

01,05,03,04

Первопринципное исследование полуметаллических свойств сплавов Гейслера Mn_2ScZ ($Z = Al, Si, P, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb$)

© Д.Р. Байгутлин¹, В.В. Соколовский^{1,2}, О.Н. Мирошкина^{1,3}, В.Д. Бучельников^{1,2}

¹ Челябинский государственный университет,
Челябинск, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
Москва, Россия

³ Университет Дуйсбурга–Эссена,
Дуйсбург, Германия

E-mail: d0nik1996@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 июля 2021 г.

В окончательной редакции 13 июля 2021 г.

Принята к публикации 16 июля 2021 г.

Исследованы свойства сплавов Гейслера семейства Mn_2ScZ ($Z = Al, Si, P, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb$) в рамках теории функционала плотности. Для аппроксимации обменно-корреляционных взаимодействий использовались функционалы PBE GGA и meta-GGA SCAN. Расчеты показывают, что PBE не предсказывает идеального полуметаллического поведения, в отличие от SCAN. Показано, что при $Z = P, Si$ возможен переход из полуметаллического состояния в металлическое. Данный эффект может быть применен для разработки настраиваемых спинтронных устройств.

Ключевые слова: обменно-корреляционный функционал, meta-GGA SCAN, полуметаллические ферромагнетики, сплавы Гейслера.

DOI: 10.21883/FTT.2021.11.51572.18s

1. Введение

Современные задачи требуют высокой производительности и скорости выполнения программ, вместе с этим электроника подходит к своему физическому пределу. В связи с этим, интересным является использование других физических эффектов для хранения и передачи информации. В частности, наблюдается активный рост исследований в области спинтроники. В основе спинтроники лежит возможность манипулирования спиновыми степенями свободы у носителей заряда, влекущая за собой протекание спин-поляризованного тока и, как следствие, спин-зависимых физических эффектов (таких например, как магниторезистивный эффект и эффект переноса спина) [1,2].

Критериями эффективности спинтронного устройства являются степень спиновой поляризации тока и длина спиновой диффузии носителей заряда. Спиновая поляризация тока может быть достигнута с помощью различных физических эффектов, таких как инжекция спина из ферромагнетика, приложение магнитного или электрического поля, зеемановское расщепление, тепловой градиент и механическое вращение [3]. Одним из наиболее распространенных методов является спиновая инжекция из ферромагнитного материала, например, обычных ферромагнитных металлов (Fe, Co, Ni и Gd) или полуметаллических ферромагнетиков. В литературе имеется информация о предсказании полуметаллического поведения для различных типов материалов, таких как магнитные оксиды [4], разбавленные полупроводни-

ки на основе магнитных соединений III–V группы периодической системы химических элементов [5] и сплавы Гейслера [6]. Среди полуметаллических ферромагнетиков большой интерес представляют полу- и полные сплавы Гейслера, поскольку они обычно демонстрируют стабильную полуметаллическую, высокую температуру Кюри и высокую спиновую поляризацию [6].

Потенциал соединений Гейслера как полуметаллических ферромагнетиков известен уже более 20 лет с тех пор как две научные группы Кублер и соавторы показали, что для сплавов Co_2MnAl и Co_2MnSn спин-вниз плотность состояний на уровне энергии Ферми почти нулевая [7]. В то же время Грут и соавторы получили аналогичные результаты для полусплавов Гейслера $NiMnSb$, $PtMnSb$, $PdMnSb$ и $PtMnSn$ [8].

В настоящее время наиболее экспериментально и теоретически изученными являются ферромагнитные сплавы Co_2YZ ($Y = Fe, Mn$ и $Z = Si, Ge, Sn, Al$) [9–11], Fe_2YZ ($Y = Cr, Mn, Co, Ti$ и $Z = Si, Al, Ga$) [12–14] и ферримагнитные сплавы Mn_2YZ ($Y = V, Cr, Fe, Co, Ni$ и $Z = Al, Ga, Si, Ge, Sn, In$) [15,16]. Следует отметить, что Co, Fe и Mn являются 3d-металлами, а следовательно, сплавы на их основе являются сильно коррелированными. Таким образом, при исследовании свойств сплавов Гейслера очень важен правильный выбор обменно-корреляционного функционала. Так в работе [17], сплав Co_2FeAl исследован с помощью функционалов GGA и $GGA + U$ для $L2_1$ и X_A кристаллических решеток. В $L1_2$ -фазе сплав демонстрирует полуметаллическое поведение с целочисленным магнитным моментом, удовлетворяющим правилу Слейтера–Поллинга, как для GGA, так

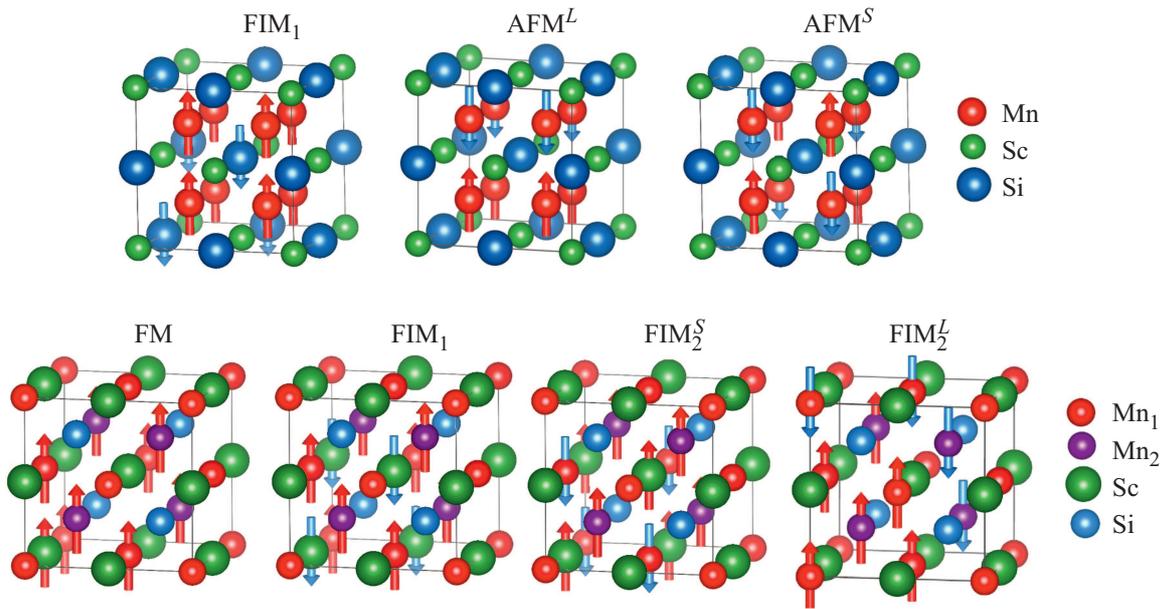


Рис. 1. Магнитные упорядочения для L_{12} -решетки (верхняя панель) и для X_A -решетки (нижняя панель).

и при учете поправки Хаббарда $GGA + U$, однако, ширина запрещенной зоны при учете сильных корреляций увеличивается. Для X_A -структуры при использовании функционала GGA сплав Co_2FeAl демонстрирует металлическое поведение, тем не менее, значения спиновой поляризации довольно высоки. Учет сильных корреляций предсказывает полуметаллическое поведение.

Аналогичные данные для другого семейства сплавов Гейслера Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga, Si, Ge, Sb$) получены с использованием функционала LDA [18]. Авторы обнаружили связь между стабильностью структур X_A и L_{12} и элементом Z основной группы. В случае $Z = Al, Ga$ структура X_A более стабильна, тогда как при $Z = Si, Ge, Sb$ выгодной становится прямая L_{12} -структура. Интересно, что полуметаллический характер сплавов Mn_2CoSi, Mn_2CoGe и Mn_2CoSb устойчив и нечувствителен к смене структуры типа L_{12} на X_A . Однако для Mn_2CoAl и Mn_2CoGa полуметаллический характер исчезает при переходе из X_A - в L_{12} -структуру.

Кроме типа кристаллической структуры на полуметаллические свойства сплава также влияет внешнее давление. Например, для сплава Fe_2TiSb с увеличением параметра решетки с 5.6 до 6.1 Å ($\approx 8.2\%$) спиновая поляризация уменьшается всего на 2% [19]. Аналогично, для Mn_2RuSi показано, что идеальное полуметаллическое поведение системы в состоянии равновесия исчезает при повышении давления, и коэффициент спиновой поляризации (P) составляет 37% при 100 GPa [20]. Влияние давления может, наоборот, стабилизировать полуметаллическую структуру. Так сплав Co_2TiGa переходит из металлического состояния в полуметаллическое при давлении 10 GPa (1.6% сжатия решетки), дальнейшее повышение давления до 25 GPa снова делает сплав металлом [21].

Из всех полуметаллических сплавов Mn_2YZ представляет интерес рассмотреть сплавы Mn_2ScZ , так как Sc имеет только один валентный $3d$ -электрон и, следовательно, является самым простым с точки зрения электронной структуры. Кроме того, сплавы Mn_2ScZ ($Z = Si, Ge, Sn$) были недавно исследованы Рамом и соавторами в рамках теории функционала плотности с учетом сильных корреляций в модели Хаббарда [22]. В связи с этим, целью данной работы является предсказание новых полуметаллических ферромагнитных материалов на основе сплавов Гейслера семейства Mn_2ScZ ($Z = Al, Si, P, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb$) стехиометрического состава для применения в устройствах спинтроники при учете сильных корреляций с помощью непараметрического полулокального функционала SCAN, принадлежащего к группе meta-GGA [23].

2. Детали вычислений

Геометрическая оптимизация решетки проведена в рамках теории функционала плотности с использованием подхода присоединенных плоских волн, реализованного в программном пакете VASP [24,25]. Обменно-корреляционные эффекты учитываются с помощью функционалов GGA-PBE [26] и meta-GGA SCAN [23]. k -сетка генерировалась автоматически по схеме Монхорста–Пака и составляла $11 \times 11 \times 11$ k -точек для релаксации, и $25 \times 25 \times 25$ k -точек для точных вычислений плотности электронных состояний (DOS). Энергия обрезания плоских волн составляла 800 eV, а параметр сходимости по энергии равнялся 10^{-8} eV/атом.

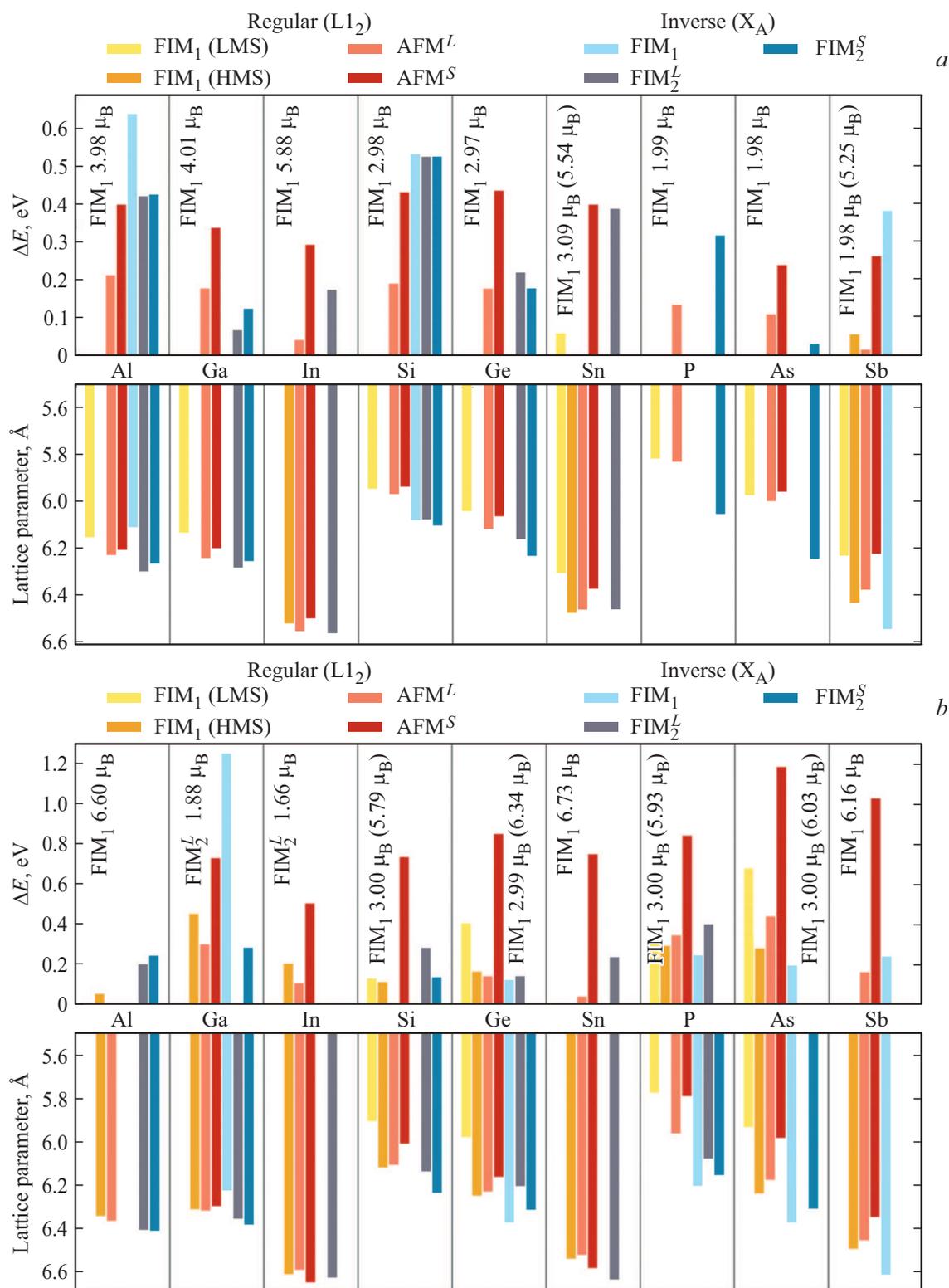


Рис. 2. Зависимость разности энергий ΔE различных магнитных фаз от энергии равновесной фазы (указана на рисунке со значениями полного магнитного момента) и параметра решетки фаз (a) для функционала PBE и (b) для функционала SCAN в сплавах Mn_2ScZ от элемента Z ($Z = Al, Si, P, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb$) для решеток $L1_2$ и X_A . Для сплавов, в которых реализуется два минимума энергии, указаны два значения магнитных моментов.

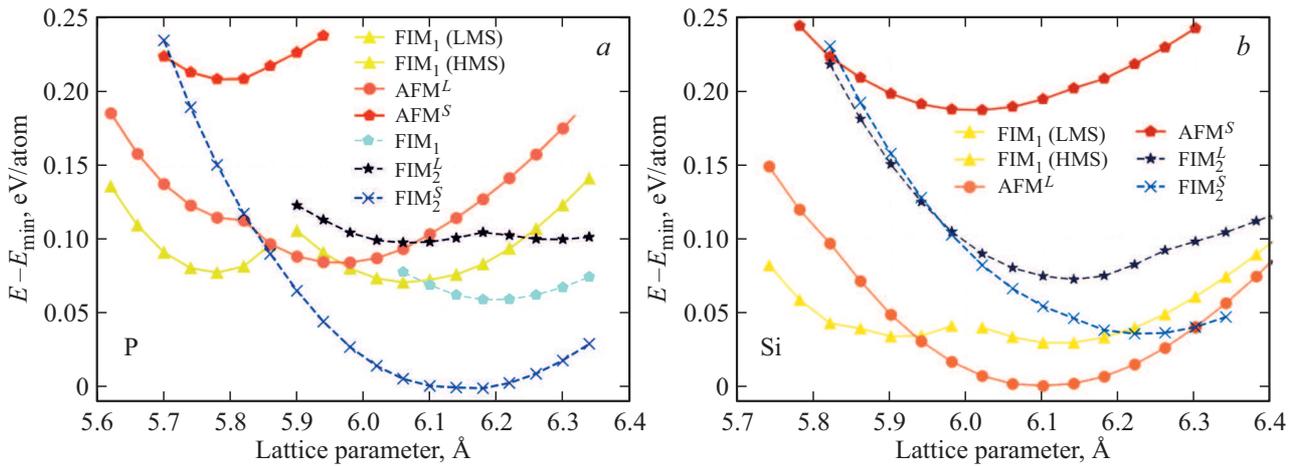


Рис. 3. Зависимость разности энергий различных магнитных фаз от параметра решетки для Mn_2ScP и Mn_2ScSi , рассчитанная с помощью функционала SCAN. Сплошная линия соответствует L_{12} -решетке, пунктирная линия — X_A -решетке.

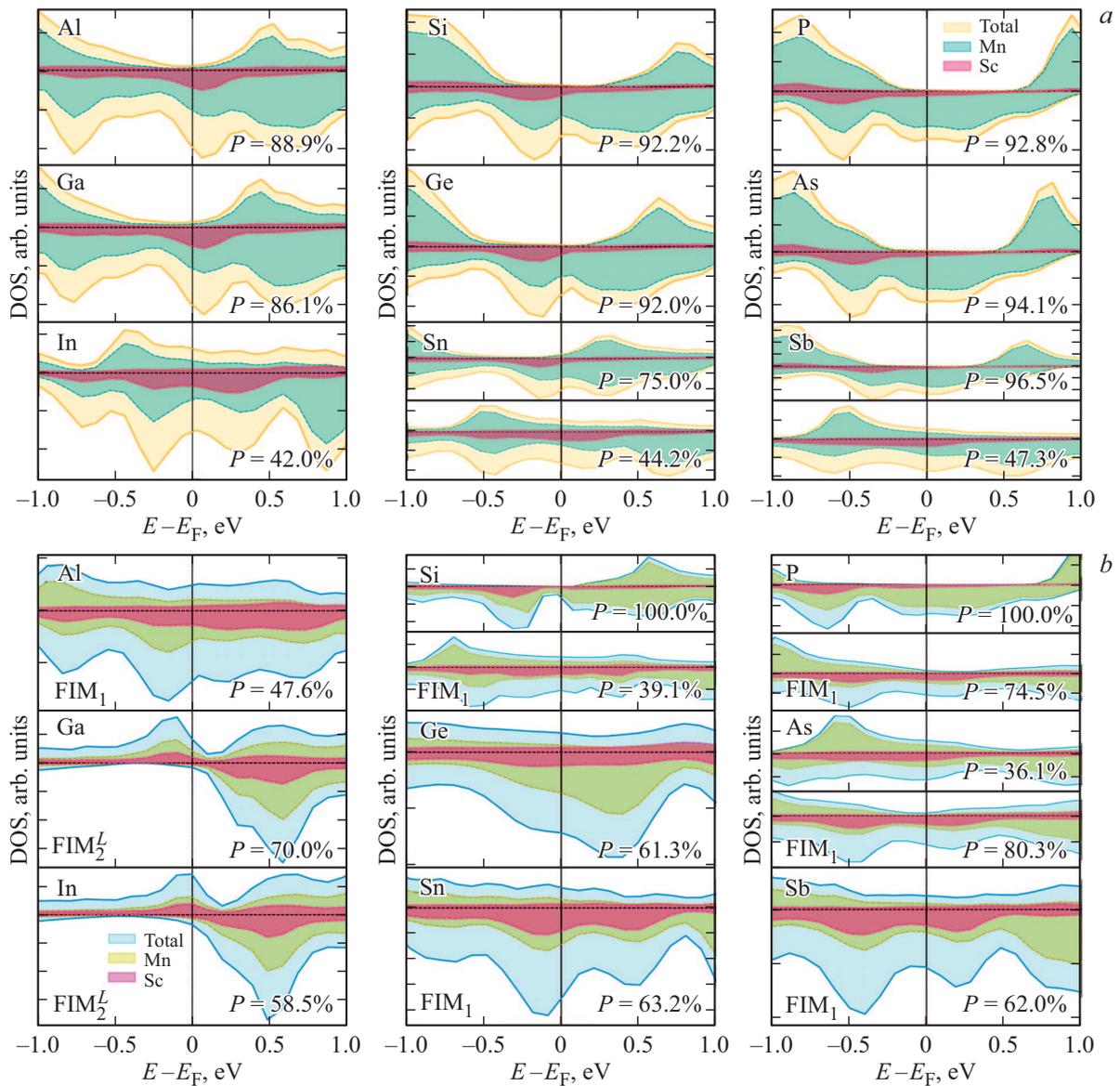


Рис. 4. Плотность электронных состояний Mn_2ScZ ($Z = Al, Si, P, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb$) рассчитанная с помощью функционала PBE (a) и SCAN (b) для энергетически выгодного ферромагнитного упорядочения. Цифрами указана степень поляризации P .

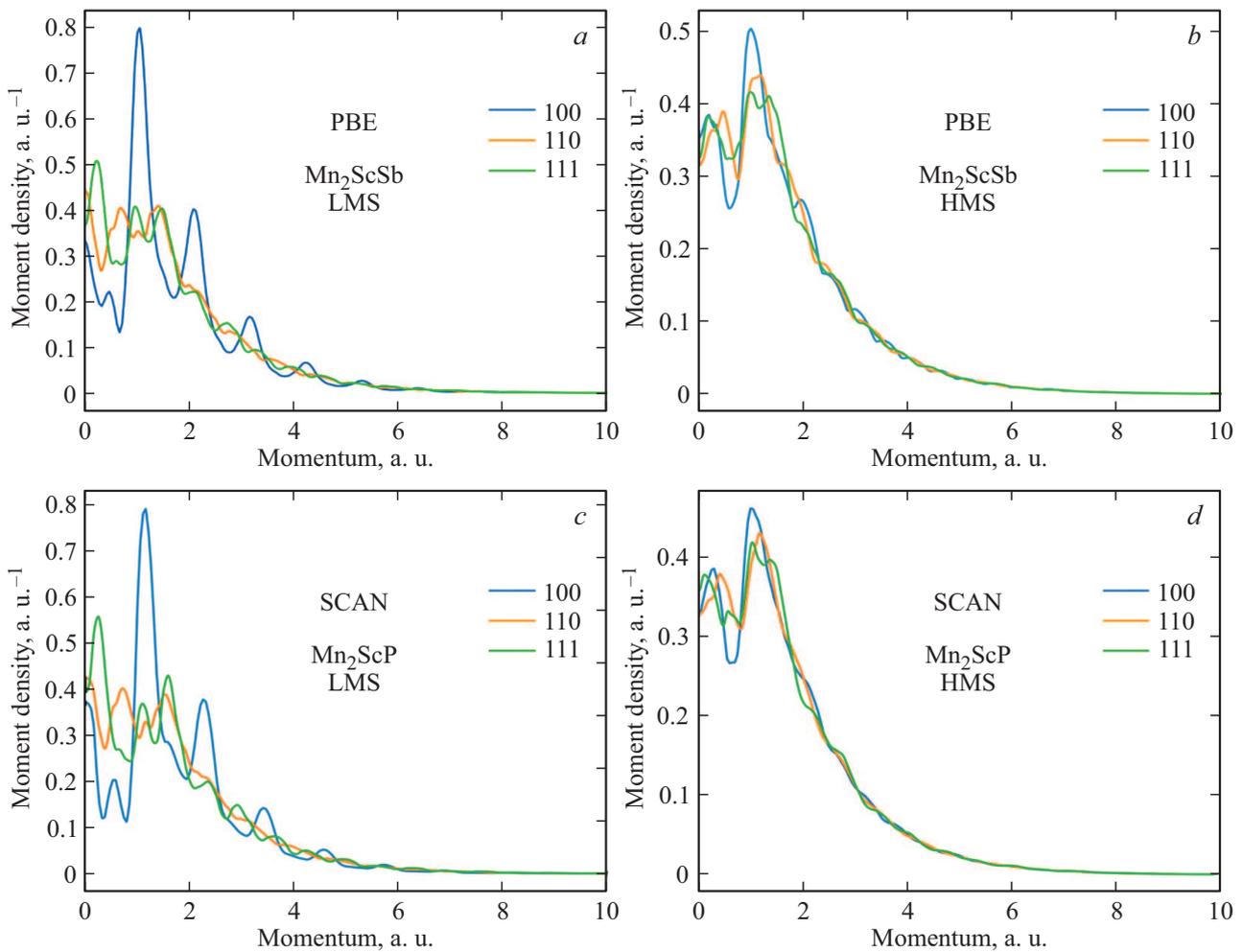


Рис. 5. Профили магнитного комптоновского рассеяния для различных кристаллографических направлений в Mn_2ScSb для LMS- и HMS-состояний PBE (a, b) и Mn_2ScP для LMS- и HMS-состояний SCAN (c, d).

Спиновая поляризация рассчитывалась по формуле

$$P = \frac{|N_{\uparrow} - N_{\downarrow}|}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}, \quad (1)$$

где $N_{\uparrow}, N_{\downarrow}$ — плотность электронных состояний со спином вверх и вниз соответственно.

3. Результаты и обсуждение

На первом этапе работы была проведена геометрическая оптимизация решетки для $L1_2$ - и X_A -структур имеющих ферромагнитное (FM), ферримагнитное (FIM) или антиферромагнитное упорядочение (AFM), показанных на рис. 1.

На рис. 2 приведена зависимость энергии, нормированной на минимальную энергию для данной композиции, от параметра решетки. Расчеты показывают, что в случае функционала PBE в сплавах Mn_2ScSn и Mn_2ScSb зависимость энергии от параметра решетки имеет два минимума с разными значениями магнитного момента — низким магнитным моментом (LMS-состояние) и

высоким значением магнитного момента (HMS-состояние). В данном случае на рис. 2 для равновесной магнитной конфигурации приведена разность энергий между LMS- и HMS-состояниями. Аналогичное поведение демонстрируют сплавы Mn_2ScSi , Mn_2ScGe , Mn_2ScP и Mn_2ScAs при использовании функционала SCAN.

В случае функционала PBE выгодной всегда является $L1_2$ -решетка с FIM_1 магнитным упорядочением. Полный магнитный момент в LMS-состоянии является практически целым, и удовлетворяет правилу Слейтера–Поллинга, что является необходимым, но недостаточным условием наличия полуметаллического состояния в соединении.

Для функционала SCAN равновесная магнитная структура значительно зависит от Z -элемента. Для большинства сплавов, кроме $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Sb}$, выгодной является обратная решетка X_A . При $Z = \text{Si}, \text{Ge}, \text{P}, \text{As}$ реализуется два (LMS и HMS) энергетических минимума. SCAN предсказывает целый магнитный момент для LMS. Интересным также является, то что в случае $Z = \text{Si}, \text{P}$ энергетический барьер между LMS и HMS довольно

мал, что свидетельствует о возможности перехода между этими двумя состояниями (рис. 3).

Для обоих используемых функционалов равновесный параметр решетки увеличивается при переходе к следующему ряду таблицы Менделеева, и остается практически постоянным в рамках одного периода, что скорее всего связано с увеличением атомного радиуса Z -элемента.

Для изучения электронной структуры и полуметаллических характеристик сплавов были рассчитаны полная и поэлементные плотности электронных состояний (DOS и pDOS) для самой выгодной ферримагнитной структуры. Они изображены на рис. 4.

Из рис. 4, *a* можно видеть, что степень спиновой поляризации достаточно высока, в тех случаях, когда сплав находится в LMS-состоянии FIM₁ с почти целым магнитным моментом. Однако для функционала PBE, спиновая поляризация на уровне Ферми не достигает 100%. Таким образом, без учета сильных корреляций предсказать идеальное полуметаллическое состояние сплавов Гейслера, наблюдаемое экспериментально [27,28] невозможно.

Наиболее интересными являются сплавы Mn₂ScSi и Mn₂ScP, так как для них наблюдается два практически вырожденных состояния со 100% и низкой спиновой поляризацией, соответственно. Эти материалы характеризуются металлическим поведением по отношению к спин-вниз электронам, в то время как для спин-вверх электронов наблюдается энергетическая щель, в том случае когда сплав имеет FIM₁ LMS-упорядочение. Таким образом, Mn₂ScZ ($Z = \text{Si, P}$) в полуметаллическом состоянии являются ферромагнитными полуметаллами типа I_B [6], как и большинство сплавов Гейслера [5,6]. С другой стороны, при увеличении параметра решетки сплав переходит в HMS-фазу, характеризующейся металлическим состоянием. Также интересно, что для $Z = \text{Ga, In}$ выгодным состоянием является X_A-решетка с FIM₂-упорядочением, которое имеет псевдощель, но уже в спин-вниз канале.

Как видно из рис. 4 pDOS Sc практически не вносит вклад в плотность состояний вблизи уровня Ферми, особенно для спин-вверх канала, и, таким образом, Mn играет решающую роль в появлении полуметаллических свойств в данном классе сплавов. Энергетическая щель появляется вследствие гибридизации d -состояний между соседними атомами Mn. Гибридные Mn — Mn-орбитали не могут соединяться с d -орбиталями Sc из-за их разной симметрии, и между этими не связывающими орбиталями образуется зазор, что видно по пикам DOS на краю валентной зоны и зоны проводимости. Аналогичные причины образования полупроводниковой щели в полных сплавах Гейслера наблюдались в Co₂MnGe, Mn₂ScZ и ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) [22,29].

Величину магнитного момента и степень поляризации можно определять из профилей магнитного комптоновского рассеяния. На рис. 5 представлены профили магнитного комптоновского рассеяния в различных направлениях рассчитанные с помощью функционала PBE

для $Z = \text{Sb}$ и функционала SCAN для $Z = \text{Si}$. Видно, что для LMS-состояния характерна сильная анизотропия которая становится гораздо меньше при переходе в HMS-фазу. Для LMS-фазы наблюдается центральный провал, который может быть обусловлен отрицательно поляризованными электронами проводимости [30,31].

4. Заключение

Методами теории функционала плотности исследованы свойства сплавов Mn₂ScZ ($Z = \text{Al, Si, P, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb}$). При учете сильных корреляций с помощью функционала SCAN для сплавов Mn₂ScSi и Mn₂ScP предсказано переключаемое полуметалл-металл поведение при увеличении параметра решетки. Данный механизм может быть полезен для разработки спинтронных устройств, таких как спиновые фильтры, датчики, переключатели и логические вентили.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Челябинской области в рамках научного проекта № 20-42-740006.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с участием людей в качестве объектов исследований.

Список литературы

- [1] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn. Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989).
- [2] J.M. Kikkawa, I.P. Smorchkova, N. Samarth, D.D. Awschalom. Science **277**, 1284 (1997).
- [3] A. Hirohata, K. Takanashi. J. Phys. D **47**, 193001 (2014).
- [4] S.P. Lewis, P.B. Allen, T. Sasaki. Phys. Rev. B. **55**, 16, 10253 (1997).
- [5] H. Akai. Phys. Rev. Lett. **81**, 14, 3002 (1998).
- [6] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke. Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 5, 668 (2007).
- [7] J. Kubler, A.R. Williams, C. B. Sommers. Phys. Rev. B **28**, 1745 (1983).
- [8] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983).
- [9] D. Hoat, J. Rivas-Silva, A.M. Blas, J. Comput. Electron. **17**, 1470 (2018).
- [10] B. Deka, D. Chakraborty, A. Srinivasan. Physica B **448**, 173 (2014).
- [11] L. Siakeng, G. M. Mikhailov, D. Rai. J. Mater. Chem. C **6**, 10341 (2018).
- [12] S. Chaudhuri, V. Srihari, A. Nigam, P. Bhoje. J. Appl. Phys. **126**, 083904 (2019).
- [13] S. He, Y. Liu, Y. Zheng, Q. Qin, Z. Wen, Q. Wu, Y. Yang, Y. Wang, Y. Feng, K.L. Teo, C. Panagopoulos. Phys. Rev. Mater. **1**, 064401 (2017).

- [14] L. Hongzhi, Z. Zhiyong, M. Li, X. Shifeng, L. Heyan, Q. Jingping, L. Yangxian, W. Guangheng. *J. Phys. D* **40**, 7121 (2007).
- [15] H. Luo, Z. Zhu, G. Liu, S. Xu, G. Wu, H. Liu, J. Qu, Y. Li, J. Magn. Magn. Mater. **320**, 421 (2008).
- [16] V.V. Sokolovskiy, M. A. Zagrebin, Y. Sokolovskaya, V.D. Buchelnikov. *Solid State Phenom.* **233**, 229 (2015).
- [17] R. Jain, N. Lakshmi, V.K. Jain, V. Jain, A.R. Chandra, K. Venugopalan. *J. Magn. Magn. Mater.* **448**, 278 (2018).
- [18] G.D. Liu, X.F. Dai, H.Y. Liu, J.L. Chen, Y.X. Li, G. Xiao, G.H. Wu. *Phys. Rev. B* **77**, 014424 (2008).
- [19] H. Luo, G. Liu, F. Meng, J. Li, E. Liu, G. Wu. *J. Magn. Magn. Mater* **324**, 20, 3295 (2012).
- [20] T. Song, Q. Ma, X.W. Sun, Z.J. Liu, X.P. Wei, J.H. Tian. *J. Magn. Magn. Mater* **424**, 359 (2017).
- [21] A. Amudhavalli, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti. *Phase Transitions* **92**, 9, 875 (2019).
- [22] M. Ram, A. Saxena, A.E. Aly, A.Shankar. *RSC Advances* **10**, 13, 7661 (2020).
- [23] J. Sun, A. Ruzsinszky, J.P. Perdew. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 3, 036402 (2015).
- [24] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [25] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [26] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [27] H. Itoh, T. Nakamichi, Y. Yamaguchi, N. Kazama. *Trans. Jpn. Inst. Met.* **24**, 265 (1983).
- [28] C. Jiang, M. Venkatesan, J.M.D. Coey. *Solid State Commun.* **118**, 513 (2001).
- [29] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **66**, 17, 174429 (2002)
- [30] A. Dashora, B.L. Ahuja, A. Vinesh, N. Lakshmi, M. Itou, Y. Sakurai. *J. Appl. Phys.* **110**, 1, 013920 (2011).
- [31] A. Deb, M. Itou, Y. Sakurai, N. Hiraoka, N. Sakai. *Phys. Rev. B.* **63**, 6, 064409 (2001).

Редактор Ю.Э. Китаев