

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.74'1'71:538.958

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА Mn_2FeAl С β -Mn-СТРУКТУРОЙ

© 2021 г. Е. И. Шредер^{а, *}, А. А. Махнев^а, А. В. Лукоянов^{а, b}, Л. А. Сташкова^а,
Ю. И. Кузьмин^а, А. А. Семянникова^а, В. В. Марченков^{а, b}

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

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

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

Поступила в редакцию 26.02.2021 г.

После доработки 19.03.2021 г.

Принята к публикации 22.03.2021 г.

Проведены исследования структуры и оптических свойств сплава Гейслера Mn_2FeAl . Показано, что сплав кристаллизуется в структуру типа β -Mn. Обнаружено аномальное для металлических систем поведение оптической проводимости сплава в ИК-области спектра – отсутствие вклада от внутризонного поглощения и наличие интенсивного межзонного поглощения. Показано, что такое поведение обусловлено особенностями электронной структуры – уровень Ферми находится в области высокой плотности состояний, образованной d -состояниями атомов Mn и Fe.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, оптические свойства, электронная структура

DOI: 10.31857/S0015323021080143

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Гейслера на основе марганца Mn_2MeZ (Me – переходный металл, Z – элемент III–V группы) привлекают большое внимание благодаря необычным магнитным свойствам, имеют разнообразные и сложные магнитные фазовые диаграммы [1–6]. Ферромагнитный порядок и отсутствие инверсионной симметрии в некоторых сплавах Гейслера приводят к появлению новых свойств, которые отсутствуют в ферромагнитных centrosymmetrical структурах Гейслера, таких как неколлинеарный магнетизм, топологический эффект Холла [7]. Все это делает данные сплавы перспективными для применения в спинтронных устройствах.

Структурой сплавов Гейслера обычно считается упорядоченная $L2_1$ кубическая структура (пространственная группа $Fm-3m$, 225). Однако зонные расчеты для некоторых сплавов, в частности, Mn_2FeAl , показали, что энергетически более выгодной является инверсная структура X-типа (пространственная группа $F-43m$, 216) [3, 5]. При этом формируется электронная структура полуметаллического ферромагнетика (ПМФ). В то же время экспериментальные исследования Mn_2FeAl показывают формирование геометрически фрустрированной структуры типа β -Mn (пространственная группа $P4_32$, 213) с антиферромагнитным упорядочением [1, 8]. Зонные расчеты, выполненные для

различных случаев окружения атомов Mn, Fe и Al показали, что β -Mn-структура становится более выгодной из-за более низкой полной энергии [1].

Ранее были исследованы электрические, магнитные и гальваномагнитные свойства сплавов Гейслера Mn_2MeAl (Me = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) [2]. Было показано, что рассматриваемые сплавы демонстрируют сильный ферромагнетизм либо скомпенсированный ферромагнетизм, причем возможны фазовые переходы с изменением магнитной структуры. Сплав Mn_2FeAl имеет аномальное для металлов поведение электросопротивления – имеются участки положительного, отрицательного или нулевого температурного коэффициента (ТКС) в разных температурных интервалах. Наличие отрицательного ТКС может указывать на близость к состоянию спинового бесщелевого полупроводника (СБП) с исчезающе малой энергетической щелью [9–11]. На близость к состоянию СБП может также указывать линейное по магнитному полю отрицательное магнитосопротивление, которое наблюдалось при $T = 4.2$ К в [2]. Измерения эффекта Холла показали, что основным типом носителей являются дырки, а оценки концентрации носителей тока дают значение, типичное для металлов $n \approx 1.5 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ [2]. Поведение $M(H)$ свидетельствует о близком к нулю полном моменте сплава Mn_2FeAl [2, 8]. На кривой температурной зависимости намагниченности обнаружены особенно-

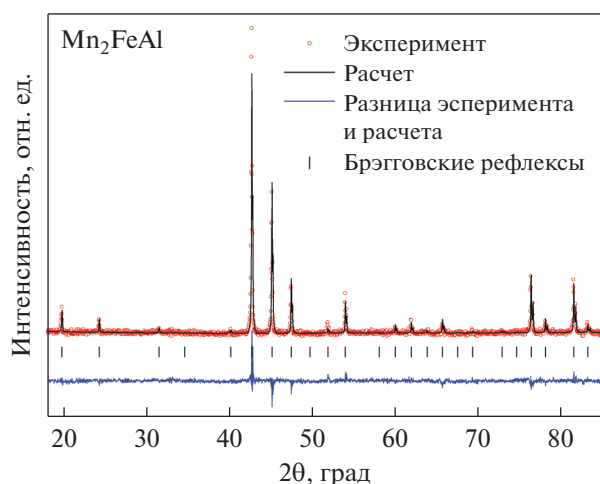


Рис. 1. Дифрактограмма порошка сплава Mn_2FeAl . Экспериментально полученная дифрактограмма (точки), расчет по методу Ритвельда (черная линия), положение брэгговских рефлексов (штрихи) и разница между расчетной и экспериментальной кривой (синяя линия).

сти, которые коррелируют с особенностями на кривой электросопротивления $\rho(T)$, и это может быть проявлением фазовых переходов с изменением магнитной структуры [2].

Целью настоящей работы было выполнение структурных исследований, получение информации об электронной структуре из экспериментального исследования оптических свойств сплава Mn_2FeAl , их интерпретация на основе зонных расчетов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплав Mn_2FeAl был выплавлен в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона. Затем образец был отожжен в течение 72 ч при $T = 650^\circ C$ в атмосфере аргона с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100 град/ч. По данным энерго-дисперсионной спектроскопии (EDAX) состав сплава $Mn_{1.99}Fe_{0.94}Al_{1.07}$ [2].

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре высокого разрешения Empyrean, в фильтрованном $CuK\alpha$ -излучении ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) в интервале углов $17^\circ - 95^\circ$ с шагом сканирования 0.02° . Рентгеновский фазовый анализ выполнен в программе FullProf.

Зеркальная поверхность для оптических исследований 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 0.07–5 эВ. Точность измерений составляла 2–5% в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Оптическая проводимость вычислена по формуле $\sigma(\omega) = \epsilon_2\omega/4\pi$, где ω – циклическая частота световой волны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура

В литературе приводятся различные теоретические расчеты, которые предсказывают формирование в сплаве Mn_2FeAl структуры β -Mn типа, а также инверсной структуры X-типа (пространственная группа $F-43m$) при меньших объемах ячейки [1]. Структура $L2_1$ в сплаве Mn_2FeAl наименее стабильна по данным имеющихся теоретических расчетов [1, 12]. Поэтому было важно определить кристаллическую структуру данного конкретного образца. Рентгеновский фазовый анализ при комнатной температуре показал, что сплав Mn_2FeAl является однофазным и обладает кубической кристаллической структурой типа β -Mn с параметром решетки $a = 6.357 \text{ \AA}$ (рис. 1). Уточнение экспериментальных данных методом Ритвельда было выполнено в рамках пространственной группы $P4_32$ с распределением атомов по различным позициям согласно [1]. Элементарная ячейка структуры β -Mn содержит 20 атомов, которые распределены по двум неэквивалентным позициям: 8c и 12d [13]. На начальном этапе уточнения в позиции 8c находилось 2 атома Al, 4 Fe и 2 Mn, тогда как в позиции 12d – 3 Al, 1 Fe, 8 Mn. На заключительном этапе установлено, что позиция 8c занята преимущественно железом и алюминием, 12d – марганцем. Данные результаты находятся в хорошем согласии с результатами работы [1].

Электронная структура

Расчеты электронной структуры сплава Гейслера Mn_2FeAl со структурой типа β -Mn были выполнены в компьютерном пакете программ Quantum Espresso [14] с использованием обменно-корреляционного потенциала в стандартном приближении локальной плотности (LDA). В расчетах были использованы стандартные потенциалы типа rz, в отличие от потенциалов типа rbe, использованных в работе [1]. Достаточную сходимость в цикле самосогласования обеспечивали заданным энергетическим пределом для плоских волн, равным 60 Ry. Для интегрирования в обратном пространстве использована сетка из $8 \times 8 \times 8$ k-точек. В базис орбитальных состояний были включены 4s-, 4p-, 3d-состояния переходных металлов марганца и железа, 3s-, 3p- и 3d-состояния алюминия. В решении, полученном в приближении LDA, все ионы обладают практически нулевыми магнитными моментами,

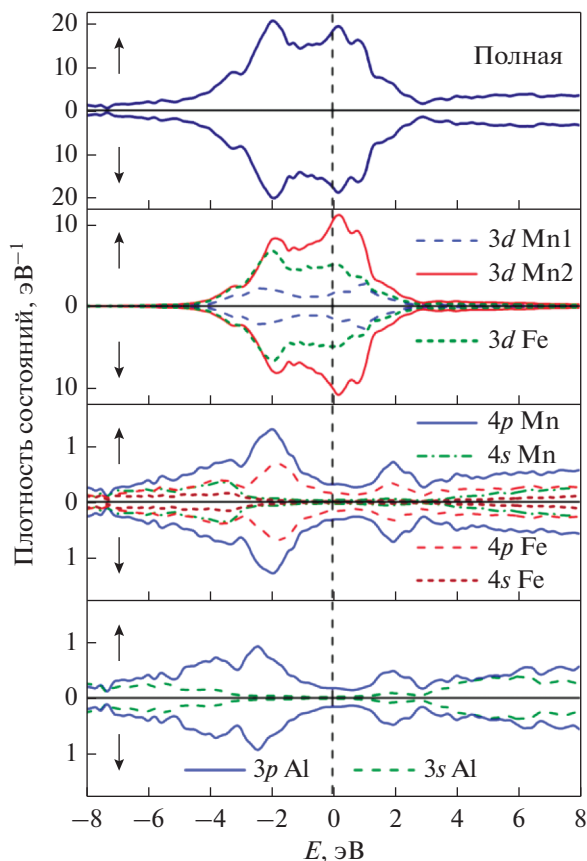


Рис. 2. Кривые плотности состояний $N(E)$ для системы зон со спинами по (\uparrow) и против (\downarrow) направления намагниченности.

в результате электронные состояния характеризуются крайне малой спиновой поляризацией. Это согласуется с результатами магнитных измерений, указывающими на близкий к нулю полный момент сплава Mn_2FeAl [2, 8]. Кривые плотности состояний $N(E)$ сплава приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что $3d$ -состояния Mn и Fe формируют общую d -зону шириной ~ 5 эВ. Уровень Ферми расположен в этой области, плотность состояний на E_F высокая. Плотность $3s$ -, $3p$ -состояний атомов Al, $4s$ -, $4p$ -состояний атомов Mn и Fe невысокая, распределена по широкой области энергий.

Внутризонное поглощение

Дисперсионные кривые $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$ в ИК-области представлены на рис. 3. Наблюдается монотонный рост ϵ_2 и $|\epsilon_1|$ с увеличением длины волны падающего света, что указывает на металлический характер их зависимости. Действительная $\epsilon_1(\omega)$ и мнимая $\epsilon_2(\omega)$ части включают в себя межзонные переходы, которые неизбежно искажают дисперсию, обусловленную внутризонным поглощением.

Из анализа зависимости $1/\epsilon_1 = f(\omega^2)$ в ИК-области, где преобладающим является вклад от внутризонного поглощения, можно определить плазменную частоту Ω электронов проводимости [15]. В длинноволновой области имеется участок, на котором данная зависимость описывается прямой линией (вставка на рис. 3). Наклон прямой соответствует отношению $1/\Omega^2$ и позволяет оценить квадрат плазменной частоты электронов проводимости как $\Omega^2 \sim 0.9 \times 10^{30} \text{ c}^{-2}$.

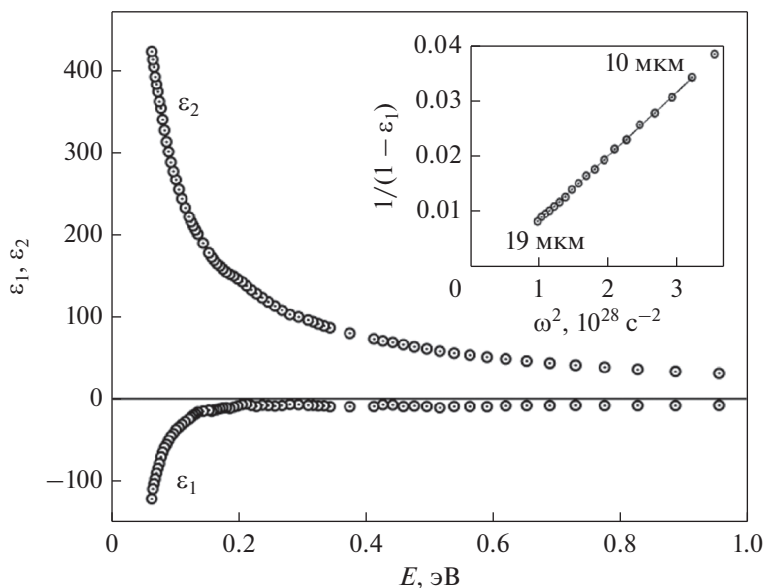


Рис. 3. Дисперсия действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 части диэлектрической проницаемости сплава Mn_2FeAl . На вставке – зависимость $1/\epsilon_1 = f(\omega^2)$.

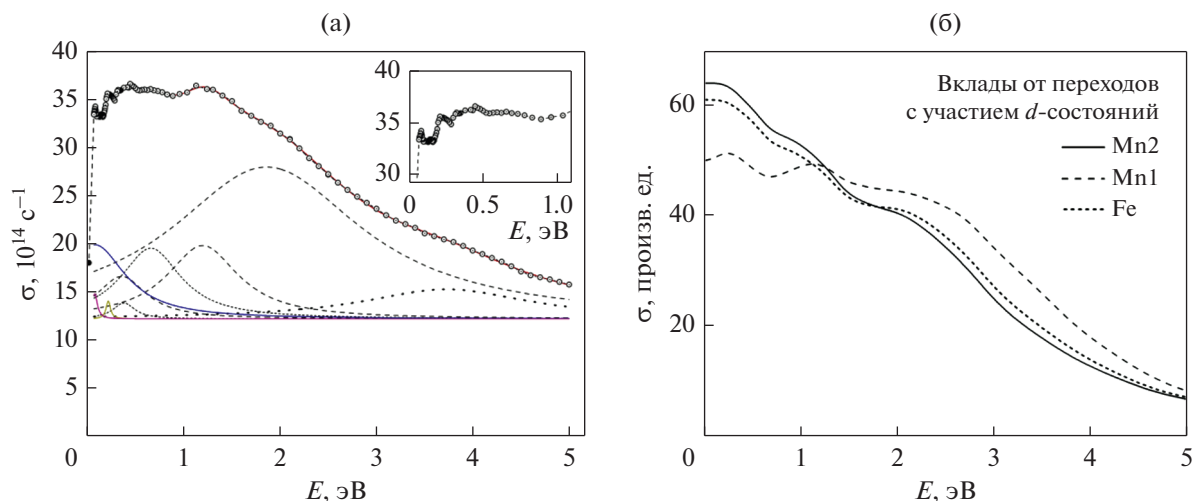


Рис. 4. Оптическая проводимость сплава Mn_2FeAl : а) эксперимент и разложение кривой на Лоренцовские пики. На вставке – более подробно ИК область; б) расчетная кривая, показаны вклады от переходов с участием d -состояний на один неэквивалентный атом.

Для кубических кристаллов квадрат плазменной частоты Ω^2 определяется скоростью электронов v на поверхности Ферми, которая в свою очередь связана с плотностью состояний на уровне

$$\text{Ферми: } \Omega^2 = \frac{e^2}{3\pi^2\hbar} \int v dS_F, \quad N(E_F) = \frac{1}{4\pi^3\hbar} \int \frac{dS_F}{v} \quad [15].$$

На уровне Ферми, согласно зонным расчетам, отмечена высокая плотность состояний, образованная вкладами d -состояний атомов Mn и Fe (рис. 2). Поэтому естественно ожидать низкие значения квадрата плазменной частоты Ω^2 и связанной с ней эффективной концентрации свободных носителей $N_{\text{эф}} = \Omega^2 m / (4\pi e^2) \sim 3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (e, m – заряд и масса свободного электрона).

Межзонное поглощение

Основной особенностью спектра оптического поглощения сплава Mn_2FeAl является отсутствие друдевского подъема на кривой $\sigma(\omega)$, вплоть до границы исследованного диапазона (рис. 4а). Такое поведение является аномальным для металлических систем. Ранее аномальное поведение $\sigma(\omega)$ было многократно замечено для большой группы сплавов Гейслера, например, Fe_2VAl , $\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{1.2}\text{Al}$, Co_2MnAl , Mn_2CrAl и было связано с наличием энергетической щели в зонном спектре в одной или обеих спиновых подсистемах [16–20].

В пределе $\omega \rightarrow 0$ оптическая проводимость должна выйти на статическую проводимость. Согласно данным по электросопротивлению [2], статическая проводимость сплава Mn_2FeAl при комнатной температуре $\sigma_{\text{ст}} = 17.5 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Это значение отмечено точкой на оси ординат на рис. 4а. Видим, что в пределе $\omega \rightarrow 0$ оптическая проводимость должна еще снизиться.

Кривая оптической проводимости имеет несколько пиков, поэтому выполним ее разложение на лоренцовские пики (пунктирные линии на рис. 4а). Данное разложение показало, что полоса поглощения может быть представлена суммой вкладов 10 осцилляторов.

Дисперсия оптической проводимости $\sigma(\omega)$ определяется структурой электронного зонного спектра вещества, поэтому выполним ее анализ на основе вычислений зонного спектра и плотности состояний $N(E)$ (рис. 2). По методу, предложенному Берглундом и Спейсером [21], определим вклады в оптическую проводимость от различных межзонных переходов (рис. 4б). Заметим, что данные вычисления носят качественный характер, поскольку выполнены в предположении равной вероятности всех межзонных переходов, как прямых, так и непрямых.

Расчеты показывают наличие интенсивного межзонного поглощения, начиная практически с нулевой энергии. Из рисунка видно, что теоретические кривые межзонной части оптической проводимости сплава (рис. 4б) в основных своих чертах согласуются с экспериментальной кривой (рис. 4а). Наличие пиков поглощения в ИК-области спектра указывает на существование низкоэнергетических щелей в зонном спектре сплавов, предсказанных зонными расчетами. Имеется согласие теории и эксперимента по энергетическому положению полосы межзонного поглощения во всем исследованном диапазоне спектра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены расчеты электронной структуры и проведены исследования оптических свойств сплава Гейслера Mn_2FeAl со структурой β -Mn.

Зонные расчеты показывают формирование общей d -зоны атомов Mn и Fe шириной ~ 5 эВ, при этом электронные состояния характеризуются крайне малой спиновой поляризацией. Уровень Ферми находится в области высокой плотности состояний.

Обнаружено аномальное поведение оптической проводимости сплава в ИК-области спектра – отсутствие вклада от внутрizonного поглощения и наличие интенсивного межзонного поглощения.

Полученная картина зонного спектра позволяет дать качественное объяснение особенностей оптического спектра поглощения и дисперсии диэлектрической проницаемости. Показано, что низкая концентрация носителей заряда и наличие пиков межзонного поглощения в ИК-области определяются структурой энергетических зон.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема “Электрон”, № АААА-А18-118020190098-5) при поддержке РФФИ и ДНТ в рамках научного проекта № 19-52-45008 и Правительства Российской Федерации (постановление № 211, контракт № 02.А03.21.0006). Структурные исследования выполнены в отделе рентгеноструктурного анализа центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dash Sh., Lukoyanov A.V., Nancy, Mishra D., Mohammed Rasi U.P., Gangineni R.B., Vasundhara M., Patra A.K. Structural stability and magnetic properties of Mn_2FeAl alloy with a β -Mn structure // JMMM. 2020. V. 513. P. 167205.
2. 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.
3. Wollmann L., Chadov S., Kübler J., Felser C. Magnetism in cubic manganese-rich Heusler compounds // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 214420.
4. Yang Z.J., Gao Q.H., Xiong H.N., Shao J.X., Wang X.W., Xu Z.J. Pressure-induced magnetic moment abnormal increase in Mn_2FeAl and non-continuing decrease in Fe_2MnAl via first principles // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 16522.
5. Luo H.Z., Zhang H.W., Zhu Z.Y., Ma L., Xu S.F., Wu G.H., Zhu X.X., Jiang C.B., Xu H.B. Half-metallic properties for the Mn_2FeZ ($Z = Al, Ga, Si, Ge, Sb$) Heusler alloys: A first-principles study // J. App. Phys. 2008. V. 103. P. 083908.
6. Jum'h I., Sâad essaoud S., Baaziz H., Charifi Z., Telfah A. Electronic and Magnetic Structure and Elastic and Thermal Properties of Mn2-Based Full Heusler Alloys // J. Superconductivity and Novel Magnetism. 2019. V. 32. P. 3915–3926. <https://doi.org/10.1007/s10948-019-5095-3>
7. Felser C., Wollmann L., Chadov S., Fecher G.H., and Parkin S.S.P. Basics and prospective of magnetic Heusler compounds // APL Mat. 2015. V. 3. P. 041518.
8. Gavrikov I., Seredina M., Zheleznyy M., Shchetinin I., Karpenkov D., Bogach A., Chatterjee R., Khovaylo V. Magnetic and transport properties of Mn_2FeAl // JMMM. 2019. V. 478. P. 55–58.
9. Irkhin V.Yu. and Katsnelson M.I. Temperature dependences of resistivity and magnetoresistivity for half-metallic ferromagnets. // Eur. Phys. J. B. 2002. V. 30. P. 481.
10. Marchenkov V.V., Kourov N.I., and Irkhin V.Yu. Half-Metallic Ferromagnets and Spin Gapless Semiconductors // Phys. Met. Metal. 2018. V. 119. P. 1321.
11. Marchenkov V.V., Irkhin V.Yu., and Perevozchikova Yu.A. Peculiarities of Electronic Transport and Magnetic State in Half-Metallic Ferromagnetic and Spin Gapless Semiconducting Heusler Alloys // Phys. Met. Metallogr. 2019. V. 120. № 13. P. 1325–1332.
12. 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.
13. Shoemaker C.B., Shoemaker D.P., Hopkins T.E., Yindepit S. Refinement of the structure of β -manganese and of a related phase in the Mn–Ni–Si system // Acta Cryst. B. 1978. V. 34. P. 3573–3576.
14. 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., Mazzarello 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.
15. Соколов А.В. Оптические свойства металлов. М: ГИФМЛ, 1961. 464 с.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. Шредер Е.И., Лукоянов А.В., Махнев А.А., Даш Ш., Патра А., Васундхара М. Электронная структура и оптические свойства сплава Гейслера Mn_2CrAl // ФММ. 2020. Т. 121. С. 589–593.
21. Berglund C.N. and Spicer W.E. Photoemission Studies of Copper and Silver: Experiment. // Physical Rev. 1964. V. 136. № 4A. P. A1044–A1064.