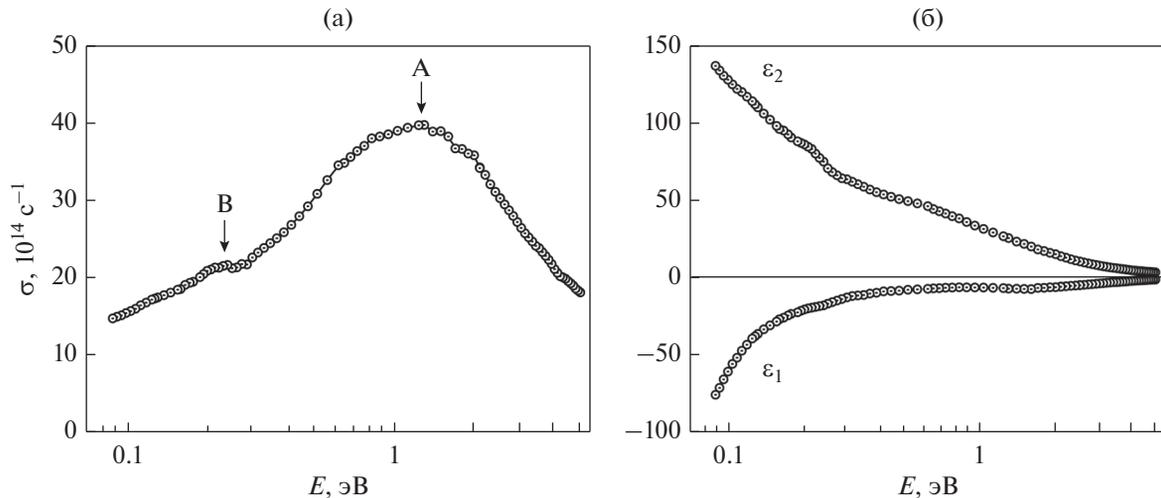


Рис. 2. Дисперсия оптической проводимости $\sigma(\omega)$ (а); действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 части диэлектрической проницаемости (б) сплава Mn_2CrAl .

максимум А $\sigma(\omega) \sim 40 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$ при энергии 1.3 эВ, “плечо” В в области 0.2–0.3 эВ (рис. 2а). Но главной особенностью спектра является спад $\sigma(\omega)$ до $14 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$ с уменьшением энергии падающего света до 0.09 эВ. Такое поведение является аномальным для металлических систем. Как известно, для металлов в ИК-области спектра характерно наличие друдевского подъема на кривой $\sigma(\omega)$, обусловленного вкладом от поглощения энергии падающей волны свободными электронами (внутризонное поглощение) [9]. Ранее аномальное поведение $\sigma(\omega)$ было замечено для некоторых сплавов Гейслера, например, Fe_2VAl , $Mn_{1.8}Co_{1.2}Al$, Co_2MnAl и было связано с наличием энергетической щели в зонном спектре в одной или обеих спиновых подсистемах [10–13].

Таким образом, для исследуемого сплава Mn_2CrAl в ИК-области спектра нет никакого заметного вклада в поглощение ни от внутризонного поглощения, ни от межзонных переходов. В пределе $\omega \rightarrow 0$ оптическая проводимость должна выйти на статическую проводимость, для сплава Mn_2CrAl $\sigma_{ст} = 38 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$ [3]. Следовательно, достижение данных значений в пределе $\omega \rightarrow 0$ предполагает существенное увеличение оптической проводимости.

Дисперсионные кривые $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$ представлены на рис. 2б. В инфракрасной области спектра наблюдается монотонный рост ϵ_2 и $|\epsilon_1|$ с уменьшением энергии падающего света, что указывает на металлический характер их зависимости. Однако невысокие абсолютные значения свидетельствуют о существенном ослаблении металлических свойств сплава. Действительная $\epsilon_1(\omega)$ и мнимая $\epsilon_2(\omega)$ части включают в себя межзонные переходы, которые неизбежно искажают дисперсию,

обусловленную внутризонным ускорением. В металлооптике существует несколько способов определения параметров электронов проводимости из анализа частотной зависимости диэлектрической проницаемости в ИК-области, где преобладающим является вклад от внутризонного поглощения, который описывается формулами Друде $1 - \epsilon_1 = \frac{\Omega^2}{\omega^2 + \gamma^2}$; $\epsilon_2\omega = \frac{\Omega^2\gamma}{\omega^2 + \gamma^2}$ [9]. Квад-

рат плазменной частоты Ω^2 связан с плотностью состояний на уровне Ферми, определяется потоком скорости электронов через поверхность Ферми и пропорционален эффективной концентрации свободных носителей $N_{эф} = \Omega m / 4\pi e^2$ (e , m – заряд и масса свободного электрона). Частота релаксации γ аддитивно учитывает все виды рассеяния электронов при их взаимодействии с полем световой волны. Попытаемся оценить Ω^2 из анализа зависимости $1/\epsilon_1 = f(\omega^2)$ и γ из анализа зависимости $\epsilon_2\omega = f(\epsilon_1)$ в ИК-области спектра. В длинноволновой области имеются участки, на которых зависимость $1/\epsilon_1 = f(\omega^2)$ описывается прямой линией (рис. 3а). Наклон прямой соответствует отношению $1/\Omega^2$ и позволяет оценить квадрат плазменной частоты электронов проводимости как $\Omega^2 \sim 1.5 \times 10^{30} \text{ c}^{-2}$. Данная оценка, на наш взгляд, является завышенной, поскольку в этой области спектра отмечается пусть слабое, но все-таки наличие межзонного поглощения. На это указывают результаты анализа зависимости $\epsilon_2\omega = f(\epsilon_1)$. Для хороших металлов в ИК-области спектра, где доминирующим является вклад от внутризонного поглощения, зависимость описывается прямой линией, идущей в начало координат. В нашем случае такая картина не наблюдается (рис. 3б).

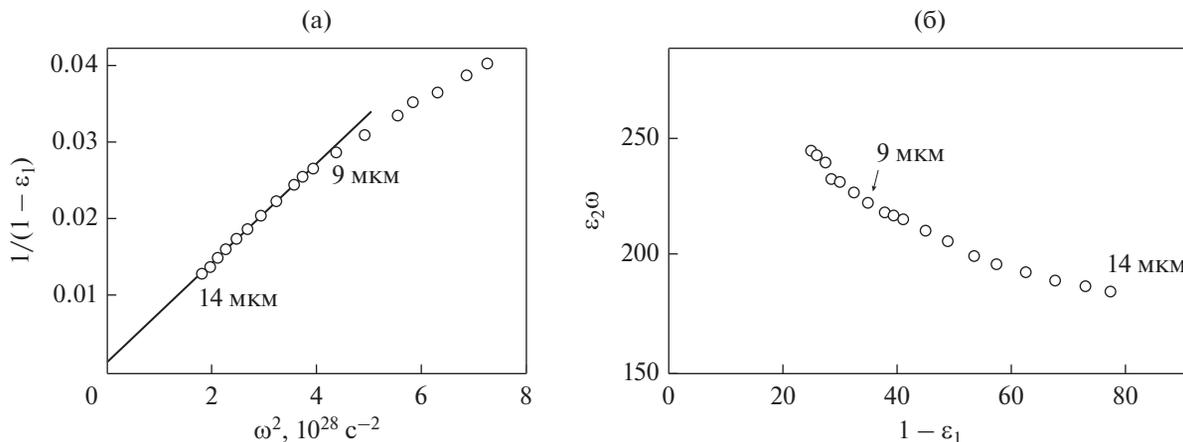


Рис. 3. Анализ зависимостей $\frac{1}{\epsilon_1} = f(\omega^2)$ (а) и $\epsilon_2\omega = f(\epsilon_1)$ (б) в ИК-области спектра.

Анализ особенностей межзонного поглощения проведем на основе вычислений зонного спектра сплава (см. рис. 1). Полученная картина зонного спектра позволяет дать качественное описание аномалий оптических свойств. Отметим, что в обеих спиновых подсистемах имеются участки, где в точках симметрии разности зонных скоростей $|v_s - v_{s'}|$, $\left(v_s = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_s}{\partial k}\right)$, постоянны или равны нулю. Межзонные переходы в таких точках вносят заметный вклад в оптическую проводимость [9]. Как известно, оптическая проводимость является суммой вкладов от электронных возбуждений в обеих спиновых подсистемах $\sigma = \sigma^\downarrow + \sigma^\uparrow$. Мы можем предположить, что особенность поглощения \mathcal{W} на кривой $\sigma(\omega)$ связана с началом межзонных переходов через энергетическую щель в окрестности точки G в системе зон со спинами (\uparrow). В системе зон со спинами (\downarrow) межзонные переходы могут начинаться практически с нулевой энергии, однако заметный вклад в оптическое поглощение начинается при энергиях выше 0.2 эВ. Следует отметить, что амплитуда поглощения в области пика $\sigma = (35-40) \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$. И это достаточно высокое значение, чтобы говорить, что полоса поглощения формируется переходами в обеих спиновых подсистемах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены расчеты электронной структуры и проведены исследования оптических свойств сплава Гейслера Mn_2CrAl .

В зонном спектре сплава обнаружена энергетическая щель на уровне Ферми для системы зон со спинами против направления намагниченности. В другой спиновой подсистеме уровень Ферми пересекают d - и s -, p -состояния.

Обнаружено аномальное поведение оптических свойств сплава в ИК области спектра — отсутствие вклада от внутризонного поглощения и низкий уровень межзонного поглощения.

Полученная картина зонного спектра позволяет дать качественное объяснение особенностей оптического спектра поглощения и дисперсии диэлектрической проницаемости.

Авторы благодарят Е.Д. Чернова за помощь в обработке расчетных данных.

Результаты исследований, представленные в разделе Расчет электронной структуры, получены в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Электрон”, № АААА-А18-118020190098-5). Результаты оптических исследований, представленные в разделах 3 и 4, получены за счет средств РФФИ (проект № 19-52-45008-Инд-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Felser C., Wollmann L., Chadov S., Fecher G.H., Parkin S.S.P. Basics and prospective of magnetic Heusler compounds // APL Mat. 2015. V. 3. P. 041518 (8 p.)
2. Jum'h I., Sâad essaoud S., Baaziz H., Charifi Z., Telfah A. Electronic and Magnetic Structure and Elastic and Thermal Properties of Mn_2 -Based Full Heusler Alloys // J. Supercond. Novel Magn. 2019. V. 32. P. 3915–3926. <https://doi.org/10.1007/s10948-019-5095-3>
3. Марченков В.В., Ирхин В.Ю., Перевозчикова Ю.А., Терентьев П.Б., Семьянникова А.А., Марченкова Е.Б., Eisterer M. Кинетические свойства и полуметаллический магнетизм в сплавах Гейслера Mn_2YAl // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. Вып. 6. С. 1083–1090.
4. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazza-

- rello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. V. 21. P. 395502.
5. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
6. Luo H., Zhu Z., Ma L., Xu S., Zhu X., Jiang C., Xu H., Wu G. Effect of site preference of 3d atoms on the electronic structure and half-metallicity of Heusler alloy Mn_2YAl // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. P. 055010 (7p).
7. Lou H., Zhu Z., Liu G., Xu S., Wu G., Liu H., Qu J., Li Y. Prediction of half-metallic properties for the Heusler alloys Mn_2CrZ ($Z = Al, Ga, Si, Ge, Sb$): A first-principles study // *JMMM*. 2008. V. 320. P. 421–428.
8. Feng X., Feng L., Guo C.C., Zhang W.X. First-principles investigation of half-metallicity of $Mn_2Co_{1-x}Cr_xAl$ // *Comp. Mater. Sci.* 2017. V. 127. P. 15–21.
9. Соколов А.В. Оптические свойства металлов. М: ГИФМЛ, 1961. 464 с.
10. Шредер Е.И., Свяжин А.Д., Махнев А.А. Эволюция электронной структуры и оптических свойств сплавов Гейслера на основе железа // *Оптика и спектроскопия*. 2015. Т. 119. № 5. С. 96–100.
11. Шредер Е.И., Махнев А.А., Лукоянов А.В., Суреш К.Г. Оптические свойства и электронная структура сплавов Гейслера Co_2TiGe и Co_2TiSn // *ФММ*. 2017. Т. 118. С. 1012–1016.
12. Шредер Е.И., Махнев А.А., Лукоянов А.В., Марченков В.В. Электронная структура и оптические свойства сплава $Mn_{1.8}Co_{1.2}Al$ и состояние спинового бесщелевого полупроводника // *ФММ*. 2018. Т. 119. С. 1127–1131.
13. Шредер Е.И., Кириллова М.М., Дякина В.П. Оптические, электрические свойства и электронные характеристики сплавов Co_2MnZ ($Z = Al, Ga, Si, Sn, Sb$) // *ФММ*. 1996. Т. 81. Вып. 4. С. 82–90.