

УДК: 29.19.21

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТАБИЛЬНОСТЬ
СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА $Mn_2Co_{1-x}V_xZ$ ($Z = Al, Ga$)**¹⁾ Абуова Ф.У., ¹⁾ Инербаев Т.М., ¹⁾ Абуова А.У., ²⁾ Каптагай Г.А., ¹⁾ Мерәлі Н.А., ¹⁾ Солтанбек Н.¹⁾ *Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан*²⁾ *Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан*

E-mail: fatika_82@mail.ru

Методами компьютерного моделирования с использованием теории функционала плотности изучены два набора сплавов Гейслера вида $Mn_2Co_{1-x}V_xZ$ ($Z = Al, Ga$). Исследованы изменения абсолютной величины и направления магнитных моментов ионов решетки в зависимости от химического состава. Для объяснения полученных результатов проведен топологический анализ зарядового распределения на атомах кристаллической решетки. Показано, что изменения магнитных свойств определяются зарядовыми состояниями ионов системы. Фундаментальным отличием между Al- и Ga-содержащими сплавами является способность ионов Ga, в отличие от ионов Al, менять свое зарядовое состояние по мере увеличения концентрации ванадия, что дает дополнительную степень свободы для модификации электронной структуры изученных соединений.

Ключевые слова: теория функционала плотности, сплавы Гейслера, магнетизм, распределение зарядов.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы сплавы Гейслера на основе Mn привлекают большое внимание благодаря своим уникальным свойствам и возможным применениям во многих областях техники. Одним из важных применений сплавов Гейслера на основе Mn являются их использование в области спинтроники – области электроники, где перенос энергии и информации осуществляется не электрическим током, а током спинов. До сих пор сообщалось, что довольно много сплавов Гейслера на основе Mn являются полуметаллами или бесщелевыми спиновыми полупроводниками [1–10].

Полуметаллические материалы обладают 100%-ной спиновой поляризацией электронов проводимости на уровне Ферми (E_F) и имеют большое значение в спинтронике. Бесщелевые спиновые полупроводники представляет собой промежуточное состояние между хорошо известными полуметаллическими ферромагнетиками и бесщелевыми полупроводниками. В случае бесщелевых спиновых полупроводников один спиновой канал имеет открытую запрещенную зону при E_F , как полуметалл, а другой спиновой канал имеет нулевую ширину, как бесщелевой полупроводник. Таким образом, проводящие электроны или дырки не только на 100% поляризованы по спину, но и легко могут быть переведены в возбужденное состояние. Среди этих сплавов Гейслера на основе Mn особенно интересны Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga$), поскольку они не только теоретически предсказаны как полуметаллы / бесщелевые спиновые полупроводники, но также могут быть реализованы экспериментально.[4, 5, 12] Было обнаружено, что уникальные свойства сплавов Mn_2CoZ в значительной степени связаны с преимущественным заполнением атомов Mn и Co в кубической решетке сплавов Гейслера.

В данной работе мы теоретически исследуем изменения величины и направления магнитного момен-

та на ионах, их зарядового состояния и влияния их изменения на постоянные решетки сплавов Гейслера состава $Mn_2Co_{1-x}V_xZ$ ($Z = Al, Ga$) в зависимости от степени замещения атомов Co на атомы V. Показано, что при изменении концентрации V в системе приводит к перераспределению заряда в системе, что влияет как на величину и направление магнитного момента на других ионах, так и, вследствие изменения ионного радиуса, связанного с изменением зарядового состояния, на величину постоянных решетки. Сплавы $Mn_2Co_{1-x}V_xGa$ имеют дополнительную степень свободы для изменения электронной структуры по сравнению с соединениями $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ ввиду того, что в Al-содержащих сплавах зарядовое состояние не изменяется по мере изменения концентрации V, в отличие от аналогичной величины для атомов Ga в сплавах $Mn_2Co_{1-x}V_xGa$.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Расчеты электронной структуры проводились в рамках DFT с использованием пакета VASP [15–17]. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщенного градиента (GGA) в виде функционала Пердью-Берка-Эрнцера (PAW) [18]. Для всех случаев использовалась отсечка базисной плоской волны 500 эВ. Сетка из $10 \times 10 \times 10$ точек использовалась для интегрирования зоны Бриллюэна. Эти параметры обеспечивали хорошую сходимость по полной энергии. Допуск сходимости для расчетов был выбран как разница по полной энергии в пределах 10^{-6} эВ/атом. Распределение зарядов на ионах исследовалось при помощи топологического анализа Бадера [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сплавы Гейслера кристаллизуются в высокоупорядоченную кубическую структуру и имеют стехиометрический состав X_2YZ , где X и Y – элементы переходных металлов, а Z – элемент основной группы.

В сплавах Гейслера есть четыре позиции, а именно А (0, 0, 0), В (0,25, 0,25, 0,25), С (0,5, 0,5, 0,5) и D (0,75, 0,75, 0,75) соответственно. Элементы переходного металла X, Y входят в узлы А, В, С, а элемент Z основной группы всегда входит в узлы D в кубической решетке. [14]. Элементарная ячейка сплава Гейслера структуры $L2_1$ и локальное окружение каждого атома показаны на рисунке 1.

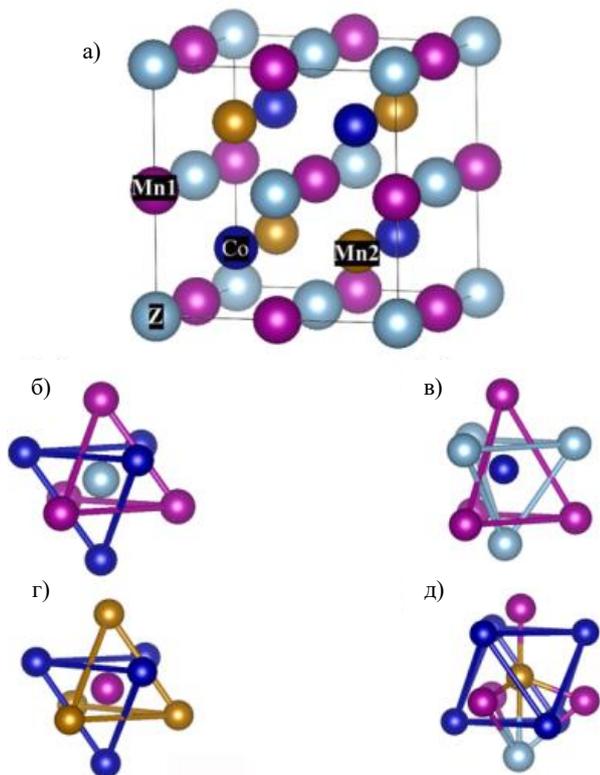


Рисунок 1. Модельная ячейка сплава Гейслера Mn_2CoZ (а) и локальное окружение атома Z (б), Co (в), Mn1 (г) и Mn2 (д)

Всего в элементарной ячейке содержится 8 атомов Mn, 4 атома Co и 4 атома элемента Z. Сплав Гейслера Mn_2CoZ содержит два симметрично-неэквивалентных атома Mn, которые далее будут обозначаться как Mn1 и Mn2. Атомы Co и Z занимают узлы решетки, симметрично-эквивалентные между собой.

Атом Z находится в центре двух вложенных тетраэдров, в вершинах которых находятся атомы Mn1 и Co (рисунок 1-б). Атомы Co и Mn1 находятся в таком же окружении, но в вершинах тетраэдров находятся атомы Z и Mn1 в случае атома Co (рисунок 1-в) и атомы Co и Mn2 в случае атома Mn1 (рисунок 1-г). Атом Mn2 находится в тетраэдрическом окружении атомов Mn1 и находится в центре треугольной антипризмы, образованной атомами Co. Также в ближайшем окружении находится один атом Z, как это показано на рисунке 1-д.

Рассчитанные значения магнитных моментов на атомах различных рассмотренных сплавов Гейслера представлены на рисунке 2. Для обоих сплавов Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga$) направления магнитных моментов на ионах Mn1 и Mn2 направлены в противоположные стороны и значения величин магнитных моментов на них равны $-1,6$ и $2,6 \mu_B$, соответственно. В процессе расчетов мы протестировали возможность вырождения состояния магнитного упорядочения, т.е. когда примерно одной и той же энергии соответствует различный магнитный порядок. Оказалось, что в данном случае попытка рассмотрения ферромагнитного порядка на обоих типах атома Mn приводит к существенному росту энергии основного состояния, намного (примерно, 2 эВ) превышающую соответствующую величину для антиферромагнитного упорядочения. Такая же картина наблюдается и для сплава Mn_2CoGa , за исключением величины магнитного момента на ионах Mn, которые составляют $-1,8$ и $2,8 \mu_B$ на ионах Mn1 и Mn2, соответственно.

По мере замещения атомов Co на атомы V величины магнитных моментов на ионах Mn1 и Mn2 начинают меняться. Для сплава $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ при $x=0,5$ половина ионов Mn1 меняет направление магнитного момента на противоположное, при $x=0,75$ направление магнитного момента меняется у 3 из 4 ионов, а при полном замещении Co на V это происходит на всех ионах типа Mn1. Величина магнитного момента на ионах типа Mn2 практически линейно спадает с величины $2,6 \mu_B$ до значения $0,7 \mu_B$. На ионах V магнитный момент уменьшается по модулю по мере увеличения концентрации ванадия с $-1,6 \mu_B$ при $x=0,25$ до значения $-0,7 \mu_B$ при $x=0,75$. При полном замещении кобальта на ванадий направление магнитного момента на ионах V становится вверх и его значение сравнивается с аналогичной величиной для ионов Mn2. Намагниченность ионов Co от концентрации V не зависит.

Зависимость магнитного момента на атомах по мере замещения Co на V в сплаве $Mn_2Co_{1-x}V_xGa$ имеет как сходство, так и существенные отличия от рассмотренного выше случая $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$. Так, магнитный момент на ионах Co практически не меняется с увеличением концентрации V. Поведение магнитного момента на V в обоих случаях близко качественно, но несколько отличается количественно. Именно, значения магнитного момента при $x=0,5$ и $x=0,75$ практически одинаковы, а при полном замещении Co на V величина магнитного момента на V несколько больше и равна $1,1 \mu_B$. Наиболее существенно отличие получено для магнитных моментов на ионах Mn. Так, на ионах типа Mn2 магнитный момент при $x=0$ и $x=1$ практически одинаков и равен $2,8$ и $2,6 \mu_B$, соответственно. При остальных значениях x магнитный момент на этих ионах равен $2 \mu_B$. Для ионов типа Mn1 также происходит их расщепление на два подти-

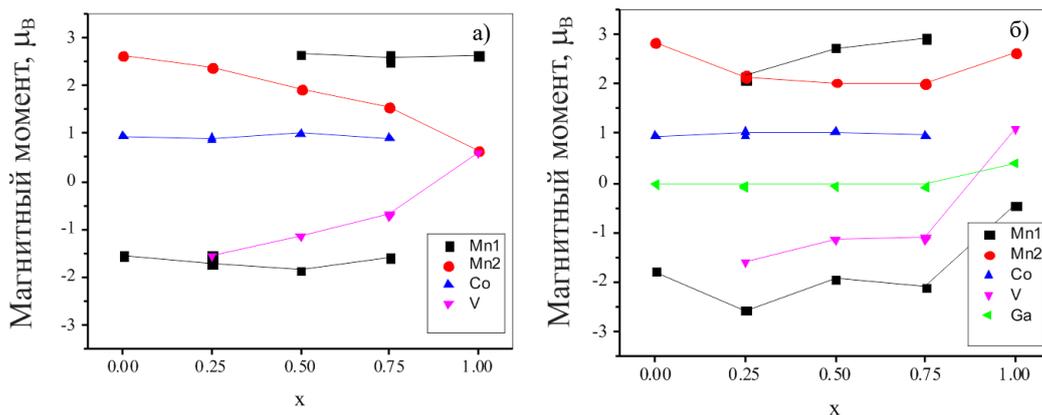


Рисунок 2. Значения магнитного момента на ионах в сплавах Гейслера $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ (а) и $Mn_2Co_{1-x}V_xGa$ (б)

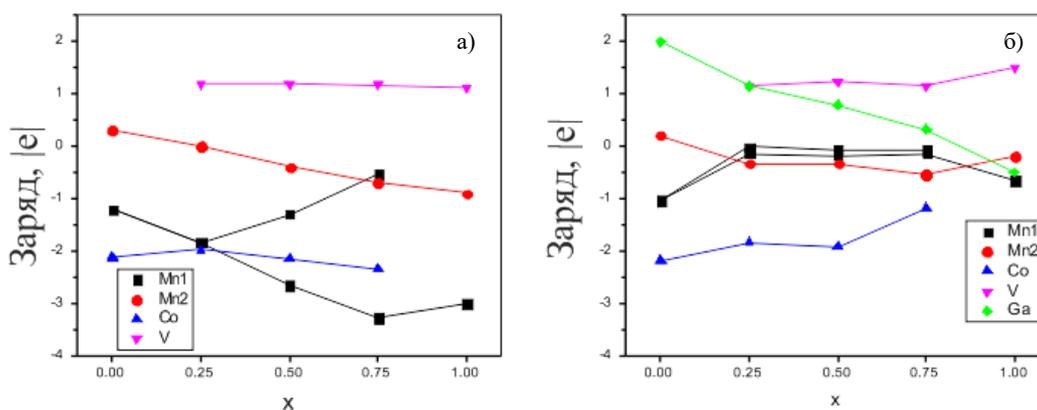


Рисунок 3. Значения эффективного заряда на ионах в сплавах Гейслера $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ (а) и $Mn_2Co_{1-x}V_xGa$ (б).
 Зарядовое состояние ионов алюминия +3 и здесь не показано

па как по направлению, так и по величине магнитного момента. Но в отличие от сплава $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ здесь этот эффект наблюдается в диапазоне $0,25 \leq x \leq 0,75$. Кроме того, при $x=1$ значение магнитного момента на этих ионах равно $-0,4 \mu_B$. Здесь же, в отличие от других случаев, расчеты показывают наличие магнитного момента $0,4 \mu_B$ на ионах Ga.

Очевидно, что такие изменения магнитных свойств ионов сопряжены с изменением их электронного состояния. Для анализа этих изменений мы воспользовались методом топологического зарядового анализа Бадера [19]. Результаты представлены на рисунке 3, откуда из сравнения с данными на рисунке 2, видно, что зарядовое состояние ионов хорошо коррелирует с их магнитным состоянием. Расщепление ионов типа Mn1 на два подтипа обусловлено двумя типами их зарядового состояния, что является одним из определяющих факторов магнитного момента на них. Вторым важным фактором является влияние кристаллического поля, обусловленное эффектом ближайшего окружения иона.

Для иллюстрации данного эффекта вспомним, что электронная оболочка атома Mn имеет вид $[Ar] 3d^5 4s^2$ и магнитные свойства ионов определяются конфигурацией d -уровней. Под влиянием кристаллического

поля 5-кратно (без учета спина) вырожденные d -уровни расщепляются на 2 набора подуровней e_g и t_{2g} , как это показано на рисунке 4.

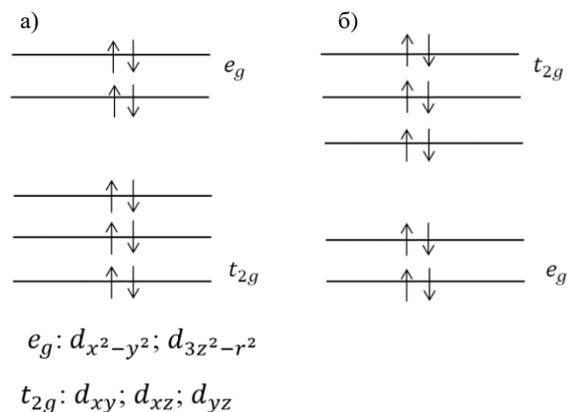


Рисунок 4. Расщепление атомных d -уровней под действием кристаллического поля

Под влиянием кристаллического поля либо подуровни t_{2g} имеют более низкую энергию по сравнению с подуровнями e_g (рисунок 4-а), либо наоборот (рисунок 4-б). В случае иона Mn с 5 d -электронами, маг-

нитный момент иона будет равен $1 \mu_B$ при обоих вариантах расположения подуровней e_g и t_{2g} относительно друг друга. В случае, показанном на рисунке 4-а, 5 электронов займут все 3 состояния энергии t_{2g} , кроме одного, будут двукратно заняты. Во втором случае, состояния e_g все будут двукратно заняты, а один электрон займет состояние в подуровне e_g . При изменении числа d -электронов на ионе в виду изменения его зарядового состояния, возможны различные варианты реализации магнитного момента на основе рассмотренных случаев.

Так, ионы Mn1 с низкоспиновым состоянием – ионы с малым по абсолютным по величине значением заряда, и значение магнитного момента ближе к $1 \mu_B$. Ионы со значением магнитного момента около $3 \mu_B$ являются ионами с зарядовым состоянием -2 , при этом подуровни e_g находятся ниже по энергии. В результате 4 электрона занимают подуровень e_g , а оставшиеся 3 d -электрона имеют, согласно правилу Хунда, одинаково направленные спины, и дают результирующий момент $3 \mu_B$.

Плавное изменение зарядового состояния на ионах Mn2 ведет к такому же плавному изменению их магнитного состояния, связанному с изменением заполнения d -уровней. Изменение же направления магнитных моментов в рамках данного исследования мы объяснить не можем, поскольку это связано с изменениями обменного взаимодействия, которое надо изучать отдельно.

На рисунке 2, б видно резкое изменение магнитных свойств на ионах сплава Mn_2VGa по сравнению с другими сплавами в этом же ряду. Для сплавов $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ данный эффект вообще не наблюдается. Мы предполагаем, что это связано с различиями в зарядовом состоянии ионов Mn1 в обеих сериях соединений. Поскольку V в рассмотренных сплавах Гейслера является положительно заряженным ионом, а Co – отрицательно заряженным, то ввиду того, что для нейтральных атомов их радиусы практически совпадают и равны 125 пм, можно предположить, что в случае противоположно заряженных ионов их ионные радиусы будут отличаться. В результате, такая замена должна вести к уменьшению межатомного расстояния и, как следствие, к уменьшению постоянной решетки кристалла. Но в случае сплава $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ данный эффект компенсируется ростом ионного радиуса ионов Mn1, чего нет в случае сплава $Mn_2Co_{1-x}V_xGa$. Мы не можем привести количественный анализ данных рассуждений, поскольку в литературе нет данных для ионных радиусов Mn и Co в случае, когда они заряжены отрицательно. Но наши рассуждения подтверждаются расчетами постоянной решетки при нулевом внешнем давлении для рассмотренных соединений, результаты которых приведены на рисунке 5. В случае сплава $Mn_2Co_{1-x}V_xGa$ при $x=1$ происходит резкое уменьшение параметра решетки по сравнению с этой величиной для других соединений.

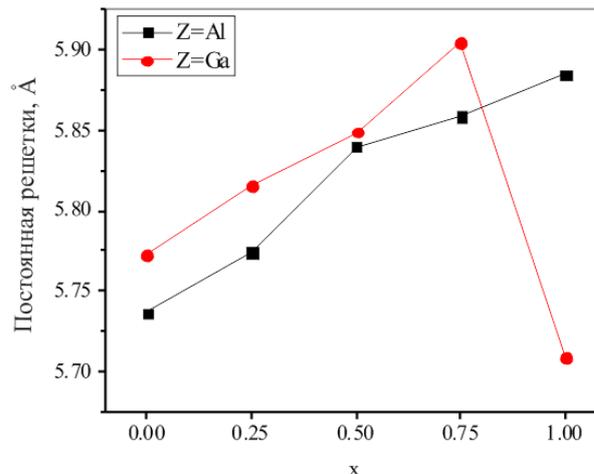


Рисунок 5. Постоянные решетки сплавов Гейслера $Mn_2Co_{1-x}V_xZ$ ($Z = Al, Ga$) в зависимости от содержания V

Обнаруженные отличия между двумя сериями сплавов обусловлены отличиями в электронных свойствах ионов Al и Ga. Зарядовое состояние алюминия во всех рассмотренных сплавах Гейслера $+3$, в отличие от той же величины ионов Ga, которая меняется, как это показано на рисунке 3, б. Ионы Ga, в отличие от Al, дают дополнительные степени свободы по перераспределению электронов, что и определяет различие в электронных свойствах рассмотренных сплавов $Mn_2Co_{1-x}V_xAl$ и $Mn_2Co_{1-x}V_xGa$. При дальнейшем изучении электронных свойств исследованных сплавов для их приложений в спинтронике необходимо рассматривать модельные ячейки большего размера, и приведенные результаты являются только первым шагом.

Выводы

Первопринципными методами изучен ряд соединений сплава Гейслера вида $Mn_2Co_{1-x}V_xZ$ ($Z = Al, Ga$). Исследованы изменения магнитного момента на атомах в зависимости от химического состава. Для объяснения полученных результатов проведен топологический анализ зарядового распределения на ионах. Показано, что изменения магнитных свойств определяются зарядовыми состояниями ионов системы. Выявлено свойство, определяющее отличие электронных свойств изученных Al- и Ga-содержащих сплавов Гейслера, заключающееся в том, что ионы Al, в отличие от ионов Ga, не меняют свое зарядовое состояние по мере изменения относительного содержания Co и V в соединениях.

Данная работа выполнена в рамках грантового проекта AP08957176 «Первопринципный дизайн полностью скомпенсированных ферромагнитных материалов для приложений в спинтронике» на 2020–2022 гг. МОН РК.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Weht, W.E. Pickett, Phys. Rev. B 60 (1999) 13006.
2. K. Ozdogan, I. Galanakis, E. Sasioglu, B. Aktas, J. Phys. Condens. Matter 18 (2006) 2905.
3. H.Z. Luo, H.W. Zhang, Z.Y. Zhu, L. Ma, S.F. Xu, G.H. Wu, X.X. Zhu, C.B. Jiang, H.B. Xu, J. Appl. Phys. 103 (2008) 083908.
4. G.D. Liu, X.F. Dai, H.Y. Liu, J.L. Chen, Y.X. Li, G. Xiao, G.H. Wu, Phys. Rev. B 77 (2008) 014424.
5. S. Ouardi, G.H. Fecher, C. Felser, Phys. Rev. Lett. 110 (2013) 100401.
6. X.R. Chen, M.M. Zhong, Y. Feng, Y. Zhou, H.K. Yuan, H. Chen, Phys. Status Solidi B 252 (2015) 2830.
7. Y. Feng, T. Zhou, X.R. Chen, H.K. Yuan, H. Chen, J. Phys. D Appl. Phys. 48 (2015) 285302.
8. M. Meinert, J.M. Schmalhorst, G. Reiss, J. Phys. Condens. Matter 23 (2011) 036001.
9. H.Z. Luo, G.D. Liu, F.B. Meng, L.L. Wang, E.K. Liu, G.H. Wu, X.X. Zhu, C.B. Jiang, Comput. Mater. Sci. 50 (2011) 3119.
10. A. Abada, K. Amara, S. Hiadsi, B. Amrani, J. Magn. Magn. Mater 388 (2015) 59.
11. G.Z. Xu, E.K. Liu, Y. Du, G.J. Li, G.D. Liu, W.H. Wang, G.H. Wu, Europhysics Letters 102 (2013) 17007.
12. M.E. Jamer, B.A. Assaf, T. Devakul, D. Heiman, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 142403.
13. I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, S. Blügel, J. Appl. Phys. 115 (2014) 093908.
14. H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, J. Phys. D Appl. Phys. 40 (2007) 1507.
15. G. Kresse, Comput. Mater. Sci., 1996, 6, 15.
16. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 1996, 54, 11169.
17. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 1999, 59, 1758.
18. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 1996, 77, 3865.
19. Bader, R. F. W. Atoms in Molecules. A Quantum Theory; Clarendon Press: Oxford, UK, 1990.

$Mn_2Co_{1-x}V_xZ$ ($Z = Al, Ga$) ГЕЙСЛЕР ҚОРЫТПАЛАРЫНЫҢ ЭЛЕКТРОНДЫҚ ҚҰРЫЛЫМЫ, МАГНИТТІК ҚАСИЕТТЕРІ ЖӘНЕ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫ

¹⁾ Ф.У. Абуова, ¹⁾ Т.М. Инербаев, ¹⁾ А.У. Абуова, ²⁾ Г.А. Каптагай, ¹⁾ Н.А. Мерәлі, ¹⁾ Н.Солтанбек

¹⁾ Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

²⁾ Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

$Mn_2Co_{1-x}V_xZ$ типіндегі Гейслер қорытпасының бірқатар қосылыстары ($Z = Al, Ga$) *ab initio* әдістерімен зерттелінді. Химиялық құрамына байланысты атомдардағы магниттік моменттің өзгеруі зерттелінді. Алынған нәтижелерді түсіндіру үшін иондарға зарядтың таралуына топологиялық талдау жасалынды. Магниттік қасиеттердің өзгеруі жүйеде иондардың заряд күйлерімен анықталатыны көрсетілген. Құрамындағы Al мен Ga қорытпаларының арасындағы айырмашылық – Ga иондарының ванадий концентрациясы жоғарылаған сайын олардың зарядын өзгерту мүмкіндігі.

Түйін сөздер: тығыздық функционалы теориясы, Гейслер қорытпалары, магнетизм, зарядтардың таралуы.

ELECTRONIC STRUCTURE, MAGNETIC PROPERTIES AND STABILITY OF HEUSLER ALLOYS $Mn_2Co_{1-x}V_xZ$ ($Z = Al, Ga$)

¹⁾ F.U. Abuova, ¹⁾ T.M. Inerbayev, ¹⁾ A.U. Abuova, ²⁾ G.A. Kaptagay, ¹⁾ N.A. Merali, ¹⁾ N. Soltanbek

¹⁾ Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

²⁾ Kazakh national women's pedagogical University, Almaty, Kazakhstan

Two sets of Heusler alloys of the type $Mn_2Co_{1-x}V_xZ$ ($Z = Al, Ga$) were studied by computer simulation methods using density functional theory. Changes in the absolute value and direction of the lattice ions' magnetic moments are investigated depending on the chemical composition. Topological analysis of the charge distribution on the crystal lattice atoms is carried out to explain the results obtained. It is shown that changes in the magnetic properties are determined by the system's charge ions' states. The fundamental difference between Al- and Ga-containing alloys is Ga ions' ability, in contrast to Al ions, to change their charge state as the vanadium concentration increases, which gives an additional degree of freedom for modifying the electronic structure of the studied compounds.

Keywords: density functional theory, Heusler alloys, magnetism, charge distribution.