

В.М. УВАРОВ,¹ М.В. УВАРОВ,¹ С.А. БЕСПАЛОВ,² М.В. НЕМОШКАЛЕНКО¹¹ Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

(Бульв. Акад. Вернадського, 36, Київ 03680; e-mail: uvarov@imr.kiev.ua)

² Президія НАН України

(Вул. Володимирська, 54, Київ-30 01601)

**АТОМНЕ РОЗУПОРЯДКУВАННЯ
ТА ЕЛЕКТРОННА БУДОВА СПЛАВУ
ХОЙСЛЕРА CoTiSb**

УДК 538.915; 538.955

За допомогою лінійного методу приєднаних плоских хвиль (ЛППХ) виявлено роль деяких структурних типів сплаву CoTiSb у формуванні його енергетичних, просторових, спектральних і спінових характеристик. Встановлено, що його основний стан з найбільшим значенням когезійної енергії реалізується у разі розташування атомів і вакансій, характерного для $C1b^a$ -фази. Перехід до $L21^a$ -, $B2^c$ -фаз з іншим положенням компонентів сплаву в його кристалічній ґратці супроводжується виникненням енергетично високоебуджених метастабільних станів. Сполука CoTiSb в основному стані є немагнітним ізолятором, метастабільні фази перетворюються на метали з спин-поляризованими електронними станами і магнітними моментами, локалізованими переважно на атомах кобальту.

Ключові слова: зонні розрахунки, рентгеноелектронні спектри, спінтроніка.

1. Вступ

Сплав CoTiSb вперше був синтезований в роботі [1] і на теперішній час є класичним представником половинних фаз Хойслера (half-Heusler compound), які мають певний комплекс магнітних, кінетичних, оптичних, магнітооптичних, надпровідних та інших важливих властивостей. В системі цих сполук вдається реалізувати топологічні ізолятори і так звані напів-металевий (half-metallic) стан твердого тіла з некомпенсованою спіноювою щільністю зонних електронів на рівні Фермі – важливою властивістю, яка є необхідною в технологіях створення матеріалів пристроїв спінтроніки. Найбільш поширена серед них кубічна модифікація найчастіше розглядається у вигляді чотирьох гранецентрованих кристалічних ґраток, що проникають одна в одну, а склад цих сплавів, переважно, задається формулою VABC,

де V – атомна вакансія, A і B – метали, а C – металоїд. Яскравою особливістю розглянутих фаз Хойслера є можливість міграції компонентів складу за всіма чотирма згаданими ГЦК-підґратками, що суттєво позначається на їх властивостях [2]. Очевидно, що така міграція, яка описується довільними числами заповнення позицій в цих підґратках компонентами зазначених сплавів, повинна приводити до реалізації нескінченного числа структурних типів, що характеризуються різними комбінаціями в розташуванні атомів і вакансій. Однак, якщо обмежитися числами заповнення 0, $\frac{1}{2}$, 1, то в кубічній модифікації половинних сплавів Хойслера можливим є утворення сорока двох незалежних структурних типів, які математично задаються відповідними матрицями параметрів заселеностей (див. нижче) позицій кристалічних підґраток, що обговорюються [3]. Згідно з висновками згаданої роботи інформація про такі матриці може бути отримана з дифракційних вимірів.

© В.М. УВАРОВ, М.В. УВАРОВ, С.А. БЕСПАЛОВ,
М.В. НЕМОШКАЛЕНКО, 2017

Завдання з розгляду взаємозв'язків атомних розупорядкувань з властивостями half-Heusler сплавів розглянуті в серії робіт [див., наприклад, 2, 4–7]. Що стосується сплаву CoTiSb, то в цих публікаціях містяться лише уривчасті відомості про те, що деякі взаємні заміщення атомів в ньому переводять його з напівметалевого (явно помилкове твердження принаймні для температур, що перевищують 113 К [8, 9]) немагнітного в металевий стан [4]. Слабо обґрунтованими виявляються й твердження [7] про вплив можливих атомних розупорядкувань на резистивні та термоелектричні характеристики цього сплаву, який зазнав різні умови термообробки.

Тому в даній публікації переважно за допомогою зонних розрахунків вирішується окрема модельна задача із з'ясування ролі деяких атомних розупорядкувань (структурних типів) сплаву CoTiSb в формуванні його енергетичних, просторових, спектральних і спінових характеристик.

2. Методика проведення розрахунків

В роботі були проведені зонні розрахунки електронної будови сплаву CoTiSb в трьох його структурних модифікаціях, що відрізняються розташуванням атомів і вакансій у кристалічній ґратці. Кожна з них відповідає цілком певному структурному типу, що задається в загальному вигляді матрицею заселеностей чотирьох α , β , γ , δ ГЦК-підґраток, які взаємно проникають одна в одну (рис. 1) [3]:

$$\begin{pmatrix} \alpha_V & \alpha_A & \alpha_B & \alpha_C \\ \beta_V & \beta_A & \beta_B & \beta_C \\ \gamma_V & \gamma_A & \gamma_B & \gamma_C \\ \delta_V & \delta_A & \delta_B & \delta_C \end{pmatrix},$$

де символом γ_V , наприклад, позначена ймовірність (числа) заповнення γ -підґратки компонентом сорту B , а δ_V – заселеність позицій підґратки δ вакансіями V . В нашому конкретному випадку зі сплавом CoTiSb ролі компонентів виконують: V – вакансії, A – Co, B – Ti, C – Sb. Для розрахунків вибрана трійка $C1b^a$ -, $L2_1^a$ -, $B2^c$ -структурних типів (фаз, модифікацій), що задаються матрицями чисел заповнення [3]:

$$\begin{pmatrix} C1b^a \\ L2_1^a \\ B2^c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}.$$

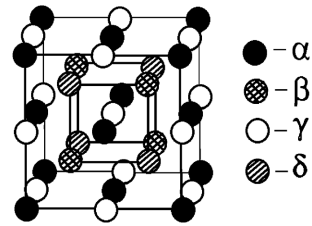


Рис. 1. Елементарна комірка, яка сформована чотирма ГЦК-підґратками α , β , γ , δ , що взаємно проникають одна в одну [3]

Розраховані на основі цих матриць значення структурно-амплітудних факторів можна порівняти з відповідними їх значеннями, які визначаються з дифракційних даних, і тим самим встановити, яка ж з фаз сплаву CoTiSb з найбільшою ймовірністю реалізується в синтезованих його зразках. Виявилось [3], що в разі досліджуваного сплаву CoTiSb реалізується $C1b^a$ -фаза, а утворення $L2_1^a$ -структури є малоімовірним. Структурно-амплітудний фактор $B2^c$ -фази з найбільшою ймовірністю не відповідає експериментальним спостереженням, що свідчить про неможливість існування досліджуваного сплаву в $B2^c$ -модифікації.

З метою спрощення методики розрахунків досліджуваних фаз в даній роботі положення компонентів сплаву задається за допомогою їх розмноження операціями симетрії простої кубічної ґратки P . Зауважимо, що при звичайному теоретико-груповому підході до класифікації кристалічних твердих тіл розташування атомів в фазі $C1b^a$ в симетрії P -ґратки відповідає кубічній сингонії з просторовою групою $F-43m$ (№ 216) [9]. Цей збіг в даній роботі використовується як один з критеріїв правильності вибору схеми розрахунків електронної структури досліджуваних фаз з використанням P -ґратки.

Зонні розрахунки були виконані ЛППХ-методом [10] з градієнтною апроксимацією електронної густини (GGA-generalized gradient approximation) у формі [11]. Для розрахунку характеристик електронної структури використано спінополізований варіант цього методу [12]. Оскільки в літературі відсутня інформація про значення параметрів a кубічних ґраток $L2_1^a$ -, $B2^c$ -модифікацій, то вони розраховані з використанням процедури мінімізації повних енергій просторової структури [12] сплаву CoTiSb. При цьому за ви-

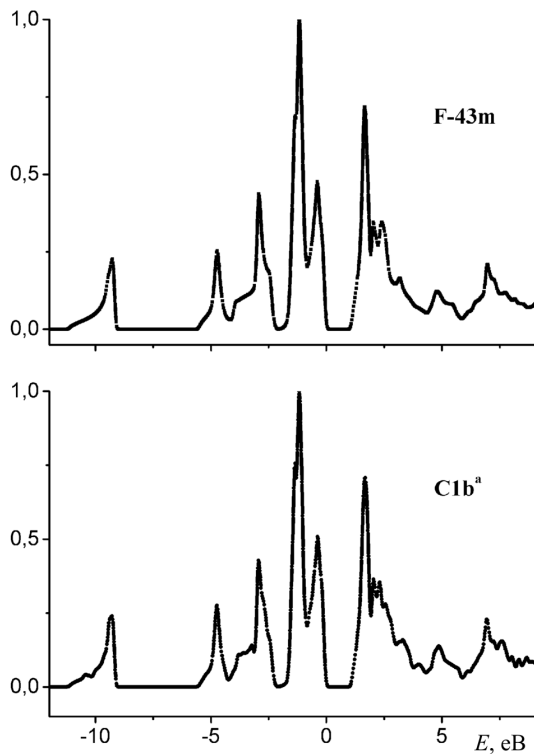


Рис. 2. Нормовані на однакову висоту головного максимуму повні густини електронних станів сплаву CoTiSb в його F-43m- і C1b^a-модифікаціях. Нульові значення енергій відповідають положенню рівня Фермі

хідні значення цього параметра використано дані, що отримані експериментально [9] для F-43m конфігурації, яку було оптимізовано разом з структурою досліджуваного сплаву в C1b^a-модифікації з метою єдиного підходу в розрахунках.

Отримані дані, наведені в таблиці, вказують на те, що оптимізоване значення параметра a для F-43m-структурного типу відрізняється від виміряного експериментально лише на 0,18%.

Оптимізовані значення параметра (a) елементарних комірок сполуки CoTiSb в його різних структурних типах

Структурний тип	F-43m	C1b ^a	L2 ₁ ^a	B2 ^c
a , Å	5,8934 5,8825*	5,8907	5,9343	6,2123

* Експеримент [9].

Як і очікувалось, значення оптимізованих параметрів a для F-43m- і C1b^a-модифікацій практично збігаються. Залишаються ідентичними (рис. 2) також і повні густини електронних станів, розрахованих для зазначених структур.

Обидва ці факти вже зараз свідчать про те, що моделювання структури досліджуваних фаз з використанням Р-ґратки є прийнятною процедурою.

Радіуси МТ (muffin-tin) – атомних сфер вибирались з міркування мінімізації розмірів міжсферної області II в модифікації C1b^a, що має найменший об’єм елементарної комірки. Для всіх просторових конфігурацій і всіх атомів ці радіуси становили 2,18 Бора (1 Бор = $5,2918 \cdot 10^{-11}$ м). При розрахунках показників електронної будови всіх структурних модифікацій сполуки CoTiSb використовувалось 172 точки в частини їх зон Бріллюена, що не приводиться. Для апроксимації хвильових функцій 3d-електронів всіх атомів використані APW + Ю-базиси, для хвильових функцій інших валентних електронів бази си LAPW. Добуток радіуса МТ сфери (R_{mt}) і максимального значення хвильового вектора плоских хвиль (K_{max}) вибрано рівним семи, а максимальні значення квантового числа $l = 10$ для парціальних хвиль всередині сфер і $l = 4$ в обчисленнях non-muffin-tin матричних елементів.

Значення когезійних енергій обчислювались у вигляді різниць повних енергій фаз CoTiSb і сум повних енергій атомів, які їх складають та віддалені один від одного на “нескінченність”. Останні визначались відповідно до рекомендацій [13].

Ступінь поляризації (P) фермієвських електронів визначалася за формулою [14]:

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

де $D_{\uparrow}(E_F)$ і $D_{\downarrow}(E_F)$ – повні густини електронних станів на рівні Фермі (E_F) з напрямками спінів відповідно вгору і вниз.

3. Обговорення отриманих результатів

Як видно з результатів, наведених на рис. 3, в системі згаданих просторових конфігурацій реалізуються стани як з близькими (відмінність в тисячних частках електрон-вольта), так і з істотно різними значеннями когезійних енергій.

До перших, як і очікувалось, відносяться F-43m- і C1b^a-фази, а також складі L2₁^a-, B2^c-структурних типів. Водночас перехід від C1b^a-до L2₁^a-фази супроводжується різким, в 1,024 eV, збільшенням значення когезійної енергії, що дійсно дозволяє співвіднести L2₁^a-, B2^c-фази з метастабільними, енергетично високозбудженими станами, які не можуть бути реалізовані на практиці. Трансформація основного стану у високозбуджений призводить до розпушування міжатомних хімічних зв'язків, наслідком чого є зростання параметра *a*, особливо значимого при переході до B2^c-фази.

Зміни у розташуваннях компонентів сплаву CoTiSb за його кристалографічними позиціями відображаються і на повних густинах електронних станів, зображених на рис. 4.

З метою встановлення серед них “правильного” розподілу станів, що відповідає експерименту, на цьому рисунку також наведено фотоелектронний спектр [15] сполуки CoTiSb, який поєднаний своїм піком *c* з відповідним компонентом в повній густині електронних станів, що отримана для C1b^a-модифікації. Зазначена процедура суміщення фотоелектронних спектрів з повною густиною електронних станів за їхніми характерними піками є загальноприйнятою (див., наприклад, [16, 17]). Неузгодженості, які спостерігаються при цьому в положеннях рівня Фермі, визначеного експериментально в шкалі енергій зв'язку валентних електронів ($E_{\text{св.}}$) та за допомогою зонних розрахунків, зумовлені тим, що в першому випадку відображаються збуджені стани (вакансія в кінцевому стані процесу фотоіонізації), в той час, як розрахунок пов'язаний з основним станом сполук і дає занижені значення енергій рівня Фермі. У нашому конкретному випадку вказаний зсув у положеннях рівнів Фермі становив 1,12 eV. Що стосується розподілу інших електронних густин для L2₁^a-, B2^c-фаз, то вони поєднані з попередньою своїми рівнями Фермі.

З рисунка, який обговорюється, випливає, що найбільшою мірою експерименту відповідає енергетичний розподіл валентних електронів, характерний для атомної конфігурації, що відповідає структурному типу C1b^a. Тут енергетично збігаються пікові значення інтенсивностей у фотоелектронному спектрі *c*, *d*, *e* з аналогічними в розподілі електронних станів. Положення яскравих

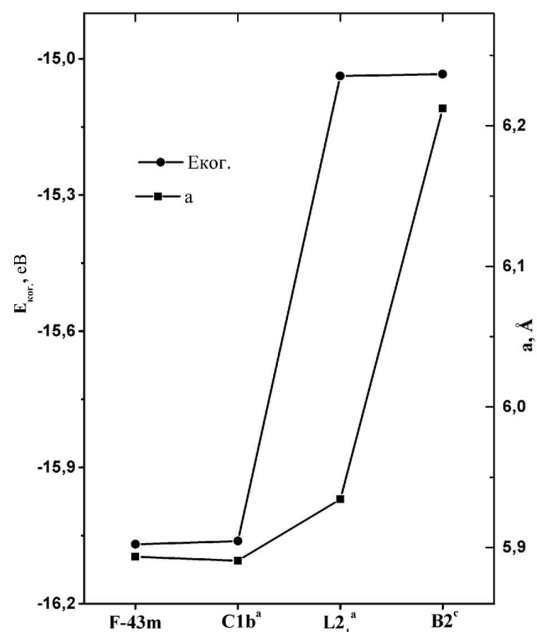


Рис. 3. Залежність когезійної енергії ($E_{\text{ког.}}$) і параметра a кубічної комірки сполуки CoTiSb від типу атомної конфігурації

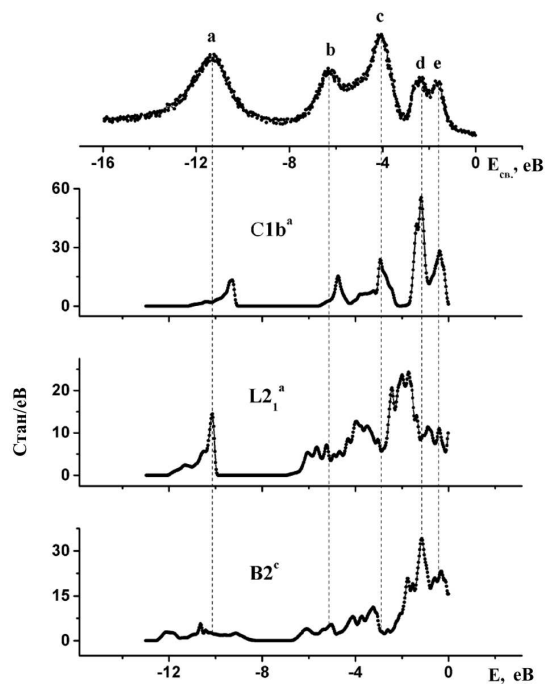


Рис. 4. Фотоелектронний спектр (верхня панель) [15] сплаву CoTiSb і повні густини валентних електронів в його різних структурних модифікаціях (вказані на рисунку). Нульові значення енергій відповідають положенню рівня Фермі

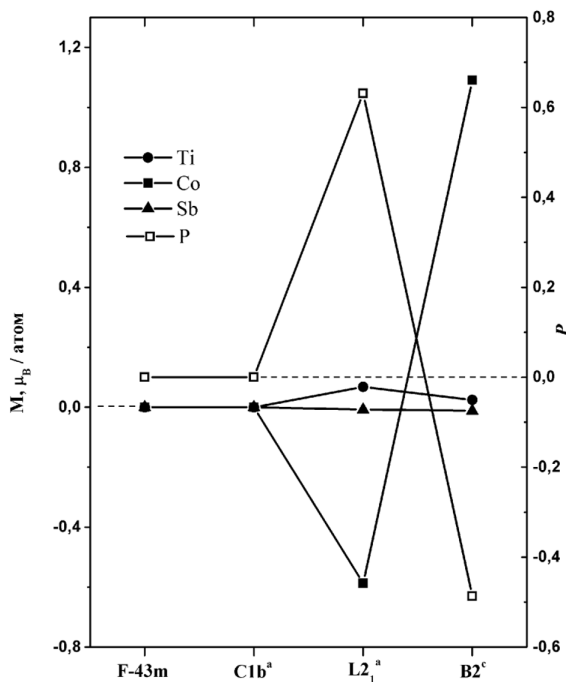


Рис. 5. Магнітні моменти (M , μ_B – магнетон Бора) атомів і ступінь поляризації (P) електронних станів сплаву CoTiSb в його різних структурних модифікаціях

компонентів a і b експериментального спектра в свою чергу в густині станів відображається відповідними напливами. Розрахунки також вказали на немагнітний характер (див. далі по тексту) C1b^a -фази, а також на існування в ній прямої мінімальної енергетичної щільності в точці Γ зони Бріллюеона величиною в 1,087 eV, яка відділяє зайняті та вільні електронні стани один від одного. За даними інших зонних розрахунків значення згаданої щільності розташовуються в інтервалі від 0,95 eV [8, 18] до 1,06 eV [15].

Виявлена відповідність результатів розрахунків і експериментів вказує, по-перше, на правильність запропонованої моделі розрахунків, по-друге на те, що основний стан досліджуваної сполуки дійсно реалізується в атомній конфігурації C1b^a -структурного типу і, решткі-решт, по-третє, процедура пошуку атомних конфігурації основного стану за допомогою зонних розрахунків може виявитися корисною в дослідженнях просторової будови атомно розупорядкованих сполук.

Як і слід було очікувати енергетичні розподіли повних густин станів валентних електронів для L2_1^a -, B2^c -фаз істотно відрізняються від попере-

дньої. Неузгодженість проявляється не тільки в енергетичних положеннях компонентів густин, їх формі, а й у їх наявності безпосередньо на рівні Фермі. Дійсно, якщо C1b^a -склад є ізоляторами з нульовою густиною валентних електронів на рівні Фермі, то два інших перетворюються в метали зі згаданою щільністю 9,94 стан/eV і 15,64 стан/eV відповідно для L2_1^a -, B2^c -фаз. Відзначимо, що завищене значення повної густини валентних електронів на рівні Фермі для B2^c -фази зайвий раз свідчить про її крайню нестійкість і неможливість її синтезу.

Перехід до метастабільних модифікацій досліджуваного сплаву супроводжується спіновою поляризацією їх електронних станів, що в наочній формі продемонстровано на рис. 5. З нього видно, що значення ступенів поляризації P для L2_1^a -, B2^c -фаз істотно відрізняються від нульових, що характерні для модифікацій основного стану F-43m- і C1b^a . У свою чергу, перехід між метастабільними фазами призводить до зміни знака величини P .

Поляризація електронних станів суттєво впливає на формування магнітних моментів на атомах в складі окремих фаз сплаву CoTiSb . З рисунка, який обговорюється, впливає факт того, що F-43m- і C1b^a -фази основного стану дійсно [18] є немагнітними, в той час, як в метастабільних утвореннях атоми набувають магнітні моменти. У них значення магнітних моментів на атомах кобальту виявляються аномально високими і знакозмінними при переході від однієї метастабільної фази до іншої. Варіації магнітних моментів на атомах титану і сурми менш значні, а самі вони близькі до нульових значень (другі, треті значущі цифри після коми).

4. Висновки

1. Основний стан сплаву CoTiSb з найбільшим значенням когезійної енергії реалізується в C1b^a -фазі. Перехід до L2_1^a -, B2^c -фаз з іншим розташуванням компонентів сплаву в його кристалічній ґратці супроводжується виникненням енергетично високозбуджених метастабільних станів.

2. Сполука CoTiSb в основному стані є немагнітним ізолятором, метастабільні фази перетворюються в метали зі спин-поляризованими електронами і магнітними моментами, локалізованими, переважно, на атомах кобальту.

1. Р.І. Крип'якевич, В.Я. Марків. Кристалічні структури потрійних сполук в системах $\text{Ti(V)-Fe(Co, Ni)-Sn(Sb)}$. *Доп. Акад. Наук УРСР* №7, 1606 (1963).
2. T. Graf, C. Felser, Stuart S.P. Parkin. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry* **39**, 1 (2011) [DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001].
3. G.E. Bacon, J.S. Plant. Chemical ordering in Heusler alloys with the general formula A_2BC or ABC . *J. Phys. F: Met. Phys.* **1**, 524 (1971) [DOI: 10.1088/0305-4608/3/11/020].
4. S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, S. Asano. Theoretical predicts of half-metallic compounds with the C1_b structure. *Physica B* **239**, 163 (1997) [DOI: 10.1016/S0921-4526(97)00401-8].
5. J. Tobola, L. Jodin, P. Pecheur, G. Venturini. Unusual electron structure and electron transport properties of some disordered half-Heusler phases. *Journal of Alloys and Compounds* **383**, 328 (2004) [DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.04.041].
6. P. Larson, S.D. Mahanti, M.G. Kanatzidis. Structural stability of Ni-containing half-Heusler compounds. *Phys. Rev. B* **62**, 12754 (2000) [DOI: 10.1103/PhysRevB.62.12754].
7. T. Sekimoto, K. Kurosaki, H. Muta, S. Yamanaka. Annealing effect on thermoelectric properties of TiCoSb half-Heusler compound. *Journal of Alloys and Compounds* **394**, 122 (2005) [DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.11.017].
8. Y. Xia, V. Ponnambalam, S. Bhattacharya, A.L. Pope, S.J. Poon, T.M. Tritt. Electrical transport properties of TiCoSb half-Heusler phases that exhibit high resistivity. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 77 (2001) [DOI: 10.1088/0953-8984/13/1/308].
9. I. Skovsen, L. Bjerg, M. Christensen, E. Nishibori, B. Balke, C. Felser, B.B. Iversen. Multi-temperature synchrotron PXRD and physical properties study of half-Heusler TiCoSb . *Dalton Trans.* **39**, 10154 (2010) [DOI: 10.1039/C0DT00742K].
10. D. Singh. *Plane waves, pseudopotentials and LAPW method* (Kluwer Academic, 1994).
11. J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996) [DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865].
12. P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, 2001) [ISBN 3-9501031-1-2].
13. http://www.wien2k.at/reg_user/faq/.
14. B.R.K. Nanda, I. Dasgupta. Electronic structure and magnetism in half-Heusler compounds. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 7307 (2003) [DOI: 10.1088/0953-8984/15/43/014].
15. S. Ouardi. Electronic structure and physical properties of heusler compounds for thermoelectric and spintronic applications. Dissertation (Mainz, 2012).
16. В.Н. Уваров, И.В. Урубков, Е.В. Урубкова, В.В. Климов, О.Ю. Хижун, В.В. Трачевский. Электронное строение пирофосфатов NaVP_2O_7 и NaFeP_2O_7 : рентгеновские, фотоэлектронные, ЯМР-спектры и зонные расчеты. *Металлофизика и новейшие технологии* **33**, 145 (2011).
17. В.М. Уваров, М.П. Мельник, М.В. Уваров, В.С. Михаленков, Т.Л. Сизова. Электронна структура оксидів GdMeO_3 ($\text{Me} = \text{V, Ni}$): Рентгеноелектронні, рентгенові спектри та зонні розрахунки. *Металлофизика и новейшие технологии* **35**, №2 279 (2013).
18. J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R.V. Skolozdra, M.A. Kouacou. Crossover from semiconductor to magnetic metal in semi-Heusler phases as a function of valence electron concentration. *J. Phys.: Condens. Matter.* **10**, 1013 (1998) [DOI: 10.1088/0953-8984/10/5/011].

Одержано 20.06.16

V.N. Uvarov, N.V. Uvarov,
S.A. Bespalov, M.V. NemoshkalenkoATOMIC DISORDERING AND ELECTRON
BAND STRUCTURE IN THE HEUSLER ALLOY CoTiSb

S u m m a r y

With the help of the Linearized Augmented Plane Wave (LAPW) method, the role of some structural types of CoTiSb alloy in the formation of its energy, spatial, spectral, and spin characteristics has been clarified. The ground state of CoTiSb alloy, which is characterized by the highest cohesive energy, is found to be realized in the case where atoms and vacancies are arranged like in the C1b^a phase. Transitions to the L2_c^a and B2^c phases with different arrangements of alloy components in their crystal lattices are accompanied by the emergence of high-energy metastable states. CoTiSb alloy in the ground state is a nonmagnetic insulator. The metastable phases transform into metals with spin-polarized electron states and magnetic moments mainly localized at cobalt atoms.