ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2023, том 124, № 11, с. 1102–1107

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $FeRhSn_{1-x}Z_x$ (Z = Ge, Si, Sb): ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

© 2023 г. О. О. Павлухина[a], *, В. В. Соколовский[a], В. Д. Бучельников[a]

[a] *Челябинский Государственный Университет, ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия*

**e-mail: pavluhinaoo@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.06.2023 г.
После доработки 21.08.2023 г.
Принята к публикации 29.08.2023 г.

Магнитные свойства и электронная структура сплавов $FeRhSn_{1-x}Z_x$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) исследованы первопринципными методами с использованием программного пакета VASP. Показано, что для всех сплавов энергетически выгодна γ-фаза, кроме сплава FeRhSi, для которого равновесной является β-фаза. Показано, что добавление четвертого элемента в трехкомпонентный сплав приводит к изменению положения валентной зоны и зоны проводимости относительно уровня Ферми, что позволяет получить новые четырехкомпонентные сплавы, обладающие стопроцентной спиновой поляризаций. Показано, что сплавы $FeRhSn_{1-x}Ge_x$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1), $FeRhSn_{1-x}Si_x$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75) и $FeRhSn_{1-x}Sb_x$ (x = 0, 0.25) являются полуметаллическими ферромагнетиками.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, полуметаллические ферромагнетики, теория функционала плотности, плотность электронных состояний

DOI: 10.31857/S0015323023601149, **EDN:** FTMYER

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Гейслера представляют значительный интерес благодаря возможности их практического применения в различных областях в качестве сплавов с эффектом памяти формы, термоэлектриков, в устройствах спинтроники, спинкалоритроники и т.д. [1–5]. Сплавы Гейслера описываются формулой X_2YZ и имеют структуру типа $L2_1$, замена одной подрешетки X вакансиями приводит к формированию сплавов XYZ со структурой $C1_b$ (так называемые половинные сплавы Гейслера, half-Heusler alloys). Исследования свойств полуметаллических ферромагнетиков (ПМФ) началось с работы R.A. de Groot и сотрудников в 1983 году. Авторы рассчитали зонную структуру сплава NiMnSb и обнаружили, что уровень Ферми расположен в энергетической щели в зоне со спинами против направления намагниченности [6]. С тех пор первопринципными методами были изучены многие сплавы Гейслера, которые являются ПМФ [4, 5, 7, 8].

Свойства сплавов, содержащих атомы Fe и Rh, рассмотрены, например, в работах [7–11]. В работе [7] было установлено, что сплавы RhVZ (Z = P, As, Sb) являются ПМФ. В работе [8] с использованием теории функционала плотности исследовано влияние давления на структурные, тепловые, магнитные и электронные свойства сплава RhMnSb. Получено, что сплав RhMnSb сохраняет свои свойства вплоть до давления 38 ГПа. В отсутствие давления спиновая поляризация в сплаве составляет 25%, при приложении давления приблизительно в 21 ГПа наблюдается увеличение спиновой поляризации до 100%. Таким образом, в работе сделан вывод о том, что давление может изменять спиновую поляризацию.

На сегодняшний день есть только теоретические работы, посвященные исследованию сплавов RhFeX (X = Ge, Sn, Sb). В работе [12] исследованы структурные, электронные, магнитные и термоэлектрические свойства сплавов RhFeX (X = Ge, Sn). Показано, что исследованные соединения являются стабильными ПМФ и могут быть потенциальными кандидатами для применения в качестве термоэлектриков при низких температурах. В работе [13] рассмотрены 140 половинных сплавов Гейслера, содержащих элементы Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Ti, V, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb. В работе [4] с помощью первопринципных вычислений изучено 378 половинных сплавов Гейслера XYZ (X = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh; Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni; Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb). Для всех сплавов была исследована фазовая стабильность. Получено, что 45 сплавов, в том числе сплавы RhFeGe и RhFeSn, имеют от-

рицательную энергию образования и являются ПМФ. В работе [5] рассмотрены структурные, оптические, магнитные и транспортные свойства сплавов RhFeZ (Z = P, As, Sb, Sn, Si, Ge, Ga, In, Al). Показано, что сплавы RhFeZ (Z = Sb, Sn, Ge, Ga, In и Al) стабильны в γ-фазе, в то время как сплавы RhFeZ (Z = P, As и Si) стабильны в β-фазе. Получено, что сплавы RhFeSn и RhFeGe демонстрируют 100% спиновую поляризацию и могут найти потенциальное применение в термоэлектрических устройствах. Показано, что сплавы RhFeSi и RhFeSb демонстрируют низкие значения спиновой поляризации порядка 70–80%. В связи с этим в данной работе были выбраны тройные сплавы RhFeSi и RhFeSb для исследования возможности повышения спиновой поляризации до 100% путем замещения элементов в сплаве.

Представленная работа посвящена изучению магнитных свойств и электронной структуры сплавов Гейслера $FeRhSn_{1-x}Z_x$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) с помощью первопринципных методов.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Расчеты электронной структуры и физических свойств сплавов $FeRhSn_{1-x}Z_x$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) (где Z = Ge, Si, Sb) проводили с помощью теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP [14], в рамках приближения обобщенного градиента (GGA) в формулировке Пердью, Бурка и Эрнзерхофа (Perdew, Burke and Ernzerhof – PBE) [15] и с использованием PAW (projector augmented wave) потенциалов.

Энергия обрезания плоских волн составляла 500 эВ. Первую зону Бриллюэна разбивали на равномерную k-сетку размером 7 × 7 × 7, центрированную в Г точке. Вычисления проводили на 12-атомной элементарной ячейке для ферромагнитного состояния.

Половинные сплавы Гейслера имеют кубическую структуру ($C1_b$), которая принадлежит к пространственной группе F-43m, и могут находиться в трех возможных конфигурациях [5] – α, β и γ (рис. 1). Атомы Rh расположены в позициях Вайкоффа 4b (1/2, 1/2, 1/2) в α-фазе, 4b (1/2, 1/2, 1/2) в β-фазе, 4c (1/4, 1/4, 1/4) в γ-фазе. Атомы Fe расположены в позициях 4c (1/4, 1/4, 1/4), 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) в α-, β- и γ-фазах, соответственно. Атомы Sn (Z) расположены в позициях 4a (0, 0, 0), 4c (1/4, 1/4, 1/4), 4a (0, 0, 0) в α-, β- и γ-фазах соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом шаге были вычислены энергии основного состояния для сплавов $FeRhSn_{1-x}Z_x$ в зависимости от параметра решетки a для α-, β- и γ-фаз. Получено, что для всех сплавов $FeRhSn_{1-x}Ge_x$ и

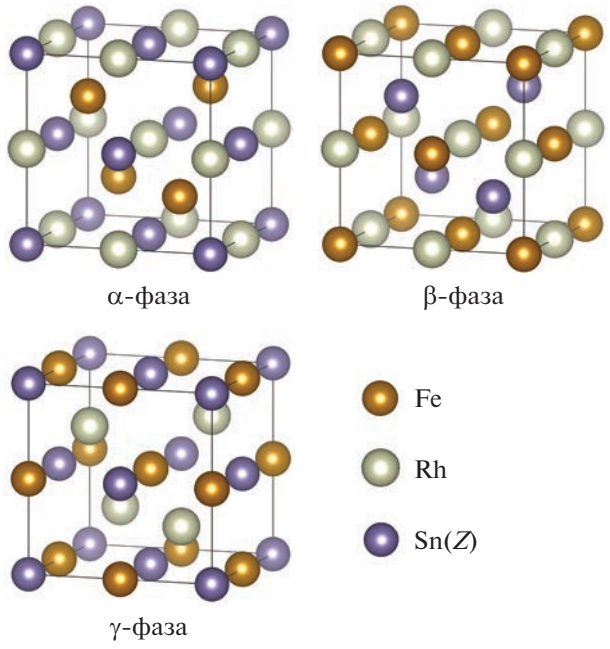

Рис. 1. Кристаллическая структура сплавов Гейслера $FeRhSn_{1-x}Z_x$ в α-, β- и γ-фазах.

$FeRhSn_{1-x}Sb_x$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) энергетически выгодна γ-фаза. В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости энергии основного состояния от параметра решетки для α, β- и γ-фаз сплавов $FeRhSn_{1-x}Ge_x$ (x = 0, 0.5, 1). В случае сплава FeRhSi выгодна β-фаза, однако добавка четвертого элемента Sn приводит к тому, что для четырехкомпонентного сплава становится выгодна γ-фаза. Так для сплавов $FeRhSn_{1-x}Si_x$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75) выгодна γ-фаза, а для сплава FeRhSi выгодна β-фаза. В качестве примера на рис. 3 приведена зависимость энергии основного состояния от параметра решетки a для $FeRhSn_{1-x}Si_x$ (x = 0.75, 1). В работе [5] представлены данные расчета энергетически выгодных конфигураций для тройных половинных сплавов Гейслера. Показано, что для сплавов FeRhSn, FeRhSb и FeRhGe энергетически выгодна γ-фаза, а для сплава FeRhSi выгодна β-фаза, что согласуется с результатами данной работы.

В табл. 1 приведены данные об энергии основного состояния, величине полных и частичных магнитных моментов сплавов Гейслера $FeRhSn_{1-x}Ge_x$, а также значения равновесных параметров решетки. Данные об энергии основного состояния приведены на 12-атомную ячейку. Показано, что для всех исследуемых сплавов выгодна кубическая фаза, кроме сплава $FeRhSn_{0.5}Ge_{0.5}$, находящегося в β-фазе (параметры решетки для данного сплава составили a = 5.375 Å, c = 7.024 Å).

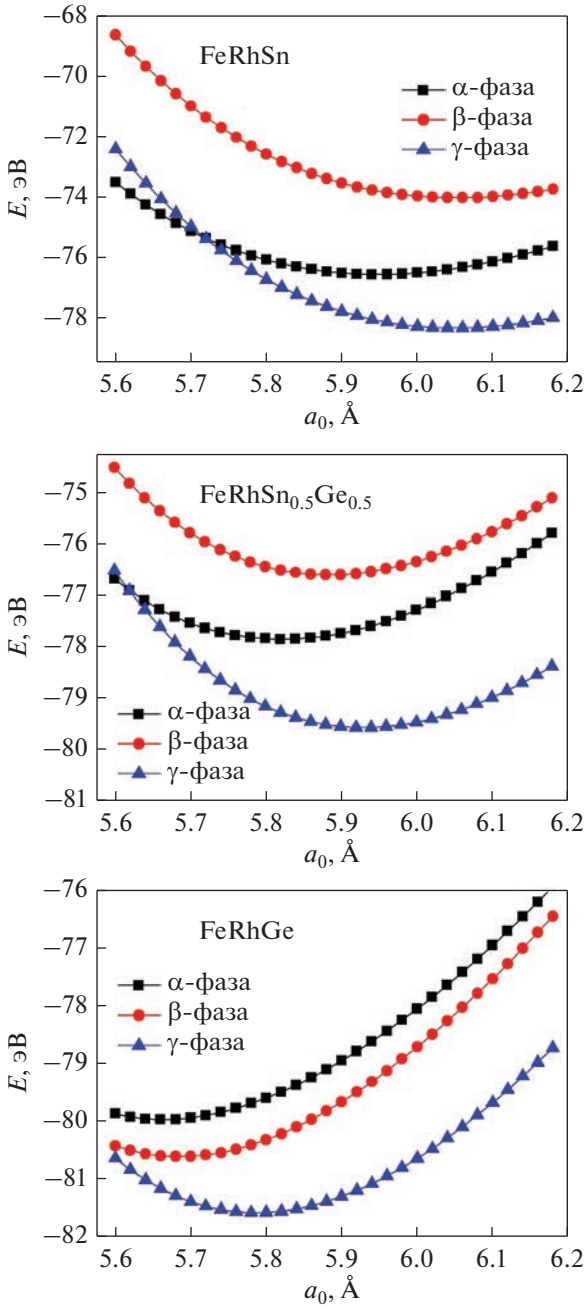

Рис. 2. Зависимость энергии основного состояния от параметра решетки сплавов $FeRhSn_{1-x}Ge_x$ для α-, β- и γ-фаз.

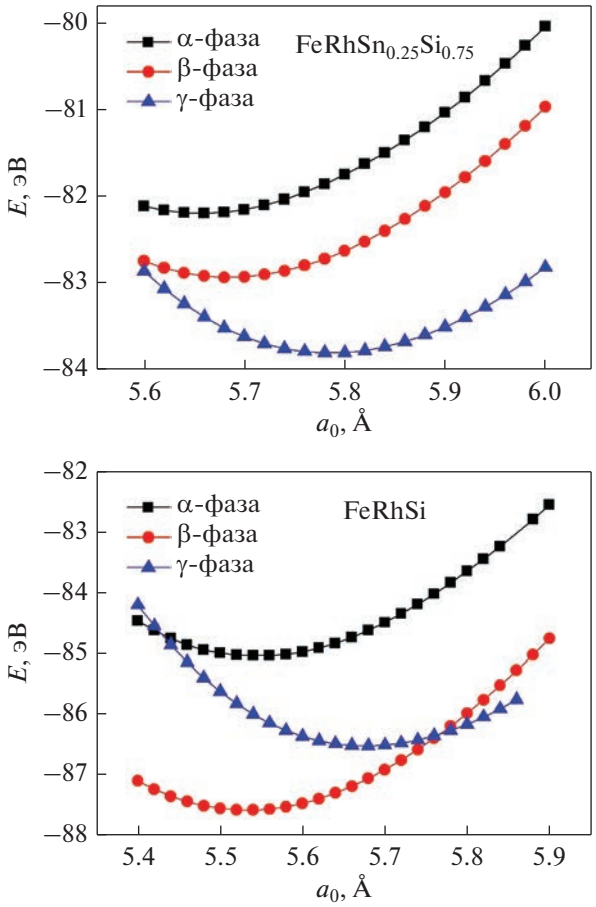

Рис. 3. Зависимость энергии основного состояния от параметра решетки сплавов $FeRhSn_{1-x}Si_x$ (x = 0.75, 1) для α-, β- и γ-фаз.

Как видно из табл. 1, значения равновесных параметров решеток и магнитных моментов для FeRhSn и FeRhGe хорошо согласуются с результатами, представленными в работах [4, 5, 12, 13]. Согласно расчетам, параметр решетки a для сплава FeRhSi составляет 5.538, 5.537 и 5.678 Å для α, β- и γ-фаз соответственно. Эти значения согласуются с данными работы [5]: a = 5.5478, 5.5384 и 5.6813 Å для α-, β- и γ-фаз. Для сплава FeRhSb параметр решетки a составляет 5.924, 5.987 и 6.057 Å для α-, β- и γ-фаз, соответственно, что также согласуется с данными [5]: a = 5.9288, 5.9938 и 6.0618 Å для α-, β- и γ-фаз.

В работе были рассчитаны плотности электронных состояний (density of states – DOS) для сплавов $FeRhSn_{1-x}Z_x$ (Z = Ge, Si, Sb). Спиновая поляризация (P) вычислена по формуле:

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

где $N\uparrow(E_F)$ и $N\downarrow(E_F)$ – плотность электронных состояний на уровне Ферми для направления спина по и против направления намагниченности соответственно.

Показано, что для исследованных композиций $FeRhSn_{1-x}Ge_x$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) спиновая поляризация составила 100%. Картина плотности электронных состояний для $FeRhSn_{1-x}Ge_x$ (x = 0, 0.5, 1) представлена на рис. 4. Значение

Таблица 1. Энергии основного состояния (E), равновесные параметры решеток (a_0), полные (μ_{tot}) и частичные магнитные моменты (μ_{Fe}, μ_{Rh}, μ_{Sn}, μ_{Ge}) сплавов $FeRhSn_{1-x}Ge_x$ для α-, β- и γ-фаз

		E, эВ/яч.	a_0, Å	μ_{tot}, μ_B/ф.ед.	μ_{Fe}, μ_B/ат.	μ_{Rh}, μ_B/ат.	μ_{Sn}, μ_B/ат.	μ_{Ge}, μ_B/ат.
FeRhGe	α	−80.241	5.678	2.719	2.139	0.651		−0.071
			5.668 [5]					
	β	−80.488	5.677	2.156	2.260	−0.003		−0.101
			5.688 [5]					
	γ	−81.652	5.782	3.030	2.882	0.225		−0.077
			5.786 [5]	3.0 [4, 5]	2.828 [5]	0.251 [5]		−0.047 [5]
			5.78 [13]		2.908 [4]	0.201 [4]		−0.102 [4]
			5.78 [4]		2.9 [12]	0.24 [12]		−0.06 [12]
			5.797 [12]					
$FeRhSn_{0.25}Ge_{0.75}$	α	−79.277	5.749	2.585	2.170	0.615	−0.099	−0.074
	β	−78.808	5.77	2.155	2.275	−0.011	−0.121	−0.106
	γ	−80.737	5.85	3.028	2.895	0.221	−0.101	−0.083
$FeRhSn_{0.5}Ge_{0.5}$	α	−78.437	5.815	2.689	2.197	0.584	−0.106	−0.077
	β	−77.767	5.375	2.685	2.556	0.218	−0.087	−0.091
	γ	−79.919	5.92	3.026	2.911	0.218	−0.116	−0.090
$FeRhSn_{0.75}Ge_{0.25}$	α	−77.657	5.876	2.698	2.231	0.568	−0.106	−0.083
	β	−75.711	5.957	2.159	2.331	−0.038	−0.152	−0.081
	γ	−79.143	5.981	3.014	2.936	0.191	−0.116	−0.101
FeRhSn	α	−76.859	5.939	2.693	2.257	0.551	−0.114	
			5.952 [5]					
	β	−73.824	6.048	−2.344	−2.526	0.047	0.134	
			6.052 [5]					
	γ	−78.367	6.047	3.01	2.958	0.185	−0.133	
			6.052 [5]	3.0 [4,5]	2.891 [5]	0.241 [5]	−0.034 [5]	
			6.05 [13]		2.978 [4]	0.192 [4]	−0.094 [4]	
			6.05 [4]		2.98 [12]	0.23 [12]	−0.05 [12]	
			6.057 [12]					

уровня Ферми для сплава FeRhSn составило E_F = = 7.09 эВ, для $FeRhSn_{0.5}Ge_{0.5}$ – E_F = 7.56 эВ и для FeRhGe – E_F = 8.00 эВ. Получено, что добавление Ge в трехкомпонентный сплав FeRhSn приводит к смещению уровня Ферми в сторону больших энергий, а также наблюдается небольшое изменение положения валентной зоны и зоны проводимости относительно уровня Ферми. В работе [5] показано, что трехкомпонентные сплавы FeRhSi и FeRhSb обладают низкой спиновой поляризацией порядка 70–80%.

На рис. 5 представлены результаты расчета плотности электронных состояний для $FeRhSn_{1-x}Si_x$ (x = = 0.75, 1). Как видно из рисунка, действительно, добавление Sn в трехкомпонентный сплав FeRhSi позволило получить 100% спиновую поляризацию для четырехкомпонентного сплава.

В табл. 2 представлены значения спиновой поляризации для сплавов $FeRhSn_{1-x}Z_x$ (Z = Ge, Si, Sb). Спиновая поляризация для трехкомпонентного сплава FeRhSi равна 76%, в то время как для четырехкомпонентных сплавов $FeRhSn_{1-x}Si_x$ (x = = 0.25, 0.5, 0.75) составила 100%. В связи с этим

Таблица 2. Спиновая поляризация электронов проводимости для сплавов $FeRhSn_{1-x}Z_x$. Данные представлены для энергетически выгодных фаз (β-фаза для FeRhSi и γ-фаза для остальных сплавов)

	Спиновая поляризация, %	Состояние
FeRhSn	100	ПМФ
	100 [5]	
$FeRhSn_{0.75}Ge_{0.25}$	100	ПМФ
$FeRhSn_{0.5}Ge_{0.5}$	100	ПМФ
$FeRhSn_{0.25}Ge_{0.75}$	100	ПМФ
FeRhGe	100	ПМФ
	100 [5]	
$FeRhSn_{0.75}Sb_{0.25}$	100	ПМФ
$FeRhSn_{0.5}Sb_{0.5}$	60	Металл
$FeRhSn_{0.25}Sb_{0.75}$	14	Металл
FeRhSb	73	Металл
	66.81 [5]	
$FeRhSn_{0.75}Si_{0.25}$	100	ПМФ
$FeRhSn_{0.5}Si_{0.5}$	100	ПМФ
$FeRhSn_{0.25}Si_{0.75}$	100	ПМФ
FeRhSi	76	Металл
	85.41 [5]	

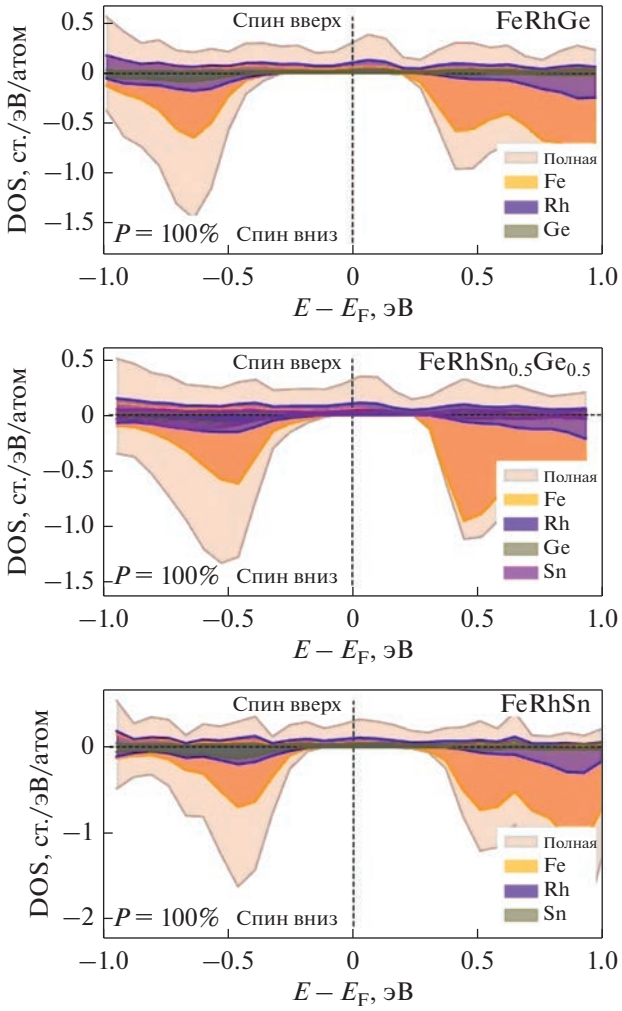

Рис. 4. Полная и парциальная спин-поляризованные плотности электронных состояний для сплавов $FeRhSn_{1-x}Ge_x$ (x = 0, 0.5, 1) для энергетически выгодной γ-фазы. Нулевая энергия соответствует положению уровня Ферми.

можно сделать вывод о том, что добавление четвертого элемента в трехкомпонентный сплав, обладающий малой спиновой поляризацией, может привести к сдвигу уровня Ферми и возможности получения полуметаллического поведения электронной структуры.

В работе [8] для сплава RhMnSb показано, что в отсутствие давления спиновая поляризация в сплаве составляет ~25%. При приложении давления в 21 ГПа, наблюдается спиновая поляризация 100%. Это свидетельствует о том, что внешнее давление может изменить степень спиновой поляризации. Таким образом, не только путем приложения внешнего давления, но и путем добавления к сплаву четвертого элемента можно увеличить спиновую поляризацию.

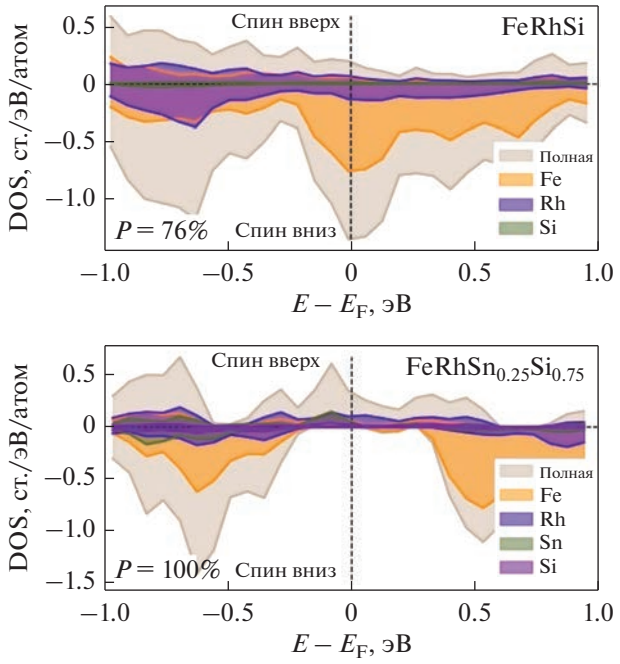

Рис. 5. Полная и парциальная спин-поляризованные плотности электронных состояний для энергетически выгодных фаз сплавов $FeRhSn_{0.25}Si_{0.75}$ (γ-фаза) и FeRhSi (β-фаза). Нулевая энергия соответствует положению уровня Ферми.

ВЫВОДЫ

Одним из наиболее перспективных направлений применения сплавов Гейслера является спинтроника и спинкалоритроника, так как они являются ПМФ. В данной работе с помощью теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP, исследованы магнитные свойства и электронная структура сплавов $FeRhSn_{1-x}Z_x$ (Z = Ge, Si, Sb). Рассчитаны значения равновесных параметров решетки и магнитных моментов сплавов. Показано, что полученные значения хорошо согласуются с литературными данными для исследованных трехкомпонентных систем.

На примере композиций $FeRhSn_{1-x}Ge_x$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) показано, что добавление четвертого элемента приводит к смещению положения уровня Ферми в сторону больших энергий, а также наблюдается небольшое изменение положения валентной зоны и зоны проводимости относительно уровня Ферми. Для трехкомпонентных сплавов (FeRhSi и FeRhSb), с низкой спиновой поляризацией продемонстрирована возможность увеличения спиновой поляризации до 100% за счет добавки четвертого элемента. Предсказаны новые половинные сплавы Гейслера, обладающие 100% спиновой поляризацией: $FeRhSn_{1-x}Ge_x$

($x = 0.25, 0.5, 0.75$), $FeRhSn_{1-x}Si_x$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) и $FeRhSn_{1-x}Sb_x$ ($x = 0.25$).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-12-20032, https://rscf.ru/project/22-12-20032/).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sakurada S., Shutoh N.* Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr,Hf)NiSn half-Heusler compounds // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 082105 (3).
2. *Kimura Y., Tamura Y., Kita T.* Thermoelectric properties of directionally solidified half – Heusler compounds NbCoSn alloys // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 012105 (3).
3. *Winterlik J., Fecher G.H., Thomas A., Felser C.* Superconductivity in palladium based Heusler compounds // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 064508 (9).
4. *Ma J., Hegde V.I., Munira K., Xie Y., Keshavarz S., Mildebrath D.T., Wolverton C., Ghosh A.W., Butler W.H.* Computational investigation of half-Heusler compounds for spintronics applications // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 024411 (25).
5. *Meenakshi R., Srinivasan R.A.S., Amudhavalli A., Rajeswarapalanichamy R., Iyakutti K.* Electronic structure, magnetic, optical and transport properties of half-Heusler alloys RhFeZ (Z = P, As, Sb, Sn, Si, Ge, Ga, In, Al) – a DFT study // Phase Trans. 2021. V. 94. P. 415–435.
6. *De Groot R.A., Mueller F.M., van Engen P.G., Buschow K.H.J.* New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 2024–2027.
7. *Ahmad R., Mehmood N.A.* Density functional theory investigations of half-Heusler compounds RhVZ (Z = P, As, Sb) // J. Supercond. Nov. Magn. 2017. V. 3. P. 1577–1586.
8. *Muhammad I., Zhang J.-M., Alia A., Rehman M.U., Muhammad S.* Structural, mechanical, thermal, magnetic, and electronic properties of the RhMnSb half-Heusler alloy under pressure // Mater. Chem. Phys. 2020.V. 251. P. 123110 (9).
9. *Pavlukhina O.O., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D.* Segregation tendency and properties of $FeRh_{1-x}Pt_x$ alloys // JMMM. 2022. V. 556. P. 169403 (5).
10. *Pavlukhina O.O., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Zagrebin M.A.* Investigation of electronic, magnetic and structural properties of the $Fe_{1-x}Mn_xRh$ // JMMM. 2019. V. 476. P. 325–328.
11. *Pavlukhina O.O., Sokolovskiy V.V., Zagrebin M.A., Buchelnikov V.D.* Modeling of the structural and magnetic properties of Fe–Rh–Z (Z= Mn, Pt) alloys by first principles methods // JMMM. 2019. V. 470. P. 69–72.
12. *Bennani M.A., Aziz Z., Terkhi S., Elandaloussi E.H., Bouadjemi B., Chenine D., Benidris M., Youb O., Bentata S.* Structural, electronic, magnetic, elastic, thermodynamic, and thermoelectric properties of the half-Heusler RhFeX (with X = Ge, Sn) compounds // J. Supercond. Nov. Magn. 2021. V. 34. P. 211–225.
13. *Zhanga Y., Xub X.* Machine learning modeling of lattice constants for half-Heusler alloys // AIP Advances. 2020. V. 10. P. 045121.
14. *Kresse G., Furthmuller J.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11 169–11 186.
15. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865–3868.

Electronic Structure and Magnetic Properties of $FeRhSn_{1-x}Z_x$ (Z = Ge, Si, Sb): Ab Initio Study

O. O. Pavlukhina[1, *], V. V. Sokolovskiy[1], and V. D. Buchelnikov[1]

[1] *Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001 Russia*

**e-mail: pavluhinaoo@mail.ru*

Abstract—Magnetic properties and electronic structure of $FeRhSn_{1-x}Z_x$ alloys ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) have been investigated by first-principles methods using the VASP software package. It is shown that for all alloys the γ phase is energetically favorable, except for the FeRhSi alloy, for which the β phase is equilibrium. It is shown that the addition of a fourth element to a three-component alloy leads to a change in the position of the valence zone and conduction zone relative to the Fermi level, which makes it possible to obtain new four-component alloys possessing one hundred percent spin polarization. It is shown that $FeRhSn_{1-x}Gex$ ($x = 0$, 0.25, 0.5, 0.75, 1), $FeRhSn_{1-x}Si_x$ ($x = 0$, 0.25, 0.5, 0.75) and $FeRhSn_{1-x}Sb_x$ ($x = 0$, 0.25) alloys are half-metallic ferromagnets.

Keywords: Heusler alloys, semimetallic ferromagnets, density functional theory, density of electronic states