

УДК 620.3

ЗОННАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТ-СОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА

Шапошников В.Л., Кривошеева А.В., Борисенко В.Е.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь, shaposhnikov@bsuir.by

Аннотация: В рамках компьютерного моделирования проведена атомно-структурная оптимизация и рассчитаны зонные спектры и плотности электронных состояний четырехкомпонентных кобальт-содержащих сплавов Гейслера в зависимости от входящих в них химических элементов и их позиций. Выявлены факторы, влияющие на их электронные и магнитные свойства, основным из которых является стехиометрический состав. В результате установлено, что рассмотренные соединения являются ферромагнетиками. Выявлены структурные особенности, при которых значения спиновой поляризации достигают 100%, т.е. соединения становятся полуметаллами. Установлено, что значения температуры Кюри лежат в температурном диапазоне от 480 до 1400 К и в основном оказываются пропорциональны полному магнитному моменту системы.

Ключевые слова: сплав Гейслера, зонный спектр, плотность электронных состояний, магнитный момент, температура Кюри.

I. ВВЕДЕНИЕ

Последние десятилетия интерметаллические соединения Гейслера являются объектами пристального изучения благодаря их исключительным качествам, типа полуметаллического магнетизма, эффекта памяти магнитной формы, гигантского магнитокалорического эффекта, термоэлектрического эффекта и сверхпроводимости [1, 2]. Эти свойства успешно применяются, например, полуметаллическая ферромагнитных материалах используется в спинтронных приборах, таких как спиновые инжекторы, магнитные туннельные переходы и память с произвольным доступом, основанная на переносе спинового момента. Полуметаллические ферромагнетики (ПМФ) представляют собой привлекательный класс материалов благодаря новым электронным и магнитным свойствам, в частности, они обладают 100% спиновой поляризацией. Из-за потенциальных применений в спинтронике [2] ПМФ интенсивно исследуются как экспериментально, так и теоретически, особенно после предсказания путем компьютерного моделирования полуметаллического ферромагнетизма в сплаве Гейслера NiMnSb [3].

Из-за высоких значений магнитного момента и температуры Кюри в качестве ПМФ отлично подходят сплавы Гейслера на основе кобальта (Co_2YZ) [4], одним из наиболее перспективных является Co_2CrAl благодаря теоретически предсказанным полуметаллическим свойствам и высокому значению спиновой поляризации в упорядоченных структурах. Недавние исследования сообщают о повышении температуры Кюри со сдвигом уровня Ферми в полуметаллической запрещенной зоне Co_2CrAl , путем частичной замены атомов хрома на атомы металлов с более высокой валентностью [5].

Большой магниторезистивный эффект также наблюдался в упорядоченных сплавах $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ [6]. Кроме того, показано относительно высокое значение туннельного магнитосопротивления (26,5% при 5 К и 16% при комнатной температуре) магнитного туннельного перехода на основе упорядоченной структуры B2 [7]. В работе [8] был синтезирован сплав Гейслера $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$, демонстрировавший высокие значения спиновой поляризации и температуры Кюри. Для соединения $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ были проведены различные экспериментальные и теоретические исследования.

Большинство изучаемых магнитных сплавов Гейслера представляют собой тройные интерметаллические соединения вида $\text{X}_2\text{Y}'\text{Z}$, где X и Y' являются переходными металлами, а Z – элемент основной группы [1]. Очевидно, что новые магнитные свойства в этих соединениях возникают из-за наличия незаполненной d оболочка у одного из переходных металлов. Было обнаружено, что за появление новых явлений, наблюдаемых в этих материалах, отвечает сложная связь заселенностей магнитных элементов в подрешетках с различными симметриями. Если каждая подрешетка в сплаве Гейслера занята другим элементом, что приводит к соединению $\text{XX}'\text{Y}'\text{Z}$, где магнитный элемент X' отличен от X, то в такой структуре будет больше подклассов (в зависимости от заселенностей подрешеток трех магнитных элементов), чем возможно в соединениях $\text{X}_2\text{Y}'\text{Z}$. Следовательно, четырехкомпонентные соединения Гейслера будут обладать более гибкими возможностями выбора компонентов и их расположения в узлах решетки, что может обеспечить получение новых материалов с заданными свойствами. Поэтому в последнее время началось исследование четырехкомпонентных соединений Гейслера. Довольно много соединений в этом семействе оказались перспективными для

спинтронных применений, демонстрирующих полуметаллические свойства и высокую температуру Кюри. При этом большинство из них остается недостаточно изучено как теоретически, так и экспериментально.

Таким образом, компьютерное моделирование свойств кобальт-содержащих четырехкомпонентных сплавов Гейслера $\text{Co}_2\text{XY}_{1-t}\text{Z}_t$, а также способов их модификации является актуальной задачей.

II. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Согласно имеющимся экспериментальным данным, четырехкомпонентные сплавы Гейслера $\text{Co}_2\text{XY}_{1-t}\text{Z}_t$ формируются в упорядоченной кубической решетке типа $L2_1$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) с четырьмя взаимопроникающими гранецентрированными кубическими подрешетками [1]. Элементарная ячейка состоит из 16 атомов, по 4 в каждой подрешетке, из которых две позиции занимают атомы кобальта и по одной позиции – атомы X и Y или Z. В качестве атомов Y и Z были выбраны атомы переходных металлов (Cr, Mn, Fe), в качестве атомов X – атомы III (Al, Ga) и IV групп (Si, Ge, Sn) периодической системы элементов.

Все вычисления из первых принципов в рамках теории функционала плотности выполнены с помощью программы VASP [9]. Для оптимизации кристаллической структуры использовался метод проецированных присоединенных плоских волн (PAW) в приближении PBE [10]. Первоначально проводилась атомно-структурная оптимизация кристаллических решеток трехкомпонентных сплавов Гейслера Co_2XY , после чего осуществлялось частичное замещение одних атомов переходных металлов другими атомами. Значение энергии отсечки базиса электронных плоских волн составляло 460 эВ. Для структурной оптимизации использовалась Г-центрированная сетка из $9 \times 9 \times 9$ k-точек.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенного моделирования электронных свойств установлены энергетически стабильные конфигурации ряда соединений вида Co_2XY и $\text{Co}_2\text{XY}_{1-t}\text{Z}_t$, для которых определены параметры решетки, атомные позиции, а также полные магнитные моменты. Показано, что все исследованные структуры сохраняют кубическую симметрию решетки. Анализ численных данных показал, что в трехкомпонентных соединениях Co_2XY постоянные решетки изменяются от 0,5621 нм для Co_2FeSi до 0,5988 нм для Co_2FeSn . В рамках одной группы (Al–Ga, Si–Ge–Sn) с ростом номера элемента наблюдается рост значений постоянной решетки, равно как и объема ячейки. Аналогичная тенденция наблюдается для четырехкомпонентных сплавов Гейслера $\text{Co}_2\text{XY}_{1-t}\text{Z}_t$.

В сплавах Гейслера Co_2XY наблюдается увеличение значений полного магнитного момента при переходе от элементов III группы (Al, Ga) к элементам IV (Si, Ge, Sn) в позиции Y. При этом в рамках одной группы в позиции Y локальный магнитный момент на одном элементе X практически не меняется. Также наблюдается рост значений магнитного момента в ряду переходных металлов Cr–Mn–Fe в позиции X. Это может быть связано с числом валентных электронов в каждом соединении. Аналогичная тенденция наблюдалась для четырехкомпонентных сплавов Гейслера $\text{Co}_2\text{XY}_{1-t}\text{Z}_t$.

Качественно зонные спектры для трехкомпонентных и четырехкомпонентных сплавов Гейслера подобны, также можно наблюдать аналогичное поведение кривых у рассмотренных соединений в ряду атомов из одной группы. Это можно объяснить тем, что исследованные сплавы Гейслера имеют одинаковую кристаллическую решетку и отличаются лишь входящими элементами, некоторые из которых имеют схожую электронную конфигурацию. Сравнение полученных зонных спектров и структурных параметров с имеющимися результатами теоретических расчетов других авторов показало хорошее согласие, что говорит о корректности проведенного моделирования и правильности выбора обменного корреляционного функционала. Из представленных спектров можно сделать вывод, что в то время как одни соединения являются полуметаллами, т.е. проявляют полупроводниковые свойства в одном спиновом канале и металлические в другом (как Co_2CrFeSn , Co_2CrMnGe и Co_2MnCrSi), другие (как Co_2CrFeAl) являются металлическими в обоих спиновых каналах. Соединений, демонстрирующих полупроводниковое поведение в обоих спиновых каналах, среди исследованных материалов обнаружено не было. Выявленные полуметаллические соединения (такие как Co_2CrMnAl , Co_2MnCrGe , Co_2MnCrSi , Co_2CrMnSn , Co_2MnCrGa), в которых атомы железа не находятся в позиции Y, представляют наибольший интерес, т.к. они будут обладать 100% спиновой поляризацией, что имеет практическое значение для спинтроники. В качестве примера на рис. 1 и 2 представлены энергетические диаграммы полуметаллических трех- и четырехкомпонентных сплавов Гейслера соответственно.

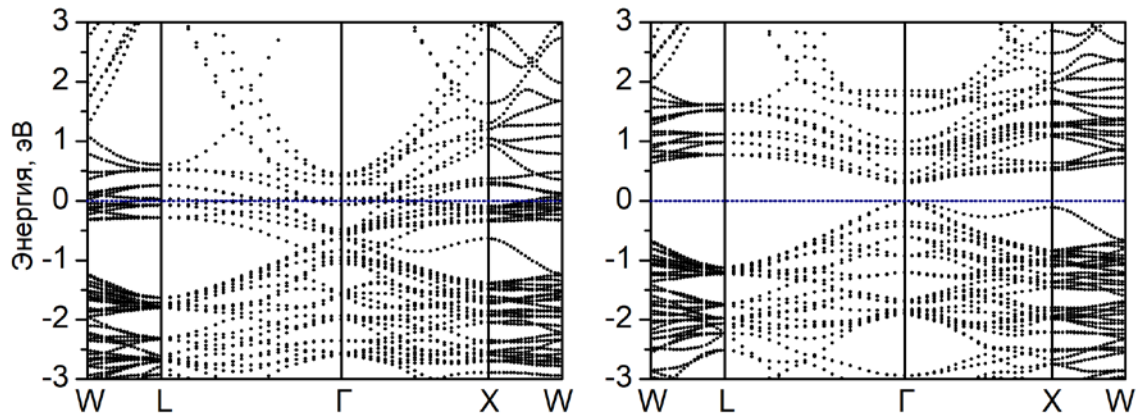


Рисунок 1. Зонная структура $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,75}\text{Al}_{1,25}$ в спин-вверх (слева) и спин-вниз (справа) каналах

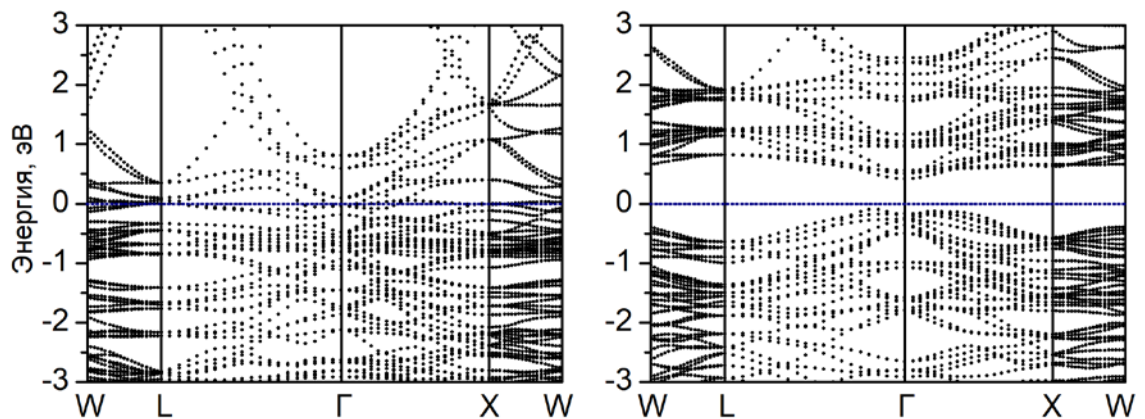


Рисунок 2. Зонная структура $\text{Co}_2\text{MnCr}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}$ в спин-вверх (слева) и спин-вниз (справа) каналах

С целью установления стабильного магнитного состояния оценена разность полной энергии системы в ферромагнитном (ФМ) и антиферромагнитном (АФМ) состояниях. На основании рассчитанных спектров плотностей электронных состояний (ПЭС) определена спиновая поляризация, которая оценивается как отношение разности и суммы ПЭС для электронов со спином вверх и вниз на уровне Ферми. Для оценки температуры Кюри использовалось приближение среднего поля (mean field approximation). В этом случае температура Кюри вычислялась, исходя из числа ближайших магнитных атомов в ячейке, обменного интеграла, и спина магнитного атома, пропорционального полному магнитному моменту. Для оценки обменного интеграла использовалась энергия обменного взаимодействия между магнитными атомами в ячейке, которая оценивалась как разность энергий системы, рассчитанных с ФМ и АФМ упорядочением.

Расчеты показали энергию обменного взаимодействия в диапазоне от $-0,3$ до $-1,1$ эВ, при этом отрицательный знак свидетельствует о том, что энергетически выгодным является ФМ состояние для всех рассмотренных соединений. Значения спиновой поляризации изменяются в широком диапазоне, достигая во многих случаях 100%, т.е. соединения становятся полуметаллами, являясь проводниками для электронов с одной спиновой ориентацией, и полупроводниками для электронов с противоположной спиновой ориентацией. Для практического применения они представляют наибольший интерес. Установлено, что это большинство исследованных четырехкомпонентных сплавов Гейслера $\text{Co}_2\text{XY}_{1-i}\text{Z}_i$, у которых атомы железа не находятся в позиции Y. А соединения с $\text{Y}=\text{Fe}$ и $\text{Z}=\text{Cr}$ обладают наиболее низкими значениями спиновой поляризации.

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана компьютерная модель кристаллической структуры четырехкомпонентных сплавов Гейслера $\text{Co}_2\text{XY}_{1-i}\text{Z}_i$, проведена их оптимизация и рассчитаны электронные и магнитные свойства в зависимости от стехиометрического состава. Для каждой из рассмотренных систем установлены энергетически стабильные конфигурации, определены электронные состояния вблизи уровня Ферми, полные и локальные магнитные моменты, а также выявлены факторы, влияющие на электронные и магнитные свойства. Установлены соединения, обладающие 100% спиновой поляризацией.

Определены значения температуры Кюри, которые лежат в широком температурном диапазоне. Полученные сведения могут быть использованы при выборе сплавов Гейслера для создания новых спинтронных элементов обработки информации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках проекта № Т23МЭ-016 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (БРФФИ).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Heusler Alloys. Properties, Growth, Applications / C. Felser, A. Hirohata (Ed.): Springer Series in Materials Science. – Vol. 222, 2016.
- [2] Kundu, A. New quaternary half-metallic ferromagnets with large Curie temperatures / A. Kundu, et al. // Sci. Rep. – 2017. – Vol. 7, № 1803. – P. 1–15.
- [3] de Groot, R. A. New class of materials: half-metallic ferromagnets / R. A. de Groot et al. // Phys. Rev. Lett. – 1983. – Vol. 50, № 25. – P. 2024–2027.
- [4] Srivastava, Y. Structure and magnetic properties of $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$, ($0 \leq x \leq 1$) Heusler alloys prepared by mechanical alloying / Y. Srivastava et al. // J. Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 433. – P. 141–147.
- [5] Gonçalves, J.N. Volume dependence of magnetic properties in $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ga}$ (Y=Ti-Ni) Heusler alloys: A first-principles study / J.N. Gonçalves et al. // J. Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 428. – P. 362–367.
- [6] Block, T. Large negative magnetoresistance effects in $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ / T. Block et al. J. Solid State Chem. – 2003. – Vol. 176, № 2. – P. 646–651.
- [7] Buchmeier, M. Magnetic properties of polycrystalline $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ alloys / M. Buchmeier et al. // J. Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Vol. 313. – P. 157–163.
- [8] De Teresa, J.M. Correlation between the synthesis conditions and the compositional and magnetic properties of $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ Heusler alloys / J.M. De Teresa et al. // J. Alloys Comp. – 2008. – Vol. 450, № 1–2. – P. 31–38.
- [9] Kresse, G. Efficient interactive schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, № 16. – P. 11169–11186.
- [10] Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77, № 18. – P. 3865–3868.

BAND STRUCTURE AND SPIN PROPERTIES OF COBALT-CONTAINING HEUSLER ALLOYS

V.L. Shaposhnikov, A.V. Krivosheeva, V.E. Borisenko

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus,
shaposhnikov@bsuir.by

Abstract: The atomic structural optimization was carried out and the band spectra and the electronic density of states of the four-component cobalt-containing Heusler alloys were theoretically calculated, depending on the chemical elements and their positions. The stoichiometric composition was found to be the main factor affecting their electronic and magnetic properties. As a result, all the compounds considered were identified as ferromagnets. Structural features in which the spin polarization values reach 100%, i.e. the compounds become half-metal were revealed. It was established that the Curie temperature values lie in a temperature range from 480 to 1400 K and are mainly proportional to the total magnetic moment of the system.

Keywords: Heusler alloy, band spectrum, electronic density of states, magnetic moment, Curie temperature.