
**К 90-ЛЕТИЮ
ВЛАДИМИРА ГРИГОРЬЕВИЧА ШАВРОВА**

УДК 538.91

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Fe–Pt**© 2023 г. О. О. Павлухина^а, *, В. В. Соколовский^а, В. Д. Бучельников^а^а Челябинский государственный университет,
ул. Братьев Кашириных, 129, корп. 1, Челябинск, 454001 Российская Федерация

*E-mail: pavluhinaoo@mail.ru

Поступила в редакцию 19.09.2022 г.

После доработки 14.10.2022 г.

Принята к публикации 21.10.2022 г.

Исследованы свойства основного состояния и электронная структура сплавов Fe_2PtZ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}$) и $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$ в рамках теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP. Получены плотности электронных состояний для сплавов Fe_2PtZ и FePt . Показано, что в сплавах Fe_2PtIn и FePt наблюдаются высокие значения спиновой поляризации. Получено, что с увеличением концентрации платины шахматная антиферромагнитная спиновая конфигурация становится неустойчивой и в области концентраций выше 0.625 выгодной становится антиферромагнитная конфигурация с послойным чередованием направлений магнитных моментов. Найденно, что при дальнейшем увеличении концентрации платины наблюдается ферромагнитная фаза.

DOI: 10.31857/S0033849423040101, EDN: PFYBCF

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Гейслера, а также сплавы на основе Fe–Pt и Fe–Rh обладают рядом уникальных функциональных свойств, что открывает возможность их практического применения в устройствах магнитной записи, магнитного охлаждения и спинтроники [1–3].

В работах [1, 4] исследована структура и свойства сплавов Fe_3Pt . Данные сплавы являются перспективными для технологии магнитной записи. В работе [4] приводятся плотности электронных состояний для сплава Fe_3Pt , а также показано, что в основном состоянии выгодна ферромагнитная (FM) фаза. Сплавы FePt с эквиатомным составом также являются перспективными для исследований благодаря большим значениям магнитокристаллической анизотропии. Пленки из этих сплавов просты в изготовлении и являются химически стабильными, такие материалы могут быть использованы в устройствах магнитооптической записи и магнитной записи с высокой плотностью [5, 6]. Известно, что на структуру и свойства сплавов Fe–Rh может повлиять не только изменение внешних параметров, таких как давление, деформация и магнитное поле [7–9], но и замещение атомов в составе сплавов. Так, в работе [10] экспериментально исследованы магнитные свойства и фазовые переходы в сплавах Fe–Rh–Pt. С помощью метода дифракции рентгеновских лучей по-

лучено, что сплавы $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$ с концентрацией $x \leq 0.1$ имеют кубическую структуру, дальнейшее замещение атомов Rh на Pt приводит к формированию тетрагональной структуры. В работе [10] также отмечено, что замещение атомов Rh приводит к увеличению отношения степени тетрагональности c/a . Работа [11] посвящена изучению сплавов $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$ с концентрацией $0.7 \leq x \leq 0.75$ с помощью дифракции рентгеновских лучей, мессбауэровской спектроскопии и магнитометрии. Показано, что линии переходов на фазовой диаграмме, построенной в переменных концентрация–температура, антиферромагнитная конфигурация (AFM) – парамагнитная конфигурация (PM), AFM-FM и FM-PM пересекаются в точке $x = 0.715$. Эквиатомный сплав FeRh обладает структурой типа CsCl, где каждый атом Rh расположен в центре куба, а атомы Fe – на вершинах куба. При низкой температуре данный сплав находится в AFM-состоянии, при температуре, близкой к 350 К, происходит метамагнитный фазовый переход в FM-состояние, где наблюдается коллинеарное упорядочение магнитных моментов атомов Fe и Rh [12]. Метамагнитный фазовый переход из AFM- в FM-фазу сопровождается объемным расширением кристаллической структуры примерно на 1% [13]. Также необходимо отметить, что сплавы с почти эквиатомным составом на основе Fe–Rh зарекомендовали себя как перспективные материалы для магнитного охлажде-

ния и обладают рекордно большими значениями магнитокалорического эффекта (МКЭ) среди всех соединений [14]. Например, в работах [3, 15] исследованы магнитокалорические свойства сплавов $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ прямым методом. Значение МКЭ составило около 13 К в поле 2 Т. В работе [16] также проведены исследования МКЭ в сплавах $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$. Значение МКЭ составило около 20 К в поле 0.8 Т. Интерес к исследованиям МКЭ обусловлен потребностью в материалах, обладающих высокими значениями МКЭ для создания охлаждающих устройств, в которых такие материалы могут выступать в роли рабочего тела магнитного охлаждающего устройства.

Наряду с экспериментальными исследованиями интерес представляют теоретические исследования сплавов на основе Fe–Rh и Fe–Pt, в частности, первопринципными методами [17–20]. Так, в работе [21] исследованы структура и магнитные свойства сплавов $\text{FeRh}_{1-x}\text{Z}_x$ ($\text{Z} = \text{Mn}, \text{Pt}$) при концентрации третьего элемента в пределах $0 \leq x \leq 0.375$. Исследованы различные магнитные конфигурации (FM и две AFM), показано, что для сплавов, содержащих Pt, AFM-конфигурация с шахматным упорядочением электронных спинов является энергетически выгодной.

Сплавы Гейслера являются перспективными для применения в устройствах магнитного охлаждения, спинтроники и т.д., благодаря таким уникальным свойствам, как полуметаллическость, большой МКЭ, сверхупругость, магнитоиндуцируемые деформации и др. [22–24]. Одним из наиболее перспективных направлений применения сплавов Гейслера является спинтроника, так как ряд сплавов демонстрируют высокую спиновую поляризацию на плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми. В работе авторов [22] исследованы магнитные свойства и электронная структура сплавов Гейслера Fe_2YSi ($\text{Y} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). Показано, что сплав Fe_2MnSi является полуметаллическим ферромагнетиком с величиной щели 0.42 эВ, сплав Fe_2MnSi также демонстрирует полуметаллические свойства в ферромагнитном состоянии.

Цель данной работы – теоретически исследовать свойства основного состояния и зонной структуры сплавов Гейслера Fe_2PtZ (где $\text{Z} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}$) и $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25,$

0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1) с применением первопринципных методов.

1. ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Исследования сплавов Fe_2PtZ и $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$ выполнены с помощью теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP [25], в рамках приближения обобщенного градиента (GGA) в формулировке Пердью, Бурка и Эрнзерхофа (Perdew, Burke, Ernzerhof – PBE) [26]. В расчетах был использован метод проекционных присоединенных волн PAW (projector augmented wave) [27]. Энергия обрезания плоских волн составила 400 эВ. Число k -точек в первой зоне Бриллюэна было выбрано в виде сетки $12 \times 12 \times 12$, полученной с помощью схемы Монхорста–Пака. Параметры для всех исследованных структур вычислены на 16-атомной ячейке для ферромагнитного, и трех видов антиферромагнитных состояний AFM-I, AFM-II и AFM-III (AFM-I-состояние представляет собой структуру с послойным чередованием направления магнитных моментов в плоскости (001); в AFM-II-структуре ориентация магнитных моментов располагается в шахматном порядке; в AFM-III-состоянии послойно чередуются направления магнитных моментов в плоскости (110)). В результате структурной оптимизации определены энергии основного состояния исследуемых сплавов для всех описанных выше магнитных конфигураций. Получено, что магнитная конфигурация AFM-I является невыгодной для всех исследуемых сплавов, поэтому в дальнейшем данные о конфигурации AFM-I не приводятся. Остальные исследуемые магнитные конфигурации представлены на рис. 1. В связи с тем, что сплавы Гейслера могут кристаллизоваться в кубические структуры различных пространственных групп, в работе были рассмотрены прямая (L_{21} , пространственная группа 225) и инверсная (XA, пространственная группа 216) решетки сплавов Гейслера (рис. 2).

Для оценки возможной сегрегации соединений $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$ на первом этапе проводилась оценка энергии основного состояния для всех исследуемых двух- и трехкомпонентных сплавов, а затем оценивалась стабильность сплавов относительно распада на отдельные компоненты.

В работе были также рассчитаны плотности электронных состояний для исследуемых сплавов. Значения спиновой поляризации определяли по формуле

$$P = (N^{\uparrow}(E_F) - N^{\downarrow}(E_F)) / (N^{\uparrow}(E_F) + N^{\downarrow}(E_F)) \times 100\%,$$

где $N^{\uparrow}(E_F)$ и $N^{\downarrow}(E_F)$ – плотность электронных состояний на уровне Ферми для направлений спина вверх и вниз соответственно.

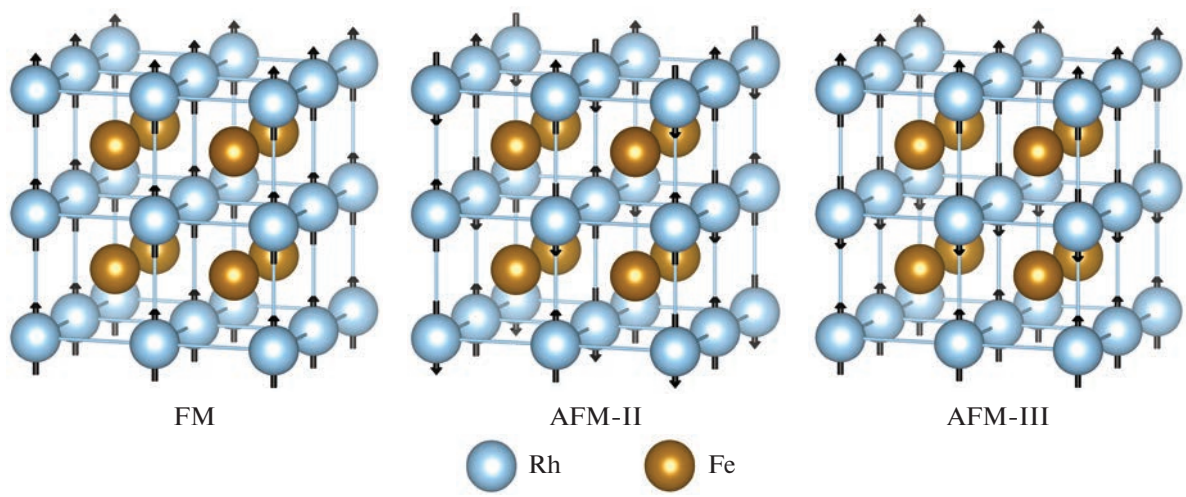


Рис. 1. Магнитные спиновые конфигурации: ферромагнитная FM и два типа антиферромагнитных, AFM-II и AFM-III.

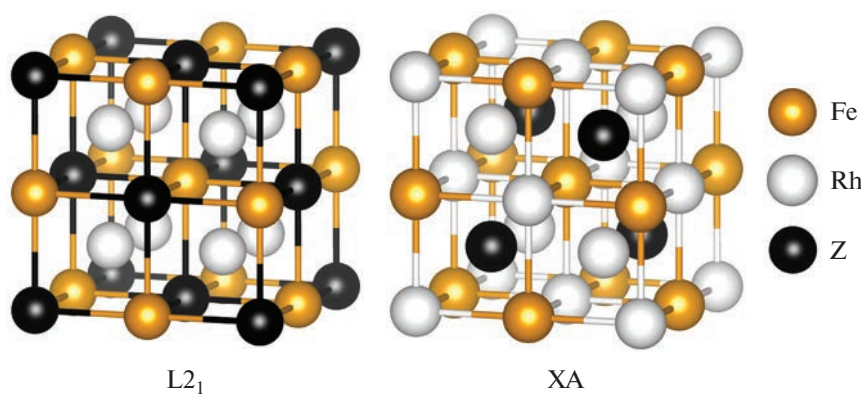


Рис. 2. Два типа кубических решеток, сплавов Гейслера: L2₁ (пространственная группа 225) и XA (пространственная группа 216).

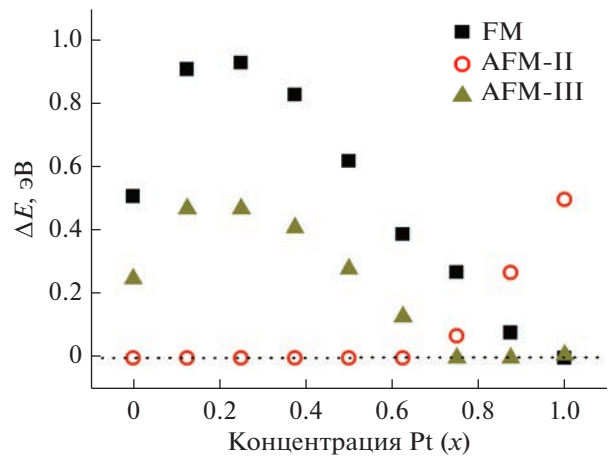


Рис. 3. Энергии основного состояния сплавов $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$, вычисленные относительно энергии выгодной спиновой конфигурации.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 представлены энергии основного состояния для сплавов $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$, вычисленные относительно энергии выгодной спиновой конфигурации для заданного значения концентрации платины. Получено, что антиферромагнитная спиновая конфигурация AFM-II является энергетически выгодной для сплавов $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$ с концентрацией платины в пределах $0 \leq x \leq 0.625$, далее при увеличении концентрации платины выгодной становится конфигурация AFM-III, а для сплава FePt выгодна FM-конфигурация. Для сплавов Pt_2FeZ получено, что спиновая FM-конфигурация и кристаллическая структура XA являются энергетически выгодными. В качестве примера на рис. 4 представлены зависимости энергии кристаллической решетки от ее параметра для сплава Гейслера Fe_2PtSi . В табл. 1 приведены дан-

ные об энергии и равновесных параметрах решетки, полных и частичных магнитных моментов сплавов Гейслера Fe_2PtZ для ферромагнитной конфигурации. Для сплавов $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$ также были рассчитаны равновесные параметры и зависимость энергии решеток от степени тетрагонального искажения. Согласно расчетам, параметр решетки и степень тетрагональности для сплава FePt составляют $a = 2.73 \text{ \AA}$ и $c/a = 1.38$. Данные значения согласуются с экспериментальными ($c/a = 1.359$ [10]) и теоретическими данными ($c/a = 1.39$ [28]). Для сплавов $\text{FeRh}_{0.125}\text{Pt}_{0.875}$ и $\text{FeRh}_{0.25}\text{Pt}_{0.75}$, в которых энергетически выгодной является магнитная конфигурация AFM-III, параметры решетки составляют 2.75 и $2.74 \text{ \AA}$ соответственно, а параметр $c/a = 1.33$. Для серии сплавов $\text{FeRh}_{0.375}\text{Pt}_{0.625}$, $\text{FeRh}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$, $\text{FeRh}_{0.625}\text{Pt}_{0.375}$, $\text{FeRh}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$, $\text{FeRh}_{0.875}\text{Pt}_{0.125}$ с выгодной магнитной конфигурацией AFM-II параметры решетки близки к друг другу и примерно равны $2.76 \text{ \AA}$, тогда как степень тетрагональности принимает значения $c/a = 1.3, 1.3, 1.28, 1.27, 1.26$ соответственно. Как видно из полученных данных, для энергетически выгодных магнитных конфигураций параметр c/a уменьшается при уменьшении содержания Pt, что также согласуется с экспериментальными данными [10]. Для сплава FeRh в энергетически выгодной магнитной конфигурации AFM-II равновесный параметр решетки составляет $a_0 = 2.99 \text{ \AA}$ (экспериментальные данные $a_0 = 2.986 \text{ \AA}$ [29], теоретические данные $a_0 = 2.99 \text{ \AA}$ [30]).

С целью исследования устойчивости сплавов $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$ рассчитана их энергия формирования как разность между полной энергией для каждого сплава и энергий чистых элементов, входящих в состав, в соответствии с их концентрацией. Положительное значение энергии формирования указывает на то, что сплав нестабилен, т.е. такой сплав не может образоваться в условиях равнове-

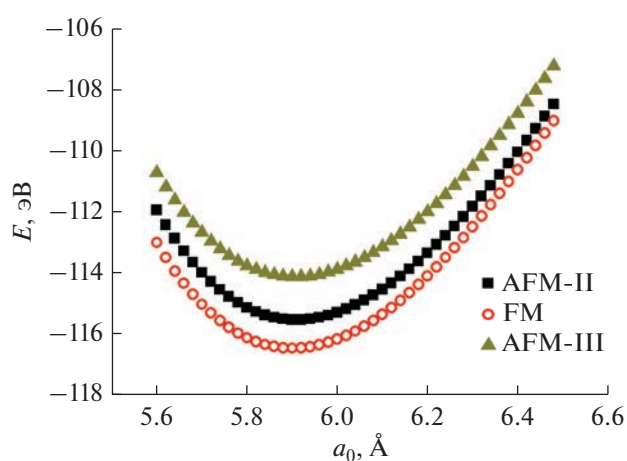


Рис. 4. Зависимость энергии сплава Гейслера Fe_2PtSi от параметра решетки.

сия. Полученные нами значения энергии формирования для всех исследуемых сплавов оказались ниже нуля, что свидетельствует о том, что сплавы стабильны относительно распада на элементарные составляющие.

Для оценки полуметаллических свойств рассчитаны плотности электронных состояний для сплавов, в которых выгодно ФМ-упорядочение. Плотности электронных состояний и величина спиновой поляризации для сплавов Гейслера Fe_2PtZ представлены на рис. 5. Кроме того, спиновая поляризация была рассчитана для сплава FePt , ее величина составила $P \approx 80\%$.

Из представленных на рис. 5 данных можно сделать вывод о том, что наиболее перспективными сплавами для спинтроники являются Fe_2PtIn и FePt , обладающие наибольшими значениями спиновой поляризации. Из рис. 5 также следует, что сплав Fe_2PtSi имеет щель вблизи уровня Фер-

Таблица 1. Энергия и равновесные параметры решетки, полные и частичные магнитные моменты сплавов Гейслера Fe_2RhZ для FM-конфигурации

Сплав	E , эВ/яч	a_0 , $\text{\AA}$	μ_{tot} , $\mu_B/\text{ф.ед.}$	μ_{Fe} , $\mu_B/\text{атом}$	μ_{Pt} , $\mu_B/\text{атом}$	μ_Z , $\mu_B/\text{атом}$
Fe_2PtAl	-112.14	5.95	5.029	2.436	0.193	-0.026
Fe_2PtGa	-105.98	5.98	5.143	2.5	0.191	-0.048
Fe_2PtGe	-110.70	6.16	5.128	2.506	0.177	-0.062
Fe_2PtIn	-102.61	6.55	5.839	2.899	0.186	-0.147
Fe_2PtSn	-106.73	6.24	5.370	2.622	0.178	-0.051
Fe_2PtSi	-116.45	5.89	5.103	2.442	0.226	-0.006

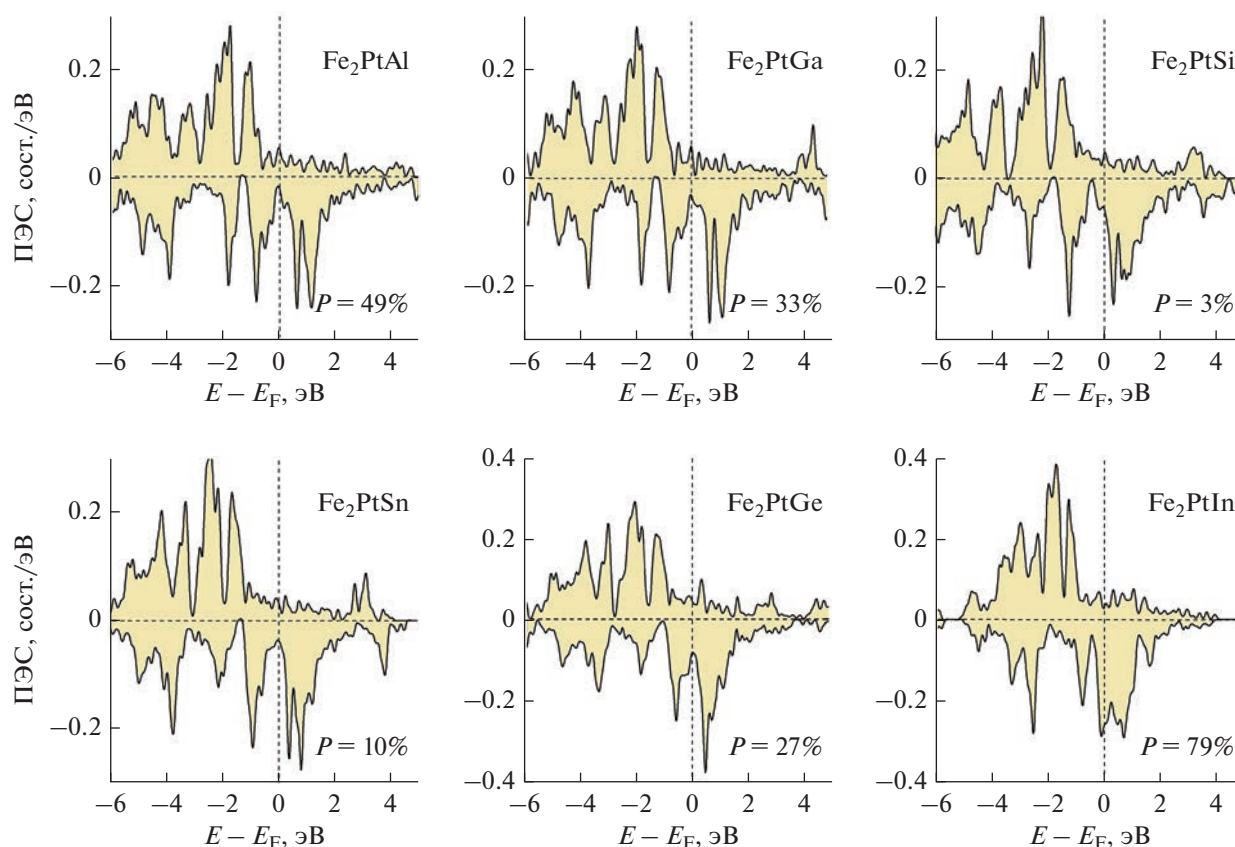


Рис. 5. Плотности электронных состояний (ПЭС) и величина спиновой поляризации (P) для шести сплавов Гейслера Fe_2PtZ .

ми. Для получения 100%-ной поляризации в данном сплаве можно ее сдвинуть на уровень Ферми путем приложения давления или путем допирования сплава четвертым элементом. Так, например, в работе [31] показано, что для сплавов Co_2XZ приложенное давление может менять положение щели вблизи уровня Ферми.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе теоретически исследованы свойства основного состояния сплавов Fe_2PtZ и $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$. Полученные значения параметров решетки для сплавов FePt и FeRh хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Показано, что все сплавы стабильны относительно распада на элементарные составляющие при 0 К. Сплавы Fe_2PtIn и FePt демонстрируют наибольшие значения спиновой поляризации. Повысить степень поляризации сплавов возможно за счет воздействия давления или допирования четвертым элементом. Рассмотренные соединения могут быть перспективны для применения в области спинтроники, в связи с этим представляет интерес их дальнейшее изучение.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-12-20032, расчеты свойств сплавов Гейслера), в рамках государственного задания № 075-01493-23-00 (расчеты свойств сплавов $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$), а также при поддержке Фонда перспективных научных исследований ФГБОУ ВО «ЧелГУ» (расчеты фазовой стабильности).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim K.J., Lee S.J., Wiener T.A., Lynch D.W. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. № 1. P. 244. <https://doi.org/10.1063/1.1331064>
2. Thiele J.-U., Maat S., Fullerton E.E. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. № 17. P. 2859. <https://doi.org/10.1063/1.1571232>
3. Annaorazov M.P., Asatryan K.A., Myalikgulyev G. et al. // Cryogenics. 1992. V. 32. № 10. P. 867. [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(92\)90352-B](https://doi.org/10.1016/0011-2275(92)90352-B)

4. *Duplessis R.R., Stern R.A., Mac Laren J.M.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 11. P. 6589.
<https://doi.org/10.1063/1.1652422>
5. *Coffey K.R., Parker M.A., Howard J.K.* // IEEE Trans. Magn. 1995. V. 31. № 6. P. 2737.
<https://doi.org/10.1109/20.490108>
6. *Weller D., Parker G., Mosendz O. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. 2016. V. 34. № 6. P. 060801.
<https://doi.org/10.1116/1.4965980>
7. *Manekar M., Roy S.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. № 24. P. 242001.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/24/242001>
8. *Kuncser V., Nicula R., Ponkratz U. et al.* // J. Alloys Compound. 2005. V. 386. № 1. P. 8.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.139>
9. *Chirkova A., Volegov A.S., Neznakhin D.S. et al.* // Solid State Phenom. 2012. V. 190. P. 299.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.190.299>
10. *Yuasa S., Miyajima H.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B. 1993. V. 76. № 1–4. P. 71.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(93\)95136-S](https://doi.org/10.1016/0168-583X(93)95136-S)
11. *Takizawa K., Ono T., Miyajima H.* // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 226. P. 572.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)01296-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)01296-8)
12. *Kouvel J.S., Hartelius C.C.* // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 3. P. 1343.
<https://doi.org/10.1063/1.1728721>
13. *Ibarra M.R., Algarabel P.A.* // Phys. Rev. B. 50 1994. V. 50. № 6. P. 4196.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.4196>
14. *Nikitin S.A., Myalikgulyev G., Tishin A.M. et al.* // Phys. Lett. A. 1990. V. 148. № 6–7. P. 363.
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(90\)90819-A](https://doi.org/10.1016/0375-9601(90)90819-A)
15. *Chirkova A., Skokov K.P., Schultz L. et al.* // Acta Mater. 2016. V. 106. P. 15.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.054>
16. *Aliev A.M., Batdalov A.B., Khanov L.N. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. № 20. P. 202407.
<https://doi.org/10.1063/1.4968241>
17. *Pavlyukhina O.O., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D.* // Mater. Today: Proc. 2017. V. 4. № 3. P. 4642.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.04.044>
18. *Павлухина О.О., Соколовский В.В. Бучельников В.Д., Загребин М.А.* // ФТТ. 2018. Т. 60. № 6. С. 1122.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2018.06.45986.18M>
19. *Ostani S., Razee S.S.A., Staunton J.B. et al.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 1. P. 453.
<https://doi.org/10.1063/1.1523147>
20. *Pavlyukhina O.O., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Zagrebina M.A.* // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 476. P. 325.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.095>
21. *Pavlyukhina O.O., Sokolovskiy V.V., Zagrebina M.A., Buchelnikov V.D.* // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 470. P. 69.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.052>
22. *Hongzhi L., Zhiyong Z., Li M. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. № 22. P. 7121.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/22/039>
23. *Mendonca A.A., Ghivelder L., Jurado J.F., Gomes A.M.* // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 531. Article No. 167965.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167965>
24. *Pavlyukhina O.O., Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V.* // Mat. Sci. Forum. 2016. V. 845. P. 138.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.845.138>
25. *Kresse G., Furthmuller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 16. P. 11169.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
26. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
27. *Kresse G., Joubert D.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 3. P. 1758.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
28. *Zotov N.* // Intermetallics. 2008. V. 16. № 1. P. 113.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.08.006>
29. *Shirane G., Nathans R., Chen C.W.* // Phys. Rev. 1964. V. 134. № 6A. P. A1547.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.134.A1547>
30. *Belov M.P., Syzdykova A.B., Abrikosov I.A.* // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. № 13. P. 134303.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.134303>
31. *Zagrebina M.A., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. № 35. Article No. 355004.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/35/355004>