

等价电子数组元 Heusler 合金  $\text{Fe}_2\text{RuSi}$  中的原子占位

辛月朋 马悦兴 郝红月 孟凡斌 刘何燕 罗鸿志

Site preference in isoelectronic Heusler alloy  $\text{Fe}_2\text{RuSi}$

Xin Yue-Peng Ma Yue-Xing Hao Hong-Yue Meng Fan-Bin Liu He-Yan Luo Hong-Zhi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 147102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.147102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.147102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I14>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ga 空位对 GaN:Gd 体系磁性影响的第一性原理研究

Effect of Ga vacancy on the magnetism in GaN:Gd: First-principles calculation

物理学报.2016, 65(12): 127102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127102>

强激光照射对 6H-SiC 晶体电子特性的影响

Effect of intense laser irradiation on the electronic properties of 6H-SiC

物理学报.2016, 65(10): 107101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.107101>

Mg-Y-Zn 合金三元金属间化合物的电子结构及其相稳定性的第一性原理研究

First-principles study of electronic structures and phase stabilities of ternary intermetallic compounds in the Mg-Y-Zn alloys

物理学报.2015, 64(18): 187102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187102>

$\text{Ga}_2$  基 Heusler 合金  $\text{Ga}_2\text{XCr}$  ( $X = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) 的四方畸变、电子结构、磁性及声子谱的第一性原理计算

First-principles investigations on tetragonal distortion, electronic structure, magnetism, and phonon dispersion of  $\text{Ga}_2\text{XCr}$  ( $X = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) Heusler alloys

物理学报.2015, 64(7): 077104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077104>

放射性核素铀在针铁矿中的占位研究

Occupancy sites of uranium atom in goethite by first-principles calculation

物理学报.2013, 62(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.087101>

# 等价电子数组元 Heusler 合金 $\text{Fe}_2\text{RuSi}$ 中的原子占位\*

辛月朋 马悦兴 郝红月 孟凡斌 刘何燕 罗鸿志†

(河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130)

(2016年4月1日收到; 2016年5月16日收到修改稿)

对等价电子数组元 Heusler 合金  $\text{Fe}_2\text{RuSi}$  的原子占位、电子结构与磁性进行了理论与实验研究. 第一性原理计算表明, 虽然  $\text{Fe}_2\text{RuSi}$  中 Fe, Ru 均有 8 个价电子, 但是 Ru 仍表现出强烈的占据 A, C 晶位倾向. 基态总能量最低的是 Fe 与 Ru 分别占据 A, C 晶位的 XA 结构, 次低的是 Fe, Ru 在 A, C 位混乱占位的  $\text{L}_{21}\text{B}$  结构, 且两者能量差很小. 这说明决定 Heusler 合金中过渡族原子占位的因素除价电子数以外还可能有原子半径和共价杂化作用等. 态密度和差分电荷密度计算表明 Heusler 合金中主族元素与最近邻过渡族元素之间的 p-d 共价杂化对 Heusler 合金的占位有明显影响, 在 XA 结构中 Ru 与 Si 和 Fe (B) 之间都存在明显的杂化作用, 而在高能的  $\text{L}_{21}$  结构中, Si 与最近邻的 Fe 杂化作用相当弱. XRD 测试表明在室温  $\text{Fe}_2\text{RuSi}$  存在 A, C 位之间的 Fe-Ru 反占位, 形成了能量次高的  $\text{L}_{21}\text{B}$  结构, 这主要来自于混合熵对自由能的贡献及其引起的原子自发混乱占位. 在 5 K 下  $\text{Fe}_2\text{RuSi}$  的饱和磁矩为  $4.87 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ , 与计算值符合得相当好.

**关键词:** Heusler 合金,  $\text{Fe}_2\text{RuSi}$ , 电子结构, 原子占位

**PACS:** 71.15.Nc, 71.20.-b, 75.50.Bb, 75.30.Cr

**DOI:** 10.7498/aps.65.147102

## 1 引言

Heusler 合金是一类重要的金属功能材料, 其化学通式为  $X_2YZ$ , 其中 X, Y 一般为过渡族元素原子, 而 Z 一般为主族元素原子, 且其中原子占位高度有序. Heusler 合金在包括自旋电子学、磁制冷、智能材料与器件、热电等众多技术领域都有非常重要的应用, 发现了包括半金属性, 磁性形状记忆效应、拓扑绝缘体、自旋零带隙半导体在内的新奇物性与材料<sup>[1-7]</sup>. 目前 Heusler 合金是材料领域研究热点之一, 在新材料设计和实验开发等方面都取得了大量有价值的成果.

在 Heusler 合金的研究中, 过渡族原子 X, Y 在立方晶格中的占位一直是非常重要的物理问题, 其对 Heusler 合金的电子结构、磁性等性质具有决定

性的影响: 一方面 Heusler 合金的很多物性如半金属性都依赖于特定一种高有序的原子占位来实现, 原子占位的改变将对此类性质产生破坏; 另一方面通过快淬、球磨等方法可以影响 Heusler 合金中的原子占位并显著改变材料的能带结构与磁性<sup>[8]</sup>. 因此无论是从新材料设计与计算的角度还是从深入研究与改善现有材料性能的角度, 研究其中过渡族元素的占位并总结规律都有重要意义.

Heusler 合金是一种原子占位高度有序的立方结构金属间化合物, 在其晶格中, 存在四个晶体学位置: A (0, 0, 0), B ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ), C ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) 和 D ( $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ ), 如图 1 所示. 其中前三个晶位为过渡族元素 X, Y 所占据, D 位为主族元素 Z 所占据, 这是 Heusler 合金高有序结构的基础. 而 X 与 Y 原子如何在 A, B, C 三个晶位之间分配, 就决定了具体形成何种高有序结构. 一般认为“Heusler 合金中过渡

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11474343, 51371075) 和河北省教育厅基金 (批准号: BJ2014012) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: luo\_hongzhi@163.com

族原子的占位由其价电子数决定, 价电子数较多的原子倾向于占据  $A, C$  位, 而价电子数较少的原子倾向于占据  $B$  位<sup>[9]</sup>, 这也被称为“价电子数规则”. 因此 Heusler 合金中可以形成两种不同的高有序结构: 当同种原子  $X$  占据  $A, C$  位时, 形成  $L2_1$  结构, 也称为  $Cu_2MnAl$  结构; 而  $A$  与  $C$  位被异种原子  $X, Y$  分别占据, 则形成  $XA$  结构, 也称为  $Hg_2CuTi$  结构. 在此基础上还存在由于原子混乱占位衍生出的  $B2, L2_1B, DO3$  等结构. 近年来人们对 Heusler 合金新材料设计和实验中的原子占位分析也主要是基于价电子数规则进行的. 但随着新型 Heusler 合金的不断发现, 除价电子数规则以外影响过渡族元素占位的其他因素开始被发现, 目前已经报道的有“原子半径”, “形成 Heusler 合金的  $X$  元素单质晶体结构”等<sup>[10]</sup>. 这表明目前确定 Heusler 合金中原子占位的价电子数规则尚有不足之处.

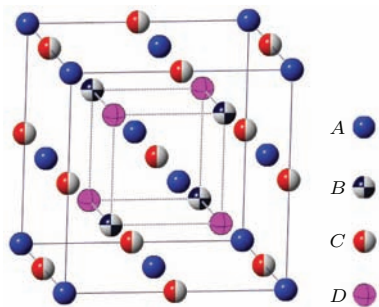


图1 (网刊彩色) Heusler 合金晶体结构示意图, 四个晶体学位位置分别为  $A(0, 0, 0)$ ,  $B(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $C(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  和  $D(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$

Fig. 1. (color online) Crystal structure of Heusler alloys, there are four Wyckoff-positions namely  $A(0, 0, 0)$ ,  $B(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $C(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  and  $D(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ , respectively.

另外, 价电子数规则对于说明周期表中处于同一族的过渡族原子的占位也有不确切之处, 当  $X, Y$  原子属于同一族但不同周期时, 仅凭价电子数难以确定其占位情况. 此前 Heusler 合金中的  $X, Y$  元素主要为 3d 金属, 这一问题的影响并不明显, 例如  $Fe_3Si$  中, 3 个 Fe 均为 8 个价电子, 但是它们如何占位对晶体结构没有影响,  $A, B, C$  三个晶位均为 Fe 占据形成  $DO3$  结构. 但随着 Heusler 合金功能材料的开发, 越来越多的 4d, 5d 元素被引入 Heusler 合金中, 这就带来不同的  $X, Y$  原子如何占位的问题. 例如  $Fe_2RuSi$ , Fe 和 Ru 均有 8 个价电子, 但并非同种原子, 那么它们的占位将是值得研究的课题, 较

早期曾有少量文献对 Fe-Ru-Si 系 Heusler 合金的磁性等进行了研究, 但对于其中的原子占位并没有确切的结论<sup>[11,12]</sup>.

在本文中, 我们以  $Fe_2RuSi$  为例, 通过第一性原理计算和实验研究了其电子结构与磁性, 系统讨论了过渡族原子 Fe, Ru 不同占位方式对  $Fe_2RuSi$  稳定性的影响, 确定其最稳定的晶体结构与原子占位. 这对于深入理解与完善 Heusler 合金中过渡族原子的占位规律和今后新材料的设计开发有重要参考价值.

## 2 实验与计算方法

$Fe_2RuSi$  多晶样品采用电弧熔炼的方法进行制备, 所用 Fe, Ru, Si 单质原料的纯度均为 99.9% 或更高, 样品在氩气保护下反复熔炼 4 次. 得到的合金锭在 1073 K, 氩气保护下退火三天, 之后随炉冷却, 以得到成分均匀的单相样品. 利用 Cu 靶 X 射线衍射仪确定样品的晶体结构与单相性, 采用多功能物理性质测量系统 (PPMS-9) 测量样品在 5 K 下的饱和磁化强度.

本文中的电子结构计算都是采用基于密度泛函理论平面波基组的超软赝势方法<sup>[13]</sup>, 利用 CASTEP (cambridge sequential total energy package) 软件包计算<sup>[14]</sup>. 交换关联能采用广义梯度近似<sup>[15]</sup>, 平面波截止能量为 500 eV, 计算总能和态密度的布里渊区  $k$  点网格为  $20 \times 20 \times 20$ , 自洽迭代收敛精度为  $1 \times 10^{-6}$  eV/atom. 经过收敛性测试, 该精度可以确保得到准确的基态. 对于存在原子反占位的  $B2$  等结构, 采用了超晶胞的近似方式来计算其电子结构.

## 3 结果与讨论

我们首先通过第一性原理计算确定不同原子占位对 Heusler 合金  $Fe_2RuSi$  的结构稳定性与电子结构的影响. 图 2 给出了不同原子占位情况下体系总能与晶格常数之间的变化关系. 在计算中我们不仅考虑了前面提到的  $L2_1$  和  $XA$  两种高有序结构, 还考虑了在这两种结构基础上衍生出的多种部分无序结构, 包括: 1)  $XA-B2$  和  $L2_1-B2$  结构, 其特点为在原有高有序  $XA$  或  $L2_1$  结构的基础上发生  $B-D$  位的原子混乱占位; 2)  $L2_1B$  结构, 其特点为

在XA结构基础上位于A, C位的Fe和Ru混乱占位, 从而导致A, C晶位上的原子从统计学角度难以区分, 故称L<sub>21</sub>B结构<sup>[16]</sup>; 3) DO3结构, 其特点为A, B, C晶位被Fe和Ru混乱占据. 这些结构在不同的Heusler合金中都被观察到. 并且在计算中我们分别考虑了Fe, Ru磁矩的平行与反平行排列, 以确保得到最稳定的基态.

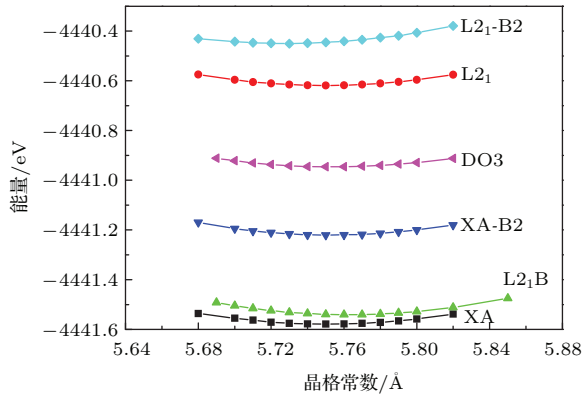


图2 Fe<sub>2</sub>RuSi在不同结构时的总能量与晶格常数的变化关系

Fig. 2. The calculated total energies as functions of lattice constant for Fe<sub>2</sub>RuSi with different structures.

从图2中可以看到, 不同的原子占位方式对Fe<sub>2</sub>RuSi的基态能量影响明显, 其中以Fe, Ru分

别占据A, C位形成高有序的XA结构能量最低, 表明0 K下这种占位方式最稳定, 其次是L<sub>21</sub>B结构, 其与最稳定的XA结构总能相差较小, 仅高0.04 eV/cell, 而其余几种结构的总能相比XA结构都显著升高, 并且随着Ru占据B位, 增加的趋势越来越明显, 特别是Ru完全进入B位的L<sub>21</sub>结构, 相比XA结构总能要高出1 eV左右. 从这一结果我们可以初步断定, 在等价电子数组元Heusler合金Fe<sub>2</sub>RuSi中, 虽然Fe和Ru均有8个价电子, 但是它们仍然存在择优占位的倾向, 特别是4d元素Ru, 占据C位形成XA结构是理论上最稳定的基态, 而不是形成L<sub>21</sub>结构或是混乱占位的DO3结构. 这一结果也说明, Heusler合金中的过渡族原子占位并不单纯由其价电子数决定, 而是存在其他可能影响因素, 这也是本文下面要讨论的内容.

图3是Fe<sub>2</sub>RuSi的态密度(DOS)计算结果, 这里我们主要比较高有序的XA与L<sub>21</sub>结构这两种典型情况, 其中Ru分别占据Heusler合金晶格中的C位和B位, 而其他的几种结构可以视为这两者间的中间状态. 在此基础上讨论了不同的原子占位方式对Fe<sub>2</sub>RuSi电子结构的影响和由此带来的相稳定性的差异.

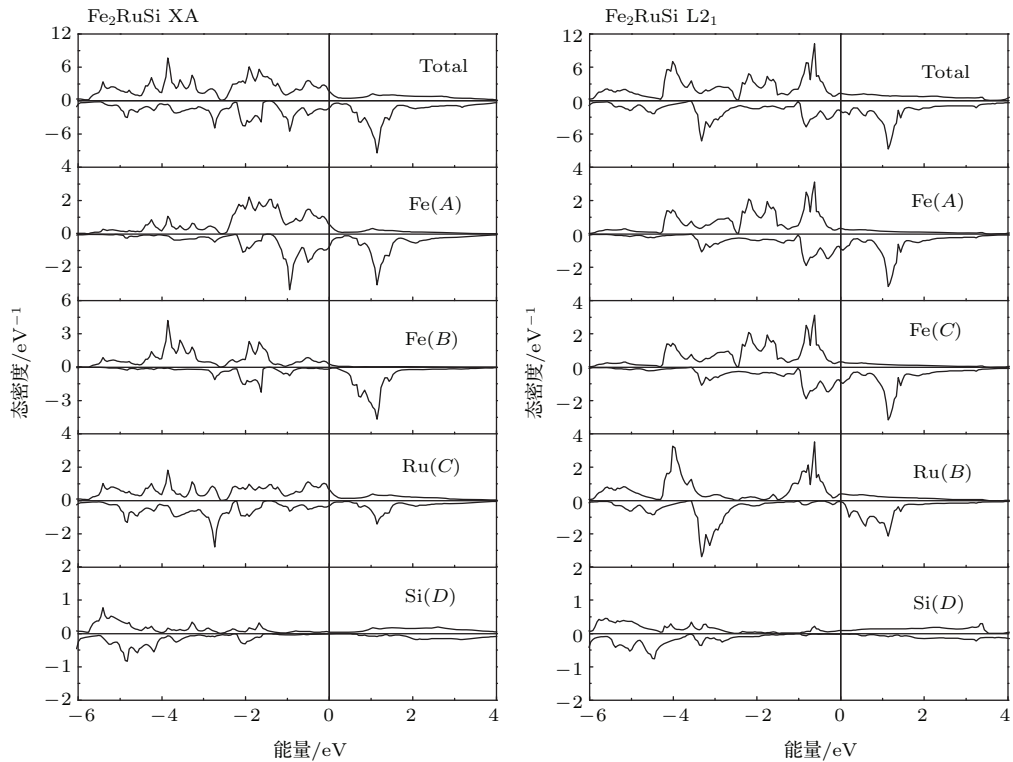


图3 Fe<sub>2</sub>RuSi在XA和L<sub>21</sub>结构时的总态密度和分波态密度

Fig. 3. Calculated total and partial DOS for Fe<sub>2</sub>RuSi in XA and L<sub>21</sub> structures.

从图3中可以看出, 虽然Fe和Ru在周期表中同属一族, 但当Ru进入不同晶位形成XA与L<sub>21</sub>结构时, 两种结构Fe<sub>2</sub>RuSi对应的总态密度和各原子的态密度仍有明显区别. 在自旋向上能带, 态密度基本位于费米能级以下, 而在自旋向下能带, 在+1 eV处都存在一个明显的态密度峰, 因此表现出较强的交换劈裂, 这是铁磁性材料态密度的明显特征. 比较两者的态密度可以发现, 能量最低的XA结构的态密度在自旋向下方向费米能级处存在一个明显的带隙, 而能量最高的L<sub>21</sub>结构DOS中, 这个带隙已经完全消失. 按照之前的研究结果<sup>[17,18]</sup>, 费米能级附近带隙的形成与合金中的p-d杂化有关, 这一杂化有很强的共价键成分, 当费米能级位于带隙处时, 有助于对应晶体结构稳定性的提高<sup>[19]</sup>.

进一步比较Fe<sub>2</sub>RuSi各原子的分波态密度(PDOS)可以发现, 在XA结构中, 在-6—-4 eV能量范围内可以观察到非常明显的Si p电子和Ru d电子形成的态密度峰, 表明Si的p电子与最近邻的Ru (C) d电子之间有很强的杂化作用, 同时最近邻的Fe (B) 与Ru (C)的d电子也表现出了较明显的d-d杂化. 而在L<sub>21</sub>结构的DOS中, 与Si最近邻的Fe (A, C)原子的d电子能量区间要高于Si的p电子, Ru (B)与Si又不是最近邻原子, 这些都削弱了L<sub>21</sub>结构Fe<sub>2</sub>RuSi中的p-d共价杂化作用. 因此在L<sub>21</sub>结构DOS中, 可以看到Fe(A, C)的PDOS在费米能级以上只存在一个浅的低谷, 而没有带隙打开, 同时Ru (B)的PDOS与XA结构中的Fe (B)相比交换劈裂明显减弱, 自旋向上DOS向高能方向移动而自旋向下DOS向低能方向移动, 使反成键峰位于费米能级附近, 这同样造成了费米能级附近态密度的增加, 从而导致了在L<sub>21</sub>结构DOS中带隙的消失.

为了进一步研究Fe<sub>2</sub>RuSi中的成键与杂化作用, 我们在图4中给出了XA与L<sub>21</sub>两种结构下的差分电荷密度, 其中红色部分代表电子密度增加, 蓝色部分代表电子密度减少. 在XA结构的Fe<sub>2</sub>RuSi中, 最近邻的Ru-Si和Ru-Fe (B)之间都可以观察到明显的电子转移, 形成了电子密度增加的区域, 表明这些原子之间存在强的杂化作用与成键强度. 而在L<sub>21</sub>结构Fe<sub>2</sub>RuSi中, 主要是Fe (A, C)与Ru之间的区域电子密度增加, 主族元素Si与最近邻的Fe之间并没有明显的共价p-d杂化作用, 因

此L<sub>21</sub>结构的Fe<sub>2</sub>RuSi稳定性要低于XA结构. 这些结果与前面态密度的分析是一致的.

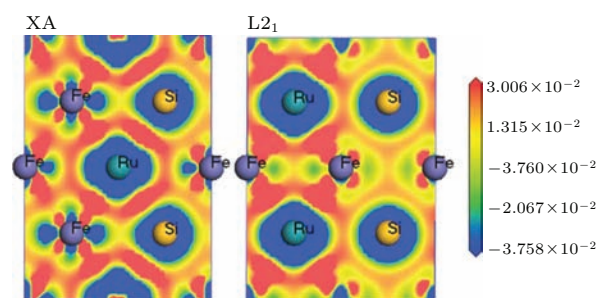


图4 (网刊彩色) XA和L<sub>21</sub>结构Fe<sub>2</sub>RuSi在(110)面上的差分电荷密度

Fig. 4. (color online) The charge density difference on the (110) plane for Fe<sub>2</sub>RuSi with XA and L<sub>21</sub> structures.

在理论研究的基础上, 我们通过电弧熔炼退火的方法实验制备了Fe<sub>2</sub>RuSi合金样品并对其晶体结构与磁性进行了研究. 图5(a)和图5(b)分别给出了Fe<sub>2</sub>RuSi样品的粉末X射线衍射谱和不同Fe-Ru占位下超晶格衍射峰的模拟谱与实验谱的对比. 从图5(a)可见, Fe<sub>2</sub>RuSi形成了非常好的单相样品, 除Heusler相的衍射峰以外没有观察到来自其他杂相的衍射峰, 并且超晶格衍射峰如(111), (200)等都很明显, 表明其形成了高有序的结构. 当Heusler合金中过渡族元素均为3d元素时, 由于其对X射线的散射因子接近, 因而超晶格衍射峰强度差异可能不明显, 但在Fe<sub>2</sub>RuSi中, Ru与Fe的散射因子差别较大, 有利于我们通过X射线衍射判断其中的原子占位情况. 实验测得Fe<sub>2</sub>RuSi的晶格常数为5.79 Å, 与理论计算值5.75 Å符合得相当好.

在图5(b)中, 我们给出了各种不同原子占位情况下Fe<sub>2</sub>RuSi的超晶格衍射峰(111)和(200)的模拟谱与实验谱的对比. 两个衍射峰的相对强度 $I_{111}/I_{200}$ 也在图中给出, 可见不同的原子占位方式对超晶格衍射峰的相对强度影响明显<sup>[20]</sup>. 实验谱的 $I_{111}/I_{200}$ 为0.1639, 而XA结构与L<sub>21</sub>结构的 $I_{111}/I_{200}$ 值分别为0.5789和35.38, 前者与实验值更为接近, 而后者则远高于实验值, 这与前面的理论计算结果是一致的. 但是图5(b)中还可以看到, 与实验值更为接近的模拟谱是理论计算中能量次低的L<sub>21</sub>B结构, 其 $I_{111}/I_{200}$ 值为0.1984, 与实验值符合得最好. 这表明在Fe<sub>2</sub>RuSi实验样品中, Fe与Ru更接近于混乱占据A, C位, 而非我们通过计算预测的分别占据A, C晶位. 但是考虑到实验值和

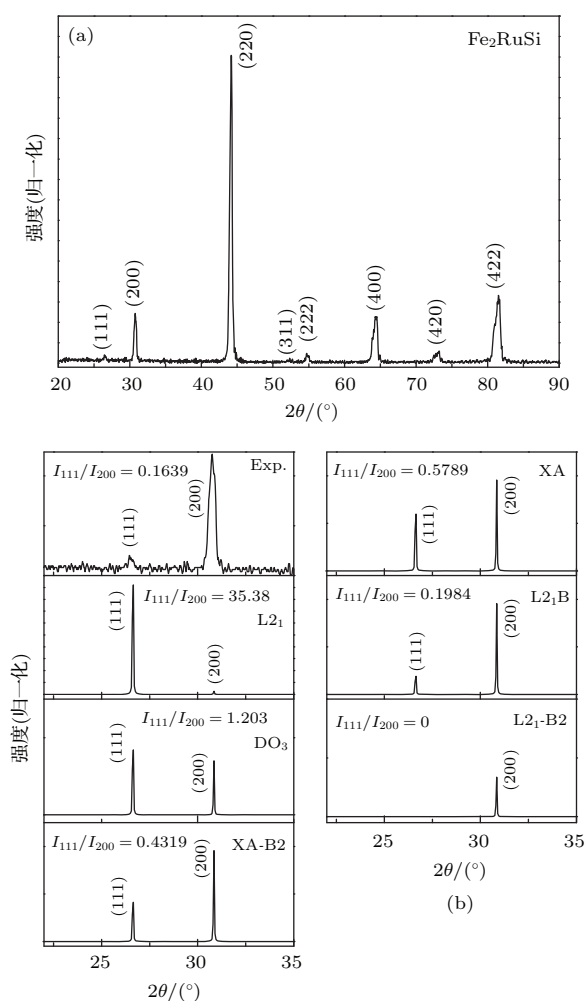


图5 (a)  $\text{Fe}_2\text{RuSi}$  粉末样品的室温 XRD 谱; (b) 实验谱和不同结构  $\text{Fe}_2\text{RuSi}$  模拟谱中超晶格衍射峰 (111) 与 (200) 的对比, 图中标注了不同结构时 (111) 与 (200) 衍射峰强度的比值

Fig. 5. (a) X-ray diffraction pattern of  $\text{Fe}_2\text{RuSi}$  powder sample measured at room temperature; (b) comparison of the superlattice reflections (111) and (200) from the experimental pattern and simulated patterns for different structures. The values of  $I_{111}/I_{200}$  have been listed in the Figure.

理论模拟值仍存在一定差异, 实际样品中 Fe, Ru 在 A, C 位间是否存在较弱的择优占位趋向还需要进一步研究. 这一差异主要是由于第一性原理计算的结果是 0 K 的基态, 而实验结果是在室温测量有关.

表1 XA,  $\text{L}_{21}$  和  $\text{L}_{21}\text{B}$  结构下  $\text{Fe}_2\text{RuSi}$  的晶体常数  $a$  与磁性参数 (\* 表示实验结果)

Table 1. The lattice parameters  $a$  and magnetic moments for Heusler alloy  $\text{Fe}_2\text{RuSi}$  with  $\text{L}_{21}$ , XA and  $\text{L}_{21}\text{B}$  structures, respectively. \* indicates experimental results.

结构	$a/\text{\AA}$	$a^*/\text{\AA}$	$M_{\text{Cal}}/\mu_{\text{B}}\cdot\text{f.u.}^{-1}$	$M_{\text{Fe}(A/A,C)}/\mu_{\text{B}}$	$M_{\text{Fe}(B)}/\mu_{\text{B}}$	$M_{\text{Ru}(C/A,C)}/\mu_{\text{B}}$	$M_{\text{Ru}(B)}/\mu_{\text{B}}$	$M_{\text{Si}}/\mu_{\text{B}}$	$M_{\text{s}}^*/\mu_{\text{B}}\cdot\text{f.u.}^{-1}$
XA	5.75	5.79	4.63	1.60	2.88	0.24	—	-0.08	4.87
$\text{L}_{21}\text{B}$	5.76		4.76	1.82	2.82	0.22	—	-0.10	
$\text{L}_{21}$	5.75		4.61	1.82	—	—	1.10	-0.12	

进一步地, 可以从混合熵的角度加以解释, 在发生原子无序的合金中, 其混合自由能  $\Delta_{\text{mix}}G$  可以表示为  $\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H - T\Delta_{\text{mix}}S$ , 其中  $\Delta_{\text{mix}}H$  和  $\Delta_{\text{mix}}S$  分别为混合焓与混合熵,  $T$  为温度, 而随着温度从 0 K 升高,  $\Delta_{\text{mix}}S$  增加将逐渐占主导地位, 这可能引发原子无序并同时使体系稳定性增加<sup>[21]</sup>. 考虑到  $\text{Fe}_2\text{RuSi}$  在基态时  $\text{L}_{21}\text{B}$  结构与 XA 结构的能量差  $\Delta E$  只有 0.04 eV, 实验样品是在高温熔炼退火得到, 此时的冷却过程可能造成样品一定程度上偏离热力学平衡态, 将在高温产生的原子反占位“冻结”到室温, 这些都会导致在室温有较多的 A-C 混乱占位被保留下来, 从而形成  $\text{L}_{21}\text{B}$  结构. 但这并不影响前面得到的 Ru 在 p-d 共价杂化作用下有强烈占据 A, C 位的趋势这一结论.

从另一个角度讲, 此  $\Delta E$  也可以用于评价一种 Heusler 合金是否容易形成  $\text{L}_{21}\text{B}$  结构, 一般来说当  $\Delta E$  较大时材料更容易形成高有序的 XA 结构, 而当  $\Delta E$  较小时将可能在较高温度转变为  $\text{L}_{21}\text{B}$  结构. 由于 A-C 位原子混乱对于 Heusler 合金的电子结构可能有明显影响, 在今后的工作中对 Heusler 合金中  $\text{L}_{21}\text{B}$  与 XA 结构的竞争加以研究是很有必要的.

在图 6 中我们给出了  $\text{Fe}_2\text{RuSi}$  样品在 5 K 下测量的磁化曲线, 它表现出了明显的铁磁性行为, 得到的饱和磁矩为  $4.87 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ , 通过与表 1 中计算得到的不同结构的总磁矩相比较, 可以发现计算与实验符合最好的是  $\text{L}_{21}\text{B}$  结构, 为  $4.76 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ , 而 XA 结构的总磁矩为  $4.63 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ , 也与实验值相差不大, 这与前面 X 射线衍射得到的结果是一致的. 计算结果表明  $\text{Fe}_2\text{RuSi}$  为典型的铁磁体, 无论是 XA 还是  $\text{L}_{21}\text{B}$  结构, 其总磁矩主要来自 Fe 原子特别是 Fe(B) 的贡献, 这与 DOS 图中 Fe(B) 态密度在晶体场作用下存在明显的交换劈裂是一致的. 而 Ru 的磁矩较小, 对总磁矩的贡献不大. 进一步的比较还可以发现在形成  $\text{L}_{21}\text{B}$  结构后, A, C 位 Fe 的磁矩与 XA 结构相比有所增加, 这带来了总磁矩的上升.

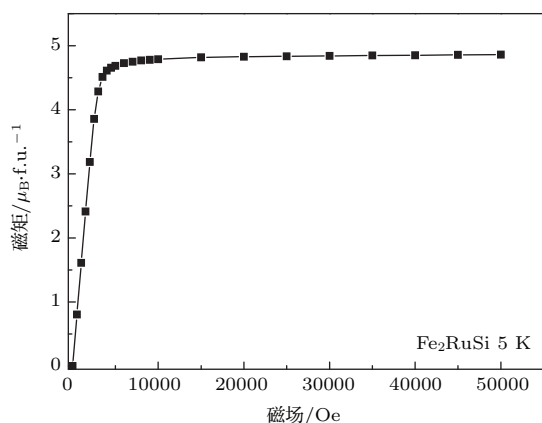
图6 在5 K温度下测得Fe<sub>2</sub>RuSi的磁化曲线

Fig. 6. Magnetization curve of Fe<sub>2</sub>RuSi at 5 K in a field up to 5 T.

## 4 结 论

我们制备了Heusler合金Fe<sub>2</sub>RuSi并对其原子占位、电子结构与磁性进行了研究. 第一性原理计算结果表明虽然Fe<sub>2</sub>RuSi中Fe与Ru均有8个价电子, 但是Ru仍然表现出了强烈的占据A, C晶位的倾向. 在0 K基态, 系统总能最低的是Fe与Ru分别占据A, C晶位形成XA结构, 次低的是Fe, Ru在A, C位混乱占据的L<sub>2</sub>1B结构, 两者能量差为0.04 eV, 而Ru进入B位的L<sub>2</sub>1结构能量最高. 这表明决定Heusler合金中过渡族原子占位的因素除价电子数以外还可能有原子半径和共价杂化作用等. 通过对态密度和差分电荷密度的分析, 我们发现Heusler合金中主族元素电子与最近邻过渡族元素之间的p-d共价杂化对Heusler合金的原子占位有明显影响, 在XA结构中Ru与Si和Fe(B)之间都存在明显的杂化作用, 而在高能的L<sub>2</sub>1结构中, Si与最近邻的Fe(A,C)杂化作用相当弱. XRD测量表明Fe<sub>2</sub>RuSi中存在A, C位之间的Fe-Ru反占位, 室温形成能量次高的L<sub>2</sub>1B结构而非XA结构, 这主要是由于随温度从0 K增加, 混合熵对自由能的贡献增加, 引起原子自发的混乱占位, 同时XA与L<sub>2</sub>1B结构很小的能量差也是重要的影响因素. 在5 K下Fe<sub>2</sub>RuSi的饱和磁矩为4.87 μ<sub>B</sub>/f.u., 与计算值符合得相当好.

## 参考文献

- [1] de Groot R A, Mueller F M, van Engen P G, Buschow K H J 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 2024
- [2] Liu X H, Lin J B, Liu Y H, Jin Y J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107104 (in Chinese) [刘新浩, 林景波, 刘艳辉, 金迎九 2011 物理学报 **60** 107104]
- [3] Sakuraba Y, Izumi K, Iwase T, Bosu S, Saito K, Takanashi K, Miura Y, Futatsukawa K, Abe K, Shirai M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094444
- [4] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, O'handley R C, Kokorin V V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966
- [5] Kainuma R, Imano Y, Ito W, Sutou Y, Morito H, Okamoto S, Kitakami O, Oikawa K, Fujita A, Kanomata T, Ishida K 2006 *Nature* **439** 957
- [6] Chadov S, Qi X, Kübler J, Fecher G H, Felser C, Zhang S C 2010 *Nat. Mater.* **9** 541
- [7] Ouardi S, Fecher G H, Felser C, Kübler J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 100401
- [8] Zhu W, Liu E K, Zhang C Z, Qin Y B, Luo H Z, Wang W H, Du Z W, Li J Q, Wu G H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 027502 (in Chinese) [朱伟, 刘恩克, 张常在, 秦元斌, 罗鸿志, 王文洪, 杜志伟, 李建奇, 吴光恒 2012 物理学报 **61** 027502]
- [9] Kandpal H C, Fecher G H, Felser C 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 1507
- [10] Luo H Z, Xin Y P, Liu B H, Meng F B, Liu H Y, Liu E K, Wu G H 2016 *J. Alloys Compd.* **665** 180
- [11] Kobayashi Y, Katada M, Sano H, Okada T, Asai K, Iwamoto M, Ambe F 1990 *Hyperfine Interact.* **54** 585
- [12] Kobayashi Y, Asai K, Okada T, Ambe F 1994 *Hyperfine Interact.* **84** 131
- [13] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [14] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr.* **220** 567
- [15] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [16] Endo K, Kanomata T, Nishihara H, Ziebeck K R A 2012 *J. Alloys Compd.* **510** 1
- [17] Gelatt C D, Williams A R, Moruzzi V L 1983 *Phys. Rev. B* **27** 2005
- [18] Wei Z Y, Liu E K, Chen J H, Li Y, Liu G D, Luo H Z, Xi X K, Zhang W, Wang W H, Wu G H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 022406
- [19] Zhang H, Xiao M Z, Zhang Y G, Lu G X, Zhu S L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 026103 (in Chinese) [张辉, 肖明珠, 张国英, 路广霞, 朱圣龙 2011 物理学报 **60** 026103]
- [20] Feng Y, Rhee J Y, Wiener T A, Lynch D W, Hubbard B E, Sievers A J, Schlager D L, Lograsso T A, Miller L L 2001 *Phys. Rev. B* **63** 165109
- [21] Kreiner G, Kalache A, Hausdorf S, Alijani V, Qian J F, Shan G C, Burkhardt U, Ouardi S, Felser C 2014 *Anorg. Allg. Chem.* **640** 738

# Site preference in isoelectronic Heusler alloy Fe<sub>2</sub>RuSi\*

Xin Yue-Peng Ma Yue-Xing Hao Hong-Yue Meng Fan-Bin Liu He-Yan Luo Hong-Zhi†

(School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

( Received 1 April 2016; revised manuscript received 16 May 2016 )

## Abstract

The site preference, electronic structure, and magnetism of Heusler alloy Fe<sub>2</sub>RuSi are investigated theoretically and experimentally. The magnetic and electronic properties of Heusler alloys are strongly related to the atomic ordering and site preference in them. Usually, the site preference of the transition metal elements is determined by the number of their valence electrons. However, the recent results suggest that some new possible factors such as atomic radius should also be considered. Here we compare the phase stabilities of several different atomic orderings like XA, L2<sub>1</sub>, DO3, L2<sub>1</sub>B in Fe<sub>2</sub>RuSi, in which Fe and Ru atom have 8 valence electrons each, thus the influence of “number of their valence electrons” can be omitted. First-principles calculations suggest that Ru atom prefers entering sites *A* and *C* in the lattice. In ground state, the most stable structure is of XA type, in which Fe and Ru atoms occupy *A* and *C* sites, respectively and the second stable structure is L2<sub>1</sub>B type, in which Fe and Ru atoms occupy *A* and *C* sites randomly. With Ru atom entering into the *B* site, the total energy increases rapidly. Thus there is still a strongly preferable occupation of Ru though Fe and Ru atom are isoelectronic. This confirms that the “valence electrons rule” may be not enough to determine the site preference of the transition metal element in Heusler alloy. The preferable occupation of Ru atom in Fe<sub>2</sub>RuSi can be explained from the electronic structure. It is found that in the XA DOS, there is strong hybridization between the electrons of the nearest Ru and Si or Fe (*B*) atom. However, in the high energy L2<sub>1</sub> structure the hybridization between Ru and the nearest Fe (*A*, *C*) is weak, which reduces its phase stability. This is confirmed further by the charge density difference calculation. Single phase Fe<sub>2</sub>RuSi with a lattice parameter of 5.79 Å is synthesized successfully. Comparing the superlattice reflections (111) and (200) in the experimental XRD pattern with those in the simulated patterns for different structures, we find that Fe<sub>2</sub>RuSi crystallizes in L2<sub>1</sub>B structure rather than the most stable XA one at room temperature, which mainly originates from the contribution of mixed entropy to the free energy, and its caused atomic disorder at high temperatures. This disorder can be retained during the cooling procedure, while it does not influence the conclusion that Ru atom prefers the (*A*, *C*) sites in Fe<sub>2</sub>RuSi strongly. Finally, the saturation magnetization  $M_s$  at 5 K is 4.87  $\mu_B$ /f.u., which agrees well with the theoretical result. The large total magnetic moment mainly comes from the contributions of Fe, especially Fe magnetic moments on *B* sites.

**Keywords:** Heusler alloy, Fe<sub>2</sub>RuSi, electronic structure, site preference

**PACS:** 71.15.Nc, 71.20.-b, 75.50.Bb, 75.30.Cr

**DOI:** 10.7498/aps.65.147102

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11474343, 51371075) and the Foundation of Hebei Provincial Education Department, China (Grant No. BJ2014012).

† Corresponding author. E-mail: [luo\\_hongzhi@163.com](mailto:luo_hongzhi@163.com)