

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
НАУКОВО-НАВЧАЛЬНИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
КАФЕДРА ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри

_____ Монастирський Г.Є.
(підпис) (ініціали, прізвище)
«18» _____ червня 2022 р.

Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності _____ 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»
(код та назва спеціальності)

на тему: _____
Вплив атомних заміщень на електронну структуру
напів-гейслерових сплавів $Pt_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Ni, Au; x = 0.0 \div 1.0$)

Виконав: студент _____ 6 _____ курсу, групи _____ ФФ-01мн
Крук Антон Сергійович
(прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Керівник _____ доцент кафедри прикладної фізики ФТІ, к.т.н., Загородній В.В.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультант _____ чл.-кор. НАН України, професор, д-р ф.-м. н, Уваров В.М.
(назва розділу) (посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище, ініціали) (підпис)

Рецензент _____ ст.н.с. ІМФ імені В.К. Курдюмова НАН України, к. ф.-м.н Тихонович. В.В.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2022 р.

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація за обсягом становить 74 сторінок, містить 19 рисунок, 3 таблиці та 92 джерела за переліком посилань.

Матеріали з незвичним набором властивостей завжди привертали увагу вчених. Однією з таких груп матеріалів є сімейство сполук Гейслера. Фази Гейслера (структури $L2_1$), мають загальну формулу X_2YZ з катіонами X і Y та аніонами Z у їхніх кристалічних ґратках. Напів-Гейслерові фази ($C1_b$ -структури) мають таку ж структуру, за винятком того, що один з атомів X відсутній, що дає загальну формулу XYZ . Незважаючи на свою більш ніж сторічну історію, вони все ще залишаються полем активних досліджень. Постійно виникають нові властивості та нові області застосування. Гнучка електронна структура сплавів Гейслера дозволяє об'єднати різні функції та властивості в межах одного матеріалу. Саме багатофункціональні матеріали, такі як сплави Гейслера, зроблять революцію у багатьох галузях науки та техніки.

Метою даної роботи є поглиблення знань про вплив електронної структури напів-гейслерових сплавів на їх властивості, шляхом моделювання та аналізу енергетичних характеристик, спінових та зарядових станів атомів, природи міжатомних хімічних зв'язків, структури валентних зон і зон провідності напів-гейслерових сплавів.

Об'єктом дослідження є характеристики електронної структури напів-гейслерових сплавів.

Предметом дослідження є вплив концентрації Ni та Au у напів-гейслеровому сплаві $Pt_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Ni, Au$; $x = 0.0 \div 1.0$) на його характеристики.

Дослідження проводились шляхом моделювання сплавів за допомогою програмного комплексу WIEN2k. Різні підходи були застосовані для моделювання на різних етапах. До прикладу бази APW+lo використовувались

для апроксимації хвильових функцій 3d-електронів усіх атомів, а бази LAPW використовуються для хвильових функцій решітки валентних електронів.

В результаті проведеного дослідження було встановлено вплив атомів заміщення на електронну структуру сплавів $\text{Pt}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Au}$; $x = 0.0 \div 1.0$), і як наслідок зміну їх властивостей. Обидва елементи заміщення збільшують значущість йонних зв'язків. Збільшення концентрації атомів заміщення призводить до переходу сплаву у напівметалічний стан, проте для Au при $x = 0,75$ і $x = 1$ відбувається перехід у стан металеві провідності. Заміщення атомів платини призводить до поляризованості електронів, що в свою чергу призводить до утворення магнітного моменту сполуки. Найбільший внесок у загальний магнітний момент в обох випадках дають електрони Mn d орбіталі.

Результати роботи було опубліковано в Українському фізичному журналі.

Ключові слова:

зонні розрахунки, сплави Гейслера, електронна будова, магнітні моменти, поляризовані електронні стани, спінтроніка.

ABSTRACT

The master's dissertation consists of 74 pages, contains 19 figures, 3 tables and 92 sources according to the list of references.

Materials with an unusual set of properties have always attracted the attention of scientists. One such group of materials is the Heusler family of compounds. Heusler phases ($L2_1$ structures) have the general formula X_2YZ with X and Y cations and Z anions in their crystal lattices. Half-Heusler phases ($C1_b$ structures) have the same structure, except that one of the X atoms is missing, which gives the general formula XYZ . Despite more than a century of their history, they still remain a field of active research. New properties and new areas of application are constantly emerging. The flexible electronic structure of Heusler alloys allows you to combine different functions and properties within one material. It is multifunctional materials, such as Heusler alloys, that will revolutionize many fields of science and technology.

The aim of this work is to deepen knowledge about the influence of electronic structure of half-Heusler alloys on their properties by modeling and analyzing energy characteristics, spin and charge states of atoms, nature of interatomic chemical bonds, structure of valence bands and conduction bands of half-Heusler alloys.

The object of research is the characteristics of the electronic structure of half-Heusler alloys.

The subject of the study is the influence of the concentration of Ni and Au in the half-Heusler alloy $Pt_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Ni, Au; x = 0.0 \div 1.0$) on its characteristics.

The research was conducted by modeling alloys using the WIEN2k software package. Different approaches have been used for modeling at different stages. For example, APW + lo bases were used to approximate the wave functions of 3d electrons of all atoms, and LAPW bases were used to approximate the wave functions of other valence electrons.

As a result of the study, the effect of substitution atoms on the electronic structure of $Pt_{1-x}M_xMnSb$ alloys ($M = Ni, Au; x = 0.0 \div 1.0$) was established, and as

a consequence, their properties changed. Both substitution elements increase the significance of ionic bonds. Increasing the concentration of substitution atoms leads to the transition of the alloy to the semi-metallic state, but for Au at $x = 0.75$ and $x = 1$ there is a transition to the state of metallic conductivity. Substitution of platinum atoms leads to polarization of electrons, which in turn leads to the formation of the magnetic moment of the compound. The greatest contribution to the total magnetic moment in both cases is made by the electrons of the Mn d orbital.

The results were published in Ukrainian Journal of Physics.

Key words:

bandstructure calculations, Heusler alloys, bandstructure, magnetic moments, polarized bandstructure state, spintronic.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	7
ВСТУП	8
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	10
КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ГЕЙСЛЕРОВИХ І НАПІВ-ГЕЙСЛЕРОВИХ СПЛАВІВ	14
Наповнені тетраедричні структури	17
Фази Новотного-Юза	18
Напів-гейслерові сполуки	21
Сполуки Гейслера	25
ВПЛИВ СТРУКТУРИ СПОЛУК НА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ	28
Невпорядкованості в напів-гейслерових сполуках	28
Невпорядкованості в сполуках гейслера	32
МАГНЕТИЗМ У НАПІВ-ГЕЙСЛЕРОВИХ СПОЛУКАХ І СПОЛУКАХ ГЕЙСЛЕРА	37
Напівметалічний феромагнетизм в напів-гейслерових сполуках	38
МАГНІТООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	40
МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ	42
Метод LAPW	42
Метод APW+lo	44
Методика розрахунків	45
РЕЗУЛЬТАТИ ПРОВЕДЕНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ	47
Концентраційні залежності $Q(x)$ та $a(x)$ у сплавах $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$	48
Концентраційні залежності $Q(x)$ та $a(x)$ у сплавах $Pt_{1-x}Au_xMnSb$	50
Енергетичні структури валентних зон	52
Густини електронних станів сплаву $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$	52
Густини електронних станів сплаву $Pt_{1-x}Au_xMnSb$	54
Магнітні властивості	57
Магнітні моменти та поляризація сплавів $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$	57
Магнітні моменти та поляризація сплавів $Pt_{1-x}Au_xMnSb$	59
ВИСНОВКИ	62
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	64

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ГЦК	Гранецентрована кубічна (гратка)
ОЦК	Об'ємноцентрована кубічна (гратка)
LMTO	linear muffin-tin orbital (method) – лінійно орбітально пудинговий (метод)
COHP	crystal orbital Hamiltonian population – кристалічна орбітальна гамільтонова популяція
RE	Rare earth – рідкоземельні (метали)
XRD	дифракція рентгенівських променів
ЯМР	ядерний магнітний резонанс
EXAFS	Extended x-ray absorption fine structure – Протяжна тонка структура рентгенівського спектропоглинання
НМФ	Напівметалічний феромагнетик
ГМО	Гігантський магнітоопір
МО	магнітооптичний

ВСТУП

Різноманітні матеріали зі складною кристалічною структурою, які демонструють незвичні електромагнітні властивості, завжди привертали значну увагу як теоретиків, так і експериментаторів з метою використання цих нетрадиційних властивостей у можливих практичних застосуваннях. Однією з таких груп матеріалів, які зараз активно досліджуються, є сполуки Гейслера. Вихідні сполуки Гейслера, так звані повні фази Гейслера (структури $L2_1$), мають загальну формулу X_2YZ з катіонами X і Y та аніонами Z у їхніх кристалічних ґратках. Електропозитивні елементи найчастіше представлені перехідними металами або рідкісноземельними елементами, тоді як електронегативні елементи представлені металоїдами або металами другої половини періодичної системи, такими як Si, Sn, Sb, Al, Pb, Bi. На рис.1 показаний огляд можливих комбінацій елементів, що утворюють ці матеріали. Напів-Гейслерові фази ($C1_b$ -структури) мають таку ж структуру, за винятком того, що один з атомів X відсутній, що дає загальну формулу XYZ [1].

<

Рис.1. Періодична система хімічних елементів, що наглядно демонструє можливі комбінації елементів, які утворюють сплави Гейслера згідно кольорової схеми[2]

Сьогодні, більше ніж через століття після їх відкриття Фрідріхом Гейслером, вони все ще залишаються полем активних досліджень. Постійно з'являються нові властивості та потенційні сфери застосування. Надзвичайно гнучка електронна структура сплавів Гейслера пропонує набір інструментів, який дозволяє реалізувати потрібні, але, здавалося б, суперечливі функції в межах однієї потрібної сполуки. Пристрої, засновані на багатофункціональних властивостях, тобто на комбінації двох або більше функцій, таких як надпровідність і топологічні крайові стани, зроблять революцію в технологічних застосуваннях. Великий інтерес викликають дослідження в області термоелектрики та сонячних елементів. Широкий спектр їх багатофункціональних властивостей виражається також у надзвичайних магнітооптичних, магнітоелектронних і магнітокалоричних властивостях. Найяскравішим прикладом є поєднання магнетизму та виняткових транспортних властивостей у спінтронних пристроях. Щоб скористатися надзвичайно високим потенціалом сполук Гейслера, розглядаються прості правила для розуміння структури, електронної структури та їх зв'язку з властивостями.

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Історію одного з найцікавіших класів матеріалів можна простежити з 1903 року, коли Фрідріх Гейслер виявив, що сплав із складом Cu_2MnAl поводить ся як феромагнетик, хоча жоден з його складових елементів сам по собі не є магнітним [3, 4]. Цей матеріал і сімейство подібних сплавів, які на даний момент включають величезну колекцію з понад 1000 сполук, тепер відомі як сплави або ж фази Гейслера.

Дивно, але властивості багатьох сполук Гейслера можна передбачити, просто підрахувавши кількість валентних електронів. Наприклад, немагнітні сполуки Гейслера з приблизно 27 валентними електронами є надпровідними. Напівпровідники представляють ще один великий підклас із понад 250 представниками і вважаються новими матеріалами для енергетичних технологій. Їх ширину забороненої зони можна легко налаштувати від 0 до ≈ 4 еВ, змінюючи їх хімічний склад. Таким чином, вони привернули неабияку увагу як потенційні кандидати для застосування як сонячних і термоелектричних елементів. Фактично, нещодавно було продемонстровано чудові термоелектричні властивості матеріалів на основі TiNiSn [5]. На основі їх розрахованих електронних зонних структур лише нещодавно було передбачено новий клас сполук Гейслера: багатофункціональні топологічні ізолятори, тобто новий стан речовини, в якому спін-поляризовані крайові та поверхневі стани топологічно захищені від розсіювання домішок. Введення багатофункціональності, тобто поєднання двох або більше функціональних можливостей, таких як надпровідність і топологічні крайові стани в одному матеріалі, легко можливе в потрібних сполуках. Великий клас магнітних сполук X_2YZ демонструє всі види магнітної поведінки та багатофункціональні магнітні властивості, такі як магнітооптичні, магнітокалоричні та магнітоструктурні характеристики. Велике сімейство магнітоелектричних сполук Гейслера, напівметалічні феромагнетики є напівпровідниковими для електронів з однією орієнтацією спіну, тоді як вони є металевими для

електронів з протилежною орієнтацією спіну. Такі сполуки демонструють майже повністю спін-поляризовані електрони провідності, що робить їх придатними матеріалами для спінтронних застосувань. Напівметалічні сполуки Гейслера на основі Co_2 постійно привертають інтерес завдяки своїм високим температурам Кюрі і фактично використовуються сьогодні в магнітних тунельних переходах [2].

Напівгейслерові сплави NiMnSb і PtMnSb були предметом інтенсивних експериментальних і теоретичних досліджень з початку 1980-х років. У 1983 році де Грут і співробітники [6] за допомогою розрахунків *ab-initio* виявили, що один із напів-гейслерових сплавів, NiMnSb , є напівметалевим. Цей висновок підтверджується в ряді інших робіт – див., наприклад, огляди [7, 8]. Сполуки Гейслера типу Clb , привернули велику увагу з моменту відкриття дуже сильного ефекту Керра в PtMnSb [9]. Цей незвичний ефект, максимум $1,3^\circ$ при 1,7 еВ у спектрі обертання Керра при кімнатній температурі, пояснюється незвичайною електронною структурою цього матеріалу. Це значення було протягом багатьох років рекордним обертанням Керра, що спостерігається в з'єднанні перехідного металу при кімнатній температурі, і тому називається «гігантським» ефектом Керра [10].

Майже одночасно з експериментальним відкриттям було повідомлено про теоретичне відкриття так званої «напівметалевої» природи PtMnSb [6]. Напівметалічність означає, що матеріал є металевим для електронів з одним напрямком спіна, але напівпровідником для електронів з іншим напрямком спіна. Така особливість може призвести до незвичайних магнітотранспортних та оптичних властивостей [10]. Але переконливих експериментальних підтверджень напівметалевої природи сплаву PtMnSb в літературі немає.

Напівметалева структура сплавів NiMnSb і PtMnSb передбачає, що електрони провідності на рівні Фермі повинні бути повністю спін-поляризовані. Проте експериментальні дослідження напівгейслерового сплаву NiMnSb не виявили 100% поляризації [11]. Крім того, у розрахунках [7, 8] було

отримано значення лише 66,5% для поляризації валентних електронів на рівні Фермі у з'єднанні PtMnSb.

Послідовний перехід PtMnSb $\rightarrow$ NiMnSb досліджували в [11 - 13] за допомогою системи твердих розчинів сплавів Pt_{1-x}Ni_xMnSb ($x = 0,0 \div 1,0$). Тут встановлено, що цей перехід не призводить до зміни симетрії кристалічних ґрат розчинів. За допомогою дифракції рентгенівських променів були визначені параметри їх кубічних решіток, виміряні магнітні, температурні та магнітооптичні характеристики.

Оффернесом та колегами було передбачено досить сильний ефект Керра у сплаві AuMnSb, що перевищує -1° в області 0,5-0,8 еВ [14]. Кристалічну структуру та магнітні властивості сполук Pt_{1-x}Au_xMnSb досліджували за допомогою рентгенівської дифракції та магнітометрії в [13]. Тут виявлено, що параметри решітки цих сполук зростають із збільшенням концентрації Au.

Існує ряд робіт, присвячених зонним розрахункам напів-гейслерових сполук [6, 15 - 18]. Тут обговорюються енергетична зонна структура, магнітні моменти на атомах і в примітивних кристалічних комірках, наводяться докази приналежності сполуки до ряду напівметалів, розглядається вплив утворення атомних розладів на характеристики електронної структури сполук. Коментуючи ці роботи, можна додати, що вони недостатньо прояснили питання впливу атомного складу сполук на їх електронну будову. Зокрема, не приділяється уваги висвітленню ролі атомних заміщень у сплавах Гейслера на характеристики їх електронної структури.

Підбиваючи підсумки слід підкреслити, що, не зважаючи на майже 40 річну історію дослідження сплавів PtMnSb, NiMnSb і AuMnSb, вичерпної інформації про їх структуру і властивості в літературі так і немає. Це пов'язано як зі складністю виплавки сплавів із впорядкованими структурами, оскільки неупорядкованість напряду впливає на властивості сплавів, так і з застосовуваними експериментальними методами дослідження, які часто є певною мірою обмеженими і не дають повної картини. Напівгейслерові сплави PtMnSb, NiMnSb і AuMnSb викликають велику цікавість у наукової спільноти,

оскільки сплави PtMnSb та NiMnSb мають напівметалевий характер і проявляють феромагнітні властивості, а сплави AuMnSb разом з PtMnSb мають сильно виражений магнітооптичний ефект Керра. Експериментальні дослідження переходів PtMnSb $\rightarrow$ NiMnSb та PtMnSb $\rightarrow$ AuMnSb продемонстрували деякі цікаві тенденції у ході заміщення атомів платини атомами нікелю та золота відповідно. Проте жодне з досліджень не дало повної інформації про їх енергетичні характеристики, спінові та зарядові стани атомів, природу міжатомних хімічних зв'язків, структуру валентних зон і зон провідності. Дослідженню та порівнянню вище зазначених характеристик у кінцевих сплавах PtMnSb, NiMnSb і AuMnSb, а також у їх проміжних формах Pt_{1-x}M_xMnSb alloys (M = Ni, Au; x = 0.0 ÷ 1.0) присвячена данна робота.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ГЕЙСЛЕРОВИХ І НАПІВ-ГЕЙСЛЕРОВИХ СПЛАВІВ

Існують два різні сімейства сполук Гейслера: одне зі складом 1:1:1, а інше зі стехіометрією 2:1:1. Сполуки першого сімейства мають загальну формулу XYZ і кристалізуються в нецентросиметричній кубічній структурі (просторова група № 216, $F43m$, $C1_b$), яка є потрійним упорядкованим варіантом структури CaF_2 і може бути отримана з тетраедричної ZnS- типу структури шляхом заповнення ділянок октаедричної решітки (рис. 2). Характерною ознакою цього типу напів-гейслерових структур є три взаємопроникаючі ГЦК підгратки, кожна з яких зайнята атомами X, Y і Z. Відповідні зайняті позиції Вайкоффа: 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) і 4c (1/4, 1/4, 1/4). У принципі, в рамках цього типу структури можливі три нееквівалентні атомні розташування, як узагальнено в таблиці 1 [2].

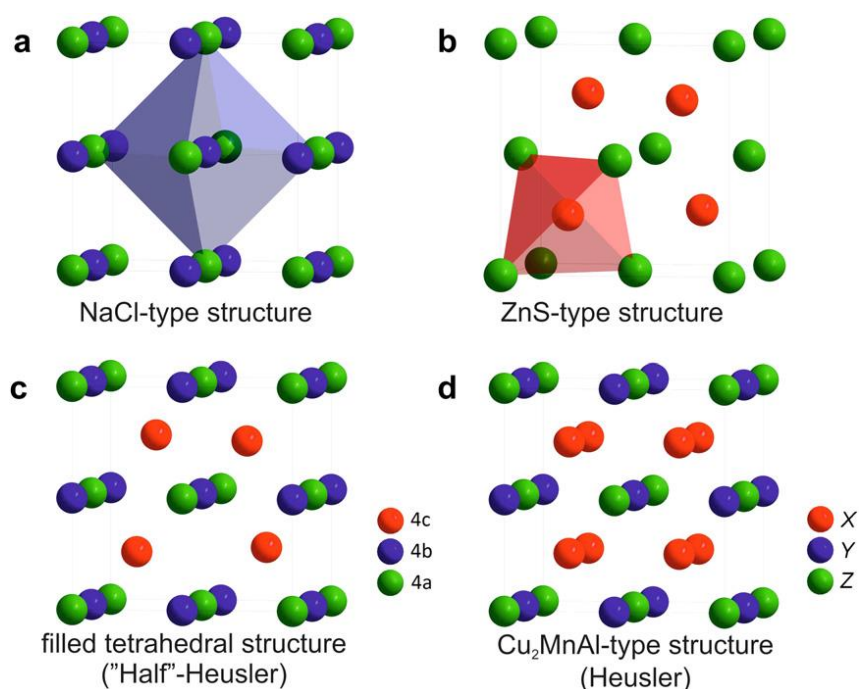


Рис.2. (а) Структура кам'яної солі, (б) структура цинкової обманки та їх зв'язок зі (с) напів-гейслеровою структурою та (д) структурою Гейслера [2]

Таблиця 1

Нееквівалентна зайнятість комірок в структурі типу $C1_b$. Атоми на позиціях Вайкоффа 4a і 4c утворюють підрешітку типу ZnS; атоми на 4b займають октаедричні отвори [2]

	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

Як правило, напів-гейслерові структури можна розглядати як ZnS підґратку (позиції Вайкоффа 4a і 4c), в якій зайняті октаедричні ділянки (4b). Цей опис підкреслює взаємодію ковалентного зв'язку між двома елементами, що відіграє важливу роль для електронних властивостей матеріалу. На відміну від цього, варто зазначити, що атоми в положенні 4a і 4b будують підґратку типу NaCl, тобто їх взаємодія має сильний іонний характер. Конкретне впорядкування атомів дуже залежить від хімічної природи елементів. Як правило, часто спостерігається атомне впорядкування за двома типами I та II (див. таблицю 1). У MgAgAs Ag і аніонний As утворюють ковалентну ZnS-підґратку, а Mg і Ag будують решітку типу NaCl. Отже, As восьмикратно координується одновалентними і двовалентними катіонами. Незважаючи на те, що MgAgAs є прототипом всіх напів-гейслерових сполук, необхідно уточнити, що цей матеріал насправді кристалізується з іншим порядком атомів, ніж більшість інших напів-гейслерових сполук. MgCuSb є прикладом, який правильно представляє розташування атомів у більшості напів-гейслерових матеріалів; тут Cu і аніонний Sb утворюють ZnS-підрешітку, а електропозитивний Mg і електронегативний Sb займають іонну підґратку типу NaCl. Таким чином, Cu координується чотирма атомами Mg і чотирма атомами Sb у вигляді ідеального куба [2].

Яка із цих двох описаних атомних композицій є кращою, залежить, з одного боку, від різниці розмірів між залученими атомами, а з іншого — від виду міжатомної взаємодії. Якщо різниця розмірів залучених катіонів досить мала (Mg, Ag), аніон має вісім катіонів у цій координаційній сфері, і кожен катіон оточений чотирма аніонами. З металоорганічної хімії добре відомо, що деякі метали виявляють сильну тенденцію до утворення ковалентних зв'язків, наприклад Mg, Ag або Li. Ця властивість підтримує формування ковалентної решітки типу ZnS, якщо такі елементи містяться в сполуках. Прикладами є LiAlSi, LiMgSb та обговорений вище MgAgAs. Однак, якщо катіони демонструють чіткі відмінності в розмірах і взаємодія метал-метал є домінуючою, як це має місце в MgCuSb, аніон (Sb) координується чотирма катіонами (Cu), Cu, зі свого боку, чотирма аніонами і чотирма катіонами і Mg чотирма катіонами.

Сполуки Гейслера X_2YZ кристалізуються в кубічній просторовій групі $Fm\bar{3}m$ (просторова група № 225) із Cu_2MnAl ($L2_1$) в якості прототипу [3, 4, 19, 20]. Атоми X займають позицію Вайкоффа 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), а атоми Y і Z розташовані на 4a (0, 0, 0) і 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) відповідно. Подібно до напівгейслерових матеріалів, ця структура складається з чотирьох взаємопроникаючих ГЦК підґраток, дві з яких однаково зайняті X. Решітку типу кам'яної солі утворює найменший і найбільш електропозитивний елемент (Y і Z). Через іонний характер їх взаємодії ці елементи координовані октаедрично. З іншого боку, усі тетраедричні діри заповнені X. Цю структуру також можна розуміти як підґратку типу цинкової обманки, створену одним X і Z, другий X займає решту тетраедричних отворів, тоді як Y знаходиться в октаедричних отворах. Ці співвідношення проілюстровані на рис. 2. У літературі сполуки Гейслера часто описуються CsCl-подібною надструктурою. Це справедливо за припущення неупорядкованості на місцях Y і Z і якщо краї елементарної комірки Гейслера зміщені на ($1/4, 1/4, 1/4$) відносно комірки $Fm\bar{3}m$. Комбінація обох ГЦК-ґраток позиції X призводить до простої кубічної ґратки. Атоми Y і Z займають центри простої кубічної

решітки, що призводить до надструктури, подібної до CsCl. Такого роду розлад між Y і Z часто спостерігається в напівметалевих структурах Гейслера, але не впливає суттєво на властивості. Цей опис забезпечує інтуїтивне розуміння одного правила проектування: комбінація двох бінарних сплавів, що кристалізуються в структурі типу CsCl, призводить до утворення сполук Гейслера [2].

На додаток до структури, описаної вище, спостерігається зворотна структура Гейслера, якщо атомний номер Y вищий за атомний номер X того ж періоду ($Z(Y) > Z(X)$), однак вона також може з'явитися у сполуках з перехідними металами різних періодів. У всіх випадках елемент X є більш електропозитивним, ніж Y. Отже, X і Z утворюють решітку кам'яної солі для досягнення октаедричної координації для X. Решта атомів X і атоми Y заповнюють тетраедричні отвори з чотирикратною симетрією. Структура все ще описується чотирма взаємопроникаючими ГЦК підгратками, однак атоми X не утворюють просту кубічну решітку. Замість цього вони розміщені на позиціях Вайкоффа 4a (0, 0, 0) і 4d ($3/4, 3/4, 3/4$), тоді як атоми Y і Z розташовані в 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) і 4c ($1/4, 1/4, 1/4$) відповідно. Прототипом цієї структури є CuHg_2Ti з просторовою групою $F43m$ (просторова група № 216). Також можна підкреслити відмінність від звичайних сполук Гейслера, виразивши формулу як $(XY) X'Z$. Ця обернена структура Гейслера часто спостерігається для матеріалів на основі Mn_2 з $Z(Y) > Z(\text{Mn})$. Добре вивченим прикладом є сполука Mn_2CoSn або $(\text{MnCo})\text{MnSn}$ [20, 30]. У випадку четвертинних сполук Гейслера є два різних елементи X і X'. Вони розташовані в позиціях 4a і 4d відповідно, Y розміщено на 4b і Z на 4c [2].

Наповнені тетраедричні структури

Потрійні напівпровідники зі стехіометрією 1:1:1 тісно пов'язані з кремнієм і бінарними напівпровідниками, такими як GaAs. Починаючи з бінарної решітки, потрійні матеріали можуть бути отримані шляхом

додавання атомів у вакантні ділянки решітки. Тому ці сполуки називають «наповненими тетраедричними структурами». Усередині цього класу матеріалів необхідно розрізняти кілька підгруп: фази Новотного-Юза $A^I B^{II} C^V$ з $A^I = \text{Li, Cu, Ag}$, $B^{II} = \text{Be, Mg, Zn, Cd}$ і $C^V = \text{N, P, As, Sb, Bi}$ - добре відомі напівпровідники із широкою забороненою зоною [22 - 25]. Вперше про них прозвітували Юз і Хунд у 1940-х роках [22, 23] і згодом у 1980-х роках вони стали предметом широких теоретичних досліджень [26- 28]. Безіменні фази $A^I B^{III} C^{IV}$ (наприклад, LiAlSi [29] і LiGaSi [31]) і фази $A^{II} B^{II} C^{IV}$ (наприклад, Mg_2Si [32]) також належать до групи заповнених тетраедричних структур. Якщо в матеріалах містяться перехідні метали, їх називають напів-гейслеровими сполуками.

Основний матеріал Si є ковалентним матеріалом із направленими зв'язками вздовж ліній з'єднання. У LiAlSi більша частина щільності заряду розташована на кремнії, однак направлений зв'язок всередині підгратки $[\text{AlSi}]$ все ще спостерігається. Ця ковалентна взаємодія стає слабшою при переході до LiMgN , де щільність заряду накопичується на атомах азоту. TiCoSb демонструє проміжний випадок, коли важливу роль відіграє комбінація ненаправлених (іонна взаємодія) та направлених зв'язків (ковалентна взаємодія). Ці міркування показують, що різниця в електронегативності є важливим фактором, що визначає природу зв'язку матеріалів, які, на перший погляд, здаються дуже схожими.

У подальших підрозділах буде більш детально розглянуто моделі фаз Новотного-Юза, напів-гейслерових фаз і фаз Гейслера, а також будуть описані виняткові властивості цих напівпровідникових матеріалів.

Фази Новотного-Юза

Властивості фаз Новотного-Юза сильно визначаються їх кристалічним порядком і отриманою електронною структурою.

Хімічний зв'язок у цих сполуках проілюстровано на рис. 3 на прикладі LiAlSi . Як описано в попередньому розділі, Al і Si утворюють підґратку типу цинкової обманки. Іонна підґратка типу NaCl утворена Li та Al за аналогією з MgAgAs . Через ковалентну природу тетраедричної підґратки хімічний зв'язок між відповідними атомними орбіталями можна описати молекулярним орбітальним підходом. Гібридизовані sp^3 атомні орбіталі Al і Si утворюють набір з чотирьох вироджених орбіталей зв'язку та розпушуючих орбіталей, які розділені окремою енергетичною щілиною. З іншого боку, літій передає свій 2s-електрон на ці орбіталі, і в результаті порожні 2s-орбіталі Li розташовані над розпушуючими станами $[\text{AlSi}]^-$. На основі цієї схеми можна вивести просте правило підрахунку електронів для цих сполук: фази Новотного-Юза з вісьмома валентними електронами є напівпровідниками.

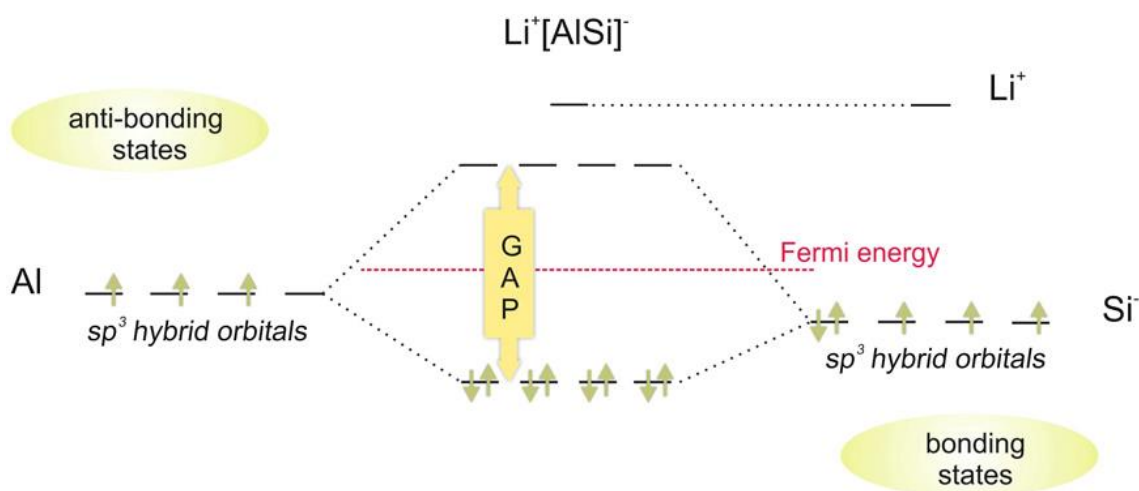


Рис. 3. Схематична ілюстрація гібридизації напівпровідникових фаз Новотного-Юза на прикладі LiAlSi . Гібридні орбіталі утворені ковалентною підґраткою $[\text{AlSi}]^-$, над цими гібридними орбіталями розташований порожній розпушуючий стан Li s орбіталі[2]

У 1985 році Вуд і співробітники передбачили, що LiZnP є прямозонним напівпровідником, хоча його бінарний аналог GaP має яскраво виражену непрямоzonну структуру [26]. Перехід від непрямоzonного матеріалу до прямоzonного матеріалу пов'язаний з викривленням електронної структури,

що викликана вставкою Li^+ в щілини ґратки. Теоретичні дослідження Карлсона та співробітників виявили, що це передбачення можна поширити на загальне «правило вставки в щілини ґратки» для заповнених тетраедричних структур, вказуючи на те, що «ступінь прямості» забороненої зони збільшується за рахунок розміщення іонів закритої оболонки в щілини тетраедричної структури. Експериментальними прикладами є ширина забороненої зони 1,25 еВ для LiZnAs , 1,3 еВ для LiCdP та 2,1 еВ і 2,43 еВ для LiZnP і LiMgP відповідно [33, 34]. Проте розрахунки електронної структури для LiMgN показують непряму ширину забороненої зони 2,46 еВ, що вказує на те, що ситуація іноді є більш складною [35].

Величина забороненої зони може бути пов'язана з різницею в електронегативності Полінга між атомом Y і Z для даного елемента X . Це співвідношення було сформульовано Ван Вехтенем для бінарних сполук [35] і застосовне до обговорюваних потрійних сполук, оскільки вони містять бінарну підґратку $[\text{YZ}]^n$, яка частково заповнена електропозитивними катіонами. Розмір забороненої зони збільшується із електропозитивним характером X [37]. Цей результат знову узгоджується з картиною підґратки, подібної до цинкової обманки, де ковалентний зв'язок Y і Z стабілізується електроном, відданим X .

З точки зору застосування, фази Новотного-Юза є перспективними кандидатами для оптоелектроніки, починаючи від блакитних лазерів і закінчуючи матеріалами сонячних елементів без Cd (замінюючи CdS , CdSe і CdTe) і матеріалів буферного шару для тонкоплівкових сонячних елементів на основі халькопіриту. Зокрема, електронні структури LiMgN та LiZnN були запропоновані для заповнення зеленого проміжку, залишеного наявними емісійними пристроями на основі InGaN [37]. Невелика невідповідність між цими матеріалами в поєднанні з забороненою зоною, що охоплює видимий діапазон, робить їх хорошими кандидатами. Крім того, були досліджені матеріали «нижньої» забороненої зони з точки зору застосування в термоелектриках, що мають характер р-типу. Введення носіїв n-типу в LiZnSb

шляхом обміну невеликих кількостей Zn або Sb на Ga або Te, відповідно, повинно призвести до оптимізованої концентрації носіїв і високої термоелектричної добротності ZT [39]. LiAlSi та LiAlGe також є перспективними, оскільки вони демонструють високий ефект Зеебека та низьку теплопровідність, що пояснюється флуктуаційним розсіюванням маси або деренчанням іонів Li [39].

Напів-гейслерові сполуки

Крім потрійних родичів класичних бінарних напівпровідників, сполуки Гейслера включають також вражаючу групу нетрадиційних напівпровідників, які складаються з металів і містять принаймні один перехідний метал. До цього часу властивості цих виняткових матеріалів майже не вивчені.

Серед напів-гейслерових сполук TiNiSn і TiCoSb належать до групи немагнітних і напівпровідникових матеріалів, MnNiSb , однак, є напівметалевим феромагнетиком [40]. Були проведені дослідження електронної структури напів-гейслерових сполук, щоб отримати уявлення про їхні фізичні властивості. Насправді, П'єр і співробітники були одними з перших, хто визнав важливість підрахунку валентних електронів у цих сполуках [41]. Юнг і співробітники застосували розширений метод тісного зв'язування Гюккеля для дослідження неспінполяризованої електронної структури та описали взаємодію зв'язку на основі іонних аргументів [42]. Оскільки елемент X є найбільш електропозитивним елементом у XYZ, автори формулюють модель, в якій X передає свої валентні електрони на більш електронегативні елементи Y і Z. У цій спрощеній моделі вони стають стабільними іонами закритої оболонки, тобто конфігурацією d^{10} для Y. і конфігурація s^2p^6 для Z. Ця процедура вимагає 18 валентних електронів і формально спорожняє валентні атомні орбіталі X. Отже, заповнені рівні іонів d^{10} і s^2p^6 стабілізуються порожніми рівнями X в термінах двоелектронної двоорбітальної стабілізуючі взаємодії. Завдяки конфігурації закритої

оболонки напів-гейслерові сполуки з 18 валентними електронами є особливо стабільними. Зміна числа валентних електронів на інше значення здебільшого призводить до того, що сполуки стають магнітними та кристалізуються в іншій кристалічній структурі. Єдиним винятком є система з 22 електронів MnNiSb , яка демонструє напів-гейслерову структуру в якій феромагнетизм пояснюється сильною тенденцією d-електронів $\text{Mn } 3^+ (d^4)$ до локалізації [2].

Опис хімічного зв'язку в напів-гейслерових матеріалах відповідає ковалентній підрешітці цинкової обманки $[\text{YZ}]^n$, заповненій позитивними іонами X^{n+} . Важливість ковалентності, яка є однією з передумов існування досить відкритої напів-гейслерової структури, також підкреслювали Тобола та П'єр [43]. Ö Güt і співробітники, однак, підкреслили, що як іонна взаємодія в субструктурі, подібній до кам'яної солі XZ , так і порушення симетрії при заповненні половини тетраедричних щілин Y, є вирішальними факторами для утворення забороненої зони [44]. На рис. 4 показана ілюстрація хімічного зв'язку в напівпровіднику TiCoSb за допомогою молекулярно-орбітального підходу. Ковалентна взаємодія підгратки цинкової обманки $[\text{CoSb}]^{4-}$ показана на рис. 4(a). Тут s і p-стани стибію повністю зайняті і гібридизуються з незайнятими 5s і 5p-станами кобальту, утворюючи набір низькоенергетичних, що сполучають a_1 і потрійно вироджені t_2 орбіталі, а також набір високоенергетичних, розпушуючих і незайнятих a_1^* та потрійно вироджених t_2^* орбіталей. 3d-орбіталі Co демонструють октаедричне розщеплення, але вони не утворюють гібридні орбіталі зі Sb. Хімічний зв'язок між цією субструктурою $[\text{CoSb}]^{4-}$ та іоном Ti^{4+} , який має чіткий іонний внесок, показано на рис. 4(b). Повністю зайняті 3d-орбіталі Co утворюють разом із порожніми 3d-орбіталами Ti два набори подвійно вироджених e-орбіталей та потрійно вироджених t-орбіталей, одна зі зв'язковим, а друга з розпушуючим характером, що призводить до слабкої ковалентної взаємодії. Гібридні орбіталі добре розділені енергетичною щільною. Найвищі окуповані стани мають переважно Co-характер, тоді як найнижчі незайняті стани мають сильний внесок Ti. Розрахований розподіл щільності заряду підтверджує цю

картину: сильна взаємодія ковалентного зв'язку між кобальтом та стибієм та сильніший іонний характер зв'язку між Ті та тривимірною мережею Co-Sb. Іонна взаємодія між підґраткою цинкової обманки та атомом Х стає сильнішою зі збільшенням електропозитивного характеру Х. Оскільки в сполуках з 18 валентними електронами (тут TiCoSb) зайняті лише зв'язкові стани, вони особливо стабільні, тоді як для сполук із 17 або 19 електронами стани зв'язування зайняті не повністю або необхідно заповнити стани розпушування. Це призводить до ослаблення взаємодії зв'язку, і тому не дивно, що відомі лише кілька прикладів, які показують відхилення від правила 18-валентних електронів. Цей зв'язок між стабільністю та відповідністю правил валентності, відомий для іонних або ковалентних сполук, вперше згадав Єйчко в 1970 році [45].

Розмір забороненої зони значною мірою пов'язаний з різницею енергій між зв'язуючим і розпушуючим d-станами. Це, в свою чергу, залежить від різниці в електронегативності між металами, яка також визначає міцність зв'язку між ними. Дійсно, ця відносно інтуїтивна схема була перевірена за допомогою обчислень ЛМТО. Дослідження хімічного зв'язку в TiCoSb на основі СОНР показують, що зв'язкові взаємодії Co-Sb є найсильнішими, однак взаємодії Ti-Co також відіграють певну роль. У цьому випадку електронна стабільність підтримується повною відсутністю розпушуючих станів нижче верхнього краю валентної зони [2].

Враховуючи фізичні властивості, напів-гейслерові сполуки з $V_E = 18$, такі як TiCoSb або TiNiSn, в ідеальному випадку є діамагнітними напівпровідниками. Змінюючи число валентних електронів на $V_E = 17$ або 19, система перетворюється на парамагнітний або феромагнітний метал, напр. VCoSb і TiCoSn [46, 47]. Отже, спостерігаються різні типи напівпровідникових переходів металів, що супроводжуються переходом від діамагнетизму до парамагнетизму або феромагнетизму. Крім того, лише дуже мало сполук відомі для $V_E = 16$ або 20, що можна пояснити нестабільністю в електронній

структурі. Нарешті, сполуки з $V_E = 22$ існують лише для $X = \text{Mn}$ і стабілізуються сильною локалізацією електронів Mn d.

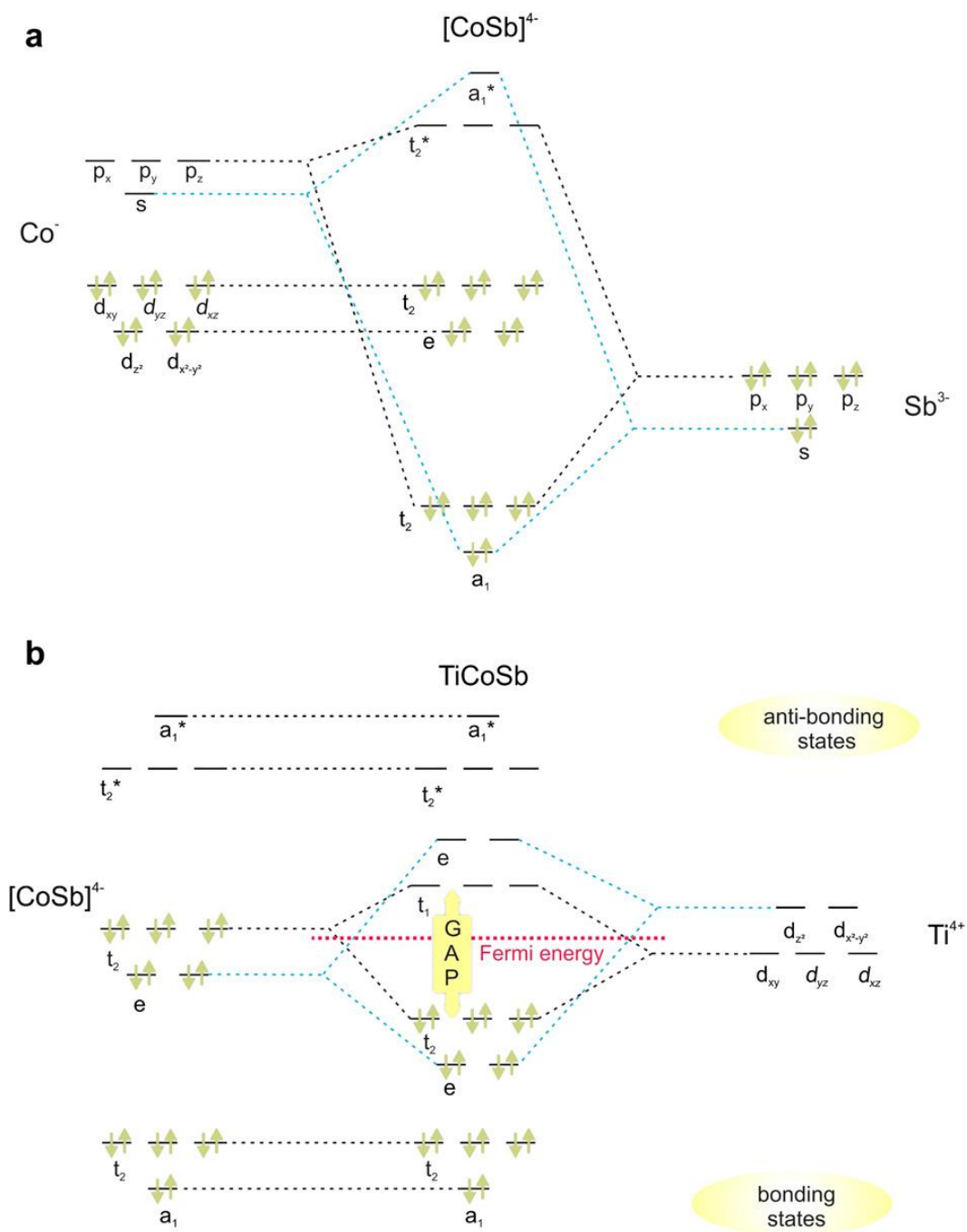


Рис. 4. Схематична ілюстрація гібридизації напівпровідникового TiCoSb.

(a) Ковалентна цинкова обманка підрешітки $[\text{CoSb}]^{4-}$ утворена з атомних станів Co і Sb, і (b) гібридні орбіталі $[\text{CoSb}]^{4-}$ взаємодіють з Ti^{4+} [2]

Цікаво, що введення рідкоземельних металів у напівпровідниковий напів-гейслеровий матеріал суттєво не змінює електронну структуру та властивості. Причиною цього є те, що f -стани рідкоземельних матеріалів сильно локалізовані і не вносять вкладу в густину станів при ϵ_F . Формально рідкоземельний елемент додає лише три електрони до загального числа електронів. Прикладом напівпровідникових сполук з рідкоземельними металами є сімейство RE PdBi матеріалів, в яке Pd дає десять валентних електронів, метал RE – три та Bi – п'ять відповідно, що знову ж таки складає 18 валентних електронів.

Загалом, напів-гейслерові сполуки стабільні лише в тому випадку, якщо кількість валентних електронів становить 18, або якщо додавання рідкоземельних елементів призводить до $18 + 4f^n$ валентних електронів. Винятком є 22 валентних електрони, що досягається для $18 + 3d^4$, тобто Mn у формальному ступені окиснення +3, і дуже мала кількість матеріалів з різною кількістю валентних електронів, напр. VCoSb [46].

Сполуки Гейслера

Подібно до «правила 18 електронів» для напів-гейслерових сполук зі структурою $C1_b$, «правило 24 електронів» було знайдено для сімейства сполук Гейслера, що містить більше одного перехідного металу, тобто сполуки з 24 валентними електронами є напівпровідниками, наприклад. Fe_2VAl [49, 50, 61]. Як і в напів-гейслерових сплавах, s і p -стани елемента основної групи мають низьку енергію і зайняті лише частково. Таким чином, можливе часткове поглинання d -електронів перехідного металу цими орбіталями, що формально зменшує кількість електронів у відповідних d -станах (п'ять d -електронів для $Z = Al$, Ga і чотири для $Z = Si$, Ge, Sn). s -стани відокремлені від p -станів енергетичною щільною, розмір якої залежить від елемента основної групи. Показано, що вона дуже мала для Al-вмісних сполук; для Sn-вмісних матеріалів вона значно більша [51, 52].

Щоб пояснити взаємодію d-станів, спочатку потрібно описати гібридизацію атомів, що займають підрешітку цинкової обманки, як показано на рис. 5(a) на прикладі Fe_2VAl . s і p-стани Fe і Al гібридизуються, утворюючи один набір зв'язуючих і один набір розпушуючих орбіталей a_1 і t_2 , що призводить до $[\text{FeAl}]$ -субструктури. 3d-стани Fe показують розщеплення між орбіталями $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} та d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , що є типовим для тетраедричного оточення. Ці стани утворюють гібридні орбіталі з 3d-станами другого атома Fe, в результаті чого утворюються два набори орбіталей e і t_{2g} , тобто пара орбіталей $d_{x^2-y^2}$ і d_{z^2} і пара вироджених зв'язуючих і розпушуючих e-орбіталей, рис. 5(b). З іншого боку, орбіталі d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} утворюють набори потрібних вироджених орбіталей t_{2g} . Нарешті, атомні орбіталі V вставлені між цими гібридними станами Fe і розташовані близько до рівня Фермі. Невелика заборонена зона між цими V-станами відповідає за властивості напівпровідника. Зверніть увагу, що цей розрив у сполуках Гейслера з 24 валентними електронами значно менший, ніж у напів-гейслерових сполуках. Вже невеликі кількості атомного безладу змінюють щільність станів в околиці e_F , що в свою чергу призводить до втрати напівпровідникових властивостей і виникнення магнетизму.

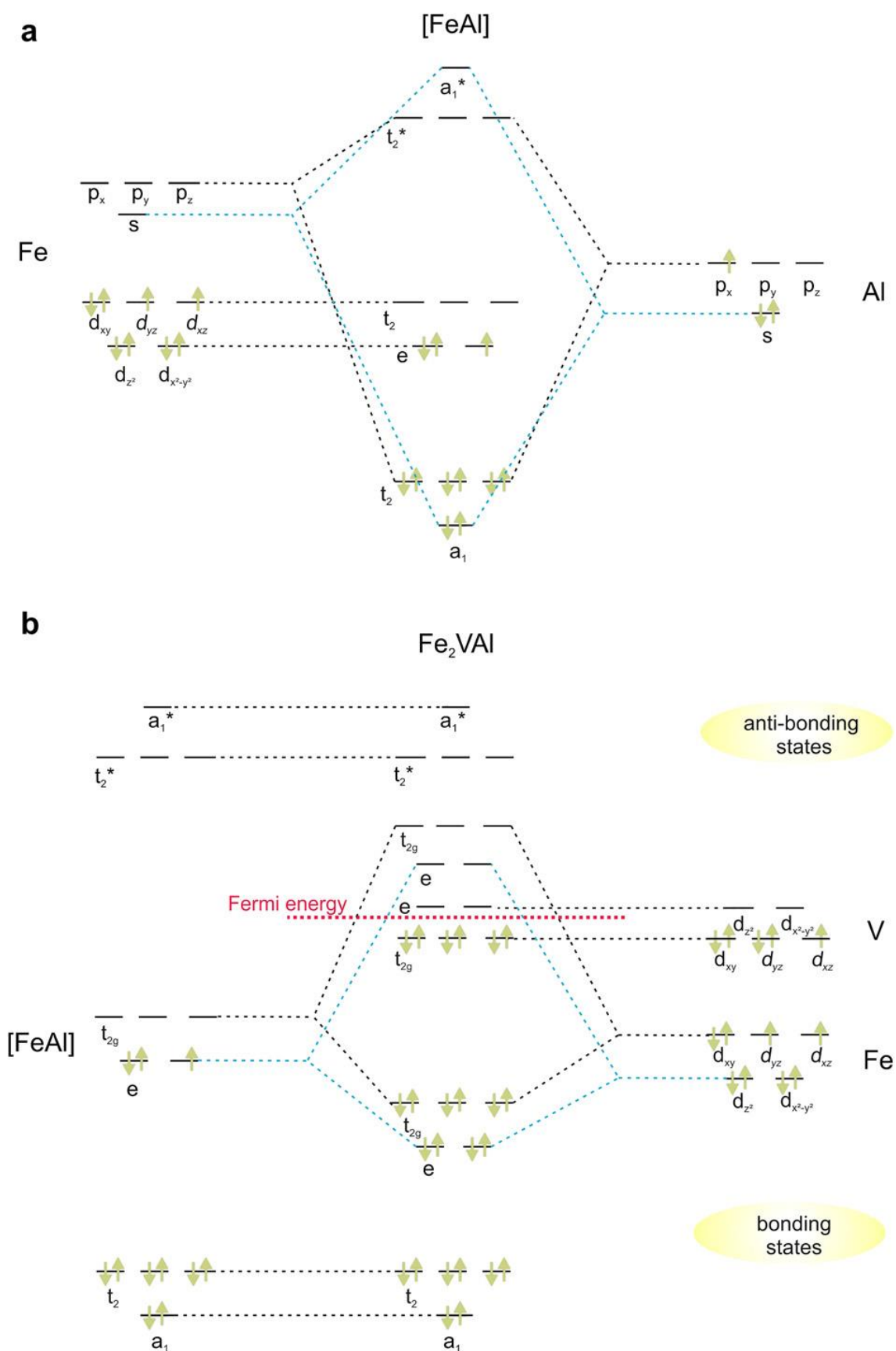


Рис. 5. Схематична ілюстрація гібридизації напівпровідникового Fe₂VAI.
 (а) Показано гібридизацію одного атома Fe та Al. (б) Утворені стани взаємодіють з орбіталями V та другого атома Fe [2]

ВПЛИВ СТРУКТУРИ СПОЛУК НА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

Властивості матеріалів Гейслера сильно залежать від розташування атомів. Вже часткове змішування може змінити електронну структуру. Як було згадано раніше, напів-гейслерові сполуки є тетраедричними заповненими структурами, які тісно пов'язані з бінарними напівпровідниками. Значну роль відіграє взаємодія ковалентних зв'язків. Таким чином, структурна неупорядкованість, що призводить до окупації вакантного місця решітки, зустрічається рідко в напів-гейслерових сполуках, тоді як фази X_2YZ часто демонструють значну кількість атомної неупорядкованості [2].

Неупорядкованості в напів-гейслерових сполуках

У напів-гейслерових структурах можливі різні типи атомної неупорядкованості. Огляд потенційних типів неупорядкованості наведено на рис.6. Суміш атомів у позиціях Вайкоффа 4a і 4b призводить до структури типу CaF_2 (C1, просторова група $Fm\bar{3}m$, № 225). Вакантні місця можуть бути частково зайняті, а в інших підґратках можуть з'явитись вакантні місця. Таким чином, часткове заселення 4d-сайтів, що супроводжується пустотами на сайтах 4c, дає структуру типу Cu_2MnAl ($L2_1$, просторова група $Fm\bar{3}m$, № 225), а додаткове змішування атомів у позиціях 4a та 4b призводить до неупорядкованості типу CsCl (B2, $Fm\bar{3}m$, № 221). З іншого боку, якщо вакантний вузол ґратки частково зайнятий атомами з місця 4b, що супроводжується перемішуванням позицій 4a і 4c, виходить структура типу NaTl ($B32a$, $Fd\bar{3}m$, № 227). Нарешті, абсолютно випадковий розподіл усіх трьох атомів у чотирьох можливих положеннях призводить до неупорядкованості вольфрамового типу (W, $Im\bar{3}m$, № 229).

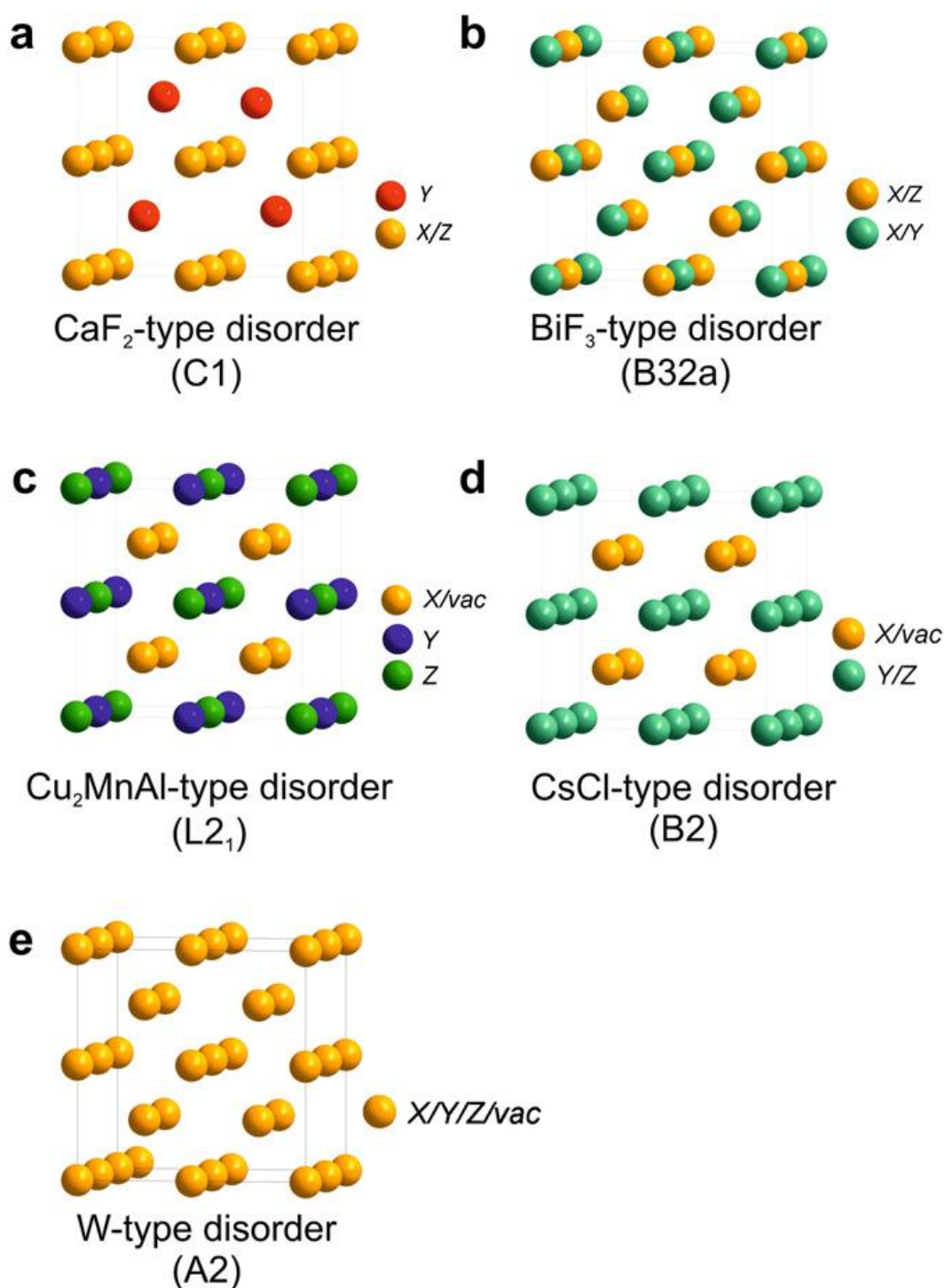


Рис. 6. Огляд найбільш відомих типів неупорядкованості, що зустрічаються в напів-гейслерових структурах: (а) неупорядкованість типу CaF_2 , (b) неупорядкованість типу NaTl , (c) неупорядкованість типу Cu_2MnAl , (d) неупорядкованість типу CsCl та (e) неупорядкованість типу вольфраму. Зверніть увагу, що лише для випадку (а) зберігається одна вакантна ділянка решітки, тоді як у випадках (b)-(e) усі чотири решітки частково зайняті [2]

Електронна структура, а отже, і фізичні властивості сполук Гейслера сильно залежать від впорядкованості та розподілу атомів у кристалічній ґратці. З цієї причини ретельний аналіз кристалічної структури має важливе значення, щоб зрозуміти або навіть передбачити властивості матеріалу. Розрахунки зони зонної структури показують, що ширина забороненої зони зменшується зі збільшенням кількості атомної неупорядкованості.

Найпростішим експериментальним методом дослідження кристалічної структури сполук є XRD. Добре впорядковані напів-гейслерові сполуки характеризуються існуванням (111) і (200) піків на порошковій рентгенограмі, див. рис. 7. Проте для неупорядкованості типу CaF_2 і Cu_2MnAl дифракційні картини суттєво не відрізняються одна від одної. Окремі позиції відображення ідентичні, але є значна різниця між співвідношеннями інтенсивностей піків (111) і (200) (див. табл. 2). З іншого боку, для кристалів з неупорядкованістю типу CsCl відображення (111) зникає повністю. Нарешті, для розладу типу NaTl присутній лише відображення (111), тоді як у вольфрамовому типі неупорядкованості залишається лише кубічний головний пік (011).

Таблиця 2

Відносні інтенсивності піків для TiNiSn у різних структурах [2]

Структура	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)
Cl_b	11.14	43.23	100	5.75	6.42	17.09
CaF_2	15.44	15.65	100	8.20	4.74	17.09
Cu_2MnAl	5.70	43.23	100	3.11	6.42	17.09
CsCl	-	43.23	100	-	6.42	17.09
NaTl	11.22	-	100	5.67	-	17.09
Вольфрам	0.40	0.42	100	0.22	0.06	17.00

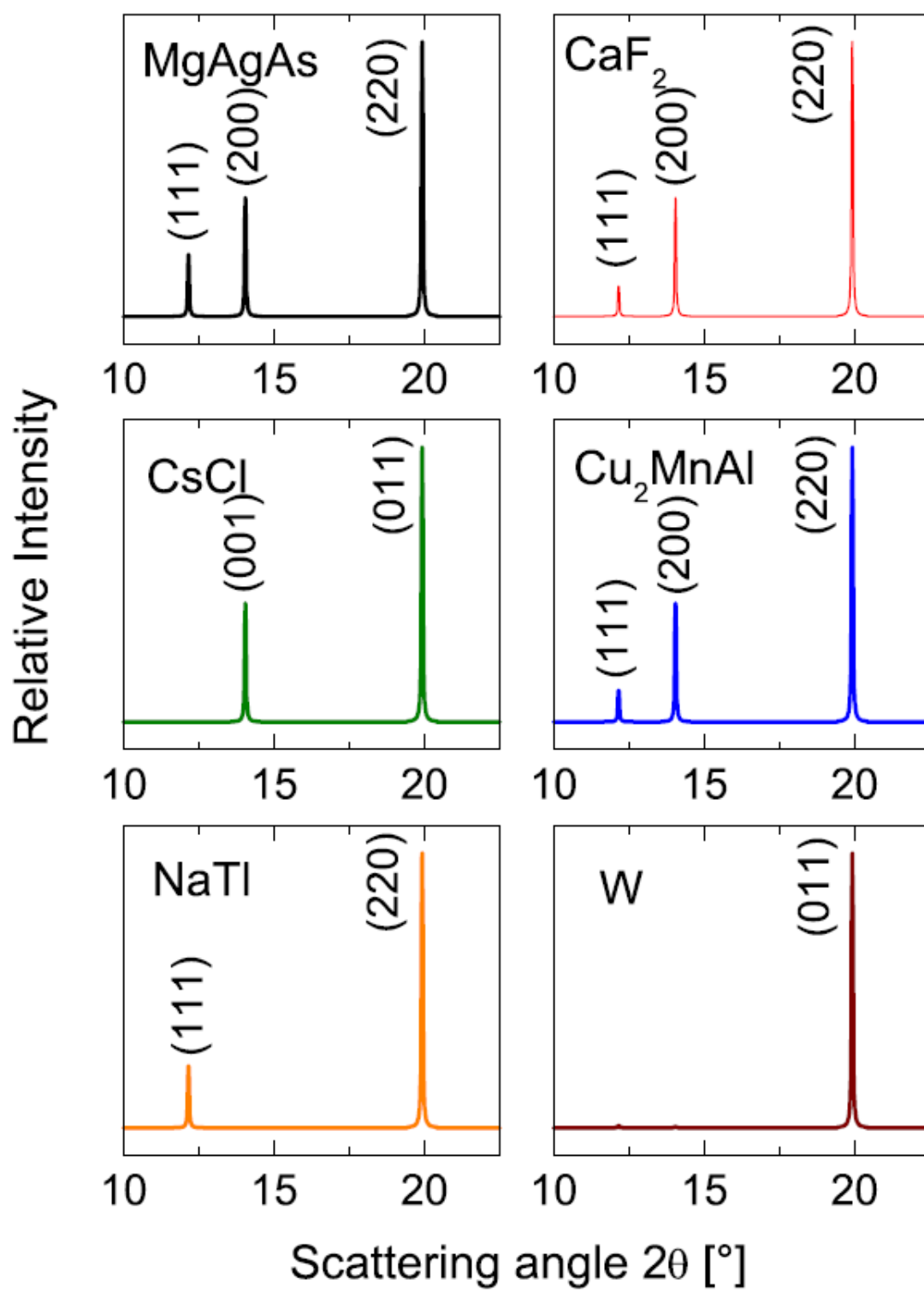


Рис. 7. Змодельовані дифрактограми (XRD) для різних типів структур TiNiSn [2]

Невпорядкованості в сполуках гейслера

Подібно до напів-гейслерових матеріалів, властивості сполук Гейслера сильно залежать від атомної впорядкованості. Розрахунки зонної структури показують, що вже незначна кількість неупорядкованості в розподілі атомів на вузлах решітки спричиняє чіткі зміни в їх електронній структурі, а отже, і в їх магнітних та транспортних властивостях. Тому ретельний аналіз їх кристалічної структури необхідний для розуміння зв'язку структура-властивість у сполук Гейслера.

На рис. 8 показано перехід від впорядкованих до неупорядкованих структур Гейслера, що зустрічаються найчастіше [53]. Якщо атоми Y і Z розподілені рівномірно, позиції 4a і 4b стають еквівалентними. Це призводить до структури, подібної до CsCl, також відомої як неупорядкованість типу B2. Як наслідок, симетрія зменшується, і результуюча просторова група дорівнює $R\bar{3}m$. З іншого боку, випадковий розподіл X і Y або X і Z призводить до розладу типу BiF_3 (просторова група № 216: $Fm\bar{3}m$, DO_3). На відміну від цих типів неупорядкованості, структура типу NaTl спостерігається дуже рідко. У цьому структурному типі атоми X, які займають одну з ГЦК-підґраток, змішуються з атомами Y, тоді як атоми X на другій підґратці змішуються з атомами Z. Цей тип неупорядкованості також відомий як неупорядкованість типу B32a (просторова група № 227, $Fd\bar{3}m$). Тут атоми X розміщені в позиції Вайкоффа 8a (0, 0, 0), тоді як Y і Z розподілені випадковим чином у позиції 8b ($1/2, 1/2, 1/2$). На відміну від цих явищ часткової неупорядкованості всі позиції стають еквівалентними в структурі типу вольфраму з ОЦК-ґраткою та зменшеною симетрією ($Im\bar{3}m(A2)$).

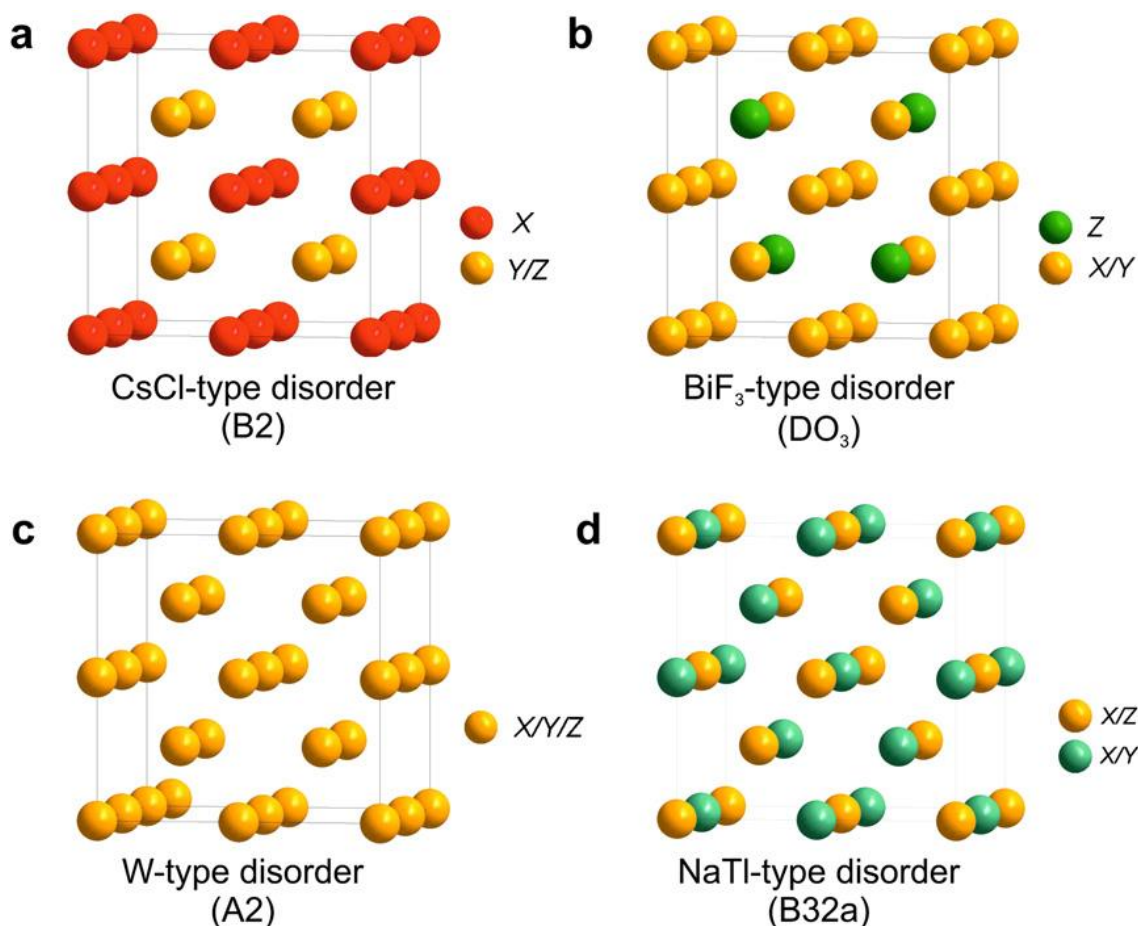


Рис. 8. Огляд різних типів неупорядкованості, що зустрічаються в структурах Гейслера: (а) неупорядкованість типу CsCl, (б) неупорядкованість типу BiF₃, (с) неупорядкованість типу NaTi і (д) неупорядкованість типу вольфраму [2]

Для розуміння властивостей сполук Гейслера та для співвіднесення експериментальних і теоретичних результатів важливо детальне вивчення кристалічної структури сполук. У лабораторних умовах порошкова XRD є найпростішим експериментальним методом для перевірки як структури, так і чистоти зразка. У випадку сполук Гейслера цього часто недостатньо, щоб виключити певні типи неупорядкованостей: теоретичні дифрактограми рентгенівського випромінювання Co₂MnSi, які були змодельовані за припущення різної кристалічної структури, показані на рис. 9 [54]. Упорядкована структура типу Cu₂MnAl ідентифікується за наявністю типових ГЦК (111) і (200) піків та їх зв'язку з піком (220). Однак інтенсивність цих двох

типових для ГЦК піків дуже низька у багатьох досліджених сполуках. Це, зокрема, має місце, якщо всі елементи, що містяться в сполуці, мають подібний атомний номер. На жаль, інтенсивність піків (111) і (200) може бути нижче 1% від розсіяної інтенсивності піку (220), що майже призводить до зникнення піків (111) і (200). Для порівняння в таблиці 3 наведено огляд відносних інтенсивностей піків для дифрактограм (XRD), показаних на рис. 9. Різниця в інтенсивності піків (111) і (200) очевидна при порівнянні структури типу Cu_2MnAl та структури типу BiF_3 . І навпаки, структури Cu_2MnAl та CuHg_2Ti важко розрізнити на дифрактограмі (XRD). У структурі типу CsCl зникає лише (111) рефлекс, тоді як у структурі типу NaTi рефлекс (200) зникає. У структурі типу вольфраму зникають як (111), так і (200). Звичайно, більшість зразків не є повністю впорядкованими або неупорядкованими, також можуть виникати невеликі неупорядкованості в упорядкованій сполуці або низький ступінь впорядкованості в неупорядкованій структурі. На жаль, це не завжди можна виявити стандартними методами рентгеноструктурного дослідження. У таких випадках аномальні рентгеноструктурні дослідження за допомогою синхротронного випромінювання призводять до кращого визначення структури [55].

Таблиця 3

Відносні інтенсивності піків для Co_2MnSi у різних структурах [2]

Структура	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)
Cu_2MnAl	4.30	4.67	100	2.01	1.30	16.46
CsCl	-	4.67	100	-	1.30	16.46
BiF_3	0.79	0.41	100	0.33	0.09	16.58
Вольфрам	-	-	100	-	-	16.58
CuHg_2Ti	6.53	2.27	100	3.26	0.57	16.46
NaTi	4.38	-	100	2.26	-	16.46

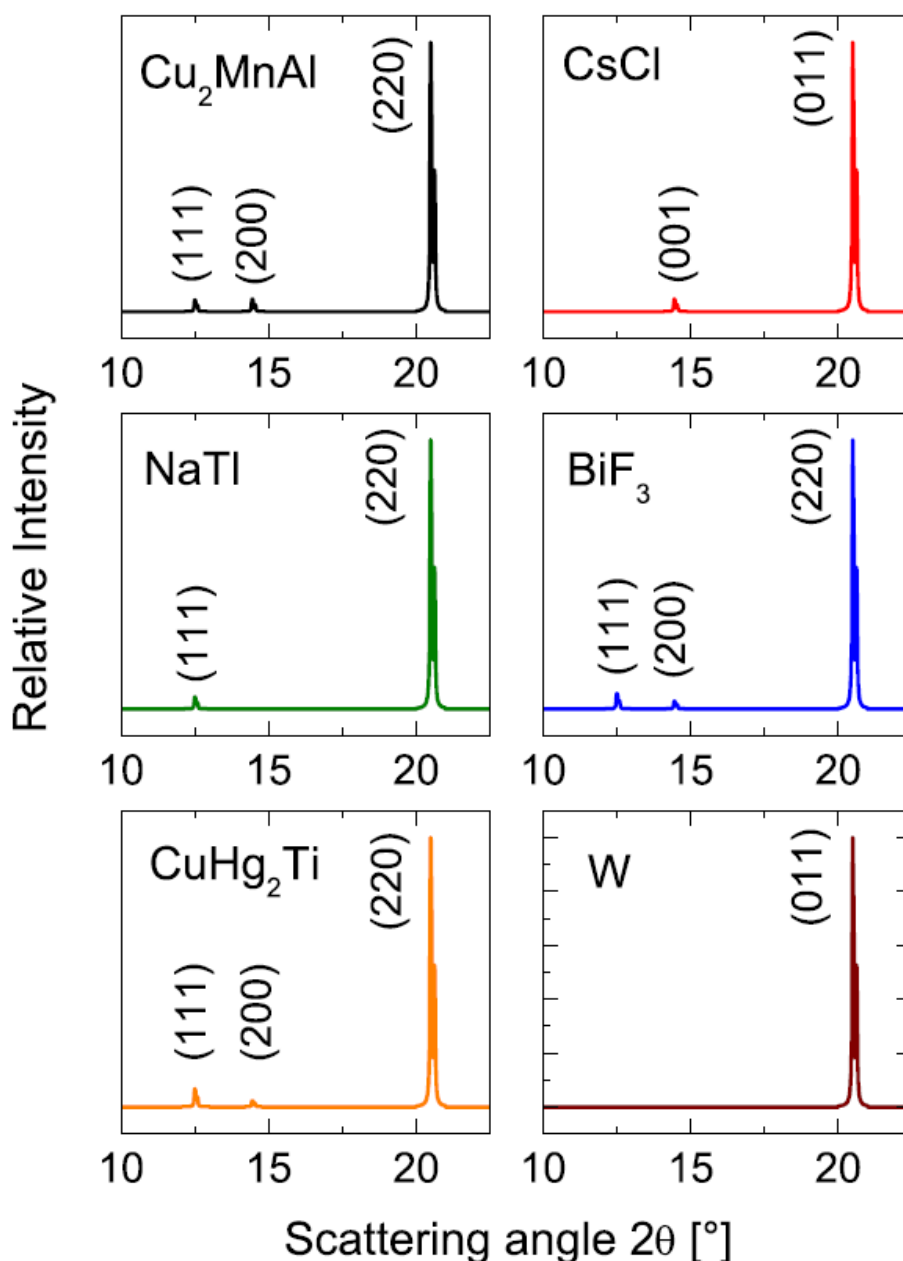


Рис. 9. Теоретичні дифрактограми (XRD) для різних фаз Co_2MnSi [2]

Дуже корисним методом для подальшого дослідження атомної неупорядкованості є ЯМР. Ці вимірювання дозволяють досліджувати безпосереднє локальне середовище активних атомів. ЯМР-дослідження надають інструмент для отримання локального середовища шляхом вимірювання резонансних частот і, отже, зондування локальних надтонких магнітних полів. Таким чином, розкривається природа перших сусідніх оболонок активних атомів [2].

Крім того, мессбауерівська спектроскопія є корисним методом визначення характеристик, який вимірює надтонке поле в ядрі мессбауерівських активних атомів (зазвичай ^{57}Fe). Характер отриманих спектрів вказує на локальне середовище досліджуваного атома.

EXAFS є чутливим методом визначення короткого хімічного порядку навколо атомів, який також успішно застосовувався для дослідження матеріалів Гейслера. Наприклад, у Co_2MnSi було виявлено значну неупорядкованість між сайтами Co та Mn, що дає пояснення досить низькій вимірній спіновій поляризації, що становить 55%, хоча розрахунки зонної структури передбачили напівметалевий феромагнетизм для впорядкованої сполуки [56]. Іншим прикладом, який демонструє величезний потенціал цієї методики характеристики для сполук Гейслера, є система Co_2FeZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}$). Для $Z = \text{Al}$ і Si структура може бути виявлена за допомогою XRD. Однак для $Z = \text{Ga}$ або Ge XRD дослідження показали лише кубічну структуру без ступеня впорядкованості [57].

МАГНЕТИЗМ У НАПІВ-ГЕЙСЛЕРОВИХ СПОЛУКАХ І СПОЛУКАХ ГЕЙСЛЕРА

Сполуки Гейслера вперше викликали інтерес наукової спільноти в 1903 р., коли Ф. Гейслер виявив, що сполука Cu_2MnAl стає феромагнітною, хоча жоден з її елементів не є феромагнітним сам по собі [3, 4]. Однак знадобилося три десятиліття, поки було визначено, що кристалічна структура має бути впорядкованою ГЦК [19, 20]. На жаль, у наступні десятиліття вони майже зникли, і в 1970-х роках було опубліковано лише кілька повідомлень про синтез нових сполук Гейслера [58, 59]. Це було лише до передбачення напівметалічного феромагнетизму в MnNiSb де Грутом та співробітниками [40] та в Co_2MnSn Кюблером та співробітниками [60] у 1983 році після чого науковий інтерес до матеріалів Гейслера повернувся.

Матеріали XYZ мають одну магнітну підрешітку, оскільки лише атоми на октаедричних ділянках можуть нести магнітний момент, як показано на рис. 10(a). У попередніх розділах вже згадувалося, що магнітні напів-гейслерові матеріали XYZ існують лише для $X = \text{Mn}$ і RE. Цей факт є результатом локалізованої природи чотирьох 3d електронів Mn^{3+} і 4f електронів відповідно, які несуть магнітний момент. Експериментально малий індукований магнітний момент також виявлений на нікелі. Серед відомих у літературі сполук Гейслера, що містять RE, більшість сполук є напівпровідниковими або напівметалевими матеріалами, які є антиферомагнетиками [48, 62]. Оскільки магнітні іони займають підрешітку NaCl, їх відстань велика, що натякає на магнітну взаємодію, засновану на суперобмінному механізмі. У літературі описано лише дуже мало феромагнітних напівгейслерових сполук, наприклад NdNiSb і VCoSb [46, 63]. Напів-гейслерові сполуки, що містять Mn, є напівметалічними феромагнетиками з високими температурами Кюрі.

У сполуках Гейслера X_2YZ ситуація зовсім інша через те, що два атоми X займають тетраедричні ділянки, що дозволяє магнітну взаємодію між атомами X і утворення другої більш делокалізованої магнітної підґратки (рис. 10(b)).

Завдяки двом різним магнітним підграткам, сполуки X_2YZ Гейслера можуть виявляти всі види магнітних явищ, і насправді сьогодні відомі феромагнетизм, ферімагнетизм і напівметалічний феромагнетизм.

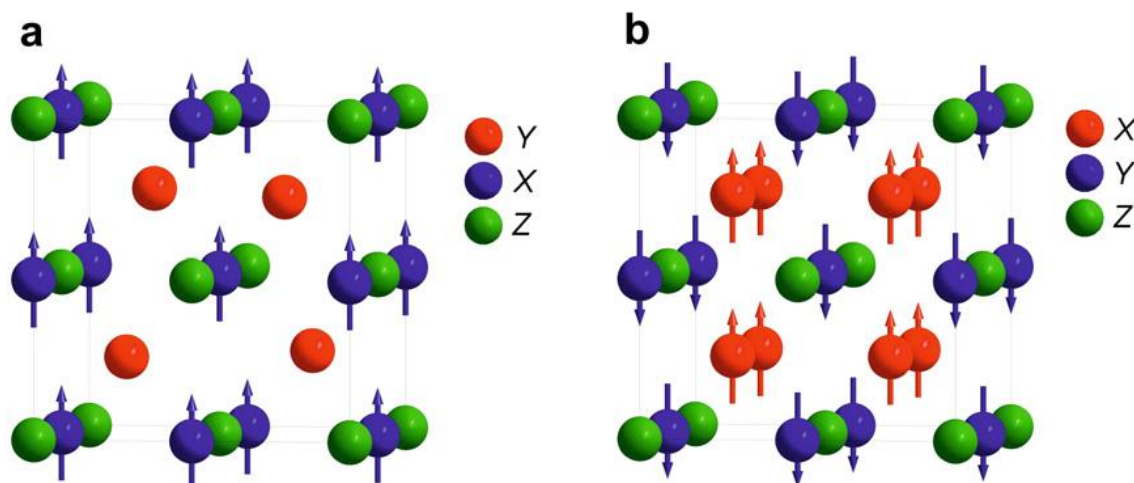


Рис. 10. (а) напів-гейслерові сполуки XYZ демонструють лише одну магнітну підгратку, оскільки лише атоми на октаедричних ділянках несуть локалізований магнітний момент. (b) Сполуки X_2YZ Гейслера мають дві магнітні підгратки, які можуть з'єднуватися феромагнітно або антиферомагнітно [2]

Напівметалічний феромагнетизм в напів-гейслерових сполуках

На початку 1980-х років інтерес до швидких і енергонезалежних запам'ятовуючих пристроїв підняв величезну дослідницьку діяльність у галузі магнітооптики. Майже всі існуючі магнітні тверді тіла були досліджені з урахуванням магнітооптичного ефекту Керра (МОЕК), що призвело до максимального МОЕК обертання $1,27^\circ$ MnPtSb [9]. Цей результат спонукав до дослідження електронної структури ізоелектронних сполук Гейслера MnNiSb , MnPdSb і MnPtSb , що призвело до прогнозу MnNiSb як першого матеріалу, який є напівметалевим феромагнетиком, де Грутом та його співробітниками в 1983 році [40, 64].

100% спінова поляризація для об'ємного MnNiSb була підтверджена експериментами поляризованої анігіляції позитронів і зворотною фотоемісією [65 - 67]. Однак поверхні не демонструють напівметалічність, що частково можна пояснити спостереженням сегрегацій марганцю на поверхні та його високою спорідненістю до кисню [68 - 71], але, можливо, також загальною тенденцією стибію утворювати поверхневі сегрегації.

Транспортні властивості MnNiSb були ретельно вивчені, і дані питомого електричного опору виявили фазовий перехід приблизно при 90 K [72 - 74]. Одним з можливих пояснень цього фазового переходу є виникнення теплових збуджень, якщо енергія Фермі розташована близько до краю зони. Однак остаточне розуміння фазового переходу все ще відсутнє.

Інший шлях індукування напівметалевого феромагнетизму в напівгейслерових сполуках забезпечується шляхом електронного легування напівпровідникового TiCoSb, що призводить до утворення розбавленого магнітного напівпровідника. Часткова заміна Ti на Cr або Fe (10%) перетворює напівпровідник TiCoSb в напівметалевий феромагнетик. Як розрахунки, так і експерименти показують, що лише атоми, які замінюють Ti, вносять вклад в загальний магнітний момент, який добре узгоджується з магнітною підґраткою, розташованою в октаедричних положеннях. Оскільки температура Кюрі цих матеріалів значно вище кімнатної (700 K для $\text{Ti}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{CoSb}$), вони є цікавими матеріалами для майбутніх застосувань у магнітоелектроніці та спінтроніці.

МАГНІТООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Дуже важливим аспектом сполук Гейслера є їх МО поведінка. Магнітооптичні ефекти включають різні зміни поляризаційного стану світла при взаємодії з матеріалами, що володіють чистим магнітним моментом, включаючи обертання площини лінійно поляризованого світла (обертання Фарадея, Керра) і додаткове диференціальне поглинання лівого і правого циркулярно поляризованого світла (круговий дихроїзм). Відкриття надзвичайно великого обертання Керра для напів-гейслерового матеріалу MnPtSb ($1,27^\circ$ при КТ і 5° при 80 K) показало технологічну релевантність таких сполук у контексті магнітооптичного зчитування та запису [11]. Це значення, яке було абсолютно несподіваним для матеріалу на основі 3d елементів, протягом багатьох років було рекордним обертанням Керра, яке спостерігалось в такій системі, і тому його назвали «гігантським». Майже одночасно з експериментальним відкриттям було повідомлено про теоретичне відкриття напівметалевої природи MnPtSb [40]. Проте обертання Керра ізоелектронного MnNiSb було набагато меншим, хоча для обох сполук було знайдено експериментальне підтвердження напівметалевого феромагнетизму [66, 76].

З теоретичної сторони було запропоновано кілька модельних пояснень спектрів МО для цих сполук: одне ґрунтувалося на можливій втраті напівметалевого характеру через спінорбітальний зв'язок [77], а інше – на відмінності напівметалевих релятивістських ефектів в MnNiSb і MnPtSb [78], або посиленні спектрів МО Керра поблизу плазмового резонансу [79]. Хоча всі ці запропоновані моделі містили цікаві фізичні механізми, одним із загадкових питань, що залишилися, було пояснення вимірюваних відмінностей у спектрах МО.

Тільки завдяки розробці ab initio розрахунків спектрів МО стало можливим детальне кількісне порівняння між експериментальними та теоретичними спектрами [80, 10]. Проте розраховані спектри МО мають

досить широке розповсюдження через характер розрахунків та наявні наближення. Антонов та співробітники пояснили спектри Керра на основі їх електронної структури [81, 82]: вони виявили, що аномалії в спектрах Керра MnNiSb і MnPtSb виникають внаслідок взаємодії пов'язаних зі сполуками відмінностей у спінорбітальній взаємодії, у напівметалевому характері, а також у взаємному розташуванні енергетичних смуг.

Були досліджені не лише напів-гейслерові сполуки, але й був величезний інтерес до класу матеріалів Гейслера для магнітооптики. Бушоу та ван Енген експериментально досліджували властивості МО X_2YAl і X_2YGa [75, 82] і показали, що полярний кут повороту Керра θ_K для Co_2FeAl і Co_2FeGa має сильний мінімум біля 1,5 еВ, значення $|\theta_K|$, що відповідає цьому мінімуму, майже дорівнює значенню, як у чистих сполук Co-Fe . Крім того, повідомлялося про дослідження впливу структурних дефектів і порушень на властивості цих сполук. Кумар та колеги виявили, що оптичні переходи в спектрах Керра Co_2FeX регулюються поглинальними частинами оптичної провідності [10]. У цьому дослідженні основний пік пояснювався поведінкою частотно-залежних поглинальних частин елемента тензора оптичної провідності. Спостереження піків у спектрах магнітооптичного ефекту Кера при високих енергіях є дуже перспективним для можливих технологічних застосувань для запису МО високої щільності.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Для моделювання сплавів був використаний програмний комплекс WIEN2k. У ньому доступні різні методи для розрахунків. Наприклад метод APW+lo, який розглядає всі електрони (ядро і валентність) самоузгодженим у обробці з повним потенціалом, дуже ефективно реалізовано в WIEN2k, оскільки доступні різні типи розпаралелювання і можна використовувати багато оптимізованих числових бібліотек. Можна розрахувати багато властивостей, починаючи від основних, таких як електронна зонна структура або оптимізована структура атома, до більш спеціалізованих, таких як тензор екранування ядерного магнітного резонансу або електрична поляризація. У даному дослідженні для моделювання було використано два методи: LAPW та APW+lo.

Метод LAPW

Метод лінеаризованої доповненої плоскої хвилі (LAPW - linearized augmented plane wave) є одним з найточніших методів для виконання розрахунків електронної структури кристалів. Він заснований на теорії функціональної щільності для обробки обміну та кореляції та використовує, наприклад, апроксимацію локальної спінової щільності (LSDA - local spin density approximation). Для валентних станів релятивістські ефекти можуть бути включені або в скалярну релятивістську обробку, або за допомогою другого варіаційного методу, що включає спін-орбітальне сполучення. Основні стани трактуються повністю релятивістськи.

Як і більшість «методів енергетичних зон», метод LAPW є процедурою вирішення рівнянь Кона-Шема для щільності основного стану, повної енергії та власних значень (енергетичних смуг Кона-Шема) багатоелектронної системи (кристалу), вводячи базовий набір, який спеціально адаптований до проблеми.

Ця адаптація досягається шляхом поділу елементарної комірки на (I) атомні сфери, що не перекриваються (з центром у атомних місцях) і (II) на проміжну область. У двох типах регіонів використовуються різні базові набори [88]:

1. (I) всередині атомної сфери t , радіусом R_t , використовується лінійна комбінація радіальних функцій помножених на сферичні гармоніки $Y_{lm}(r)$

$$\Phi_{k_n} = \sum_{lm} [A_{lm,k_n} u_l(r, E_l) + B_{lm,k_n} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{r})$$

де $u_l(r, E_l)$ є регулярним рішенням радіального рівняння Шредінгера (у початку координат) для енергії E_l (вибирається нормально в центрі відповідної смуги з l -подібним характером) і сферичної частини потенціалу всередині сфери t ; $\dot{u}_l(r, E_l)$ – похідна енергії від u_l , оцінена при тій самій енергії E_l . Лінійна комбінація цих двох функцій складає лінеаризацію радіальної функції; коефіцієнти A_{lm} і B_{lm} є функціями k_n , визначеними вимогою, щоб ця базисна функція відповідала (за значенням і нахилом) кожній плоскій хвилі (PW - plane wave) відповідній базовій функції проміжної області; u_l і $\dot{u}_l$ отримані чисельним інтегруванням радіального рівняння Шредінгера на радіальній сітці всередині сфери [88].

2. (II) у проміжній ділянці використовується розширення плоскої хвилі

$$\Phi_{k_n} = \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{ik_n r}$$

де $k_n = k + K_n$; K_n — взаємні вектори решітки, а k — хвильовий вектор всередині першої зони Бріллюена. Кожна плоска хвиля доповнена атомною функцією в кожній атомній сфері.

Рішення рівнянь Кона-Шема розширені в цьому комбінованому базисному наборі LAPW відповідно до методу лінійної варіації

$$\psi = \sum_n c_n \Phi_{k_n} \quad (1)$$

а коефіцієнти c_n визначаються за варіаційним принципом Релея-Рітца. Збіжність цієї базисної множини контролюється граничним параметром

$R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 6 - 9$, де R_{mt} — найменший радіус атомної сфери в елементарній комірниці, а K_{max} — величина найбільшого вектора K в рівнянні (1) [88].

Метод APW+lo

Шьостедт, Нордстрем і Сінгх показали, що стандартний метод LAPW з додатковим обмеженням на PW збігом за значенням і нахилом до рішення всередині сфери не є найефективнішим способом лінеаризації методу APW Слейтера. Його можна зробити набагато ефективнішим, якщо використовувати стандартну базу APW, але, звичайно, з $u_l(r, E_l)$ з фіксованою енергією E_l , щоб зберегти лінійну проблему власних значень. Потім додається нова локальна орбіталь (lo), щоб мати достатню варіаційну гнучкість у радіальних базових функціях [88]:

$$\Phi_{k_n} = \sum_{lm} [A_{lm,k_n} u_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{r})$$

$$\Phi_{lm}^{lo} = [A_{lm} u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_{1,l})] Y_{lm}(\hat{r})$$

Цей новий lo виглядає майже як старий базовий набір «LAPW», але тут A_{lm} і B_{lm} не залежать від k_n і визначаються вимогою, що lo дорівнює нулю на межі сфери і нормується.

Таким чином, ми будуємо базисні функції, які мають «залом» на межі сфери, що змушує включати поверхневі доданки до частини кінетичної енергії гамільтоніана. Однак, повна хвильова функція, звичайно, гладка і диференційована.

Ця нова схема збігається практично до ідентичних результатів, як і метод LAPW, але дозволяє зменшити «RKmax» приблизно на одиницю, що призводить до значно менших базових наборів (до 50 %) і, таким чином, відповідний час обчислень різко скорочується (до порядку). В рамках одного розрахунку можна використовувати змішану базу «LAPW та APW+lo» для різних атомів і навіть різних значень l для одного атома [88].

Методика розрахунків

«Батьківські» напівгейслерівські сплави PtMnSb і MMnSb ($M = \text{Ni, Au}$) кристалізуються в кубічній сингонії з просторовою групою $F-43m$ (№ 216) [83]. Експериментальні дослідження сплавів змішаного атомного складу $\text{Pt}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ ($M = \text{Ni, Au}$) [13] не виявили суттєвої перебудови симетрії їх кристалічних решіток. Для спрощення процедури розрахунку в даній роботі положення компонентів-атомів сплавів $\text{Pt}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ ($M = \text{Ni, Au}$; $x = 0,0 \div 1,0$) встановлюються за допомогою операцій симетрії простої кубічної решітки P . Правильність такого підходу на прикладі дослідження напів-гейслерових фаз доведено в [84, 85].

Розрахунки смуг проводили методом LAPW [86] з градієнтною апроксимацією електронної густини (GGA-generalized gradient approximation) у вигляді [87]. Для розрахунку характеристик електронної структури використовувався спін-поляризований варіант цього методу [87]. Необхідні для розрахунків параметри а кубічних ґраток сплавів $\text{Pt}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ ($M = \text{Ni, Au}$; $x = 0,0 \div 1,0$) запозичені з експериментальних даних, отриманих з [10, 13]. Радіуси (R_{mt}) атомних сфер МТ (muffin-tin) вибирали з урахуванням мінімізації розміру міжсферної області в сплаві PtMnSb, який має найменший об'єм елементарної комірки. Для всіх сплавів і всіх атомів у них ці радіуси становили 2,18 борівського радіуса (1 радіус Бора = $5,2918 \cdot 10^{-11}$ м). При розрахунку характеристик електронної будови всіх сплавів було використано 172 точки в незводних частинах їх зон Бріллюена. Бази APW+lo використовуються для апроксимації хвильових функцій 3d-електронів усіх атомів, а бази LAPW використовуються для хвильових функцій решіти валентних електронів. Розмір базисного набору визначали, встановивши добуток $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 7,0$ (де K_{max} — максимальне значення вектора оберненої решітки). При виборі максимального орбітального квантового числа для парціальних хвиль всередині сфер МТ використовується значення $l = 10$. Елементи матриці без МТ розраховували з використанням $l = 4$. Параметри збіжності для розрахунку

енергій та зарядів на кінцевій ітерації розрахунків становили 0,0001 Рідберга та 0,0001 e^- (заряд електрона) відповідно. Ці параметри визначають точність визначення енергетичних і зарядових характеристик досліджуваних сплавів.

Енергію зв'язку (енергію зчеплення) розраховували як різницю між сумарною енергією атомів, що утворюють елементарні комірки самих сплавів, і сумою повних енергій складових їх атомів, відокремлених один від одного «нескінченністю». були визначені відповідно до рекомендацій [88].

Ступінь поляризації (P) електронів Фермі визначали за формулою [83]:

$$P = \frac{D_{\uparrow}(E_F) - D_{\downarrow}(E_F)}{D_{\uparrow}(E_F) + D_{\downarrow}(E_F)}$$

де $D_{\uparrow}(E_F)$ і $D_{\downarrow}(E_F)$ повні щільності електронних станів на рівні фермі (E_F) зі спіном вгору та вниз відповідно.

РЕЗУЛЬТАТИ ПРОВЕДЕНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботах [84, 85] встановлено, що хімічний склад і атомні розлади кореляційно впливають на енергії міжатомних зв'язків, ступінь їх ковалентності та параметри елементарних комірок у напів-гейслерових сплавах. Подібні залежності, як показано на рис.11, характерні і для сплавів $P_{1-x}Ni_xMnSb$ ($x = 0,0 \div 1,0$). Видно, що падіння щільності заряду в міжатомній області супроводжується зменшенням енергій зв'язку атомів у досліджуваних сплавах. На основі цього та теорії валентності [90] можна сформулювати наступний висновок: зменшення просторової густини електронів у міжатомних областях із збільшенням концентрації атомів нікелю в сплавах $P_{1-x}Ni_xMnSb$ призводить до розпушування хімічних міжатомних зв'язків. У свою чергу, ця сама причина призводить до супутнього зниження енергій когезії атомів у цих сплавах. Останній факт може свідчити про втрату термодинамічної стійкості сплавів $P_{1-x}Ni_xMnSb$ зі збільшенням концентрації нікелю в них.

Аналогічні результати були отримані і при дослідженні сплавів $P_{1-x}Au_xMnSb$ ($x = 0,0 \div 1,0$).

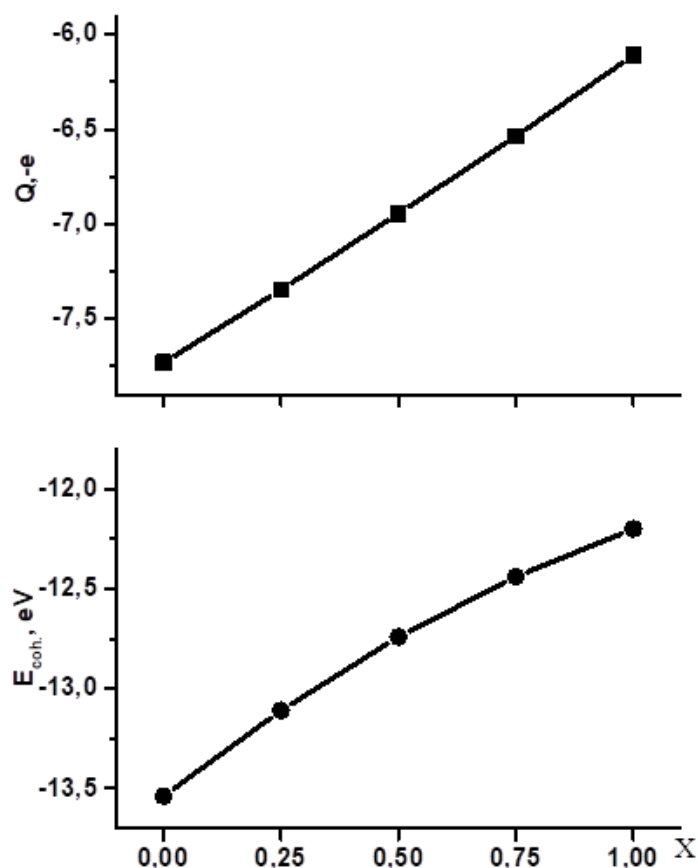


Рис. 11. Міжатомні заряди (Q , е - заряд електрону) та енергії зв'язку (E_{coh}) атомів у сплавах $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ ($x=0,0\div1,0$)

Концентраційні залежності $Q(x)$ та $a(x)$ у сплавах $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$

Концентраційна залежність параметрів а кристалічних ґраток корелює із зарядами атомів у сплавах. Кількісні значення цих зарядів та їх залежності від концентрації атомів нікелю в сплавах наведені на рис.12. Видно, що зі збільшенням концентрації нікелю в сплавах $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ кількість електронів в атомних сферах металів монотонно зростає. Зауважимо, що перехід до сплавів з максимальною концентрацією нікелю супроводжується невеликим збільшенням кількості електронів на атомах Pt і Sb на 0,09 і 0,06 відсотка відповідно. Дещо більші значення у варіаціях цих зарядів характерні для атомів Ni і Mn – 0,41 і 0,12 відсотка відповідно. Можливою причиною таких змін Q є збільшення ступеня делокалізації валентних електронів у ряді атомів Pt, Sb і Ni, Mn - реакція на послідовне зменшення зарядів ядер цих елементів.

Зокрема, посилена делокалізація валентних електронів атомів нікелю та марганцю забезпечує посилення динаміки утворення їх хімічних зв'язків з оточуючими атомами і, як наслідок, призводить до великих змін значень Q . Першопричиною цих змін зарядових станів атомів, очевидно, є зниження параметра а кристалічних ґраток сплавів із збільшенням концентрації нікелю в них (рис. 12-права панель).

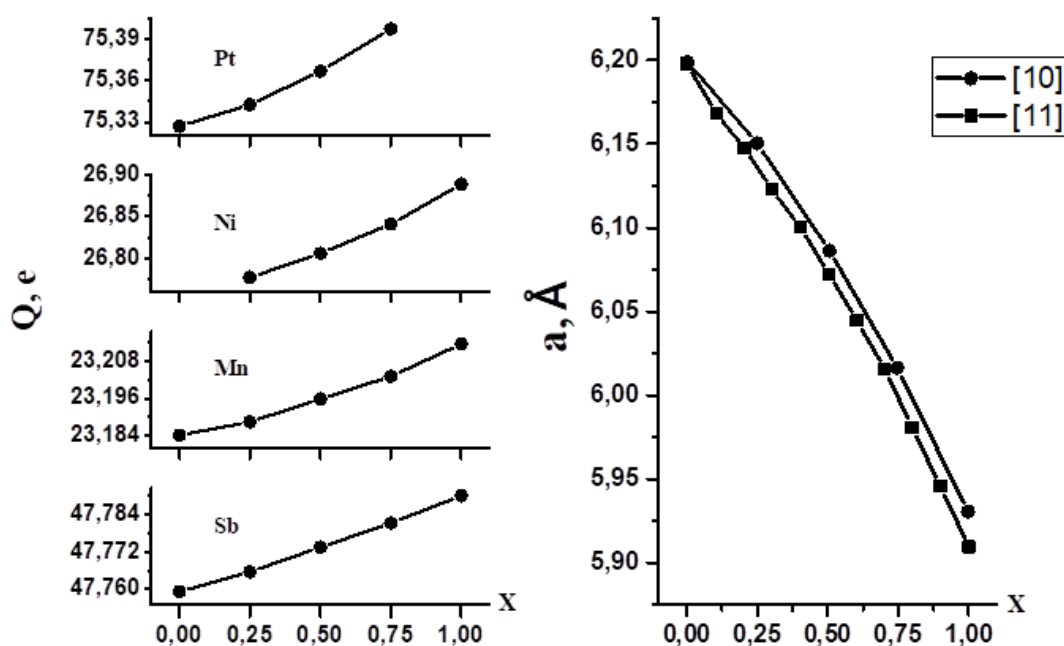


Рис. 12. Концентраційні залежності зарядів атомів (Q , е – заряд електрона) та параметрів (a) звичайних осередків зі сплавів $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$ ($x=0,0\div1,0$)

Така залежність параметра a від концентрації нікелю в сплавах $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$ ($x=0,0\div1,0$) обумовлена зменшеним атомним радіусом нікелю, рівним 1,24 Å, порівняно з таким же для атомів платини, рівним 1,39 Å [91]. Як наслідок цього та вже згаданого «прагнення» сплавів до щільних атомних пакетів (F-структур) це неминуче повинно призвести до зниження значень параметра a зі збільшенням концентрації нікелю в сплавах. Якщо атомні

радіуси компонентів-замісників перевищують розміри атомів платини, то, згідно з наведеними вище міркуваннями, у серії твердих розчинів параметр a повинен зростати зі збільшенням концентрації вбудованих атомів. Дійсно, таку закономірність можна побачити для серії сплавів $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ ($x = 0,0 \div 1,0$) [13], для яких атомний радіус золота становить $1,44 \text{ \AA}$ [91]. Ще одним підтвердженням наведених припущень є хід залежності $a(x)$ у ряді сплавів $Pt_{1-x}Cu_xMnSb$ ($x = 0,0 \div 1,0$) [13]: тут при атомному радіусі $1,28 \text{ \AA}$ міді [91] спостерігається спадний хід кривої $a(x)$ при $x \rightarrow 1,0$, як і в сплавах з нікелем. Слід зазначити, що поточні значення $a(x)$ у мідних сплавах перевищують значення для нікелевих сплавів [13]. Остання обставина пояснюється дещо більшим радіусом атомів міді.

Концентраційні залежності $Q(x)$ та $a(x)$ у сплавах $Pt_{1-x}Au_xMnSb$

Такі ж розрахунки були проведені і для сплавів $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ ($x = 0,0 \div 1,0$). Кількісні значення зарядів атомів у сплавах та їх залежності від концентрацій атомів Au в сплавах наведені на рис. 13(a). Видно, що зі збільшенням концентрації золота в сплавах $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ кількість електронів в атомних сферах металів монотонно зменшується (для атомів марганцю до $x = 0,75$), хоча очікувана ситуація має бути протилежною [92].

Справді, при кожному акті заміни Pt на Au до електронної підсистеми від кожного атома Au додається один електрон, і зі збільшенням концентрації золота в сплавах можна було б очікувати збільшення значень Q . Але цього не відбувається, і це можна пояснити тим, що збільшення параметра a призводить до такого збільшення об'єму кристалічних комірок сплавів, що просторова густина електронів зменшується із збільшенням концентрації золота, забезпечуючи дану концентраційна залежність Q . Зауважимо, що перехід до сплавів із максимальною концентрацією золота супроводжується зменшенням кількості електронів на атомах Au, Pt та Mn на 0,048, 0,064 та 0,246 відсотка відповідно. Причиною таких змін Q є збільшення ступеня делокалізації

валентних електронів у ряді атомів Au, Pt і Mn — реакція на послідовне зменшення зарядів ядер цих елементів. Зокрема, підвищена делокалізація валентних електронів атомів марганцю забезпечує посилення динаміки утворення його хімічних зв'язків з оточуючими атомами і, як наслідок, призводить до великих змін значень Q . Заряди атомів стибію зазнають більш складну і менш помітну концентраційну еволюцію. Можна припустити, що такі невеликі зміни зарядових станів атомів стибію не повинні впливати на характеристики хімічних зв'язків у досліджуваних сплавах. Проте відзначимо кореляцію положень точок перегину ($x = 0\text{--}0,2$ і $x = 0,6\text{--}0,8$) на кривій $a(x)$ (див. рис. 13 (b)) із положенням значень $Q(x)$ близькі до $x = 0,25$ і $x = 0,75$ для атомів Sb (рис. 13(a)) [92].

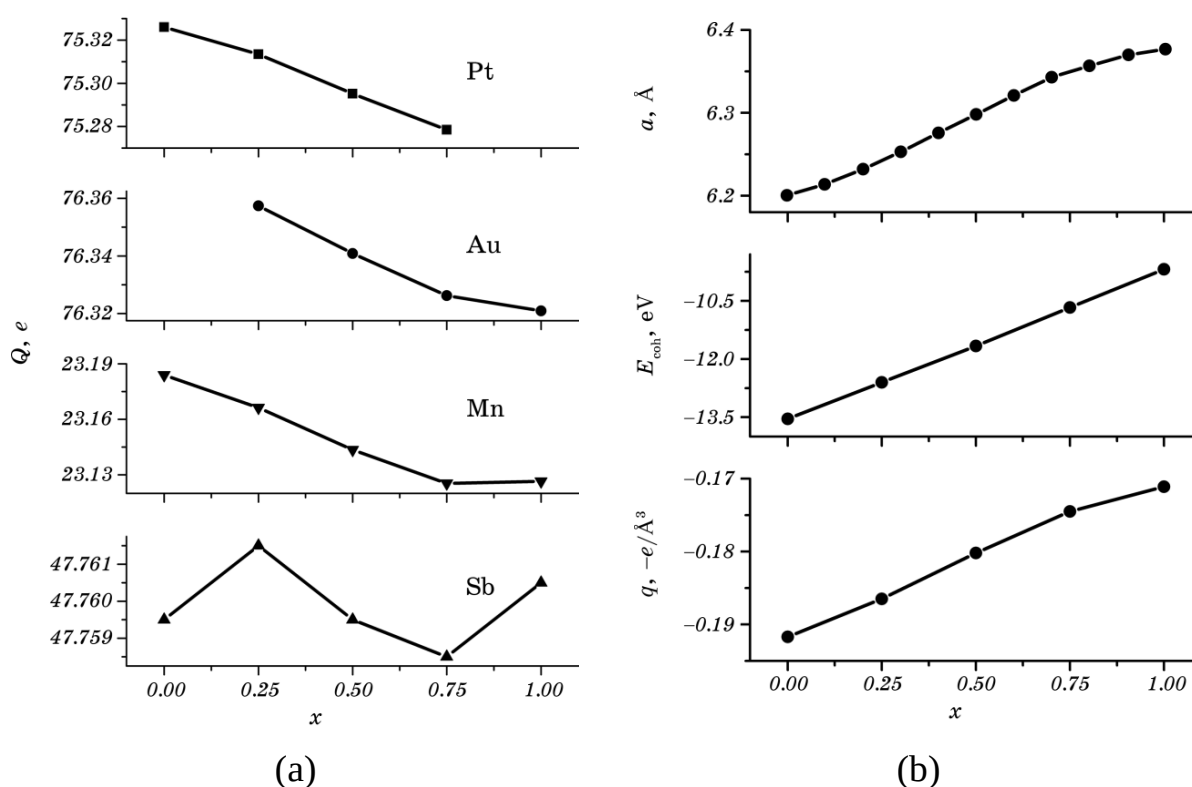


Рис. 13. (a) Атомні заряди (Q) в одиницях заряду електрона (e) у сплавах $\text{Pt}_{1-x}\text{Au}_x\text{MnSb}$ ($x = 0,0\div 1,0$); (b) Концентраційні залежності параметрів ґратки a [13], енергії зв'язування атомів (E_{coh}) та просторової електронної густини (q , де e — заряд електрона) у міжатомних областях сплавів $\text{Pt}_{1-x}\text{Au}_x\text{MnSb}$ ($x = 0,0\div 1,0$) [92]

Енергетичні структури валентних зон

Додаткову інформацію про природу хімічних зв'язків у досліджуваних сплавах можна отримати, розглянувши енергетичну структуру їх валентних зон і зон вакантних станів. Загальні густини та сумарні атомні густини електронних станів досліджуваних фаз для обох спінових орієнтацій є складними структурами, які змінюються залежно від атомного складу сплавів. Ці зміни впливають на форму та енергетичну локалізацію валентних станів атома.

Густини електронних станів сплаву $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$

Відповідні дані у вигляді кривих, що представляють густини електронних станів, наведені на рисунку 14.

Максимальні внески в густини станів від атомів стибію у всіх сплавах зосереджені в області глибоко лежачих (~ -10 eV) квазіядерних станів, генетично пов'язаних з $Sb5s$ -електронами. Загалом ці внески незначні. Ще менші внески мають стани атомів стибію в області локалізації валентних електронів ($0 \div -5$ eV). Це свідчить про те, що атоми стибію в кристалічних ґратках сплавів в основному утримуються іонними зв'язками.

Локалізація електронних станів атомів металу в цій енергетичній області та їх гібридизація (змішування) свідчать про те, що атоми металів у сплавах зв'язані між собою переважно ковалентною взаємодією. Їх подальший аналіз базується на основних принципах квантової хімії [91]: за відсутності обмежень просторової симетрії ступінь взаємодії електронів, що вступають у хімічні зв'язки, залежить від близькості їх енергій і виявляється в енергетичному розщепленні кінцевих станів та ступені їх гібридизації.

Як видно з малюнка 14, гібридизація електронних станів атомів металів залежить від атомного складу сплавів. У сплаві PtMnSb стани атомів металу займають близькі енергетичні положення, добре гібридизуються та енергетично розщеплюються. Ці факти свідчать про високий ступінь ковалентності хімічних зв'язків PtMn, що забезпечує високі значення енергії зв'язку сплаву PtMnSb (рис. 11).

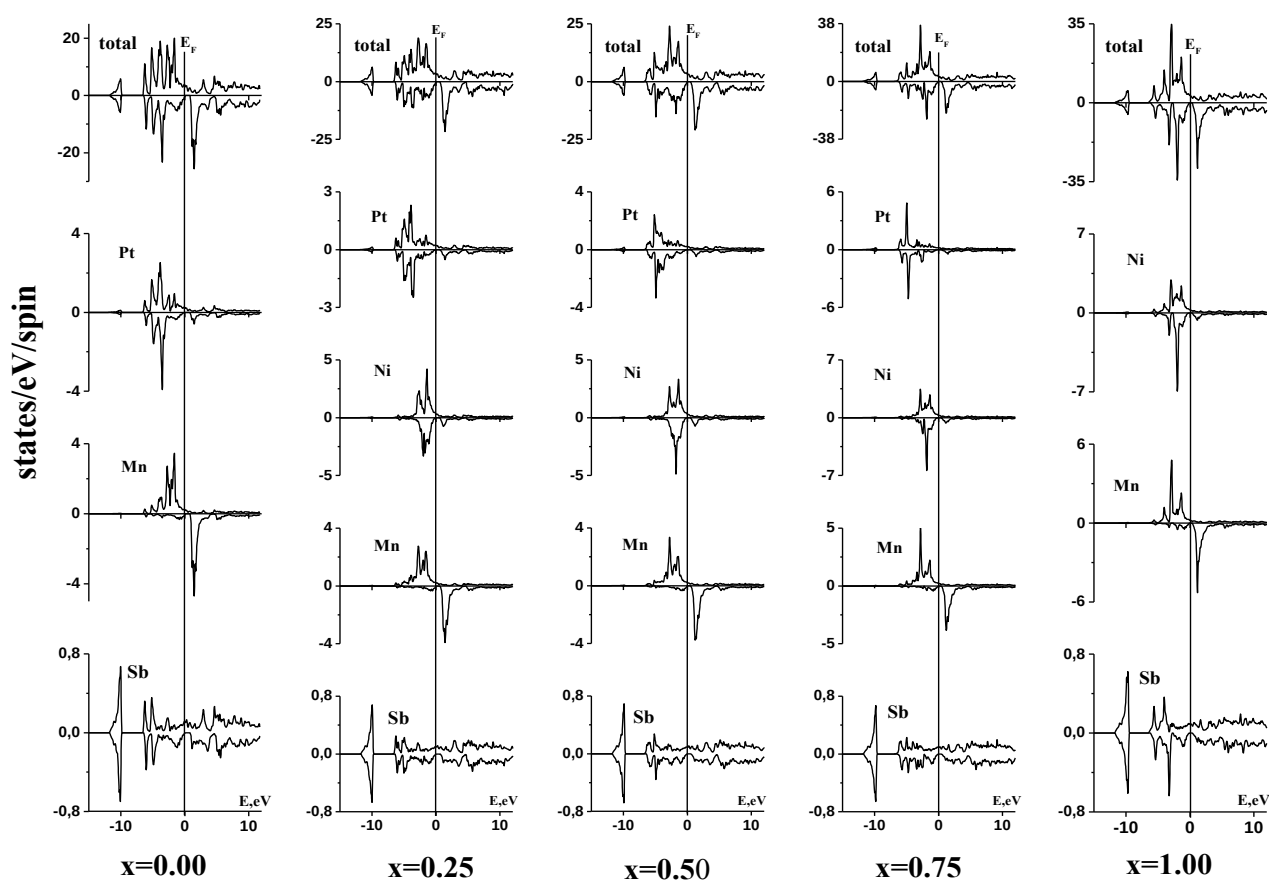


Рис. 14. Загальна електронна густина (верхня панель) та сумарна атомна електронна густина сплавів $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ ($x = 0,0 \div 1,0$). Щільності з додатніми і від'ємними значеннями відповідають орієнтаціям електронів зі спіном вгору і вниз відповідно. E_F — положення рівня Фермі.

Послідовне збільшення концентрації нікелю в сплавах $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ ($x = 0,0 \div 1,0$) супроводжується зниженням ступеня гібридизації електронних станів

атомів платини. У граничному випадку ($x = 0,75$) електронні стани платини локалізовані у вузькій енергетичній області, віддаленій від подібних для атомів нікелю та марганцю. Останні залишаються добре гібридизованими під час змін концентрації нікелю, тим самим забезпечуючи ковалентні взаємодії Mn-Ni.

Виходячи з цих аргументів, можна зрозуміти той факт, що зниження концентрації енергій зчеплення (рис. 11) сплавів $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$, ймовірно, пов'язане зі зменшенням ковалентних взаємодій атомів платини з оточуючими атомами.

З рисунка 14 також впливає, що стани смуг провідності сплавів в основному формуються електронами атомів марганцю зі зворотною орієнтацією. Звертається увага на невідповідність форм і значень електронної густини, що відповідають різним напрямкам спіну, що свідчить про поляризацію електронних станів. Цей ефект найбільш виражений у марганцю.

Густини електронних станів сплаву $Pt_{1-x}Au_xMnSb$

Аналогічні дані у вигляді кривих, що представляють густини електронних станів були отримані для сплавів з золотом і наведені на рисунку 15.

Відразу можна помітити, що внески атомів стибію у густини електронних станів дуже схожі в обох сплавах та мають схожу характеристику: зосереджені в області глибоко лежачих (~ -10 eV) квазіядерних станів і мають загалом незначний внесок у загальну картину.

З рисунку 15 видно, що гібридизація електронних станів атомів металів залежить від атомного складу сплавів. Найбільш чітко це видно в «граничних сплавах» $AuMnSb$ і $PtMnSb$. У сплаві із золотом розподіли валентних електронних станів металів розділені за енергетичною шкалою і мають істотно локалізований характер. Низькоінтенсивні компоненти в спектрах розподілів електронного стану атомів Au та Mn свідчать про невелику взаємну гібридизацію їхніх валентних електронів. Ці факти свідчать про те, що в сплаві

із золотом ковалентні взаємодії атомів металу ослаблені. Для сплаву PtMnSb спостерігається інша картина — стани атомів металу займають однакові енергетичні положення, добре гібридизуються та енергетично розщеплюються. Ці факти свідчать про високий ступінь ковалентності хімічних зв'язків Pt-Mn, що забезпечує високі значення енергії когезії сплаву PtMnSb (рис. 13(b)) [92].

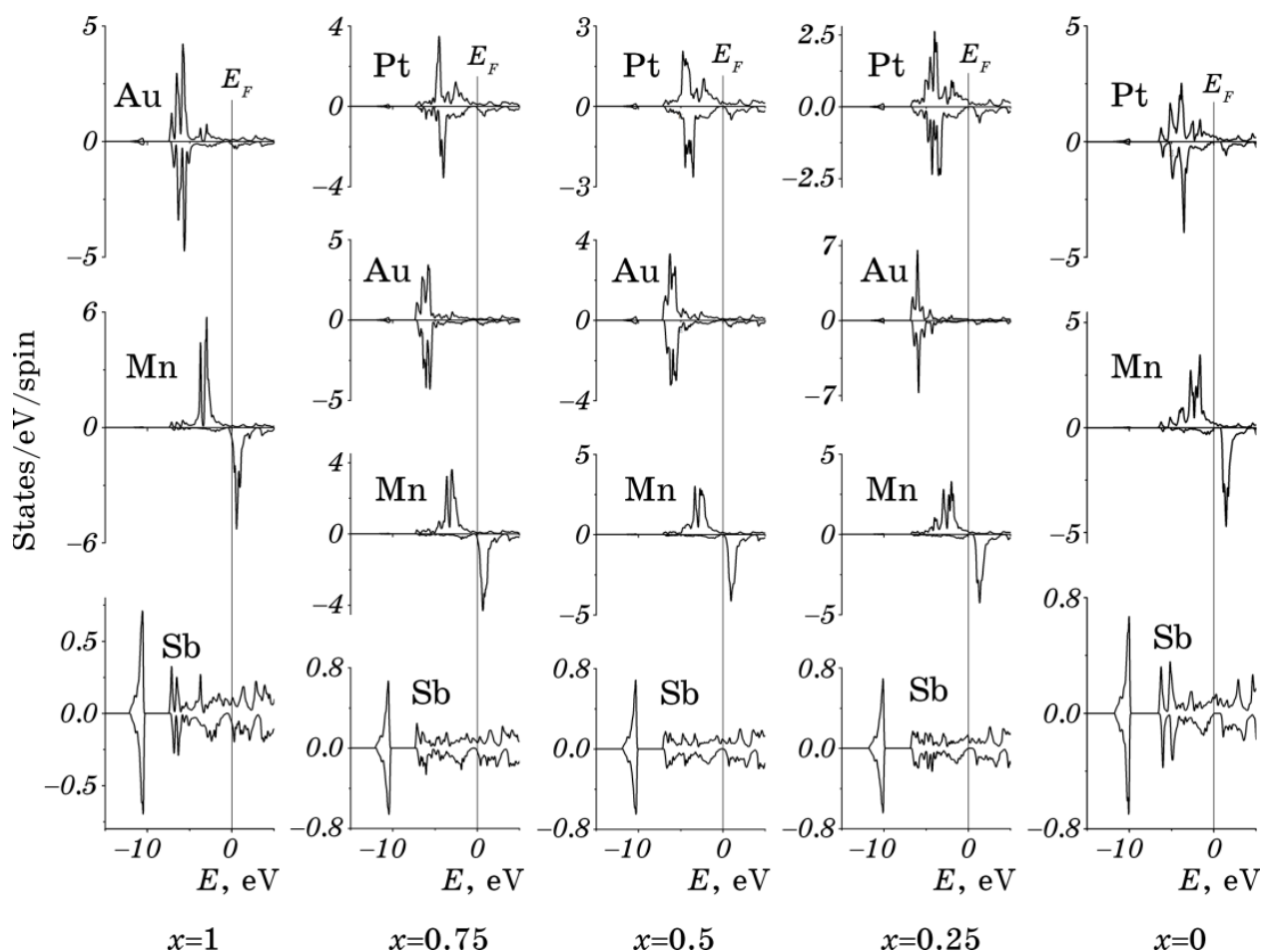


Рис. 15. Загальні атомні електронні густини сплавів $\text{Pt}_{1-x}\text{Au}_x\text{MnSb}$ ($x = 0,0 \div 1,0$). Густини з позитивними та негативними значеннями відповідають орієнтаціям електронів зі спіном вгору та вниз відповідно. E_F — положення рівня Фермі [92]

Послаблення ковалентних хімічних зв'язків атомів Au з атомами платини та марганцю в сплавах проміжних складів ($x = 0,75\text{--}0,25$) проявляється у зменшенні гібридизації станів атомів Au, їх енергетичної локалізації та

фактичної атомізації під час послідовного переходу до сплаву $\text{Pt}_{0,75}\text{Au}_{0,25}\text{MnSb}$. Ці факти, у свою чергу, свідчать про супутнє домінування іонного компонента в хімічних зв'язках Au з оточуючими атомами. Протилежні ефекти спостерігаються в розподілах станів валентних електронів атомів марганцю та платини в сплавах змішаного атомного складу. Тут із зменшенням концентрації золота взаємне розщеплення енергії та інтенсивності компонентів у спектрах стану атомів Pt і Mn зростає.

Ці ефекти є результатом зміни концентрації у взаємних енергетичних положеннях спектрів валентних станів атомів металів. З розглянутого малюнка видно, що зменшення концентрації атомів Au в сплавах супроводжується зміщенням валентних станів атомів металу на рівень Фермі. Найбільше зміщення ($\sim 1,0$ eV) зазнають стани атомів марганцю при переході від AuMnSb до PtMnSb . Стани атомів платини зміщуються на меншу величину, а енергетичні положення спектрів станів атомів Au практично не змінюються. Ці зміщення зумовлені локалізацією електронів у сферах атомів металів (рис. 13(b)), що стимулює зниження енергій зв'язку їхніх валентних електронів за рахунок внутрішньоатомного електронного екранування. Найбільший ефект досягається для атомів марганцю, які набирають вищі заряди електронів. У своєму «прагненні» до рівня Фермі валентні стани атомів марганцю зміщуються в енергетичну область станів платини, а в граничному випадку PtMnSb цей процес призводить до найвищої гібридизації станів атомів металів. Після таких пояснень можна стверджувати, що послідовне заміщення атомів Au атомами платини збільшує енергію зчеплення (рис. 13(b)) сплавів $\text{Pt}_{1-x}\text{Au}_x\text{MnSb}$ ($x = 0,0 \div 1,0$) головним чином за рахунок збільшення ковалентності взаємодії атомів Pt–Mn.

З рис. 15 також випливає, що стани смуг провідності сплавів в основному формуються електронами атомів марганцю зі спіновою орієнтацією. Також варто звернути увагу на невідповідність форм і значень електронних густин, що відповідають різним напрямкам спіну, що свідчить про поляризацію електронних станів. Цей ефект найбільш виражений у марганцю [92].

Магнітні властивості

Поляризаційні ефекти призводять до появи магнітних моментів на атомах. У наступних підрозділах буде розглянуто якою мірою різні електронні стани беруть участь у формуванні магнітних моментів на атомах досліджуваних сплавів.

Магнітні моменти та поляризація сплавів $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$

На рисунку 16 наведено якою мірою певні електронні стани беруть участь у формуванні магнітних моментів на атомах обговорюваних сплавів. Видно, що визначальний внесок у формування магнітних моментів у сплавах віднесено до 3d-електронів атомів марганцю. Внески Mn s, p - електронів незначні, як і внесок всіх електронів інших елементів сплаву.

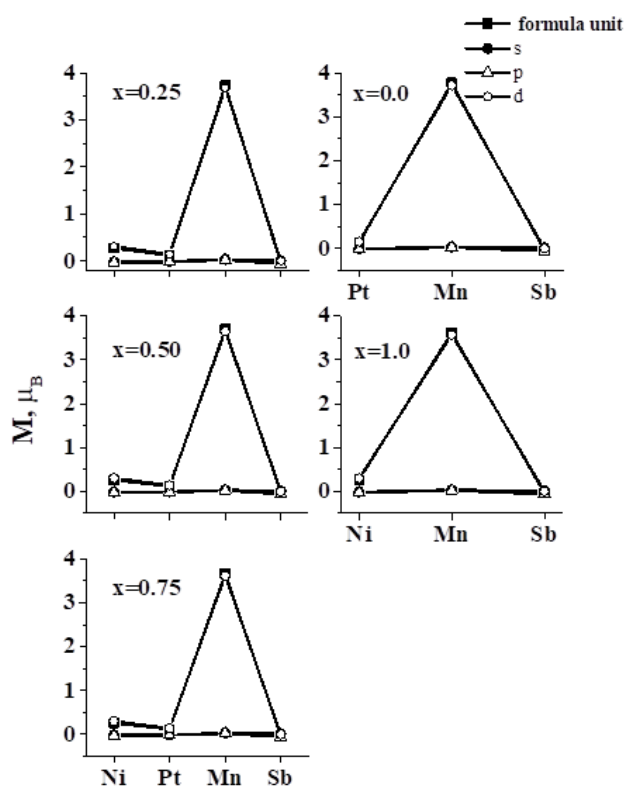


Рис. 16. Частковий внесок електронних станів у формування магнітних моментів (M , μ_B - магнетон бору) на атомах у сплавах $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$ ($x=0,0\div 1,0$)

На рис. 17 показані концентраційні залежності магнітних моментів, що припадають на формульні одиниці сплавів $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$ ($x = 0,0 \div 1,0$). В експериментальній роботі [10] було зазначено, що значення цих магнітних моментів по суті залишаються постійними у всьому діапазоні концентрацій нікелю в сплавах. На малюнку 17 це показано горизонтальною лінією, яка, на думку авторів, є результатом усереднення експериментальних даних. Ці дані на якісному рівні збігаються з отриманими в даній роботі. Дійсно, розрахункові значення магнітних моментів практично не залежать від концентрації атомів нікелю в досліджуваних сплавах. Нагадаємо, що «виброси» значень експериментально виміряних магнітних моментів при вмісті атомів нікелю $x = 0,25$ у сплавах пов'язані [10] з наявністю інших фаз з концентраціями, що досягають 15%. Загалом досліджувані тут зразки містили й інші фази в концентраціях до 5%. Можливо, ці причини призвели до систематичних відмінностей між експериментальними та розрахунковими значеннями магнітних моментів. Зауважимо, що ці відмінності для більшості сплавів ($x \geq 0,25$) становили $\sim 1,5\%$. Щодо початкового складу $PtMnSb$, то експериментальне та розрахункове значення магнітних моментів фактично збігалися.

Заміщення атомів нікелю змінює поляризацію P електронів на рівні Фермі (рис. 17 (нижня панель)). Перехід від металевого сплаву $PtMnSb$ з відносно високою ($P = 0,76$) електронною поляризацією до сплавів з $x \geq 0,5$ супроводжується повною поляризацією електронів Фермі ($P = 1,0$) і переводить ці сплави в напівметалевий стан.

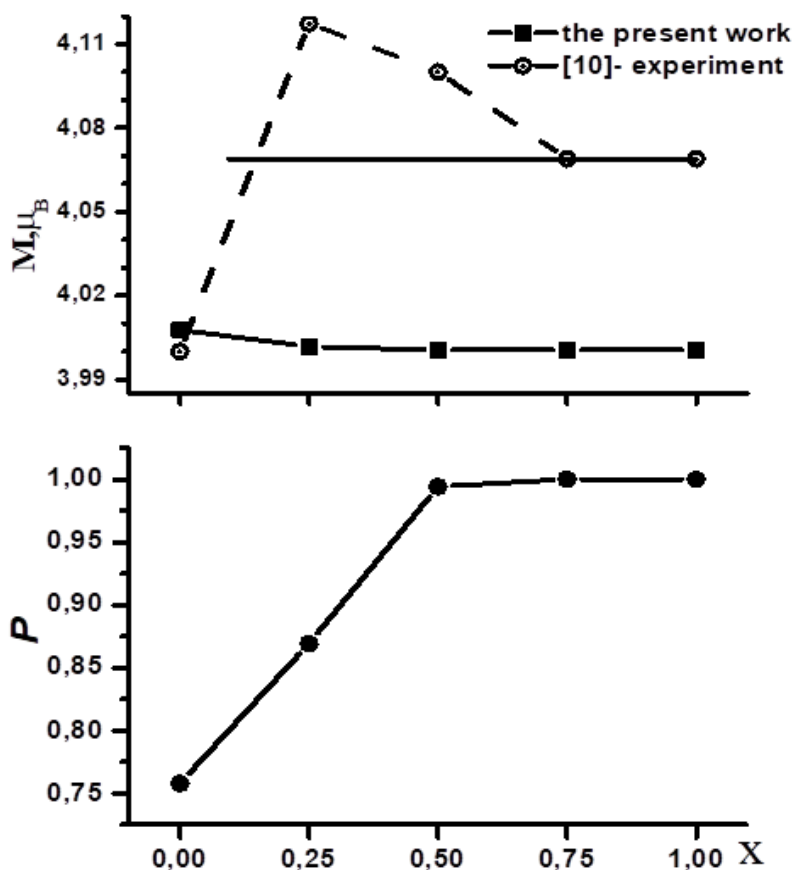


Рис.17. Верхній малюнок - магнітні моменти (M) на одиницю формули сплавів $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$ ($x=0,0\div1,0$). Горизонтальна суцільна лінія в експериментальній частині малюнка є результатом усереднення вимірювань [10]. Нижній малюнок - поляризація P -електронів на рівні Фермі в сплавах $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$

Магнітні моменти та поляризація сплавів $Pt_{1-x}Au_xMnSb$

Рисунок 18 демонструє внесок електронних станів у формування магнітного моменту сплавів. Видно, що визначальний внесок у формування магнітних моментів у сплавах віднесено до $3d$ електронів атомів марганцю. Трохи меншу, проте все ще значущу, роль у цьому процесі відіграють електрони його t_{2g} і меншою мірою e_g орбіталей. Аналогічно до сплаву $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$ внески s і p електронів марганцю, як і всіх електронів решти хімічних елементів сплаву є незначними [92].

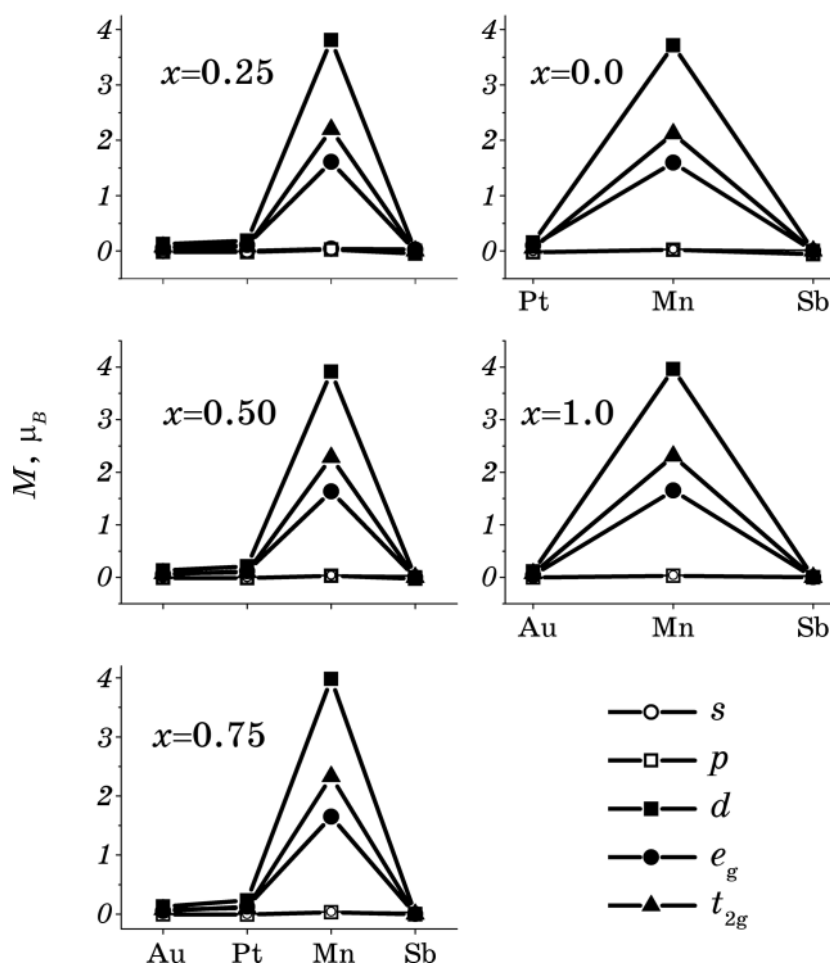


Рис. 18. Частковий внесок електронних станів у формування магнітних моментів (M , μ_B — магнетон бору) на атомах у сплавах $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ ($x=0,0\div 1,0$) [92]

На рис. 19 показані концентраційні залежності магнітних моментів, локалізованих на t_{2g} та e_g орбіталях атомів марганцю. Видно, що збільшення концентрації атомів Au в сплавах $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ збільшує магнітні моменти на марганцю до значень $x = 0,75$. Потім відбувається сумарне падіння значень магнітних моментів. Таке ж зменшення магнітних моментів на атомах марганцю зафіксовано в експерименті [13] при концентраціях золота в сплавах з $x > 0,6$. Як визначено тут, магнітний момент на атомі Mn у цих сполуках має максимальне значення $4,30 \mu_B$ при $x = 0,6$. У нашій роботі максимальний магнітний момент на атомах марганцю зафіксований для сплаву $Pt_{0,25}Au_{0,75}MnSb$ і становить $4,06 \mu_B$, що є близьким до експериментального значення [92].

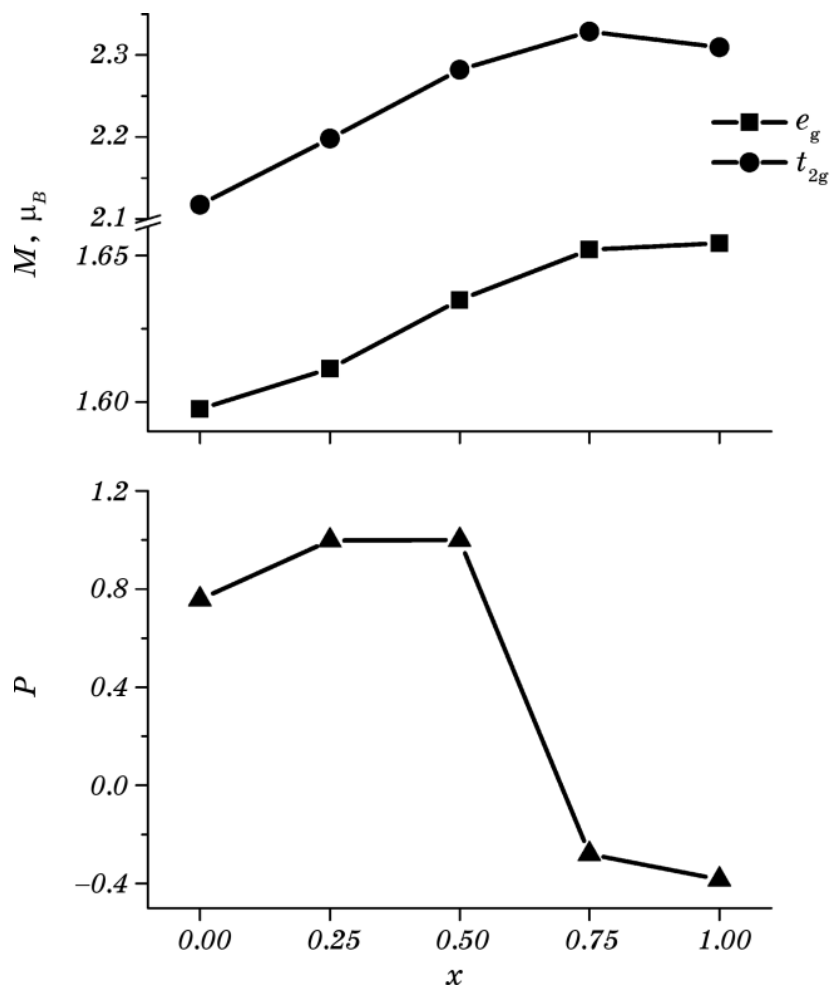


Рис. 19. Концентраційні залежності магнітних моментів (M), локалізованих на t_{2g} - та e_g орбіталях атомів марганцю, та поляризацій (P) електронів на рівні Фермі сплавів $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ ($x = 0,0 \div 1,0$) [92]

Заміщуючі атоми Au змінюють поляризацію P -електронів на рівні Фермі (рис. 19). Перехід від металевого сплаву $PtMnSb$ з відносно високим ступенем електронної поляризації до сплавів з $x = 0,25$ і $x = 0,50$ супроводжується повною поляризацією електронів Фермі ($P = 1$) і переносить ці сплави до напівметалічних. Подальше збільшення вмісту атомів Au в сплавах з $x = 0,75$ і $x = 1$ переводить їх у стан металевої провідності з від'ємним P [92].

ВИСНОВКИ

1. Зі збільшенням концентрації атомів $M = \text{Ni}, \text{Au}$ в сплавах $\text{Pt}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ ($M = \text{Ni}, \text{Au}$) міжатомна просторова густина електронів зменшується, що призводить до ослаблення міжатомних ковалентних зв'язків і, як наслідок, до зменшення енергій когезії сплавів.
2. Хід концентраційних залежностей параметрів $a(x)$ кубічних кристалічних ґраток твердих розчинів $\text{Pt}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Au}$; $x = 0,0 \div 1,0$) визначається відношенням радіусів атомів заміщення і платини. Якщо це співвідношення менше одиниці ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$), то залежність $a(x \rightarrow 1,0)$ має спадний, а в протилежному випадку ($M = \text{Au}$) зростаючий характер.
3. Густини електронних станів сплавів $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ ($x = 0,0 \div 1,0$) є складними структурами, що змінюються за формою, енергетичним положенням та локалізацією. У зонах валентних електронів ($0 \div -5$ eV) сплавів переважають гібридизовані стани металів, а вакантні стани утворюються переважно Mn-електронами зі спінами, орієнтованими вниз.
4. Атоми стибію в кристалічних ґратках сплавів $\text{Pt}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ ($M = \text{Ni}, \text{Au}$) в основному утримуються іонними зв'язками, тоді як атоми металу переважно ковалентно зв'язані один з одним. Ковалентні взаємодії максимальні в PtMnSb , а зі збільшенням концентрації $M = \text{Ni}, \text{Au}$ в сплавах вони слабшають за рахунок зменшення ролі валентних електронів платини в утворенні ковалентних хімічних зв'язків.
5. Густини електронних станів з різною орієнтацією спіну не відповідають одна одній, що свідчить про поляризацію електронів у сплавах $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$. Поляризаційні ефекти призводять до появи магнітних моментів на атомах. Визначальний внесок у формування

магнітних моментів у сплавах $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$ пов'язаний з 3d-елекtrонами атомів марганцю. Значення магнітних моментів практично не залежать від концентрації атомів нікелю в досліджуваних сплавах $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$. Проте для сплаву $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ спостерігається трохи інша картина. Основний внесок у формування магнітних моментів у сплавах $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ вносять 3d електрони атомів марганцю. Домінуючу роль у цьому процесі відіграють електрони його t_{2g} і меншою мірою e_g орбіталей. А збільшення концентрації атомів Au в сплавах $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ призводить до збільшення магнітних моментів на t_{2g} і e_g орбіталях марганцю до значень $x = 0,75$, потім відбувається зменшення значення магнітних моментів.

6. Заміщення атомами нікелю атомів платини у сплавах $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$ змінює поляризацію P електронів на рівні Фермі. Перехід від металевого сплаву $PtMnSb$ з відносно високою ($P=0,76$) електронною поляризацією до сплавів $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$ з $x \geq 0,5$ супроводжується повною поляризацією ($P=1,0$) електронів Фермі і переводить ці сплави в напівметалічний стан. Заміщення ж атомів платини атомами золота в сплавах $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ спочатку призводить до схожого результату. При значеннях $x = 0,25$ і $x = 0,5$ спостерігається повна поляризація електронів Фермі, що переводить сплави $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ в напівметалічний стан. Проте подальше збільшення вмісту атомів золота в сплавах $Pt_{1-x}Au_xMnSb$ до $x = 0,75$ і $x = 1$ переводить їх у стан металевої провідності з негативними значеннями поляризації електронів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. G. E. Bacon and J. S. Plant, Chemical ordering in Heusler alloys with the general formula A_2BC or ABC , J. Phys. F: Metal Phys., 1: 524 (1971), DOI: 10.1088/0305-4608/3/11/020.
2. Graf, Tanja & Felser, Claudia & Parkin, Stuart, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, Progress in Solid State Chemistry - PROG SOLID STATE CHEM, 39. 1-50 (2011), DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001.
3. Fr. Heusler, W. Starck, and E. Haupt, Magnetisch-Chemische Studien, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5, 220 (1903).
4. Fr. Heusler, Ueber magnetische Manganlegierungen, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5, 219 (1903).
5. Sakurada, S., & Shutoh, N., Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr,Hf)NiSn half-Heusler compounds. Applied Physics Letters, 86(8) (2005), 082105. doi:10.1063/1.1868063.
6. De Groot, R. A., Mueller, F. M., Engen, P. G. van, & Buschow, K. H. J., New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, Physical Review Letters, 50(25) (1983), 2024–2027. doi:10.1103/physrevlett.50.2024.
7. Galanakis, I., & H. Dederichs, P., Half-Metallicity and Slater-Pauling Behavior in the Ferromagnetic Heusler Alloys, Lecture Notes in Physics, 1–39 (2006). doi:10.1007/11506256_1.
8. Galanakis, I., & Mavropoulos, P., Spin-polarization and electronic properties of half-metallic Heusler alloys calculated from first principles, Journal of Physics: Condensed Matter, 19(31) (2007), 315213. doi:10.1088/0953-8984/19/31/315213.
9. Van Engen, P. G., Buschow, K. H. J., Jongebreur, R., & Erman, M., PtMnSb, a material with very high magneto-optical Kerr effect, Applied Physics Letters, 42(2), 202–204 (1983). doi:10.1063/1.93849.

10. Antonov V. N., Oppeneer P. M., Yaresko A. N., Perlov A. Y. & Kraft T., Computationally based explanation of the peculiar magneto-optical properties of PtMnSb and related ternary compounds. *Physical Review B*, 56(20), 13012–13025 (1997). doi:10.1103/physrevb.56.13012.
11. Bobo J. F., Johnson P. R., Kautzky M., Mancoff F. B., Tuncel E., White R. L. & Clemens B. M., Optical spectroscopy investigations of half metallic ferromagnetic Heusler alloy thin films: PtMnSb, NiMnSb, and CuMnSb, *Journal of Applied Physics*, 81(8), 4164–4166 (1997). doi:10.1063/1.365167
12. Van Engelen, P. P. J., de Mooij, D. B., Wijngaard, J. H., & Buschow, K. H. J., Magneto-optical and magnetic properties of some solid solutions of C1b-Heusler compounds, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 130(1-3), 247–254 (1994). doi:10.1016/0304-8853(94)90680-7.
13. Masumoto, H., & Watanabe, K., Magnetic Properties of Clb-Type Pseudo-Ternary Intermetallic Compounds $\text{Pt}_{1-x}\text{Au}_x\text{MnSb}$, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 17(9), 588–591 (1976). doi:10.2320/matertrans1960.17.588.
14. Shang, X. F., Wang, Y. W., & Tan, M. Q., Full-Potential Study of the Magneto-Optical Kerr Effect for AuMnSb and AuMnSn., *Advanced Materials Research*, 750-752, 941–945 (2013). doi:10.4028/www.scientific.net/amr.750-752.941
15. Galanakis, I., Dederichs, P. H., & Papanikolaou, N., Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys, *Physical Review B*, 66(13) (2002). doi:10.1103/physrevb.66.134428.
16. Nanda, B. R. K., & Dasgupta, I., Electronic structure and magnetism in doped semiconducting half-Heusler compounds, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(33) (2005), 5037–5048. doi:10.1088/0953-8984/17/33/008.
17. Jung, D., Koo, H.-J., & Whangbo, M.-H., Study of the 18-electron band gap and ferromagnetism in semi-Heusler compounds by non-spin-polarized

- electronic band structure calculations, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 527(1-3), 113–119 (2000). doi:10.1016/s0166-1280(00)00483-8.
18. Orgassa, D., Fujiwara, H., Schulthess, T. C., & Butler, W. H., First-principles calculation of the effect of atomic disorder on the electronic structure of the half-metallic ferromagnet NiMnSb, *Physical Review B*, 60(19), 13237–13240 (1999). doi:10.1103/physrevb.60.13237.
 19. Heusler, O., Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen, *Annalen Der Physik*, 411(2), 155–201 (1934). doi:10.1002/andp.19344110205.
 20. Bradley, A.J. ft Rodgers. J.W., The crystal structure of the Heusler alloys, *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* 144:340-59, 1934.
 21. Surikov, V. V., Zhordochkin, V. N., & Astakhova, T. Y., Hyperfine fields in a new Heusler alloy Mn₂CoSn, *Hyperfine Interactions*, 59(1-4), 469–472 (1990). doi:10.1007/bf02401274
 22. Juza, R., & Hund, F., Die Kristallstrukturen LiMgN, LiZnN, Li₃AlN₂ und Li₃GaN₂¹, *Die Naturwissenschaften*, 33(4), 121–122 (1946). doi:10.1007/bf00738267.
 23. Juza R. & Eberius E., Das ternare Imid Li₂Mg₂(NH)₃, *Die Naturwissenschaften*, 49(5), 104–104 (1962). doi:10.1007/bf00631978.
 24. Nowotny H. & Bachmayer K., Die Verbindungen LiMgP, LiZnP und LiZnAs, *Monatshefte Fur Chemie*, 81(4), 488–496 (1950). doi:10.1007/bf00906437.
 25. Kalarasse F., & Bennecer B., Structural and elastic properties of the filled tetrahedral semiconductors LiZnX (X=N, P, and As), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(4), 846–850 (2006). doi:10.1016/j.jpcs.2005.12.005
 26. Wood D. M., Zunger A. & de Groot R.. Electronic structure of filled tetrahedral semiconductors. *Physical Review B*, 31(4), 2570–2573 (1985). doi:10.1103/physrevb.31.2570.

27. Rompa H. W. A. M., Schuurmans M. F. H. & Williams F., Predicted Modifications in the Direct and Indirect Gaps of Tetrahedral Semiconductors. *Physical Review Letters*, 52(8), 675–678 (1984). doi:10.1103/physrevlett.52.675.
28. Wei, S.-H., & Zunger, A., Electronic structure and phase stability of LiZnAs: A half ionic and half covalent tetrahedral semiconductor, *Physical Review Letters*, 56(5), 528–531 (1986). doi:10.1103/physrevlett.56.528.
29. Spina L., Jia Y. Z., Ducourant B., Tillard M., & Belin C., Compositional and structural variations in the ternary system Li – Al – Si, *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*, 218(11) (2003). doi:10.1524/zkri.218.11.740.20305.
30. Lakshmi N., Pandey A. & Venugopalan K., Hyperfine field distributions in disordered Mn₂CoSn and Mn₂NiSn Heusler alloys. *Bulletin of Materials Science*, 25(4), 309–313 (2002). doi:10.1007/bf02704123
31. Nowotny H. & Holub F., Untersuchungen an metallischen Systemen mit Flußspatphasen, *Monatshefte Fur Chemie*, 91(5), 877–887 (1960). doi:10.1007/bf00929560
32. Martin, J. J., Thermal conductivity of Mg₂Si, Mg₂Ge and Mg₂Sn, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 33(5), 1139–1148 (1972). doi:10.1016/s0022-3697(72)80273-7.
33. Kuriyama K., Kushida K. & Taguchi R., Optical band gap of the ordered filled-tetrahedral semiconductor LiMgP, *Solid State Communications*, 108(7), 429–432 (1998). doi:10.1016/s0038-1098(98)00384-6.
34. Kalarasse F., Bennecer B., & Mellouki A., Optical properties of the filled tetrahedral semiconductors LiMgX (X = N, P and As). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(31), 7237–7247 (2006). doi:10.1088/0953-8984/18/31/018.
35. Van Vechten J. A., Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems. II. Ionization Potentials and Interband Transition

- Energies. *Physical Review*, 187(3), 1007–1020 (1969). doi:10.1103/physrev.187.1007.
36. Kieven D., Klenk R., Naghavi, S., Felser C. & Gruhn, T., I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations. *Physical Review B*, 81(7) (2010). doi:10.1103/physrevb.81.075208
 37. Walsh A., & Wei S.-H., Theoretical study of stability and electronic structure of Li(Mg,Zn)N alloys: A candidate for solid state lighting, *Physical Review B*, 76(19) (2007). doi:10.1103/physrevb.76.195208.
 38. Madsen G. K. H., Automated Search for New Thermoelectric Materials: The Case of LiZnSb, *Journal of the American Chemical Society*, 128(37), 12140–12146 (2006). doi:10.1021/ja062526a
 39. Barth J., Fecher G. H., Schwind M., Beleanu A., Felser C., Shkabko A., ... Köhne M., Investigation of the Thermoelectric Properties of LiAlSi and LiAlGe, *Journal of Electronic Materials*, 39(9), 1856–1860 (2010). doi:10.1007/s11664-010-1076-9.
 40. De Groot R. A., Mueller F. M., Engen P. G. van, & Buschow K. H. J., New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, *Physical Review Letters*, 50(25), 2024–2027 (1983). doi:10.1103/physrevlett.50.2024
 41. Pierre J., Skolozdra R. V., Tobola J., Kaprzyk S., Hordequin C., Kouacou M. A., ... Lelièvre-Berna E., Properties on request in semi-Heusler phases. *Journal of Alloys and Compounds*, 262-263, 101–107 (1997). doi:10.1016/s0925-8388(97)00337-x
 42. Jung D., Koo H.-J. & Whangbo M.-H., Study of the 18-electron band gap and ferromagnetism in semi-Heusler compounds by non-spin-polarized electronic band structure calculations, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 527(1-3), 113–119 (2000). doi:10.1016/s0166-1280(00)00483-8
 43. Toboła J., & Pierre J., Electronic phase diagram of the XTZ (X=Fe, Co, Ni; T=Ti, V, Zr, Nb, Mn; Z=Sn, Sb) semi-Heusler compounds. *Journal of*

- Alloys and Compounds, 296(1-2), 243–252 (2000). doi:10.1016/s0925-8388(99)00549-6
44. Ögüt S., & Rabe K. M., Band gap and stability in the ternary intermetallic compounds NiSnM ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$): A first-principles study, *Physical Review B*, 51(16), 10443–10453 (1995). doi:10.1103/physrevb.51.10443
 45. Jeitschko W., Transition metal stannides with MgAgAs and MnCu_2Al type structure, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1(11), 3159–3162 (1970). <https://doi.org/10.1007/bf0303843>
 46. Heyne L., Igarashi T., Kanomata T., Neumann K.-U., Ouladdiaf B. & Ziebeck K. R. A., Atomic and magnetic order in the weak ferromagnet CoVSb : is it a half-metallic ferromagnet, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(33), 4991–4999 (2005). doi:10.1088/0953-8984/17/33/004
 47. Nobata T., Nakamoto G., Kurisu M., Makihara Y., Tokuyoshi T. & Nakai I., XAFS Study on Nitrogenation of CoTiSn . *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(S1), 429 (1999). doi:10.7567/jjaps.38s1.429.
 48. Gofryk K., Kaczorowski D., Plackowski T., Leithe-Jasper A., & Grin Y., Magnetic and transport properties of the rare-earth-based Heusler phases RPdZ and RPd_2Z ($\text{Z}=\text{Sb}, \text{Bi}$), *Physical Review B*, 72(9) (2005). doi:10.1103/physrevb.72.094409
 49. Endo K., Matsuda H., Ooiwa K., Iijima M., Ito K., Goto T., & Ono A., Anomalous Giant Magnetoresistance in Heusler-Type Alloys $\text{Fe}_{2+x}\text{V}_{1-x}\text{Ga}$, *Journal of the Physical Society of Japan*, 66(5), 1257–1260 (1997). doi:10.1143/jpsj.66.1257
 50. Kawamiya N., Nishino Y., Matsuo M., & Asano S., Electrical-resistance maximum near the Curie point in $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Ga}$ and $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{Ga}$, *Physical Review B*, 44(22), 12406–12412 (1991). doi:10.1103/physrevb.44.12406.
 51. Graf T., Fecher G. H., Barth J., Winterlik J., & Felser C., Electronic structure and transport properties of the Heusler compound Co_2TiAl , *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(8), 084003 (2009). doi:10.1088/0022-3727/42/8/084003.

52. Barth J., Balke B., Fecher G. H., Stryhanyuk H., Gloskovskii A., Naghavi S., & Felser C., Thermoelectric properties of CoTiSb based compounds, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(18), 185401 (2009). doi:10.1088/0022-3727/42/18/185401
53. Webster P. J. and Ziebeck K. R. A., in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2. Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol 19c*, ed. by H. R. J. Wijn (Springer, Berlin, 1988), pp. 75–184.
54. Graf T., Casper F., Winterlik J., Balke B., Fecher G. H., & Felser C., Crystal Structure of New Heusler Compounds, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 635(6-7), 976–981 (2009). doi:10.1002/zaac.200900036
55. Ravel B., Cross J. O., Raphael M. P., Harris V. G., Ramesh R., & Saraf L. V., Atomic disorder in Heusler Co₂MnGe measured by anomalous x-ray diffraction, *Applied Physics Letters*, 81(15), 2812–2814 (2002). doi:10.1063/1.1513216
56. Raphael M. P., Ravel B., Huang Q., Willard M. A., Cheng S. F., Das B. N., ... Harris V. G., Presence of antisite disorder and its characterization in the predicted half-metal Co₂MnSi, *Physical Review B*, 66(10) (2002). doi:10.1103/physrevb.66.104429
57. Balke B., Wurmehl S., Fecher G. H., Felser C., Alves M. C. M., Bernardi F., & Morais J., Structural characterization of the Co₂FeZ (Z=Al, Si, Ga, and Ge) Heusler compounds by x-ray diffraction and extended x-ray absorption fine structure spectroscopy, *Applied Physics Letters*, 90(17), 172501 (2007). doi:10.1063/1.2731314
58. Webster P. J., Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6), 1221–1231 (1971). doi:10.1016/s0022-3697(71)80180-4
59. Brooks J. S., & Williams J. M., Magnetic Hyperfine Interactions in the Ferromagnetic Heusler-Type Alloy Co₂TiSn Studied by Means of the

- Mössbauer Effect in ^{119}Sn , *Physica Status Solidi (a)*, 32(2), 413–417 (1975). doi:10.1002/pssa.2210320208
60. Kübler J., William A. R., & Sommers C. B., Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys, *Physical Review B*, 28(4), 1745–1755 (1983). doi:10.1103/physrevb.28.1745.
 61. Nishino Y., Kato M., Asano, S., Soda K., Hayasaki M., & Mizutani U., Semiconductorlike Behavior of Electrical Resistivity in Heusler-type Fe_2VAl Compound, *Physical Review Letters*, 79(10), 1909–1912 (1997). doi:10.1103/physrevlett.79.1909
 62. Casper F. & Felser C., Magnetic and Electronic Properties of RENiBi (RE = Pr, Sm, Gd-Tm, Lu) Compounds, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 634(12-13), 2418–2422 (2008). doi:10.1002/zaac.200800160
 63. Hartjes K., & Jeitschko W., Crystal structures and magnetic properties of the lanthanoid nickel antimonides LnNiSb (Ln = La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu), *Journal of Alloys and Compounds*, 226(1-2), 81–86 (1995). doi:10.1016/0925-8388(95)01573-6
 64. Helmholdt R. B., de Groot R. A., Mueller F. M., van Engen P. G., & Buschow K. H. J., Magnetic and crystallographic properties of several C1_b type Heusler compounds, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 43(3), 249–255 (1984). doi:10.1016/0304-8853(84)90075-1
 65. Hanssen K. E. H. M. & Mijnen P. E., Positron-annihilation study of the half-metallic ferromagnet NiMnSb : Theory, *Physical Review B*, 34(8), 5009–5016 (1986). doi:10.1103/physrevb.34.5009
 66. Hanssen K. E. H. M., Mijnen P. E., Rabou L. P. L. M. & Buschow K. H. J., Positron-annihilation study of the half-metallic ferromagnet NiMnSb : Experiment, *Physical Review B*, 42(3), 1533–1540 (1990). doi:10.1103/physrevb.42.1533
 67. Kirillova M. M., Makhnev A. A., Shreder E. I., Dyakina V. P., & Gorina N. B., Interband Optical Absorption and Plasma Effects in Half-Metallic

- XMnY Ferromagnets, *Physica Status Solidi (b)*, 187(1), 231–240 (1995). doi:10.1002/pssb.2221870122.
68. Bona G. L., Meier F., Taborelli M., Bucher E. & Schmidt P. H., Spin polarized photoemission from NiMnSb, *Solid State Communications*, 56(4), 391–394 (1985). doi:10.1016/0038-1098(85)90409-0.
 69. Soulen R. J., Osofsky M. S., Nadgorny B., Ambrose T., Broussard P., Cheng S. F., ... Coey M. D., Andreev reflection: A new means to determine the spin polarization of ferromagnetic materials, *Journal of Applied Physics*, 85(8), 4589–4591 (1999). doi:10.1063/1.370417
 70. Ristoiu D., Nozières J. P., Borca C. N., Borca B. & Dowben P. A., Manganese surface segregation in NiMnSb, *Applied Physics Letters*, 76(17), 2349–2351 (2000). doi:10.1063/1.126342.
 71. Ristoiu D., Nozières J. P., Borca C. N., Komesu T., Jeong H. & Dowben P. A., The surface composition and spin polarization of NiMnSb epitaxial thin films, *Europhysics Letters (EPL)*, 49(5), 624–630 (2000). doi:10.1209/epl/i2000-00196-9
 72. Otto M. J., Woerden R. A. M., van Valk P. J., van der Wijngaard J., Bruggen C. F., van Haas C. & Buschow K. H. J., Half-metallic ferromagnets. I. Structure and magnetic properties of NiMnSb and related inter-metallic compounds, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1(13), 2341–2350 (1989). doi:10.1088/0953-8984/1/13/007
 73. Borca C. N., Komesu T., Jeong H.-K., Dowben P. A., Ristoiu D., Hordequin C., ... Idzerda Y. U., Evidence for temperature dependent moments ordering in ferromagnetic NiMnSb(100), *Physical Review B*, 64(5) (2001). doi:10.1103/physrevb.64.052409
 74. Hordequin C., Ristoiu D., Ranno L. & Pierre J., On the cross-over from half-metal to normal ferromagnet in NiMnSb, *The European Physical Journal B*, 16(2), 287–293 (2000). doi:10.1007/s100510070230.
 75. Inomata K., Okamura S., Goto R. & Tezuka N., Large Tunneling Magnetoresistance at Room Temperature Using a Heusler Alloy with the

- B2 Structure., Japanese Journal of Applied Physics, 42(Part 2, No. 4B), L419–L422 (2003). doi:10.1143/jjap.42.l419
76. De Groot R. A., Mueller F. M., van Engen P. G. & Buschow K. H. J., Half-metallic ferromagnets and their magneto-optical properties (invited). Journal of Applied Physics, 55(6), 2151–2154 (1984). doi:10.1063/1.333593
 77. Wijngaard J. H., Haas C. & de Groot R. A., Origin of the difference in the magneto-optical Kerr effect between PtMnSb and NiMnSb, Physical Review B, 40(13), 9318–9320 (1989). doi:10.1103/physrevb.40.9318
 78. Feil H. & Haas C., Magneto-Optical Kerr Effect, Enhanced by the Plasma Resonance of Charge Carriers, Physical Review Letters, 58(1), 65–68 (1987). doi:10.1103/physrevlett.58.65.
 79. Oppeneer P. M., Antonov V. N., Kraft T., Eschrig H., Yaresko A. N. & Perlov A. Y., Calculated magneto-optical Kerr spectra of compounds (X = V, Cr, Mn, Fe and Co). Journal of Physics: Condensed Matter, 8(31), 5769–5780 (1996). doi:10.1088/0953-8984/8/31/010
 80. Kumar M., Nautiyal T. & Auluck S., Full potential results on the magneto-optical properties of the Heusler compounds Co_2FeX (X = Al, Ga, Si and Ge). Journal of Physics: Condensed Matter, 21(19), 196003 (2009). doi:10.1088/0953-8984/21/19/196003
 81. Antonov V. N., Yaresko A. N., Perlov A. Y., Nemoshkalenko V. V., Oppeneer P. M., & Eschrig H., Magneto-optical spectroscopy of d- and f-ferromagnetic materials: recent theoretical progress (Review Article). Low Temperature Physics, 25(6), 387–406 (1999). doi:10.1063/1.593756.
 82. Van Engen P. G., Buschow K. H. J. & Erman M., Magnetic properties and magneto-optical spectroscopy of Heusler alloys based on transition metals and Sn. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 30(3), 374–382 (1983). doi:10.1016/0304-8853(83)90079-3
 83. Otto M. J., Woerden R. A. M., van Valk P. J., van der Wijngaard J., Bruggen C. F. & van Haas C., Half-metallic ferromagnets. II. Transport

- properties of NiMnSb and related inter-metallic compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1(13), 2351–2360 (1989). doi:10.1088/0953-8984/1/13/008.
84. V. N. Uvarov and N. V. Uvarov, Distribution of Atoms on Crystallographic Positions in Heusler Alloys MMnSb (M = Co, Ni, Cu) and Their Electronic Structure, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39, No. 3: 309–321 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.03.0309.
 85. Uvarov, V.N., Uvarov, N.V., Bepalov, S.A. and Nemoshkalenko, M.V., Atomic Disordering and Electron Band Structure in the Heusler Alloy CoTiSb. *Ukrainian Journal of Physics*. 62, 2 (2018), 106. DOI:<https://doi.org/10.15407/ujpe62.02.0106>.
 86. D. Singh, Plane waves, pseudopotentials and LAPW method. Kluwer Academic (1994).
 87. Perdew J. P., Burke K. & Ernzerhof M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868 (1996). doi:10.1103/physrevlett.77.3865.
 88. P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen et al., WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn. Universität, Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
 89. Nanda B. R. K. & Dasgupta I., Electronic structure and magnetism in half-Heusler compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(43), 7307–7323 (2003). doi:10.1088/0953-8984/15/43/014
 90. J. Murrel, S. Kettle, J. Tedder, *Teoriya valentnosti*, (Moskva: Mir: 1968).
 91. B.L. Aleksandrov, M.B. Rodchenko, patent RF RU2273058C1, 27.03.2006, Bull.9.
 92. V. N. Uvarov, N. V. Uvarov, and S. A. Bepalov, Effect of Atomic Substitutions on the Electronic Structure of Pt_{1-x}Au_xMnSb Alloys (x = 0–1), *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 43, No. 6: 831–842 (2021), DOI: 10.15407/mfint.43.06.0831