

# Влияние структурного беспорядка и ближнего порядка на электронную структуру и магнитные свойства сплава Гейслера $\text{Fe}_2\text{VAl}$

М. Г. Костенко<sup>+</sup>, А. В. Лукоянов<sup>\*#1)</sup>, Е. И. Шредер<sup>\*</sup>

<sup>+</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

<sup>\*</sup>Институт физики металлов УрО РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

<sup>#</sup>Уральский Федеральный Университет, 620002 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 7 ноября 2017 г.

После переработки 6 декабря 2017 г.

Сплав Гейслера  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  представляет значительный интерес для исследователей, поскольку теоретические первопринципные расчеты предсказывали для него отсутствие намагниченности и полуметаллическое поведение с псевдощелью на уровне Ферми. С другой стороны, экспериментальные данные (низкотемпературная теплоемкость, электросопротивление и магнитные свойства) показывали, что достичь таких характеристик сложно, и зачастую образцы  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  проявляют характеристики плохого магнитного металла. В работе представлены результаты первопринципных расчетов для упорядоченного и неупорядоченного сплава Гейслера  $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$  при  $x = 0.33$ . Показано, что в структурно упорядоченном состоянии (структура  $L2_1$ ) сплав является полуметаллом с глубокой псевдощелью на уровне Ферми, не обладает намагниченностью. В то же время дефекты типа антисайт в подрешетках железа и ванадия неупорядоченного сплава (структура  $D0_3$ ) приводят к росту проводимости, появлению спиновой поляризации и намагниченности  $2.1 \pm 0.1 \mu_B/\text{f.u.}$  Ближний порядок в неупорядоченной фазе генерировался увеличением концентрации кластеров, характерных для ОЦК-структуры  $\alpha\text{-Fe}$ , что привело к росту намагниченности до  $2.5 \pm 0.1 \mu_B/\text{f.u.}$

DOI: 10.7868/S0370274X1802011X

Интерес к сплавам Гейслера  $X_2YZ$  ( $X, Y$  – переходные металлы,  $Z$  –  $p$ -элемент) обусловлен уникальным сочетанием электрических, магнитных, механических, термоэлектрических и других свойств, позволяющим рассматривать данные объекты как многообещающие материалы для разнообразных практических применений. Сплавы Гейслера – полуметаллические ферромагнетики – являются перспективными объектами для спинтроники благодаря высоким значениям спиновой поляризации [1]. В то же время прогнозирование и интерпретация свойств данных систем осложнена противоречиями между экспериментальными данными и результатами первопринципных расчетов, связанными с одной стороны, с необходимостью учета электронных корреляций и влияния температуры, а с другой стороны, структурными особенностями реальных образцов. В данной работе проанализировано влияние структурного беспорядка на электронную структуру и намагниченность сплава  $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$  при фиксиро-

ванном составе  $x = 1/3$  в рамках стандартных DFT расчетов. Влияние квантовых флуктуаций и температуры исследовано в недавней теоретической работе [2], в экспериментальных работах [3, 4] рассмотрено влияние нестехиометрии.

Упорядочение сплава стехиометрического состава приводит к образованию соединения  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  со структурой типа  $L2_1$  (рис. 1). По данным экспери-

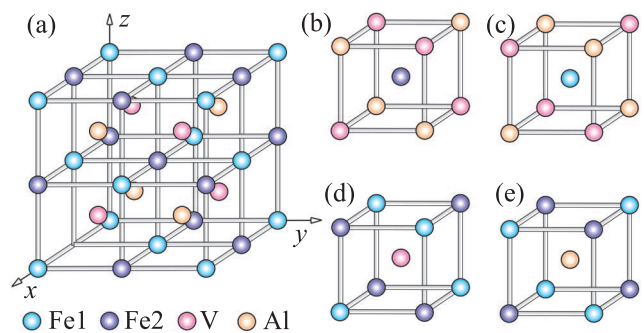


Рис. 1. (Цветной онлайн) Элементарная ячейка упорядоченного  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  (a) и типы ближайшего окружения узлов кристаллической решетки (b–e)

<sup>1)</sup>e-mail: lukoyanov@imp.uran.ru

мента [5]  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  является полуметаллом, по данным [6] и последующих работ данный сплав обладает полупроводниковоподобным поведением электросопротивления. Псевдощель на уровне Ферми в  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  [3] воспроизводится в расчетах с помощью различных функционалов, в том числе гибридных [7] или методом DFT+U [8].

В структуре  $L2_1$  атомы железа занимают узлы двух ГЦК-подрешеток, в междоузлиях которых размещаются атомы ванадия и алюминия. Первая координационная сфера железа представлена 4-мя атомами ванадия и 4-мя атомами алюминия. Разупорядочение сплава происходит за счет дефектов типа антисайт, когда атомы одной из подрешеток взаимозамещаются атомами другой подрешетки. Формально дефекты типа антисайт возможны для всех трех пар подрешеток, причем количество перемещаемых атомов может варьироваться. В данном случае рассмотрен вариант, когда половина узлов подрешетки ванадия заполнена атомами железа, а соответствующее количество атомов ванадия из своей подрешетки перемещено в узлы подрешетки железа. Состояние, когда подрешетки железа и ванадия становятся неразличимыми, можно описать структурой типа  $D0_3$ , характерной, например, для ферромагнитных  $\text{Fe}_3\text{Si}$  и  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Беспорядок меняет исходные типы ближайшего окружения атомов (рис. 1b–e), что может сказываться на особенностях электронной структуры и свойств соединения. В частности, при введении дефектов типа антисайт возникают кластеры, характерные для ОЦК-решетки магнитного  $\alpha\text{-Fe}$  (рис. 2a).

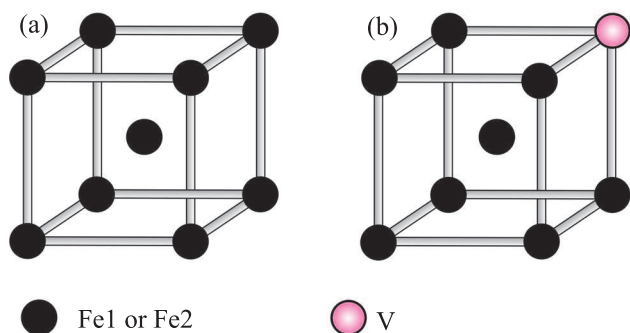


Рис. 2. (Цветной онлайн) Элементарные кластеры из атомов железа, использованные для моделирования ближнего порядка в неупорядоченном сплаве: комплектный (a) и с атомом ванадия в одной из вершин (b). Данные конфигурации получены из исходной конфигурации на рис. 1d введением дефектов типа антисайт

Для учета беспорядка в первопринципных расчетах электронной структуры и свойств использо-

ван метод сверхъядерки [9]. Элементарная ячейка упорядоченного сплава расширена в 8 раз и содержит 128 узлов кристаллической решетки: 64 узла подрешеток железа, 32 – алюминия и 32 – ванадия. Было построено 10 сверхъядерок со случайным распределением дефектов, результаты для которых усреднялись. Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности [10, 11] с использованием базиса плоских волн и псевдопотенциалов. Обменно-корреляционные эффекты учтены в приближении GGA версии PBE [12]. Для вычислений задействован пакет Quantum ESPRESSO [13]. Учтен эффект спиновой поляризации.

На рис. 3a показано распределение плотности электронных состояний, рассчитанной для упорядо-

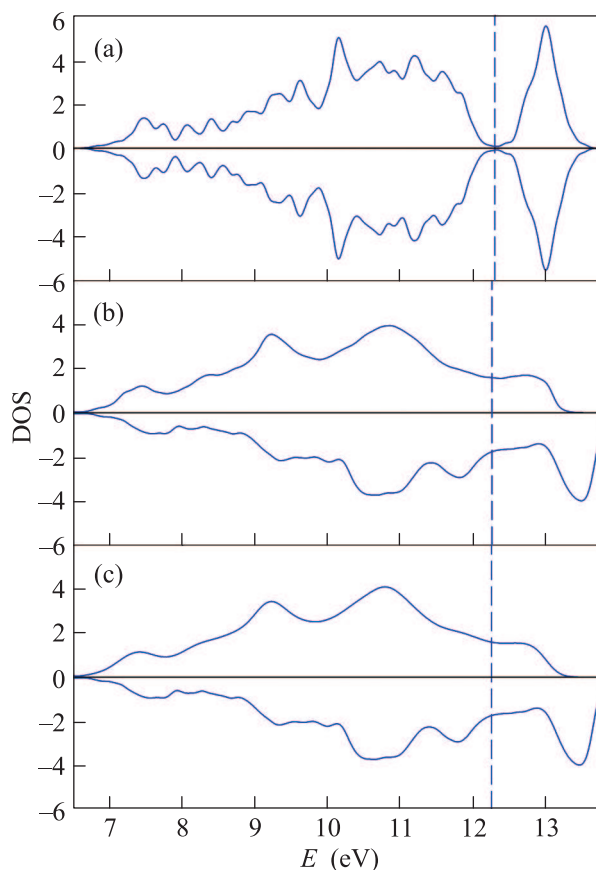


Рис. 3. (Цветной онлайн) Распределение плотности электронных состояний сплава Гейслера  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ , рассчитанное для упорядоченного состояния (a), неупорядоченного состояния без учета ближнего порядка (b) и неупорядоченного состояния с учетом ближнего порядка (c). Значения плотности состояний приведены в расчете на формульную единицу  $\text{Fe}_2\text{VAl}$

ченного сплава со структурой  $L2_1$ , на рис. 3b – для неупорядоченного сплава со структурой  $D0_3$ . Соеди-

нение в упорядоченном состоянии является полуметаллом с характерной глубокой псевдощелью на уровне Ферми, что объясняет относительно низкое значение проводимости [6]. Эффекты спиновой поляризации не проявляются, и соединение не обладает намагниченностью.

Плотность электронных состояний на уровне Ферми для неупорядоченной структуры составила  $1.59 \text{ эВ}^{-1} \text{ f.u.}^{-1}$  для проекции спина вверх и  $1.77 \text{ эВ}^{-1} \text{ f.u.}^{-1}$  для проекции спина вниз (в расчетах с ближним порядком 1.58 и  $1.75 \text{ эВ}^{-1} \text{ f.u.}^{-1}$  соответственно). При этом плотность состояний на уровне Ферми при разупорядочении увеличивается в 18.2 раза для состояний “спин вверх” и в 20.3 раза для состояний “спин вниз”, что позволяет ожидать значительный рост проводимости. По данным расчетов неупорядоченное состояние является спин-поляризованным с намагниченностью  $2.1 \pm 0.1 \mu_B / \text{f.u.}$

В неупорядоченных фазах возможны тонкие структурные эффекты ближнего упорядочения, которые могут оказывать влияние на их электронную структуру и стабильность [14, 15]. В данном случае естественно возникает вопрос о дальнейшем повышении намагниченности за счет вариации типа локальных корреляций между атомами, образующими дефект типа антисайт. Ближний порядок моделировался методом сверхъядчейки за счет повышения доли кластеров в неупорядоченном сплаве, характерных для ОЦК-решетки ферромагнитного  $\alpha$ -Fe. Чтобы увеличить количество данных кластеров в структуре с ближним порядком по сравнению с неупорядоченной структурой без ближнего порядка, замена железа на ванадий в подрешетке железа выполнялась так, чтобы ванадий по возможности не попадал в вершины кластеров, образованных замещением ванадия на железо в подрешетке ванадия (см. рис. 1d). Данное условие оказалось выполнимым только для менее чем половины перемещаемых атомов ванадия. Оставшиеся атомы размещались так, чтобы в кластерах подрешетки железа оказалось заменена только одна вершина. Последнее условие было выполнено, и в модельной структуре с ближним порядком отсутствовали кластеры с двумя и более замещенными вершинами для исходных конфигураций, изображенных на рис. 1d.

В качестве характеристики, иллюстрирующей влияние типа структуры на энергию сплава, использована энергия когезии  $E_{\text{coh}}$ , рассчитанная по формуле

$$E_{\text{coh}} = (E_{\text{Fe}_2\text{Val}} - N_{\text{Fe}}E_{\text{Fe}} - N_{\text{V}}E_{\text{V}} - N_{\text{Al}}E_{\text{Al}}) / N_{\text{f.u.}},$$

где  $E_{\text{Fe}_2\text{Val}}$  – полная энергия соединения, приходящаяся на одну элементарную ячейку или сверхъядчейку,  $E_{\text{Fe}}$ ,  $E_{\text{V}}$  и  $E_{\text{Al}}$  – полные энергии отдельных атомов Fe, V и Al соответственно,  $N_{\text{Fe}}$ ,  $N_{\text{V}}$  и  $N_{\text{Al}}$  – количества этих атомов в ячейке или сверхъядчейке,  $N_{\text{f.u.}}$  – количество формульных единиц в ячейке ( $N_{\text{f.u.}} = 4$ ) или сверхъядчейке ( $N_{\text{f.u.}} = 32$ ). Энергии  $E_{\text{Fe}_2\text{Val}}$ ,  $E_{\text{Fe}}$ ,  $E_{\text{V}}$  и  $E_{\text{Al}}$  рассчитаны с учетом эффекта спиновой поляризации.

Предлагаемый тип ближнего порядка близок по энергии к модели статистического распределения дефектов и не дает дополнительного энергетического выигрыша: рассчитанная энергия когезии упорядоченной фазы составила  $-20.03 \text{ эВ/f.u.}$ , неупорядоченной фазы без ближнего порядка  $-19.33 \pm 0.02 \text{ эВ/f.u.}$  неупорядоченной фазы с ближним порядком  $-19.29 \pm 0.04 \text{ эВ/f.u.}$  Тем не менее, увеличение числа кластеров, характерных для ОЦК-решетки ферромагнитного  $\alpha$ -Fe, в структуре с ближним порядком привело к повышению намагниченности до  $2.5 \pm 0.1 \mu_B / \text{f.u.}$  Вид распределения плотности состояний по энергии практически не изменился (см. рис. 3с). Повышение плотности состояний на уровне Ферми не обнаружено.

Таким образом показано, что в рассмотренном сплаве Гейслера при образовании дефектов типа антисайт в исходном упорядоченном сплаве со структурой  $L2_1$  существенно возрастает плотность электронных состояний на уровне Ферми, появляется значительный магнитный момент, что может приводить к росту проводимости и намагниченности, наблюдаемых в эксперименте. Введение ближнего порядка в образованную при разупорядочении структуру  $D0_3$  за счет увеличения доли кластеров из атомов железа приводит к росту намагниченности по сравнению с неупорядоченной структурой со статистическим распределением дефектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ # 16-52-48012. А.В.Л. благодарит за поддержку Правительство Российской Федерации, постановление № 211 контракт # 02.A03.21.0006. Вычисления проведены на суперкомпьютере “Ураг” ИММ УрО РАН.

1. H. Alloys, eds. C. Felser, A. Hirohata, *Springer Series in Materials Science*, Vol. 222, Springer Intern. Publ. Switzerland (2016).
2. O. Kristanovski, R. Richter, I. Krivenko, A.I. Lichtenstein, and F. Lechermann, *Phys. Rev. B*, **95**, 045114 (2017).
3. H. Okamura, J. Kawahara, T. Nanba, S. Kimura, K. Soda, U. Mizutani, Y. Nishino, M. Kato, I. Shimoyama, H. Miura, K. Fukui, K. Nakagawa,

- H. Nakagawa, and T. Kinoshita, Phys. Rev. Lett. **84**, 3674 (2000).
4. T. Naka, K. Sato, M. Taguchi, N. Shirakawa, T. Nakane, F. Ishikawa, Y. Yamada, Y. Takaesu, T. Nakama, and A. Matsushita, J. Phys. Condens. Matter **28**, 285601 (2016).
  5. C.-S. Lue and J. H. Ross, Jr., Phys. Rev. B **58**, 9763 (1998).
  6. S. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, and U. Mizutani, Phys. Rev. Lett. **79**, 1909 (1997).
  7. D. I. Bilc and P. Ghoswz, Phys. Rev. B. **83**, 205204 (2011).
  8. D. Do, M.-S. Lee, and S. D. Mahanti, Phys. Rev. B **84**, 125104 (2011).
  9. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
  10. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
  11. R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
  12. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
  13. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. (Collaboration), J. Phys. Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
  14. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов, Письма в ЖЭТФ **97**(2), 712 (2013).
  15. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов, Письма в ЖЭТФ **102**(2), 94 (2015).