М. А. Обамби, М. А. Загребин, В. Д. Бучельников, Электронные и магнитные свойства сплава Гейслера Mn_2CrSn: первопринципные исследования, *Вестн. Южно-Ур. ун-та. Сер. Матем. Мех. Физ.*, 2024, том 16, выпуск 1, 49–55

Физика

УДК 538.955 DOI: 10.14529/mmph240106

ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА Mn_2CrSn: ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

М.А. Обамби, М.А. Загребин, В.Д. Бучельников
Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация
e-mail: miczag@mail.ru

Аннотация. С помощью теории функционала плотности исследованы электронные и магнитные свойства стехиометрического сплава Гейслера Mn_2CrSn в зависимости от приложенного давления. Показано, что в сплаве могут существовать два магнитных состояния с низким (LMS) и высоким (HMS) магнитным моментом при меньшем и большем объеме элементарной ячейки, разделенные энергетическим барьером. При приложении всестороннего давления 1 ГПа данные состояния вырождаются по энергии. Фаза LMS характеризуется полуметаллическим состоянием, тогда как фаза HMS обладает металлическими свойствами. Константы магнитного обменного взаимодействия, а также температура Кюри в фазе LMS принимают меньшие значения, чем в фазе HMS.

Ключевые слова: сплавы Гейслера; спинтроника; полуметаллические ферромагнетики; обменные взаимодействия; температура Кюри.

Введение

В последние годы ферримагнитные сплавы Гейслера на основе Mn_2 привлекают особое внимание благодаря их полуметаллическим свойствам и потенциальному применению в области спинтроники в качестве спиновых инжекторов для магнитной оперативной памяти, а также устройств переноса спинового магнитного момента [1–4]. За последние несколько десятилетий было проведено большое количество теоретических и экспериментальных исследований металлических сплавов Mn_2YZ, содержащих $3d$, $4d$ и $5d$ переходные металлы Y, с целью найти и предсказать новые функциональные полуметаллические соединения. Большинство этих исследований посвящено изучению электронной структуры, магнитных, механических и полуметаллических свойств сплавов Гейслера в рамках расчетов *ab initio*. Многие из них теоретически предсказаны как полуметаллические ферро- или ферримагнетики с псевдощелью в одном из двух спиновых каналов, что делает их пригодными для технических приложений. Целью данной работы является исследование электронных и магнитных свойств сплава Гейслера Mn_2CrSn, в зависимости от приложенного внешнего всестороннего давления.

Детали вычислений

Расчеты свойств сплава Mn_2CrSn выполнены с использованием присоединенных проекционных плоских волн (*Projector augmented wave – PAW*) и гриновских функций Корринга–Кона–Ростокера, реализованных в программных пакетах VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [5, 6] и SPR-KKR (*a Spin Polarized Relativistic Korringa-Kohn-Rostoker code*) [7] соответственно. В качестве обменно-корреляционного функционала использовалось приближение обобщенного градиента электронной плотности в параметризации Пердью–Бурке–Эрнцерхофа [8].

Исследуемый сплав моделировался с помощью 16-атомной кубической элементарной ячейки регулярной структуры Гейслера $L2_1$ (прототип Cu_2MnAl), которая состоит из четырех взаимопроникающих ГЦК-подрешеток: две из которых в равной степени заняты атомами Mn в позиции Вайкоффа $8c$ (1/4, 1/4, 1/4) и (3/4, 3/4, 3/4), а атомы Sn и Cr занимают позиции $4a$ (0, 0, 0) и $4b$ (1/2, 1/2, 1/2) соответственно. Следует отметить, что, как было показано в работе [9], инверсная структура XA (прототип Hg_2CuTi) не является выгодной для данного сплава.

В основном магнитном состоянии для соединения Mn_2CrSn энергетически выгодной является ферримагнитная (ФиМ) конфигурация [10]. Упорядочение ФиМ отвечает спиновой конфигурации с обратным магнитным моментом атомов Cr по отношению к Mn.

Оптимизированные с помощью программного пакета VASP параметры кристаллической решетки в дальнейшем использовались для расчета констант магнитного обменного взаимодействия (J_{ij}), плотностей электронных состояний (ПЭС), магнитных моментов и температуры Кюри с использованием пакета SPR-KKR.

Результаты

В результате проведения геометрической оптимизации кристаллической структуры сплава Mn_2CrSn получено, что в отсутствие давления на зависимостях энтальпии от параметра решетки наблюдается наличие глобального и локального минимумов, соответствующих магнитным состояниям с малым целым и высоким дробным магнитным моментом при меньшем и большем объеме кристаллической структуры $L2_1$ (рис. 1). Состояние с низким магнитным моментом (*low magnetic state – LMS*) характеризуется полуметаллическими свойствами, тогда как состояние с высоким магнитным моментом (*high magnetic state – HMS*) – металлическими свойствами (рис. 2).

В отсутствие давления глобальный минимум энтальпии соответствует фазе HMS с большим равновесным параметром решетки ($a_0 \approx 6{,}31$ Å), в то время как локальный минимум отвечает фазе LMS с меньшим a_0 (6,02 Å). При приложении всестороннего давления разница энтальпии между фазами LMS и HMS уменьшается и при давлении 1 ГПа фазы становятся вырожденными. Дальнейшее увеличение давления приводит к тому, что в качестве глобального минимума становится фаза LMS (см. рис. 1). Аналогичные результаты были получены в работе [10] для других сплавов Гейслера. Таким образом, внешнее давление позволяет управлять разницей энтальпии между фазами HMS и LMS и достичь вырожденных состояний.

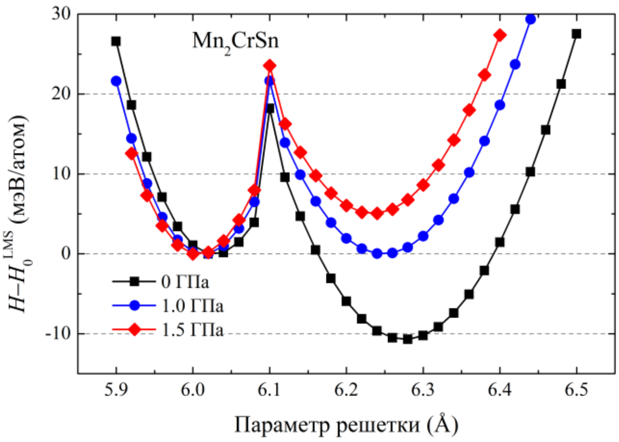

Рис. 1. Изменение энтальпии Δ*H* как функции параметра решетки для сплава Гейслера Mn_2CrSn относительно минимума энтальпии при меньшем объеме

Парциальные и полные ПЭС для фаз LMS и HMS в отсутствии давления представлены на рис. 2, а при наличии давления – на рис. 3.

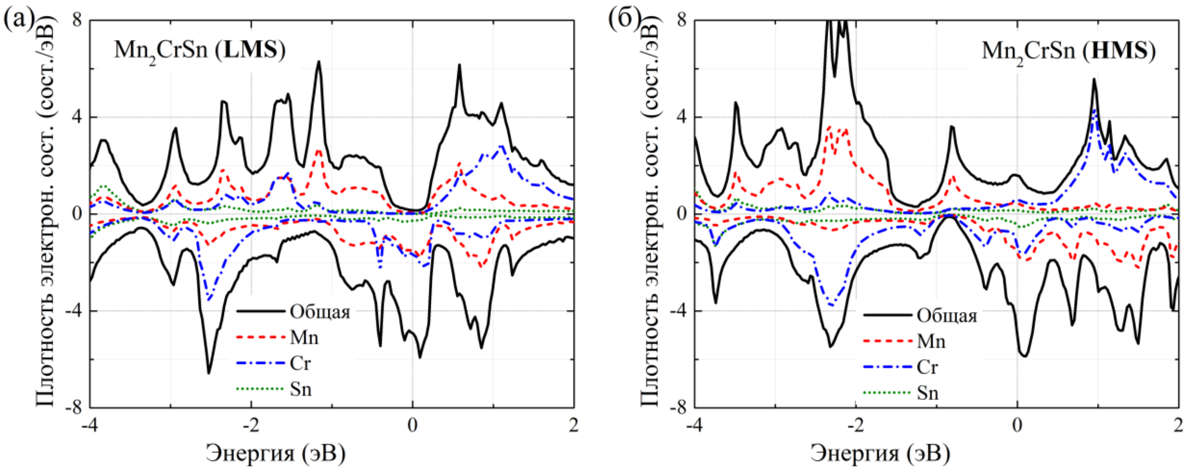

Рис. 2. Плотности электронных состояний сплава Mn_2CrSn при нормальном давлении в фазе (*а*) LMS и (*б*) HMS

Рассмотрим случай состояния LMS более подробно (рис. 2, *а*). Состояния между –4 и –2,2 эВ обусловлены в основном *d*-электронами атомов Mn и Cr, которые гибридизируются друг с другом. Полные ПЭС от ≈–2,2 эВ до E_F обусловлены в основном d-состояниями атомов Mn. d-состояния Cr также вносят вклад в суммарные ПЭС, но не так сильно, как атомы Mn. По мере приближения к уровню Ферми в сплаве Mn_2CrSn появляется энергетическая псевдощель в состоянии с проекцией спина «вверх» с наименьшей заселенностью носителей вблизи уровня Ферми E_F, а состояния с проекцией спина «вниз» полностью заняты. Таким образом, можно предположить, что состояние LMS Mn_2CrSn характеризуется почти полуметаллическим поведением. Что касается ПЭС-состояния HMS, то видно, что ПЭС для этих состояний имеет вид, характерный для металлов (рис. 2, *б*).

Рассмотрим далее, какое влияние оказывает внешнее давление на ПЭС как в LMS- и HMS-состояниях. На рис. 3 представлены ПЭС, вычисленные для давлений 0 и 1,5 ГПа. Из рис. 3 видно, что давление не оказывает существенного влияние на профиль ПЭС как в состоянии LMS, так и в HMS. Данная тенденция хорошо видна на зависимости спиновой поляризации от давления.

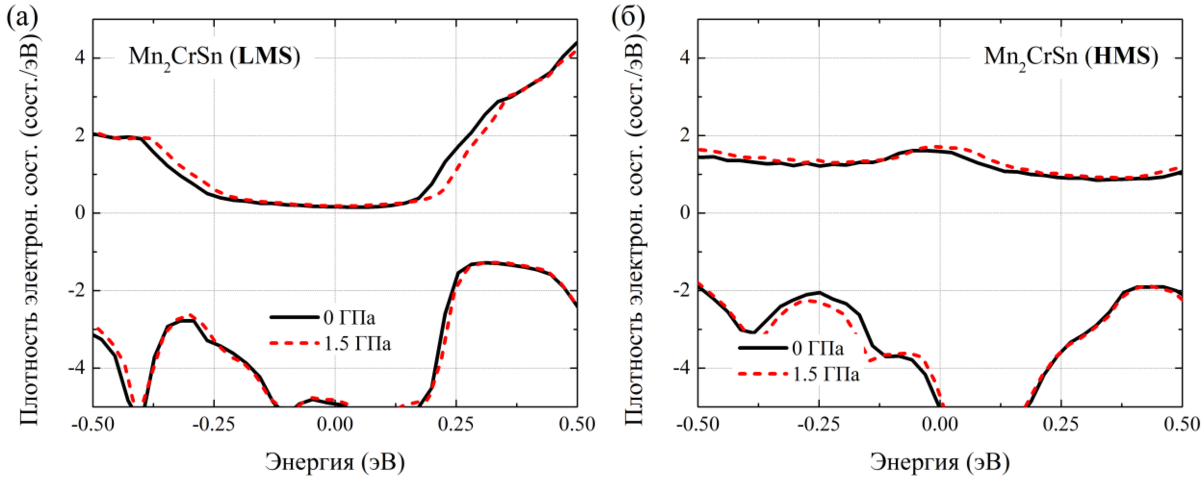

Рис. 3. Плотности электронных состояний сплава Mn_2CrSn в фазах (а) LMS и (б) HMS при нормальном давлении и давлении 1,5 ГПа вблизи уровня Ферми

В фазе LMS спиновая поляризация при нормальном давлении составляет 93 % и слабо убывает с приложением внешнего давления. Это говорит о том, что сплав сохраняет свое полуметаллическое состояние. Полученные ПЭС для состояния HMS свидетельствуют о заполнении уровня Ферми, характерного для металла. Спиновая поляризация оценена с использованием следующего выражения:

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

Здесь $N\uparrow(E_F)$, $N\downarrow(E_F)$ – значения ПЭС на уровне Ферми для электронов с проекцией спина «вверх» и спина «вниз», соответственно. Значения спиновой поляризации представлены в табл. 1. Видно, что давление слабо влияет на степень спиновой поляризации в обеих фазах. Такое поведение обусловлено малыми значениями давления.

Таблица 1

Спиновая поляризация в фазах LMS и HMS сплава Mn_2CrSn при различных значениях внешнего давления

Давление	0 ГПа	1,0 ГПа	1,5 ГПа
LMS	93,7	92,9	92,4
HMS	52,6	47,7	46,9

На рис. 4 представлены рассчитанные параметры магнитного обменного взаимодействия *Jij* для фаз LMS и HMS в зависимости от приложенного давления. Видно, что все взаимодействия имеют осциллирующий характер и также слабо зависят от приложенного давления. В фазе LMS обменные взаимодействия между ближайшими соседними атомами Mn малы и составляют ≈ 1,5 мэВ в третьей координационной сфере. В фазе HMS обменные взаимодействия Mn-Mn в первой координационной сфере значительно больше по сравнению с фазой LMS и составляют около 30 мэВ. С увеличением расстояния, начиная с 8-й координационной сферы, значения обменных взаимодействий становятся близкими к нулевым. Взаимодействие между атомами Mn и Cr в первой координационной сфере составляет ≈ 6 и 9 мэВ в фазах LMS и HMS соответственно.

Что касается взаимодействия между атомами Cr, то здесь можно отметить, что во второй координационной сфере в фазе HMS обменное взаимодействие больше в 3 раза по сравнению с таковым в фазе LMS. Увеличение обменного взаимодействия в фазе HMS по сравнению с LMS связано с большим значением магнитного момента. Отметим, что аналогичное поведение обменного взаимодействия в фазах LMS и HMS было показано для серии сплавов Mn_2YSn (Y = Sc, Ti, V) в работе [10].

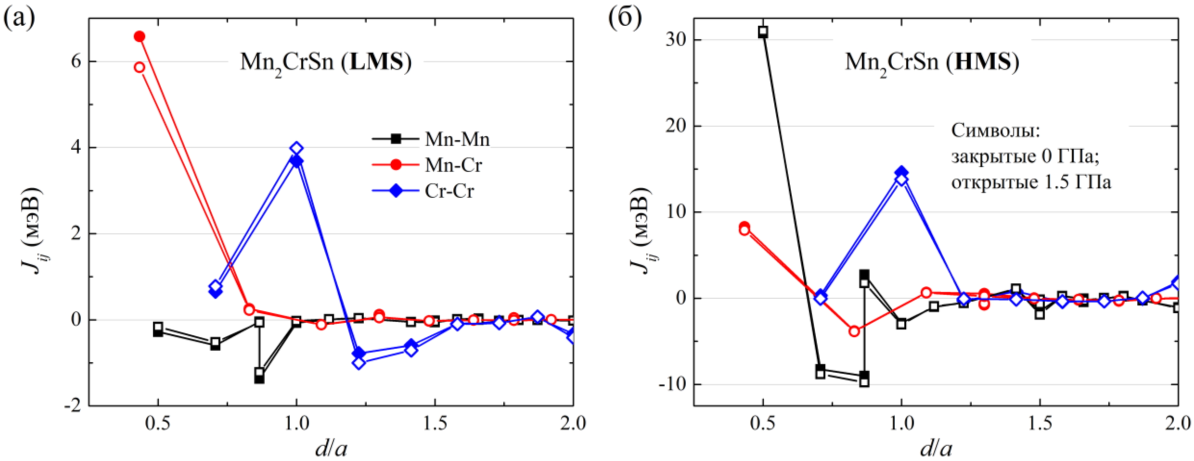

Рис. 4. Параметры магнитного обменного взаимодействия в зависимости от расстояния между парами атомов сплава Mn_2CrSn в фазах (а) LMS и (б) HMS при нормальном давлении и давлении 1,5 ГПа

Рассчитанные обменные интегралы использовались для оценки температуры Кюри T_C в модели Гейзенберга в рамках приближения среднего поля (mean field approximation) [11]. Отметим, что значения, полученные с помощью приближения молекулярного поля, обычно завышены по сравнению с экспериментальными значениям, но качественно повторяют наблюдаемые экспериментально зависимости от внешнего давления [12]. В табл. 2 приведены рассчитанные значения полного магнитного момента и температуры Кюри при различной величине внешнего давления. Видно, что фаза HMS характеризуется более высокой T_C (более чем в 3 раза) по сравнению с фазой LMS. Большие значения T_C в фазе HMS объясняются большими суммарными магнитными моментами и параметрами магнитного обменного взаимодействия J_{ij}. Приложение давления приводит к уменьшению температуры Кюри.

Таблица 2

Значения полного магнитного момента $\mu_{полн.}$ (μ_B) и температуры Кюри T_C (K) в фазах LMS и HMS сплава Mn_2CrSn при различных значениях внешнего давления

Фаза	LMS		HMS	
Давление	$\mu_{полн.}$ (μ_B)	T_C (K)	$\mu_{полн.}$ (μ_B)	T_C (K)
0 ГПа	–0,585	292,4	2,076	689,0
1,0 ГПа	–0,595	274,2	3,181	651,9
1,5 ГПа	–0,603	258,3	3,122	625,9

Заключение

В данной работе с помощью теории функционала плотности и метода функций Грина теоретически исследованы электронные и магнитные свойства сплава Гейслера Mn_2CrSn. Показано, что в сплаве могут иметь место две магнитные фазы с разной величиной магнитного момента и электронной структурой при разных объемах кристаллической решетки. Фаза с меньшим объемом решетки обладает малым магнитным моментом (фаза LMS), тогда как фаза при большем объеме решетки – большим магнитным моментом (фаза HMS). При нормальном давлении фаза HMS является стабильной (имеет глобальный минимум на зависимости энергии от параметра решетки), а фаза LMS – метастабильной (локальный минимум). Минимумы разнесены по энергии на ≈ 10 мэВ. Анализ плотностей электронных состояний вблизи уровня Ферми показывает, что фаза LMS имеет ферримагнитное полуметаллическое поведение с практически 100 % степенью спиновой поляризации, в то время как HMS-состояние характеризуется металлическим поведением. Приложение внешнего гидростатического давления приводит к уменьшению разности энтальпии между фазами LMS и HMS и при давлении 1 ГПа наблюдается вырождение фаз. Дальнейшее увеличение давления делает LMS-фазу выгодной, а HMS-фазу – метастабильной. Расчеты параметров обменного взаимодействия показали, что в металлической фазе HMS они имеют более высокие значения, чем в LMS-фазе. В связи с этим температура Кюри в HMS-фазе выше, чем в LMS-состоянии. Внешнее гидростатическое давление слабо влияет на параметры магнитного обменного взаимодействия и температуру Кюри.

Полученные результаты показывают, что индуцированный давлением механизм переключения между полуметаллическим и металлическим состояниями с различной намагниченностью и температурой Кюри может быть перспективным для разработки устройств спинтроники, таких как спиновые фильтры, датчики и переключатели.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (Проект № 22-12-20032, https://rscf.ru/project/22-12-20032/, Челябинский государственный университет, Челябинская область).

Литература

1. Doping of Mn_2VAl and Mn_2VSi Heusler Alloys as a Route to Half-Metallic Anti-Ferromagneism / I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, B. Aktaş // Physical Review B. – 2007. – Vol. 75, Iss. 9. – P. 092407.

2. Design of Compensated Ferrimagnetic Heusler Alloys for Giant Tunable Exchange Bias / A.K. Nayak, M. Nicklas, S. Chadov *et al.* // Nature Materials. – 2015. – Vol. 14. – P. 679–684.

3. Basics and Prospective of Magnetic Heusler Compounds / C. Felser, L. Wollmann, S. Chadov *et al.* // APL Materials. – 2015. – Vol. 3. – P. 041518.

4. Marchenkov, V.V. Unusual Kinetic Properties of Usual Heusler Alloys / V.V. Marchenkov, V.Yu. Irkhin, A.A. Semiannikova // J. Supercond Nov. Magn. – 2022. – Vol. 35. – P. 2153–2168.

5. Kresse, G. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations using a Plane-Wave Basis Set / G. Kresse, J. Furthmüller // Physical Review B. – 1996. – Vol. 54, Iss. 16. – P. 11169.

6. Kresse, G. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method / G. Kresse, D. Joubert // Physical Review B. – 1999. – Vol. 59. – P. 1758.

7. Ebert, H. Calculating Condensed Matter Properties using the KKR-Green's Function Method – Recent Developments and Applications / H. Ebert, D. Ködderitzsch, J. Minár // Reports on Progress in Physics. – 2011. – Vol.74, no. 9. – P. 096501.

8. Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – Vol.77. – P. 3865–3868. (Erratum Phys. Rev. Lett. 78, 1396 (1997)).

9. Prediction of a Heusler Alloy with Switchable Metal-to-Half-Metal Behavior / V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, O.N. Miroshkina *et al.* // Physical Review B. – 2021. – Vol. 103, Iss. 5. – P. 054414.

10. Sokolovskiy, V. *Ab Initio* Prediction of Coexistence of Two Magnetic States in Mn_2YSn (Y=Sc, Ti, and V) Heusler Alloys Under Applied Pressure / V. Sokolovskiy, M. Zagrebin, D. Baigutlin, V. Buchelnikov // Computational Materials Science. – 2023. – Vol. 228. – P. 112365.

11. Anderson, P.W. Theory of Magnetic Exchange Interactions: Exchange in Insulators and Semiconductors / P.W. Anderson // Solid State Physics. – 1963. – Vol. 14. – P. 99–214.

12. *Ab Initio* Studies of Phase Transformations in $Fe_{100-x}Si_x$ / M.A. Zagrebin, M.V. Matyunina, A.B. Koshkin *et al.* // Physics of the Solid State. – 2020. – Vol. 62, no. 5. – P. 739–743.

Поступила в редакцию 24 января 2024 г.

Сведения об авторах

Обамби Мишэ Антипас – студент, Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация.

Загребин Михаил Александрович – доктор физико-математических наук, доцент, профессор, кафедра радиофизики и электроники, Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, e-mail: miczag@mail.ru.

Бучельников Василий Дмитриевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики конденсированного состояния, Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, e-mail: buche@csu.ru.

Bulletin of the South Ural State University
Series "Mathematics. Mechanics. Physics"
2024, vol. 16, no. 1, pp. 49–55

DOI: 10.14529/mmph240106

ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE Mn_2CrSn HEUSLER ALLOY: FIRST-PRINCIPLES INVESTIGATIONS

M.A. Obambi, M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov
Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation
e-mail: miczag@mail.ru

Abstract. This work studies the electronic and magnetic properties of the stoichiometric Heusler alloy Mn_2CrSn depending on the applied pressure, using density functional theory. It is shown that two magnetic states with a low (LMS) and high (HMS) magnetic moment can exist in the alloy at a smaller and larger unit cell volume, separated by an energy barrier. When a confining pressure of 1 GPa is applied, these states become degenerate in energy. The LMS phase is characterized by pseudo semi-metallic and metallic behavior, while the HMS phase has metallic properties. The magnetic exchange interaction constants, and the Curie temperature in the LMS phase take lower values than in the HMS phase.

Keywords: Heusler alloys; spintronics; half-metallic ferromagnets; exchange interactions; Curie temperature.

References

1. Galanakis I., Özdoğan K., Şaşıoğlu E., Aktaş B. Doping of Mn_2VAl and Mn_2VSi Heusler Alloys as a Route to Half-Metallic Anti-Ferromagneism. *Phys. Rev. B*, 2007, Vol. 75, Iss. 9, p. 092407. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.092407

2. Nayak A.K., Nicklas M., Chadov S., Khuntia P., Shekhar C., Kalache A., Baenitz M., Skourski Y., Guduru V.K., Puri A., Zeitler U., Coey J.M.D., Felser C. Design of Compensated Ferrimagnetic Heusler Alloys for Giant Tunable Exchange Bias. *Nature Mater.*, 2015, Vol. 14, pp. 679–684. DOI: 10.1038/nmat4248

3. Felser C., Wollmann L., Chadov S., Fecher G.H., Parkin S.S.P. Basics and Prospective of Magnetic Heusler Compounds. *APL Mater*., 2015, Vol. 3, p. 041518. DOI: 10.1063/1.4917387

4. Marchenkov V.V., Irkhin V.Yu., Semiannikova A.A. Unusual Kinetic Properties of Usual Heusler Alloys. *J. Supercond Nov. Magn.*, 2022, Vol. 35, pp. 2153–2168. DOI: 10.1007/s10948-022-06342-1

5. Kresse G., Furthmüller J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B.*, 1996, Vol. 54, Iss. 16, p. 11169. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169

6. Kresse G., Joubert D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev B.*, 1999, Vol. 59, Iss. 3, p. 1758. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758

7. Ebert H., Ködderitzsch D., Minár J. Calculating Condensed Matter Properties using the KKR-Green's Function Method – Recent Developments and Applications. *Reports on Progress in Physics*, 2011, Vol. 74, no. 9, p. 096501. DOI: 10.1088/0034-4885/74/9/096501

8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, Vol. 77, Iss. 18, pp. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865. (Erratum Phys. Rev. Lett. 78, 1396 (1997)).

9. Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V., Miroshkina O.N., Baigutlin D.R., Zagrebin M.A., Barbiellini B., Lähderanta E. Prediction of a Heusler Alloy with Switchable Metal-to-Half-Metal Behavior. *Phys. Rev. B.*, 2021, Vol. 103, Iss. 5, p. 054414. DOI: 10.1103/PhysRevB.103.054414

10. Sokolovskiy V., Zagrebin M., Baigutlin D., Buchelnikov V. *Ab initio* Prediction of Coexistence of Two Magnetic States in Mn_2YSn (Y=Sc, Ti, and V) Heusler Alloys under Applied Pressure. *Comp. Mater. Sci.*, 2023, Vol. 228, p. 112365. DOI: 10.1016/j.commatsci.2023.112365.

11. Anderson P.W. Theory of Magnetic Exchange Interactions: Exchange in Insulators and Semiconductors. *Solid State Phys.*, 1963, Vol. 14, pp. 99–214. DOI: 10.1016/S0081-1947(08)60260-X

12. Zagrebin M.A., Matyunina M.V., Koshkin A.B., Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V. *Ab Initio* Studies of Phase Transformations in $Fe_{100-x}Si_x$. *Phys. Solid State*, 2020, Vol. 62, pp. 739–743. DOI: 10.1134/S1063783420050327

Received January 24, 2024

Information about the authors

Obambi Miché is Student, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation.

Zagrebin Mikhail Aleksandrovich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Professor, Department of Radiophysics and Electronics, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: miczag@mail.ru.

Buchelnikov Vasily Dmitrievich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department of Condensed Matter Physics, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: buche@csu.ru.