

УДК 538.915

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Mn_3Z ($Z = Ga, Ge$): ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

© 2023 г. М. А. Обамби¹, М. А. Загребин¹, *, В. Д. Бучельников¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Челябинский государственный университет”, физический факультет, Челябинск, Россия

*E-mail: miczag@mail.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 26.12.2022 г.

Изучены *ab initio* структурные и электронные свойства сплавов Mn_3Z ($Z = Ga, Ge$). Показано, что в кубической и тетрагональной фазах энергетически выгодной является конфигурация с антипараллельной ориентацией магнитных моментов атомов Mn на различных подрешетках. Спиновая поляризация в тетрагональной фазе на уровне Ферми составляет $\approx 60\%$, что согласуется с экспериментом.

DOI: 10.31857/S0367676522700855, EDN: NLHTRJ

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Гейслера представляют собой семейство соединений, которые обладают целым рядом важных с точки зрения практического применения функциональных свойств [1]. Эти свойства обусловлены необычайным разнообразием основных электронных состояний, которые могут быть достигнуты путем изменения числа валентных электронов, состава и атомного порядка. Семейство сплавов Гейслера включает полупроводники, металлы и полуметаллы, а также ферромагнетики, антиферромагнетики и сверхпроводники и даже, возможно, компенсированные ферримагнитные полуметаллы и топологические изоляторы [2]. Одним из сплавов Гейслера является бинарное соединение Mn_3Ga , которое уже давно вызывает интерес из-за разнообразия наблюдающихся в нем структур и фазовых переходов, индуцированных температурой. В результате систематического изучения данного материала была определена общая фазовая диаграмма. При подходящих условиях приготовления можно получить три различные структурные фазы, каждая из которых проявляет различные магнитные свойства [3–9]. Литые образцы, полученные в результате повторной дуговой плавки, кристаллизуются в кубической неупорядоченной фазе $D0_3$, которая демонстрирует полуметаллическое полностью компенсированное ферримагнитное (Фим) поведение за счет противоположного направления магнитных моментов атомов Mn, расположенных на различных подрешетках [3]. Однако эксперименты показывают, что кубическая фаза Mn_3Ga нестабильна и не может быть получена без высо-

кой степени беспорядка. Отжиг сплава Mn_3Ga при высоких температурах дает гексагональную фазу $D0_{19}$. Данная фаза известна уже несколько десятилетий. Атомы Mn в гексагональной структуре имеют треугольную антиферромагнитную решетку кагоме со слабым суммарным магнитным моментом [4, 5]. При отжиге гексагональной треугольной антиферромагнитной структуры при 750 К наблюдается тетрагональная фаза $D0_{22}$, исследованию которой посвящена данная работа. Фаза $D0_{22}$ является Фим с магнитными моментами $-2.8 \mu_B$ и $1.6 \mu_B$ для атомов Mn, расположенных на разных подрешетках [8, 9]. Атомы Mn занимают позиции $2b$ и $4d$, которые обозначаем как Mn_1 и Mn_2 , соответственно. Эту фазу можно рассматривать как кубическую $D0_3$ с искажением по оси z . Искажение приводит к преимущественной ориентации магнитных моментов вдоль оси c , что обуславливает наличие перпендикулярной магнитокристаллической анизотропии в сплаве [7]. Последнее обстоятельство является значимым с точки зрения его практического приложения в магнитных запоминающих устройствах с произвольным доступом на основе спиновых вентилях [7]. Исследование электронной структуры фазы $D0_{22}$ с помощью теории функционала плотности, выполненное в работе [10], показало, что основное состояние тетрагональной фазы Mn_3Ga имеет Фим упорядочение и спиновую поляризацию на уровне Ферми 88%. В то же время экспериментальное значение спиновой поляризации значительно меньше и составляет 58% [11]. Аналогичная ситуация наблюдается и для сплава Mn_3Ge , для которого теоретическое значение спиновой

Таблица 1. Позиции атомов сплавов Mn_3Z ($Z = Ga, Ge$) в кубической ($D0_3$) и тетрагональной ($D0_{22}$) структур [9–11]

Атом	Структура $D0_3$	Структура $D0_{22}$
Mn_1	$8c: 0.25, 0.25, 0.25$	$4d: 0, 0.5, 0.25$
Mn_2	$4b: 0.5, 0.5, 0.5$	$2b: 0, 0, 0.5$
Z	$4a: 0, 0, 0$	$2a: 0, 0, 0$

поляризации тетрагональной фазы составляет 75%, а экспериментальное – 46% [12]. Теоретические оценки спиновой поляризации, проведенные ранее на основании полнопотенциального линейаризованного метода присоединенных плоских волн (the full potential linearized augmented plane-wave method – FLAPW) в [11, 12] примерно в 1.5 превышают экспериментальные, поэтому дополнительное рассмотрение и расчет структурных и электронных свойств сплавов $Mn_3(Ga, Ge)$ является актуальным.

В настоящей работе представлены структурные и электронные свойства сплавов Mn_3Z ($Z = Ga, Ge$), рассчитанные *ab initio* с помощью метода функций Грина Корринга–Кона–Ростокера, определены полная и парциальная кривые плотности электронных состояний сплавов для наиболее устойчивых кристаллической структуры и магнитного упорядочения.

ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Электронные свойства сплавов Mn_3Z ($Z = Ga, Ge$) рассчитаны с использованием метода функций Грина Корринга–Кона–Ростокера (ККР), реализованного в пакете SPR-KKR (Spin Polarized Relativistic Korringa–Kohn–Rostoker code) [13]. Ме-

тод функций Грина обладает тем преимуществом, что в нем используется трансляционная симметрия идеального кристалла, а изменения в электронной структуре идеального кристалла при создании локального дефекта рассчитываются непосредственно. Сравнение метода FLAPW и метода функций Грина Корринга–Кона–Ростокера (ККР), проведенное в работе [14] показывает, что метод ККР дает лучшее согласие с экспериментом по сравнению с FLAPW. Кроме того, результаты, полученные для сплава Co_2MnSi методом ККР в работе [15], хорошо описывают экспериментальные данные [16].

Параметры кристаллической решетки получены с помощью метода проекционных присоединенных волн, реализованного в пакете VASP (Vienna *ab initio* simulation package) [17, 18].

В пакете SPR-KKR все расчеты выполнены для элементарной ячейки Mn_3Z , состоящей из четырех атомов. Расположение атомов в кубической $D0_3$ и тетрагональной $D0_{22}$ ($I4/mmm$, группа симметрии № 139) фазах приведены в табл. 1. При расчетах использовалось приближение обобщенного градиента (GGA) в параметризации Пердью, Бурке и Эрнцерхофа (Perdew, Burke, Ernzerhof – PBE) [19].

Расчеты проводились для двух различных магнитных состояний: ФМ-состояния (магнитные моменты атомов Mn_1 и Mn_2 параллельны) и ФМ-состояния (магнитные моменты атомов Mn_1 и Mn_2 антипараллельны). Предполагается, что магнитные моменты атомов $Z = Ga, Ge$ пренебрежимо малы. Рассмотренные магнитные состояния схематически показаны на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости полной энергии сплавов от параметра решетки $E(a)$ для различных магнитных состояний кубической структуры показывают, что наиболее устойчивым магнитным упорядочением является ФМ, в котором магнитные моменты атомов Mn, расположенных на разных подрешетках, имеют противоположные направления. Равновесный параметр решетки равен $a_0 = 5.83 \text{ \AA}$ для Mn_3Ga и $a_0 = 5.76 \text{ \AA}$ в случае Mn_3Ge . Расчеты полной энергии от степени тетрагональных искажений $E(c/a)$ (a и c – параметры решетки) вдоль оси z (рис. 1) показывают, что для сплавов существует устойчивая тетрагональная фаза с ФМ упорядочением. Равновесные значения параметров кристаллической решетки для структуры $D0_{22}$ в кристалле Mn_3Ga : $a = 3.75 \text{ \AA}$ и $c = 7.05 \text{ \AA}$; в случае Mn_3Ge : $a = 3.70 \text{ \AA}$ и $c = 7.00 \text{ \AA}$.

Отметим, что рассчитанные значения незначительно отличаются от экспериментальных параметров решетки: $a = 3.90 \text{ \AA}$ и $c = 7.08 \text{ \AA}$ [10] для

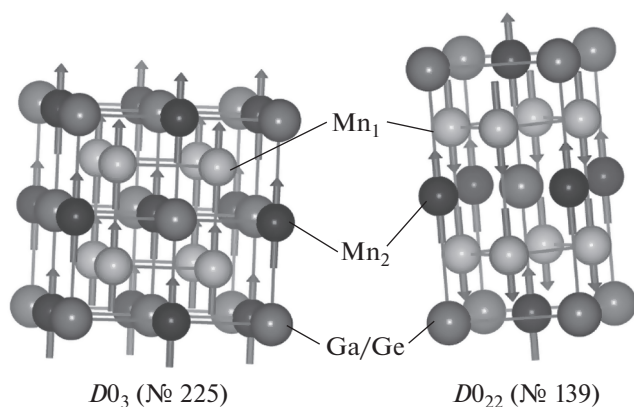


Рис. 1. Схематические изображения кристаллических структур $D0_3$ в ФМ состоянии и $D0_{22}$ в ФМ состоянии. Стрелками показаны направления магнитных моментов атомов Mn_1 и Mn_2 .

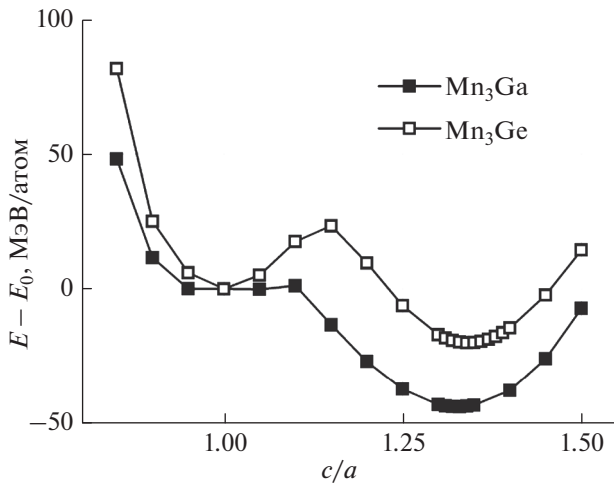


Рис. 2. Полная энергия (относительно равновесной энергии кубической фазы) в зависимости от степени тетрагональных искажений c/a сплавов Mn_3Z ($Z = Ga, Ge$) в ФМ состоянии.

сплава Mn_3Ga структуры $D0_{22}$ и $a = 3.85 \text{ \AA}$ и $c = 7.185 \text{ \AA}$ для сплава Mn_3Ge [12]. Экспериментально установлено, что магнитное упорядочение в тетрагональной фазе является ФМ, что хорошо согласуется с проведенным расчетом. Полученные теоретические значения параметров кристаллической решетки для тетрагональной фазы $D0_{22}$ были использованы для вычисления плотности электронных состояний (ПЭС) с помощью пакета SPR-KKR.

На рис. 2 показаны полная и парциальные кривые ПЭС для сплавов структуры $D0_{22}$ Mn_3Ga (рис. 2а) и Mn_3Ge (рис. 2б) в ФМ состоянии. В целом, вид ПЭС для сплавов Mn_3Ga и Mn_3Ge схож. Наибольший вклад вблизи уровня Ферми в

состояния с проекциями спинов “вверх” и “вниз” для обоих сплавов вносят d -электроны атомов Mn_1 . Более того, состояние с проекцией спина “вверх” демонстрирует металлический характер из-за заполненной зоны на уровне Ферми. Для подзоны с проекцией спина “вниз” в области уровня Ферми наблюдается энергетическая псевдощель, что позволяет говорить о состоянии псевдо-полуметаллического ферримагнетика. Для сплава Mn_3Ga минимум данной псевдощели смещен в сторону больших энергий относительно энергии Ферми, в то время как в случае сплава Mn_3Ge минимум лежит на уровне Ферми. Наличие псевдощели, а также заполненные состояния в подзоне с проекцией спина “вверх” в области уровня Ферми позволяют говорить о наличии в сплавах высокой степени спиновой поляризации. Для оценки величины спиновой поляризации было использовано выражение:

$$P = \frac{N \uparrow(E_F) - N \downarrow(E_F)}{N \uparrow(E_F) + N \downarrow(E_F)} \times 100\%, \quad (1)$$

где $N \uparrow(E_F)$ и $N \downarrow(E_F)$ – значения ПЭС на уровне Ферми.

Из анализа ПЭС следует, что спиновая поляризация на уровне Ферми для сплава Mn_3Ga составляет 61%, а для сплава Mn_3Ge – 59%. Вычисления электронной структуры в рамках пакета VASP дают схожие результаты: 54% и 61% для сплавов Mn_3Ga и Mn_3Ge , соответственно. В работах [11, 12] приводятся значения спиновой поляризации, оцененные из точечной контактной (андреевской) спектроскопии. Для сплава Mn_3Ga значение поляризации составляет 58% [11], для сплава Mn_3Ge – 46% [12]. Отметим, что расчеты, выполненные с помощью метода FLAPW дают завышенный результат: $P = 88\%$ для сплава Mn_3 .

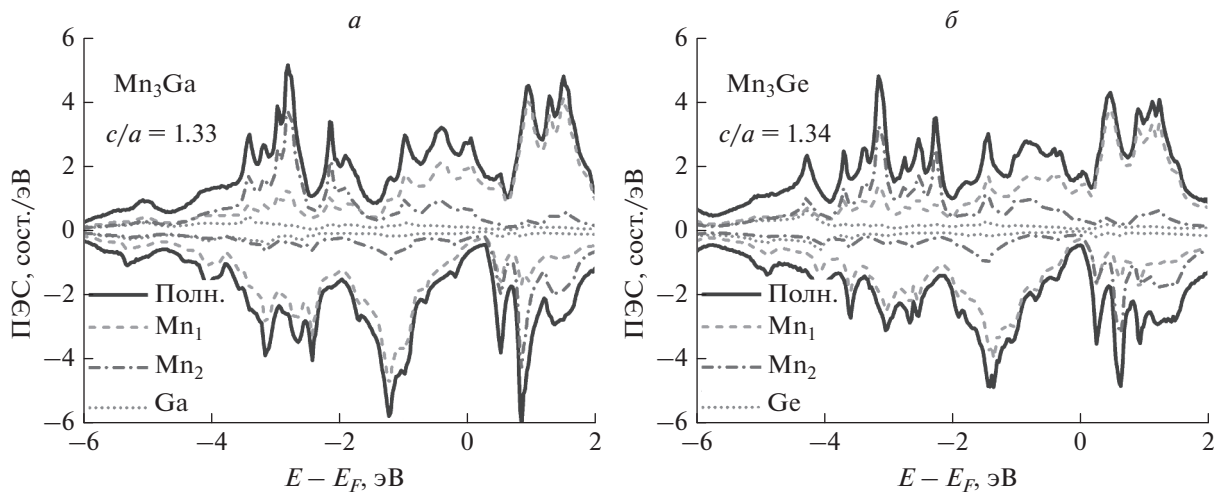


Рис. 3. Плотности электронных состояний для структуры $D0_{22}$ сплавов (а) Mn_3Ga и (б) Mn_3Ge .

Ga [10] и $P = 75\%$ для сплава Mn_3Ge [12]. Отсюда можно сделать вывод, что вычисления электронной структуры с использованием метода функций Грина Корринга–Кона–Ростокера, реализованного в пакете SPR-KKR, позволяют описать экспериментально наблюдаемую спиновую поляризацию в сплавах Mn_3Ga и Mn_3Ge .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью метода теории функционала плотности проведено исследование электронных свойств сплавов Гейслера Mn_3Z ($Z = Ga, Ge$). Исследование основного магнитного состояния показало, что энергетически-выгодным магнитным состоянием кубической и тетрагональной структур для сплавов является ФИМ состояние, в котором магнитные моменты атомов Mn, расположенных на разных подрешетках, противоположно-направлены. Кристаллическая структура с тетрагональными искажениями вдоль оси z ($c/a \approx 1.35$) более выгодна по сравнению с кубической. Вычисленные параметры кристаллической решетки и основное магнитное состояние находятся в согласии с экспериментальными данными.

Исследование плотностей электронных состояний показывает, что основной вклад в них вносят d -электроны атомов Mn. Поляризация на уровне Ферми, оцененная из плотностей электронных состояний, согласуется с экспериментальными значениями, полученными ранее.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-12-20032).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Felser C., Hirohata A. Heusler alloys: properties, growth, applications. V. 222. Basel, Switzerland: Springer Nature, 2016.
2. Марченков В.В., Ирхин В.Ю. // Физ. мет. и металловед. 2021. Т. 122. № 12. С. 1221; Marchenkov V.V., Irkhin V.Y. // Phys. Met. Metallogr. 2021. V. 122. P. 1133.
3. Wurmehl S., Kandpal H.C., Fecher G.H., Felser C. // J. Phys. Cond. Matter. 2006. V. 18. P. 6171.
4. Krén E., Kádár G. // Solid State Commun. 1970. V. 8. No. 20. P. 1653.
5. Brown P.J., Nunez V., Tasset F. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 1990. V. 2. P. 9409.
6. Zhang D., Yan B., Wu S.-C. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 2013. V. 25. Art. No. 206006.
7. Winterlik J., Chadov S., Gupta A. et al. // Adv. Mater. 2012. V. 24. No. 47. P. 6283.
8. Niida H., Hori T., Onodera H. et al. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. No. 8. P. 5946.
9. Winterlik J., Balke B., Fecher G.H. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. No. 5. Art. No. 054406.
10. Balke B., Fecher G.H., Winterlik J., Felser C. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. Art. No. 152504.
11. Kurt H., Rode K., Venkatesan M. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. Art. No. 020405(R).
12. Kurt H., Baadji N., Rode K. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. Art. No. 132410.
13. Ebert H., Ködderitzsch D., Minár J. // Rep. Prog. Phys. 2011. V. 74. Art. No. 096501.
14. Zabloudil J., Hammerling R., Szunyogh L., Weinberger P. // Phys. Rev. B. 2006. Art. No. 115410.
15. Zagrebin M.A., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D. // J. Phys. D. 2016. V. 49. Art. No. 355004.
16. Jourdan M., Minár J., Braun J. et al. // Nature Commun. 2014. V. 5. Art. No. 3974.
17. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. Art. No. 11169.
18. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758.
19. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.

Electronic properties of the Mn_3Z ($Z = Ga, Ge$) alloys: first-principles studies

M. A. Obambi^a, M. A. Zagrebin^{a, *}, V. D. Buchelnikov^a

^a Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001 Russia

*e-mail: miczag@mail.ru

The structural and electronic properties of Mn_3Z alloys ($Z = Ga, Ge$) are studied *ab initio*. It is shown that in the cubic and tetragonal phases, the configuration with antiparallel orientation of magnetic moments of Mn atoms on different sublattices is energetically favorable. Calculations of the electronic densities of states show that the spin polarization of the tetragonal phase is about 60%. The results obtained are in good agreement with the experimental data.