

**К 90-ЛЕТИЮ
ВЛАДИМИРА ГРИГОРЬЕВИЧА ШАВРОВА**

УДК 538.955

**О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
В ФЕРРОМАГНИТНЫХ СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА Fe_2RhZ
($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$)**

© 2023 г. К. Р. Ерагер^a*, Д. Р. Байгутлин^a, В. В. Соколовский^a, В. Д. Бучельников^a

^a Челябинский государственный университет,
ул. Братьев Кашириных, 129, корп. 1, Челябинск, 454001 Российская Федерация

*E-mail: eragerk@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.09.2022 г.

После доработки 04.10.2022 г.

Принята к публикации 14.10.2022 г.

Из первых принципов исследованы возможности наличия полуметаллических свойств в ферромагнитных сплавах Гейслера Fe_2RhZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$). Расчеты выполнены в рамках учета обменно-корреляционных эффектов посредством приближений обобщенного и мета-обобщенного градиента. Показано, что основным состоянием в большинстве сплавов является ферромагнитное упорядочение в модельной T^P решетке. Анализ фазовой стабильности сплавов показывает, что большинство из них в рассматриваемых приближениях являются устойчивыми как в регулярной, так и в инверсной решетке, а также в трех модельных решетках, относящихся к обратному типу гейслеровых структур с различным типом атомного порядка. Функционал SCAN (strongly constrained and appropriately normed) предсказывает, что сплав Fe_2RhSi может иметь свойства полуметаллов, поскольку обладает целым магнитным моментом, достаточно высокой степенью поляризации и энергетической щелью на уровне Ферми для спин-вверх электронов.

DOI: 10.31857/S0033849423040010, EDN: PEIKBI

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Гейслера широко известны благодаря своим multifunctional свойствам, таким как большой магнитокалорический эффект, эффект памяти формы, гигантские обменное смещение и магнитосопротивление, высокая спиновая поляризация, полуметаллический ферромагнетизм, сверхпроводимость, возникающая в сплавах, содержащих 27 валентных электронов, таких как Ni_2ZrGa , Pd_2RSn ($R = \text{Tb–Yb}$), AuPdTM ($T = \text{Sc, Y}$ и $M = \text{Al, Ga, In}$) [1–4] и т.д.

Полуметаллические ферромагнитные сплавы являются наиболее интересным классом материалов, поскольку в них одно направление спина имеет металлическое поведение, а другое проявляет полупроводниковый характер. В связи с этим электроны с одним видом спина участвуют в электронных транспортных свойствах и демонстрируют 100%-ную спиновую поляризацию на уровне Ферми (E_F) [5]. Это свидетельствует о возможности создания такого электронного устройства, в котором не только заряд, но и спин электрона может играть важную роль в передаче сигнала. Среди ожидаемых преимуществ технологий спинтроники выделяют энергонезависимое хранение данных с высокой плотностью и низким

энергопотреблением, а также быструю передачу данных. В последние годы полуметаллические свойства ферромагнитных сплавов используются в спинтронных устройствах для технологических приложений, таких как устройства на основе туннельного и гигантского магнитосопротивления [6, 7].

За последние три десятилетия, после открытия полуметаллическости в NiMnSb [8], сплавы Гейслера широко исследуются с целью их применения в спинтронике. В частности, сплавы Гейслера на основе $3d$ -элемента Co привлекли повышенное внимание благодаря высокой температуре Кюри (T_C). В дополнение к сплавам на основе $3d$ -элементов, сплавы на основе $4d$ -элементов также изучались для применения в спинтронике. В качестве примера можно привести соединения, содержащие Ru : $\text{Ru}_{2-x}\text{Fe}_x\text{CrGe}$, $\text{Ru}_{2-x}\text{Fe}_x\text{CrSi}$, Ru_2MnZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$ и Sb), $(\text{Ru}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{FeSi}$, Mn_2RuZ ($Z = \text{Si, Sn}$) и CoFeRuZ ($Z = \text{Si, Ge}$) [9–14]. В этих сплавах Ru антиферромагнитно связывается с соседними магнитными ионами. Другой важной серией сплавов Гейслера на основе $4d$ -элементов с высоким значением T_C являются сплавы на основе Rh , рассмотренные в работе [15]. Авторы провели теоретическое исследование структурных,

электронных и магнитных свойств сплавов Гейслера Rh_2FeGa и Rh_2FeIn . По данным расчетов обе системы стабильны в ферромагнитном состоянии и являются полуметаллическими материалами при их равновесных параметрах решетки с шириной щели около 0.326 и 0.245 эВ соответственно. Также авторами показано, что полуметаллическое состояние сохраняется при увеличении постоянной решетки в области 6.00 и 6.16 Å для сплава Rh_2FeGa и между 6.20 и 6.32 Å для сплава Rh_2FeIn . В работе [16] синтезировали серию сплавов Fe_2YSi ($Y = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) и провели теоретическое и экспериментальное исследование их электронных и магнитных свойств. Авторами показано, что сплав Fe_2CrSi является однофазным и представляет собой полуметаллический ферромагнетик с магнитным моментом на формульную единицу (ф.ед.) $2\mu_B/\text{ф.ед.}$ и щелью 0.42 эВ. Большинство экспериментальных данных измерения магнитных моменты насыщения серии сплавов Fe_2YSi ($Y = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) при 5 К достаточно хорошо согласуются с теоретическим значением. В частности, магнитный момент насыщения Fe_2CrSi составляет $2.05\mu_B/\text{ф.ед.}$, что соответствует значению $2\mu_B$, полученному согласно правилу Слейтера–Полинга. Также исследовано влияние искажения решетки на электронные и магнитные свойства Fe_2CrSi и Fe_2CoSi . Установлено, что Fe_2CrSi является полуметаллическим сплавом с искажением решетки от -3% до $+1\%$, что имеет место в системах с большой деформацией, таких как ленты или тонкие пленки. Авторы работы [17] провели расчеты из первых принципов структурных и магнитных свойств сплавов $\text{Fe}-\text{Rh}$, допированных Ni и Pd . Было показано, что частичная замена Rh на Ni или Pd в системе $\text{Fe}-\text{Rh}$ незначительно изменяет параметр решетки и стимулирует мартенситное фазовое превращение. В работе [18] показано, что увеличение содержания Mn в сплавах $\text{Fe}-\text{Rh}-(\text{Z})$ приводит к увеличению разности энергий между кубической и тетрагональной фазами, что эквивалентно повышению температуры структурного превращения, в то время как увеличение содержания Pt в том же сплаве приводит к появлению стабильного тетрагонального состояния с шахматным упорядочением атомов и антиферромагнитной конфигурацией. В работе [19] проводились исследования структурных и магнитных свойств, а также фазовой стабильности и магнитной анизотропии сплавов Гейслера на основе $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Al}$. Авторами были рассмотрены модельные структуры, относящиеся к обратному типу Гейслера с послойным и столбчатым упорядочением атомов Fe и Ni на позициях $4a$ и $4b$. Показано, что путем изменения положения атомов на определенных позициях в гейслеровой решетке можно контролировать фазовую стабильность и анизотропию рассматриваемых сплавов. Для аустенитной фазы Fe_2NiAl об-

наружено, что все предложенные модельные структуры, обозначенные как T^c , $T^\#$ и T^p , имеют более низкую энергию по сравнению с инверсной и регулярной структурами, которые в основном обсуждались до сих пор в литературе. Основное состояние соответствует упорядоченной структуре T^p , которая была предложена в качестве стабильной низкотемпературной структуры для некоторых четверичных стехиометрических сплавов Гейслера [20]. В связи с этим, изучение таких модельных структур является перспективным как в фундаментальной, так и в прикладной области исследований.

1. МЕТОДОЛОГИЯ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Свойства сплавов Fe_2RhZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$) были исследованы в рамках двух подходов: приближения обобщенного градиента (GGA, функционал GGA-PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [21]) и приближения мета-обобщенного градиента (функционал meta-GGA SCAN [22]), который, как считается, повышает точность вычислений. Следует отметить, что функционал SCAN уже показал свою работоспособность для немагнитных систем [23], однако его применимость к магнитным материалам, в том числе сплавам Гейслера, остается слабо изученной.

Исследования выполнены в рамках теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP [24, 25] в приближении функционалов PBE и SCAN. Рассмотрены прямая ($L2_1$) и обратная (XA) решетки сплавов Гейслера, а также три модельные структуры, построенные на базе обратной гейслеровой структуры – $T^\#$, T^c и T^p , предложенные в работе [19], с послойным и столбчатым упорядочением атомов Fe и Rh на позициях $4a$ и $4b$ (рис. 1). Структура $T^\#$ характеризуется колонками атомов Fe и Rh , расположенными на позициях $4a$ и $4b$, которые меняют свою ориентацию от слоя к слою. Структуру T^c можно представить как слои Fe и Rh , чередующиеся вдоль $[110]$. Структура T^p состоит из чередующихся вдоль $[001]$ слоев атомов Fe и Rh .

Геометрическая оптимизация всех структур проводилась в рамках электронной и ионной релаксации на 16-атомной суперячейке с ферро- и антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов, как предложено в [26]. Интегрирование зоны Бриллюэна проводили на Γ -центрированной k -точечной сетке ($7 \times 7 \times 7$). Энергия обрезания плоских волн составляла 470 эВ, а параметр сходимости – 10^{-7} эВ/атом. Значения спиновой поляризации для всех сплавов при расчетах плотности электронных состояний оценивали по формуле

$$P(\%) = \frac{p_\uparrow(E_F) - p_\downarrow(E_F)}{p_\uparrow(E_F) + p_\downarrow(E_F)} \times 100,$$

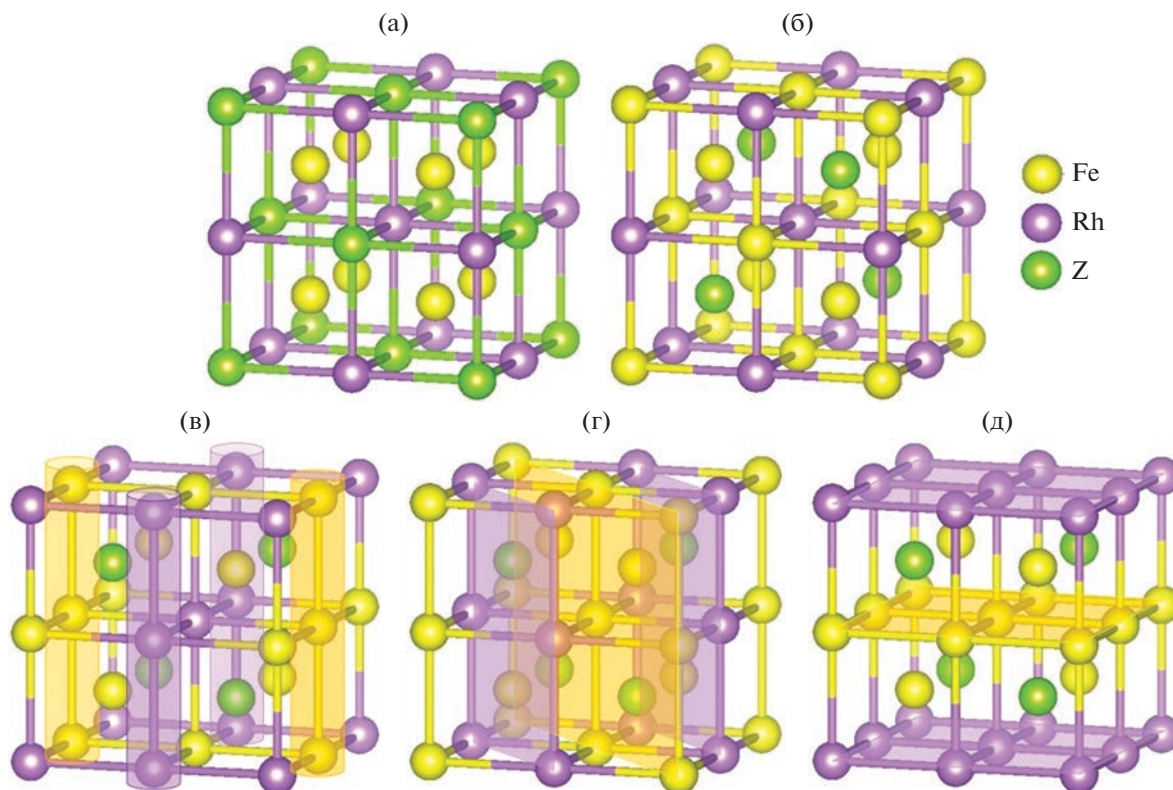


Рис. 1. Пять структур для сплавов Гейслера Fe_2RhZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$) с кубическими параметрами решетки: а – прямая, $L2_1$, б – обратная, XA, в – $T^\#$, г – T^c , д – T^p .

где $p_\uparrow, p_\downarrow$ – плотность электронных состояний на уровне Ферми со спином вверх и вниз соответственно.

Энергию формирования сплавов рассчитывали по формуле

$$E_{\text{form}} = E_{\text{tot}} - \sum_i E_i,$$

где E_{tot} – полная энергия сплава, приходящаяся на один атом, а E_i – энергии атомов чистых элементов, рассчитанных с использованием указанных выше псевдопотенциалов и с учетом данных электронного ресурса Materials project (<https://materialsproject.org/>).

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведены энергии основного состояния кубических структур сплавов Fe_2RhZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$) после геометрической оптимизации по объему ячейки с сохранением формы и фиксированными позициями ионов, построенные относительно энергии прямой решетки с ферромагнитным упорядочением магнитных моментов. Из расчетов следует, что для всех сплавов в приближении РВЕ устойчивой является обратная ферромагнитная решетка в структуре T^p . Функционал SCAN демонстрирует подобный ре-

зультат для всех составов, кроме Fe_2RhIn , у которого структура T^c является более энергетически выгодной относительно T^p , разница составила ~ 4.70 мэВ/атом в фазе аустенита и ~ 19.69 мэВ/атом в мартенситной фазе.

Примечательно, что решетка T^c после геометрической оптимизации в рамках электронной релаксации с учетом двух рассматриваемых псевдопотенциалов является тетрагональной для всех композиций кроме сплава Fe_2RhAl в приближении функционала РВЕ. Это кардинально отличается от остальных структур, которые в основном состоянии являются либо кубическими, либо псевдокубическими с $c/a \sim 1$ (рис. 3, 4 и табл. 1).

Полученные кривые зависимости энергии основного состояния от тетрагонального искажения согласуются с результатами работы [19], в которой структуры $T^\#, T^c$ и T^p состава Fe_2NiAl ведут себя подобным образом, немного смещая энергетический минимум с кубической фазы на псевдокубическую со степенью тетрагональности ~ 1 .

На рис. 5 представлены рассчитанные данные полного магнитного момента всех сплавов с ферромагнитным упорядочением магнитных моментов. Композиции, упорядоченные антиферромагнитно в инверсной решетке, являются энергетически менее устойчивыми (см. табл. 1).

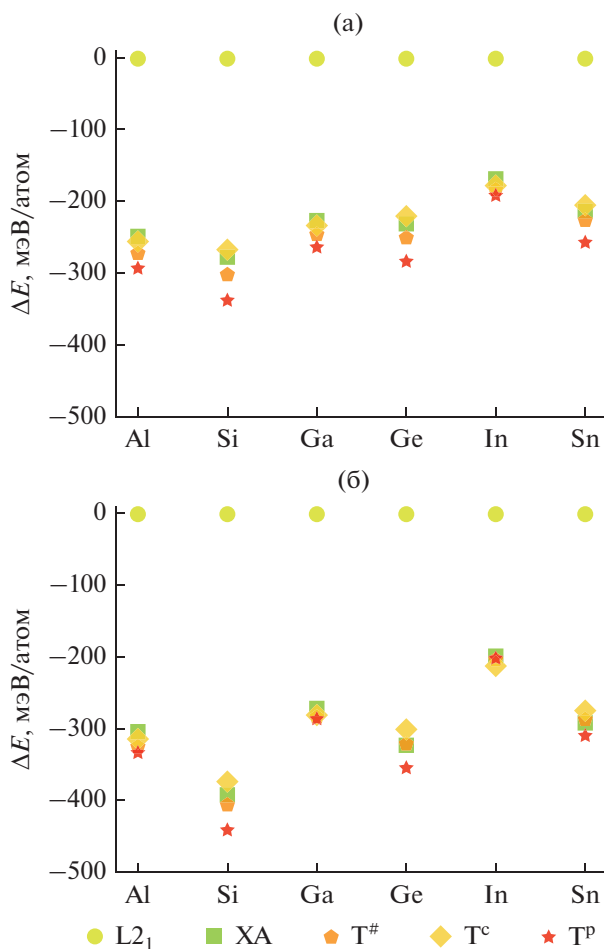


Рис. 2. Энергии основного состояния аустенитной фазы всех рассматриваемых FM сплавов Гейслера Fe_2RhZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$), построенные относительно энергии регулярной ферромагнитной решетки: а – в приближении PBE, б – в приближении SCAN.

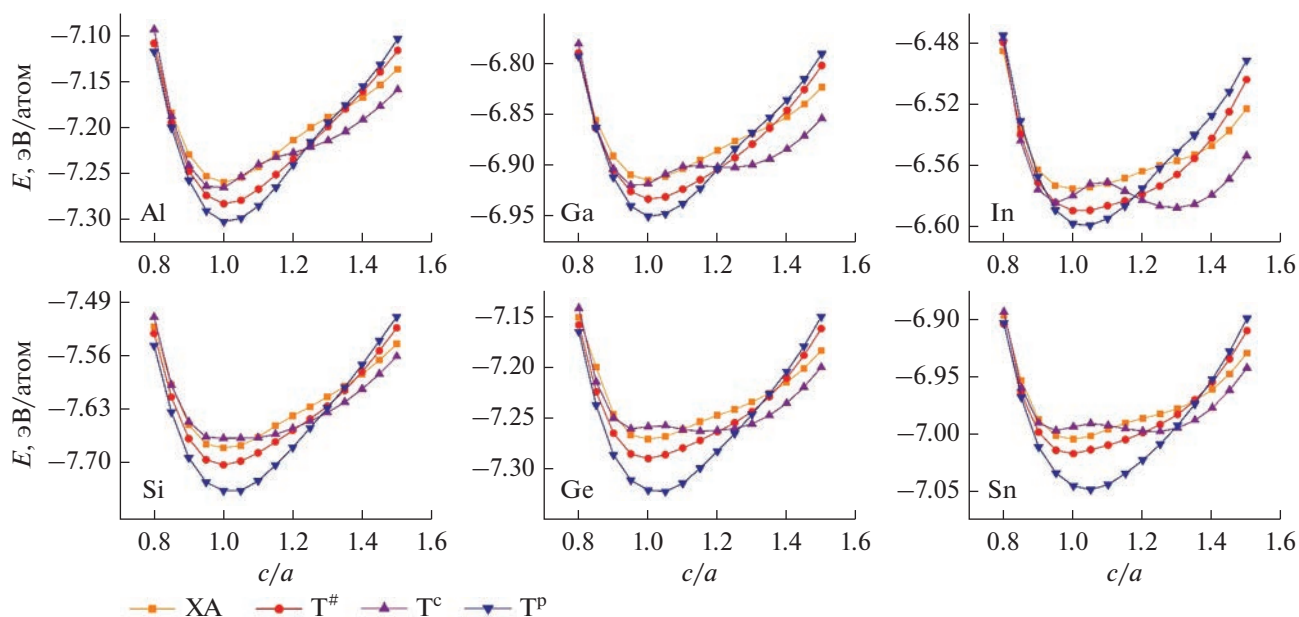


Рис. 3. Зависимость энергии основного состояния от степени тетрагональности кубических FM структур XA и $T^\#$, T^c и T^p сплавов Гейслера Fe_2RhZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$) в приближении функционала PBE.

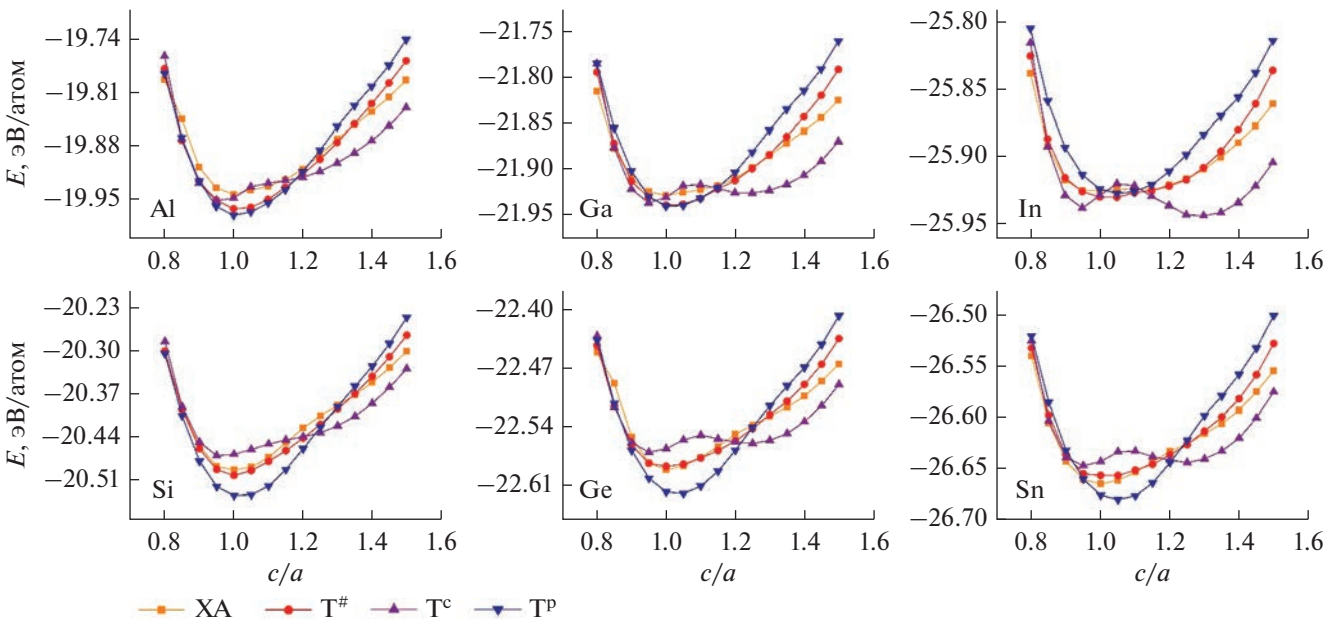


Рис. 4. Зависимость энергии основного состояния от степени тетрагональности кубических FM структур XA и T[#], T^c и T^p сплавов Гейслера Fe₂RhZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn) в приближении функционала SCAN.

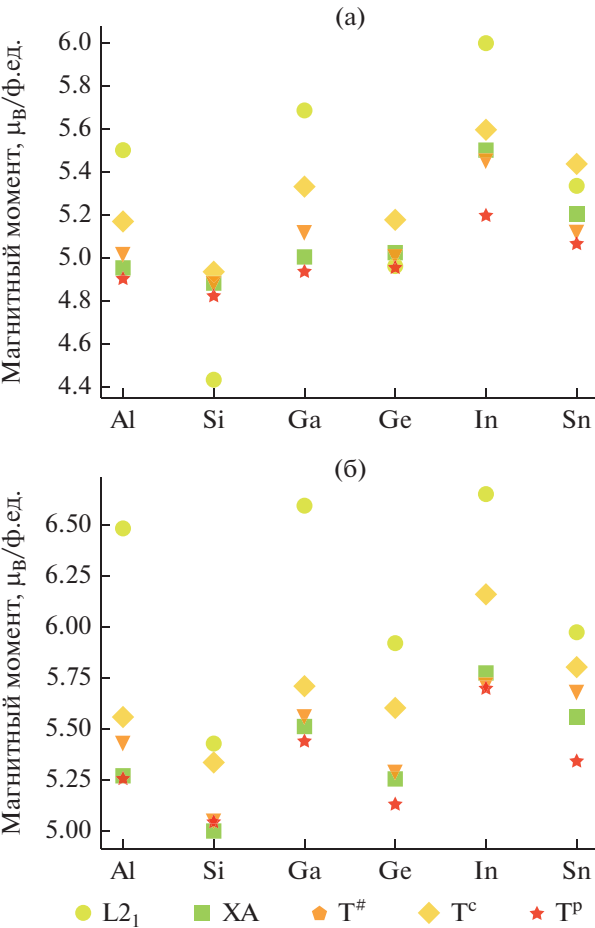


Рис. 5. Зависимость магнитного момента FM сплавов Гейслера Fe₂RhZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn) на формульную единицу: а – в приближении PBE, б – в приближении SCAN.

Таблица 1. Параметры кристаллических структур

Структура	PBE						SCAN					
	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	$E, \text{эВ/атом}$	$M, \mu_B/\text{ф.ед.}$	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	$E, \text{эВ/атом}$	$M, \mu_B/\text{ф.ед.}$
Fe ₂ RhAl												
L2 ₁ FM	5.92	5.92	5.92	1.00	−7.009	5.61	5.90	5.90	5.90	1.00	−19.637	6.57
L1 ₀ AFM ₁	6.23	6.23	5.34	0.86	−6.995	0.00	6.11	6.11	5.50	0.90	−19.648	−0.03
L2 ₁ AFM ₂	5.92	5.92	5.92	1.00	−7.035	0.00	5.89	5.89	5.89	1.00	−19.714	0.00
XA FM	5.89	5.89	5.89	1.00	−7.259	5.06	5.84	5.84	5.84	1.00	−19.942	5.40
XA AFM ₁	5.84	5.84	6.00	1.03	−7.181	0.00	5.81	5.81	5.96	1.03	−19.856	0.00
XA AFM ₂	5.90	5.90	5.90	1.00	−7.085	0.65	5.87	5.87	5.87	1.00	−19.762	−0.02
T [#] FM	5.87	5.87	5.91	1.01	−7.283	5.11	5.81	5.81	5.91	1.02	−19.962	5.55
T [#] AFM ₁	5.87	5.85	5.92	1.01	−7.202	0.45	5.81	5.81	5.85	1.01	−19.860	−0.21
T [#] AFM ₂	5.88	5.88	5.87	1.00	−7.100	−1.82	5.91	5.91	5.81	0.98	−19.762	1.33
T ^c FM	5.94	5.94	5.80	0.98	−7.266	5.26	5.91	5.91	5.73	0.97	−19.951	5.68
T ^c AFM ₁	5.87	5.85	5.86	1.00	−7.160	0.00	5.89	5.91	5.75	0.98	−19.827	0.00
T ^c AFM ₂	6.03	6.03	5.66	0.94	−7.091	−1.22	6.01	6.01	5.64	0.94	−19.773	0.78
T ^p FM	5.85	5.85	5.91	1.01	−7.303	4.99	5.81	5.81	5.85	1.01	−19.971	5.38
T ^p AFM ₁	5.83	5.83	5.88	1.01	−7.206	0.00	5.76	5.76	5.96	1.03	−19.862	0.00
T ^p AFM ₂	5.80	5.80	5.98	1.03	−7.300	−4.95	5.74	5.74	6.00	1.05	−19.859	3.27
Fe ₂ RhSi												
L2 ₁ FM	5.80	5.80	5.80	1.00	−7.401	4.51	5.78	5.78	5.78	1.00	−20.098	5.59
L1 ₀ AFM ₁	6.12	6.12	5.23	0.85	−7.428	0.00	6.00	6.00	5.41	0.90	−20.148	0.00
L2 ₁ AFM ₂	5.82	5.82	5.82	1.00	−7.426	0.00	5.80	5.80	5.80	1.00	−20.175	0.00
XA FM	5.80	5.80	5.80	1.00	−7.681	4.91	5.74	5.74	5.74	1.00	−20.492	5.08
XA AFM ₁	5.79	5.79	5.83	1.01	−7.598	0.00	5.79	5.79	5.75	0.99	−20.381	0.00
XA AFM ₂	5.81	5.81	5.81	1.00	−7.502	0.96	5.78	5.78	5.78	1.00	−20.286	0.96
T [#] FM	5.79	5.79	5.79	1.00	−7.704	4.87	5.74	5.74	5.73	1.00	−20.504	5.05
T [#] AFM ₁	5.78	5.80	5.77	1.00	−7.610	0.00	5.73	5.73	5.75	1.00	−20.388	0.04
T [#] AFM ₂	5.81	5.81	5.79	1.00	−7.516	0.00	5.76	5.76	5.81	1.01	−20.271	1.58
T ^c FM	5.84	5.84	5.72	0.98	−7.670	4.93	5.83	5.83	5.62	0.96	−20.472	5.34
T ^c AFM ₁	5.76	5.87	5.77	1.00	−7.582	0.00	5.75	5.87	5.67	0.99	−20.360	0.00
T ^c AFM ₂	5.81	5.81	5.79	1.00	−7.492	0.00	5.99	5.99	5.44	0.91	−20.277	1.07
T ^p FM	5.74	5.74	5.86	1.02	−7.740	4.82	5.69	5.69	5.81	1.02	−20.539	5.04
T ^p AFM ₁	5.73	5.73	5.87	1.02	−7.634	0.00	5.69	5.69	5.85	1.03	−20.405	0.00
T ^p AFM ₂	5.74	5.74	5.87	1.02	−7.740	−4.82	5.53	5.53	6.25	1.13	−20.345	2.66
Fe ₂ RhGa												
L2 ₁ FM	5.95	5.95	5.95	1.00	−6.687	5.72	5.92	5.92	5.92	1.00	−21.657	6.66
L1 ₀ AFM ₁	6.26	6.26	5.37	0.86	−6.695	0.00	6.15	6.15	5.48	0.89	−21.687	0.00
L2 ₁ AFM ₂	5.94	5.94	5.94	1.00	−6.714	0.00	5.91	5.91	5.91	1.00	−21.717	0.00
XA FM	5.91	5.91	5.91	1.00	−6.915	5.05	5.86	5.86	5.86	1.00	−21.929	5.62
XA AFM ₁	5.82	5.82	6.13	1.05	−6.844	0.00	5.81	5.81	6.03	1.04	−21.847	0.00

Таблица 1. Продолжение

Структура	PBE						SCAN					
	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	$E, \text{эВ/атом}$	$M, \mu_B/\text{ф.ед.}$	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	$E, \text{эВ/атом}$	$M, \mu_B/\text{ф.ед.}$
XA AFM ₂	5.93	5.93	5.93	1.00	−6.753	0.28	5.88	5.88	5.88	1.00	−21.753	−0.07
T [#] FM	5.89	5.89	5.94	1.01	−6.934	5.15	5.83	5.83	5.92	1.02	−21.940	5.56
T [#] AFM ₁	5.91	5.90	5.90	1.00	−6.844	0.16	5.86	5.89	5.84	1.00	−21.837	−0.09
T [#] AFM ₂	5.91	5.91	5.90	1.00	−6.759	−1.65	5.91	5.91	5.88	0.99	−21.746	1.21
T ^c FM	5.99	5.99	5.79	0.97	−6.921	5.37	5.95	5.95	5.71	0.96	−21.936	5.71
T ^c AFM ₁	5.98	5.98	5.79	0.97	−6.812	0.00	5.59	6.40	5.71	1.02	−21.821	0.00
T ^c AFM ₂	6.09	6.09	5.63	0.92	−6.757	−1.03	6.06	6.06	5.59	0.92	−21.761	0.80
T ^p FM	5.87	5.87	5.94	1.01	−6.952	4.96	5.81	5.81	5.92	1.02	−21.942	5.44
T ^p AFM ₁	5.81	5.81	6.05	1.04	−6.851	0	5.77	5.77	6.03	1.05	−21.830	0.00
T ^p AFM ₂	5.83	5.83	6.05	1.04	−6.948	−4.99	5.61	5.61	6.44	1.15	−21.782	0.00
Fe ₂ RhGe												
L2 ₁ FM	5.92	5.92	5.92	1.00	−7.040	5.00	5.90	5.90	5.90	1.00	−22.268	6.03
L1 ₀ AFM ₁	6.22	6.22	5.36	0.86	−7.064	0.00	6.07	6.07	5.59	0.92	−22.321	0.00
L2 ₁ AFM ₂	5.93	5.93	5.93	1.00	−7.072	0.00	5.90	5.90	5.90	1.00	−22.351	0.00
XA FM	5.90	5.90	5.90	1.00	−7.271	5.03	5.85	5.85	5.85	1.00	−22.592	5.34
XA AFM ₁	5.92	5.92	5.93	1.00	−7.199	0.00	5.91	5.91	5.83	0.99	−22.500	0.00
XA AFM ₂	5.93	5.93	5.93	1.00	−7.106	0.82	5.88	5.88	5.88	1.00	−22.407	0.96
T [#] FM	5.91	5.91	5.87	0.99	−7.291	5.00	5.86	5.86	5.80	0.99	−22.590	5.29
T [#] AFM ₁	5.92	5.93	5.85	0.99	−7.201	0.03	5.86	5.90	5.82	0.99	−22.491	0.00
T [#] AFM ₂	5.90	5.90	5.91	1.00	−7.112	0.00	5.86	5.86	5.91	1.01	−22.387	1.50
T ^c FM	6.00	6.00	5.75	0.96	−7.261	5.18	5.96	5.96	5.67	0.95	−22.571	5.60
T ^c AFM ₁	5.88	6.04	5.82	0.99	−7.177	0.00	5.86	5.97	5.77	0.98	−22.465	0.00
T ^c AFM ₂	6.19	6.19	5.52	0.89	−7.109	−0.84	6.11	6.11	5.51	0.90	−22.397	0.89
T ^p FM	5.83	5.83	6.01	1.03	−7.325	4.96	5.78	5.78	5.94	1.03	−22.623	5.13
T ^p AFM ₁	5.80	5.80	6.07	1.05	−7.219	0.00	5.77	5.77	5.99	1.04	−22.501	0.00
T ^p AFM ₂	5.69	5.69	6.33	1.11	−7.138	−1.47	5.60	5.60	6.39	1.14	−22.450	2.68
Fe ₂ RhIn												
L2 ₁ FM	6.18	6.18	6.18	1.00	−6.405	6.05	6.15	6.15	6.15	1.00	−25.724	6.74
L1 ₀ AFM ₁	6.43	6.43	5.71	0.89	−6.390	0.00	6.30	6.30	5.87	0.93	−25.738	−0.02
L2 ₁ AFM ₂	6.18	6.18	6.18	1.00	−6.422	0.00	6.14	6.14	6.14	1.00	−25.763	0.00
XA FM	6.16	6.16	6.16	1.00	−6.575	5.57	6.11	6.11	6.11	1.00	−25.924	5.95
XA AFM ₁	5.62	5.62	7.45	1.33	−6.518	0.00	5.73	5.73	7.03	1.23	−25.855	0.00
XA AFM ₂	6.19	6.19	6.19	1.00	−6.418	0.07	6.12	6.12	6.12	1.00	−25.743	2.31
T [#] FM	6.13	6.13	6.22	1.01	−6.590	5.45	6.06	6.06	6.18	1.02	−25.930	5.71
T [#] AFM ₁	6.37	6.08	6.06	0.95	−6.497	−0.08	6.02	6.35	6.02	1.00	−25.834	−0.07
T [#] AFM ₂	6.18	6.18	6.18	1.00	−6.418	−1.44	6.17	6.17	6.12	0.99	−25.762	1.04
T ^c FM	6.27	6.27	5.96	0.95	−6.584	5.60	6.24	6.24	5.89	0.94	−25.937	0.00

Таблица 1. Окончание

Структура	PBE						SCAN					
	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	$E, \text{эВ/атом}$	$M, \mu_B/\text{ф.ед.}$	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	$E, \text{эВ/атом}$	$M, \mu_B/\text{ф.ед.}$
T ^c AFM ₁	6.22	6.26	6.04	0.97	−6.471	0.00	5.69	6.89	5.89	1.04	−25.832	0.00
T ^c AFM ₂	6.38	6.38	5.82	0.91	−6.426	−1.00	6.34	6.34	5.79	0.91	−25.775	0.72
T ^p FM	6.09	6.09	6.25	1.03	−6.600	5.20	6.01	6.01	6.26	1.04	−25.927	5.69
T ^p AFM ₁	5.97	5.97	6.52	1.09	−6.497	0.00	5.95	5.95	6.44	1.08	−25.818	0.00
T ^p AFM ₂	5.82	5.82	6.97	1.20	−6.450	−1.33	5.78	5.78	6.96	1.20	−25.794	1.24
Fe ₂ RhSn												
L2 ₁ FM	6.15	6.15	6.15	1.00	−6.791	5.34	6.13	6.13	6.13	1.00	−26.370	6.05
L1 ₀ AFM ₁	6.36	6.36	5.76	0.91	−6.785	0.00	6.22	6.22	5.96	0.96	−26.413	0.00
L2 ₁ AFM ₂	6.16	6.16	6.16	1.00	−6.808	0.00	6.13	6.13	6.13	1.00	−26.438	0.00
XA FM	6.15	6.15	6.15	1.00	−7.004	5.21	6.09	6.09	6.09	1.00	−26.663	5.64
XA AFM ₁	6.09	6.09	6.33	1.04	−6.935	0.00	6.15	6.15	6.07	0.99	−26.582	0.00
XA AFM ₂	6.18	6.18	6.18	1.00	−6.835	0.79	6.11	6.11	6.11	1.00	−26.488	1.96
T [#] FM	6.15	6.15	6.12	1.00	−7.018	5.12	6.10	6.10	6.09	1.00	−26.657	5.67
T [#] AFM ₁	6.17	6.21	6.07	0.98	−6.929	0.03	6.08	6.19	6.07	1.00	−26.567	0.02
T [#] AFM ₂	6.15	6.15	6.19	1.01	−6.839	−1.38	6.08	6.08	6.22	1.02	−26.474	1.53
T ^c FM	6.27	6.27	5.95	0.95	−6.997	5.43	6.22	6.22	5.89	0.95	−26.647	5.80
T ^c AFM ₁	6.14	6.28	6.05	0.99	−6.910	0.00	5.96	6.46	5.99	1.01	−26.551	0.00
T ^c AFM ₂	6.42	6.42	5.74	0.89	−6.848	−0.90	6.36	6.36	5.76	0.91	−26.499	0.96
T ^p FM	6.05	6.05	6.29	1.04	−7.049	5.06	5.99	5.99	6.26	1.05	−26.682	5.34
T ^p AFM ₁	6.00	6.00	6.41	1.07	−6.941	0.00	5.97	5.97	6.36	1.07	−26.570	0.00
T ^p AFM ₂	5.90	5.90	6.70	1.14	−6.863	−1.43	5.85	5.85	6.65	1.14	−26.519	1.95

Примечание: a, b, c – параметры решетки, c/a – степень тетрагональности, E и M – энергии основного состояния и намагниченность сплавов Гейслера Fe₂RhZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$), со структурами L2₁ – прямая кубическая решетка, L1₀ – тетрагональная решетка, XA – инверсная решетка, T[#], T^c и T^p – три модельные структуры, относящиеся к обратному типу гейслеровых структур; FM – ферро- и AFM₁, AFM₂ – антиферромагнитное упорядочение с послойным и шахматным расположением магнитных моментов соответственно. Основные состояния выделены полужирным.

Полный магнитный момент большинства составов в основном состоянии T^p является практически целым и удовлетворяет правилу Слейтера–Поллинга [27], это необходимое, но недостаточное условие наличия полуметаллического состояния в соединении. Так, в приближении SCAN близким к целому магнитному моменту обладает композиция Fe₂RhSi, а в случае функционала PBE следующие сплавы: Fe₂RhAl, Fe₂RhSi, Fe₂RhGa, Fe₂RhGe, Fe₂RhSn.

Для изучения электронной структуры и полуметаллических характеристик сплавов были рассчитаны плотности электронных состояний для самой выгодной T^p-структуры с ферромагнитным упорядочением магнитных моментов (рис. 6, 7). Наиболее интересным является сплав Fe₂RhSi,

так как в приближении SCAN он обладает достаточно высокой, но не достигающей 100%, степенью поляризации, а также металлическим поведением для электронов спин-вниз и энергетической щелью на уровне Ферми для электронов спин-вверх, что свидетельствует о вероятном полуметаллическом поведении. Увеличить степень поляризации и сдвинуть щель на уровень Ферми для остальных композиций, предположительно, является возможным за счет допирования составов другими элементами (отступлением от стехиометрии) либо приложением одноосного давления. На рис. 8 обозначены два типа атомов Fe₁ и Fe₂ в структуре T^p, которые занимают неэквивалентные позиции и обладают разным значением магнитных моментов: четыре атома Fe₂ лежат в одной средней плос-

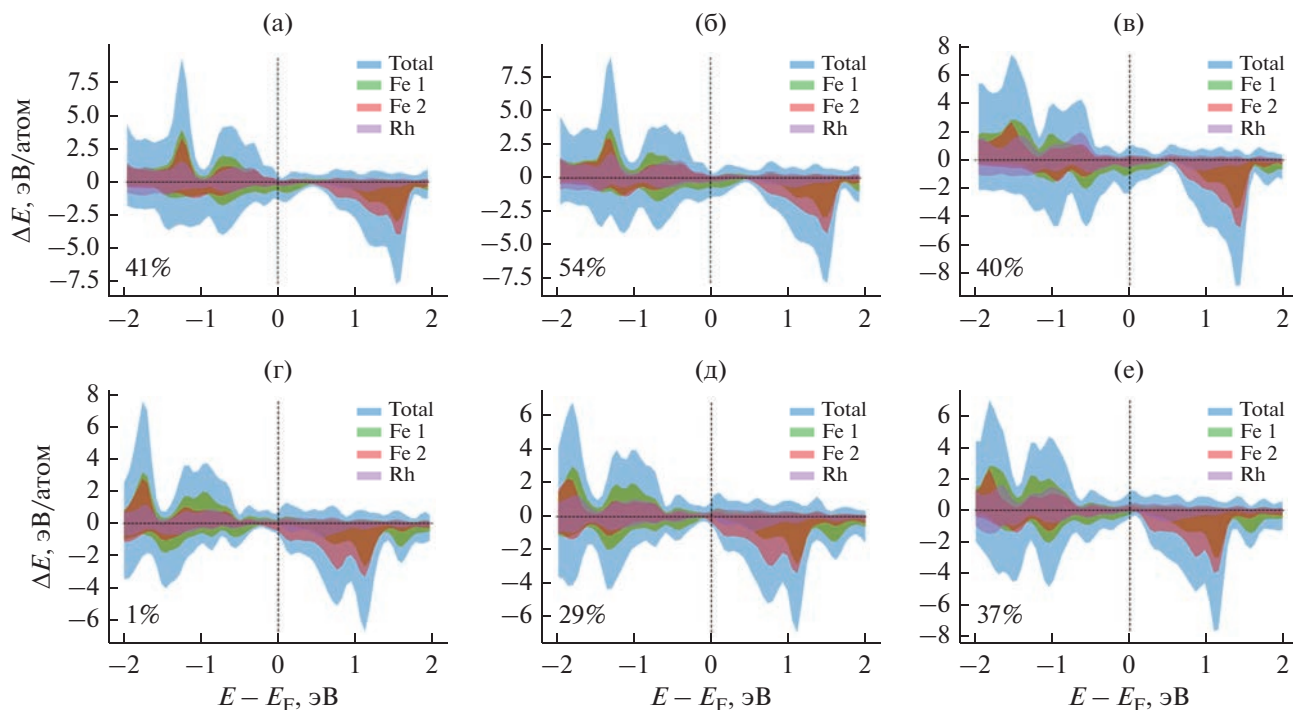


Рис. 6. Плотности электронных состояний FM сплавов Fe_2RhZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$) в основном состоянии T^P в приближении PBE: а – Fe_2RhAl , б – Fe_2RhGa , в – Fe_2RhIn , г – Fe_2RhSi , д – Fe_2RhGe , е – Fe_2RhSn (степень поляризации приведена в процентах).

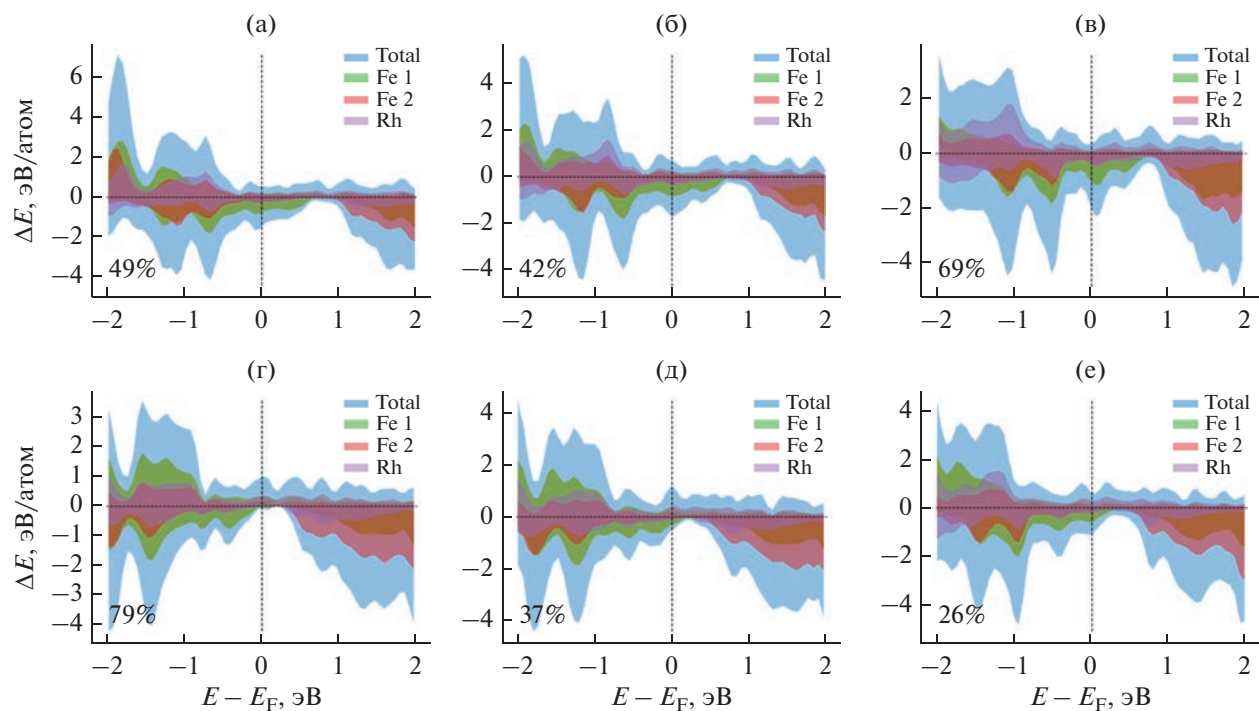


Рис. 7. Плотности электронных состояний FM сплавов Fe_2RhZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$) в основном состоянии T^P в приближении SCAN: а – Fe_2RhAl , б – Fe_2RhGa , в – Fe_2RhIn , г – Fe_2RhSi , д – Fe_2RhGe , е – Fe_2RhSn (степень поляризации приведена в процентах).

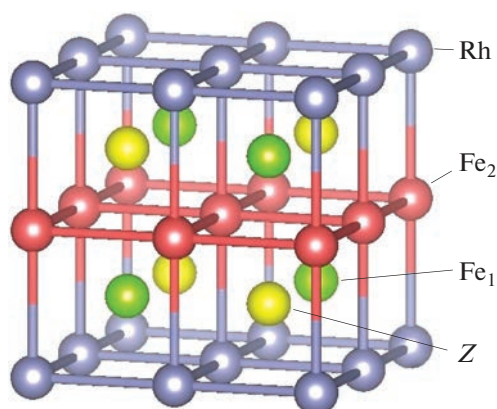


Рис. 8. Два типа атомов Fe₁ и Fe₂ в структуре T^P, занимающие неэквивалентные позиции и обладающие разным значением магнитных моментов.

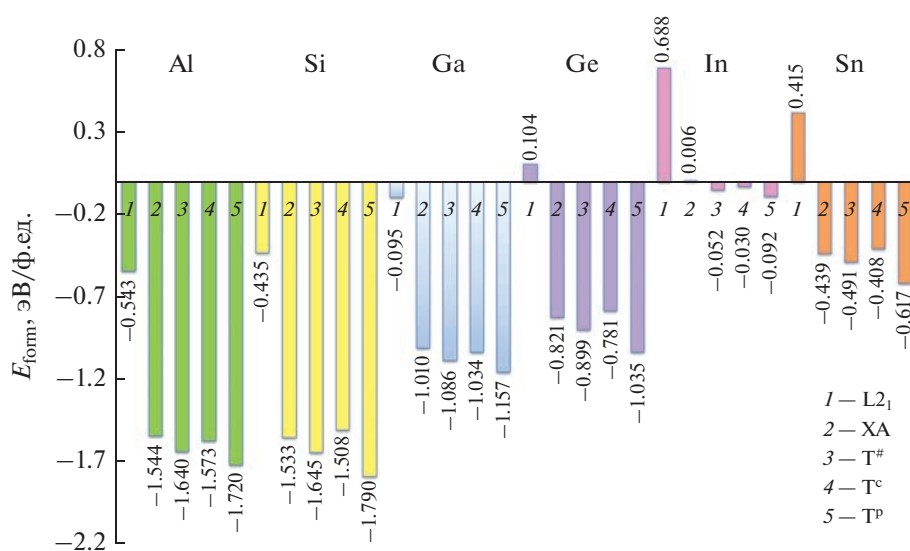


Рис. 9. Энергии формирования FM сплавов Fe₂RhZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn) в приближении функционала PBE.

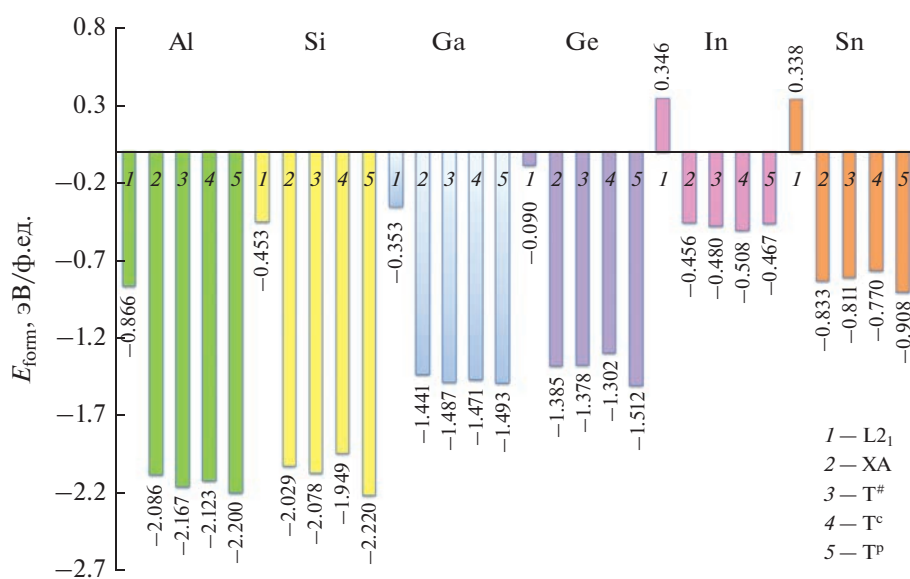


Рис. 10. Энергии формирования FM сплавов Fe₂RhZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn) в приближении функционала SCAN.

кости, а четыре атома Fe_1 занимают чередующиеся тетраэдрические позиции.

На следующем этапе была проведена оценка стабильности рассматриваемых составов путем анализа их энергии формирования. Отрицательное значение энергии формирования свидетельствует о том, что сплав устойчив и не проявляет тенденции к сегрегации. Результаты вычисления энергии формирования приведены на рис. 9, 10. Видно, что сплавы с регулярной решеткой Fe_2RhGe , Fe_2RhIn и Fe_2RhSn в приближении PBE и Fe_2RhIn и Fe_2RhSn в приближении SCAN не устойчивы к сегрегации. Структура T^p обладает меньшим значением энергии формирования относительно остальных соединений, что хорошо согласуется с результатами геометрической оптимизации и указывает на фазовую стабильность рассматриваемого атомного упорядочения. Предполагается, что экспериментально получить данную композицию можно в эпитаксиальных тонких пленках методом напыления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что для аустенитной фазы сплавов Fe_2RhZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$) модельные структуры $\text{T}^\#$, T^c и T^p имеют меньшую энергию по сравнению с инверсной и регулярной решетками. Основное состояние соответствует атомному упорядочению структуры T^p , которая была недавно предложена в качестве стабильной низкотемпературной структуры для четырехкомпонентных сплавов Гейслера [20]. Она состоит из чередующихся слоев чистого Fe и чистого Rh со смешанными слоями Fe и Z элемента между ними. Также показано, что большинство рассматриваемых сплавов в структуре T^p обладают большей устойчивостью к сегрегации, это свидетельствует о том, что данные составы могут быть однофазными.

Анализируя разницу результатов, рассчитанных в рамках учета обменно-корреляционных эффектов посредством приближений обобщенного градиента и мета-обобщенного градиента, можно выделить основной результат. Функционал SCAN показывает более высокое значение поляризации для большинства сплавов и большую энергетическую щель для электронов спин-вверх. В связи с этим функционал SCAN предсказывает, что сплав Fe_2RhSi может быть полуметаллом, поскольку обладает целым магнитным моментом, достаточно высокой степенью поляризации, металлическим поведением для электронов спин-вниз и энергетической щелью на уровне Ферми для электронов спин-вверх, что согласуется с экспе-

риментальными и теоретическими результатами авторов работы [28].

Можно полагать, что дальнейшие исследования будут способствовать лучшему пониманию влияния различного атомного упорядочения в аустенитной фазе сплавов Гейслера на его различные характеристики.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-12-20032, расчеты в приближении функционалов PBE и SCAN).

К.Р. Ерагер выражает благодарность фонду перспективных научных исследований ФГБОУ ВО «ЧелГУ».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Winterlik J., Fecher G.H., Felser C. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. № 18. P. 184506.
2. Malik S.K., Umarji A.M., Shenoy G.K. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 11. P. 6971.
3. Malik S.K., Umarji A.M., Shenoy G.K. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 5. P. 3144.
4. Klimczuk T., Wang C.H., Gofryk K. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 17. P. 174505.
5. de van Roy Boeck, Das W., Motsnyi J. et al. // Semiconductor Sci. Technol. 2002. V. 17. № 4. P. 342.
6. Chadov S., Graf T., Chadova K. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. № 4. P. 047202.
7. Yakushi K., Saito K., Takanashi K. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. № 8. P. 082501.
8. de Groot R.A., Mueller F.M., Engen P.G. v., Buschow K.H.J. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. № 25. P. 2024.
9. Brown P.J., Gandy A.P., Kanomata T. et al. // J. Phys.: Cond. Matt. 2008. V. 20. № 45. P. 455201.
10. Shigeta I., Murayama O., Hisamatsu T. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2011. V. 72. № 5. P. 604.
11. Kanomata T., Kikuchi M., Yamauchi H., Kaneko T. // Jap. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. № S3. P. 292.
12. Deka B., Srinivasan A. // Physica B: Cond. Matt. 2015. V. 476. P. 118.
13. Endo K., Kanomata T., Nishihara H., Ziebeck K. // J. Alloys Compounds. 2012. V. 510. № 1. P. 1.
14. Bainsla L., Raja M.M., Nigam A., Suresh K. // J. Alloys Compounds. 2015. V. 651. P. 631.
15. El Amine Monir M., Ullah H., Baltach H., Mouchaal Y. // J. Supercond. Nov. Magn. 2018. V. 31. № 7. P. 2233.
16. Hongzhi L., Zhiyong Z., Li M. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. № 22. P. 7121.
17. Pavlukhina O., Sokolovskiy V., Buchelnikov V. // Mater. Today: Proc. 2017. V. 4. № 3. Pt.B. P. 4642.
18. Pavlukhina O., Sokolovskiy V., Zagrebin M., Buchelnikov V. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 470. P. 69.

19. *Sokolovskiy V., Miroshkina O., Buchelnikov V., Gruner M.E.* // Phys. Rev. Mater. 2022. V. 6. №2. P. 025402.
20. *Neibecker P., Gruner M.E., Xu X. et al.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. № 16. P. 165131.
21. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 77. № 7. P. 3865.
22. *Sun J., Ruzsinszky A., Perdew J.P.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 115. № 3. P. 036402.
23. *Zhang Y., Sun J., Perdew J.P., Wu X.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. № 3. P. 035143.
24. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 16. P. 11169.
25. *Kresse G., Joubert D.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 3. P. 1758.
26. *Buchelnikov V., Sokolovskiy V., Miroshkina O. et al.* // Adv. Theory Simul. 2021. V.4. № 11. Article No. 2100311.
27. *Galanakis I., Dederichs P. H.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. № 17. P. 174429.
28. *Venkateswara Y., Samatham S.S., Patel A.K. et al.* // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. № 9. P. 094402.