

В.М. УВАРОВ, М.В. УВАРОВ, М.П. МЕЛЬНИК

Інститут металофізики ім. Курдюмова НАН України
(Бул'єв. Академіка Вернадського, 36, МСП, Київ-142 03680)**ЕЛЕКТРОННА БУДОВА
ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ
ГЕЙСЛЕРА: $M\text{MnSb}$ ($M = \text{Ni, Pd, Pt}$)**

УДК 53.08, 537, 539.6

Методами зонних розрахунків у моделі FLAPW (the full-potential linearized augmented-plane-wave) отримано інформацію про енергетичні, зарядові та спінові характеристики сплавів $M\text{MnSb}$ ($M = \text{Ni, Pd, Pt}$). Отримані дані свідчать про те, що за рахунок росту ковалентної взаємодії атомів когезійні енергії зростають у послідовності сплавів $\text{PdMnSb} \rightarrow \text{NiMnSb} \rightarrow \text{PtMnSb}$, а самі сплави феромагнітно впорядковані, з підвищеною локалізацією магнітних моментів на атомах марганцю. Отримано, що основний внесок у формування магнітних моментів сплавів дають 3d-електрони атомів марганцю. При цьому домінуюча роль його електронів припадає на t_{2g} - і в меншій мірі e_g -орбіталі. Внески ж s,p-електронів марганцю і електронів інших атомів у формування магнітних моментів сплавів виявляються малими.

Ключові слова: зонні розрахунки, когезійна енергія, магнітні моменти, спітроніка.

1. Вступ

Інтерметаліти XYZ з X і Y катіонами та Z аніонами в кристалічних решітках породжують широку серію так званих сплавів (фаз) Гейслера. Електропозитивні елементи, які найчастіше представлені перехідними металами або рідкими землями, наведені тут, тоді як електронегативні – є представниками металоїдів або металами другої половини періодичної таблиці, такі як: Si, Sn, Sb, Al, Pb, Bi та ін. Згадані фази мають комплекс магнітних, кінетичних, оптичних, магнітооптичних, надпровідних та інших важливих властивостей. У системі обговорюваних сполук вдалося реалізувати топологічні ізолятори, а також так званий напів-металевий (half-metallic) стан твердого тіла зі стовідсотковою некомпенсованою спіноюю густиною електронів на рівні Фермі, що володіє важливою властивістю, необхідною для технологій створення матеріалів у пристроях спітроніки [1]. Серед перших досліджених сполук Гейслера були фази з $L2_1$ -

структурою і атомним складом X_2YZ , які складаються з чотирьох гране-центрованих кубічних решіток, що взаємно проникають одна в одну [2]. Пізніше були відкриті фази з вакансіями в одній зі згаданих підґраток, так звані 1_b -структури [3]-сплави XYZ , які отримали назву половинних гейслеровських сполук (half-Heusler alloys). У свою чергу, перші зі згаданих фаз були віднесені до повних фаз Гейслера (full-Heusler alloys).

Завдяки широким можливостям використання таких фаз у науці і у сучасній техніці їхнім дослідженням найрізноманітніших властивостей присвячена велика кількість літератури. Перебіг таких досліджень, їх ширину та глибину можливо прослідкувати ознайомившись, наприклад, з чудовими роботами [1, 4, 5]. В них, як й у серії їм подібних публікацій, найчастіше розглядаються структурні, оптичні, магнітні, магнітооптичні, кінетичні й ряд інших властивостей фаз Гейслера. Причому згадані дослідження та обговорення їхніх результатів переважно стосуються в основному якогось одного зі згаданих типів фаз Гейслера,

наприклад, half-Heusler-сполук [6–11]. Відома серія робіт присвячених зонним розрахункам згаданих вище сполук [3, 12–15]. В них розглядається енергетична зонна структура, магнітні моменти на атомах і в елементарних кристалічних комірках, наводяться докази приналежності тієї або іншої сполуки до ряду напів-металів (half-metallic), розглядаються ефекти впливу атомних заміщень і утворення атомних розупорядкувань характеристик електронної структури досліджуваних сполук. У ролі зауважень до матеріалів вказаних робіт можливо віднести в недостатній мірі з'ясування питань про вплив на електронну структуру атомного складу сполук. З погляду зонних розрахунків зручною модельною системою в даному плані є ряд половинних сплавів Гейслера із загальною формулою $M\text{MnSb}$ ($M = \text{Ni, Pd, Pt}$), де M – елементи, що належать до однієї групи Періодичної системи з десятьма валентними d - і s -електронами та послідовно зростаючим головним квантовим числом n . Крім того, всі ці сплави кристалізуються в основному в кубічній сингонії з просторовою групою симетрії $F-43m$ (федоровська група № 216), що знімає тим самим питання про вплив змін просторової структури на електронну будову згаданих сполук. Цікавим відносно цих сплавів є те, що у цитованих вище роботах відсутні порівняльні дані про енергії зв'язків їхніх атомів (когезійна енергія), структурі електронних станів, змінах спінових станів атомів, які задають магнітні моменти їх і ґратки в цілому, внесків у формування цих моментів парціальних електронних станів. Пошуку відповідей на поставлені питання і присвячена дана робота.

2. Методика досліджень

У роботі проведені зонні розрахунки електронної будови сплавів Гейслера $M\text{MnSb}$ ($M = \text{Ni, Pd, Pt}$) з використанням структурних даних, запозичених з робіт [9, 11, 16], що отримані при кімнатних температурах. Згідно з ними розподіл нееквівалентних атомів по вайскопфовських позиціях в ґратках досліджуваних сплавів такий: атоми M займають положення $4c$ (0,25, 0,25, 0,25), а атоми марганцю і сурми відповідно позиції $4b$ (0,5, 0,5, 0,5) і $4a$ (0,0, 0,0, 0,0). Координати (x, y, z) атомів тут задані в частках ребер елементарної комірки сплавів. Параметри кубічних комірок a , які використовувались в розрахунках, для сплавів з нікелем,

паладієм та платиною мали відповідно такий ряд значень: 5,929, 6,285, 6,201 Å. Розрахунки виконані в рамках теорії DFT (density functional theory) з використанням FLAPW (the full-potential linearized augmented-plane-wave)-моделі [17] із градієнтною апроксимацією електронної густини (GGA-generalized gradient approximation) у формі [18]. Для розрахунку характеристик електронної структури використаний спин-поляризований варіант FLAPW-методу [19].

Радіуси МТ (muffin-tin) – атомних сфер вибиралися з міркування мінімізації розмірів межсферної області II у сплаві NiMnSb, що володіє найменшим об'ємом елементарної комірки. Для всіх фаз і всіх атомів у них ці радіуси (R_{mt}) становили 2,18 атомних одиниць – а.е. (1 а.е. = $5,2918 \cdot 10^{-11}$ м). При розрахунках характеристик електронної будови фаз обговорюваних сполук було використано 165 точок у не привідній частині зони Брілюена. Для апроксимації хвильових функцій d -електронів всіх атомів використані APW + lo-базиси, для хвильових функцій інших валентних електронів бази си LAPW [19]. Розмір базисного набору визначався добутком $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 7,0$ (K_{max} – максимальне значення вектора зворотної ґратки). При виборі максимального орбітального квантового числа для парціальних хвиль усередині МТ-сфер використане значення $l = 10$ і $l = 4$ в обчисленнях non-muffin-tin матричних елементів.

Значення енергій зв'язку обчислювалися у вигляді різниці повних енергій атомів, що утворюють елементарні комірки самих сплавів, та сум повних енергій складових їхніх атомів, віддалених один від одного на “нескінченність”. Останні визначалися відповідно до рекомендацій [20].

При розрахунках середнього значення просторової електронної густини q у міжсферній області II використано її об'єм в кубічних ангстремах і сумарний заряд електронів, який локалізований в ній.

3. Обговорення результатів

Однією з найважливіших порівняльних характеристик при дослідженнях ряду сполук є енергії зв'язку їхніх атомів. Ці енергії для досліджуваних сплавів розраховані в дійсній роботі та представлені у вигляді графіків на рис. 1. Тут же наведені і дані, що стосуються до усереднених про-

сторових густин (q) електронів, які розташовані в їх міжатомній області, а також кількісні зміни ширини валентних смуг ($E_{v.b.}$). Цілоком зрозуміло [21], що підвищення значень q і $E_{v.b.}$ свідчить про ріст ковалентності міжатомних зв'язків. З цієї причини стає зрозумілим і симпатний "хід" обох кривих, що відображають залежність згаданих величин від атомного складу сплавів. З наведених даних випливає, що обидві характеристики змінюються протилежним чином стосовно енергій зв'язку атомів у сплавах $MMnSb$ ($M = Ni, Pd, Pt$). Найбільшою енергією зв'язку атомів при цьому відповідає сплав із платиною, а найменшим значенням E_{coh} сполука з паладієм, тоді як у фазі з нікелем цій характеристиці відповідає проміжне значення. Згадана залежність корелює з рівнем ковалентності міжатомних зв'язків, що відповідає значенням q і $E_{v.b.}$, цей рівень є максимальним для фази із платиною, мінімальним для сплаву з паладієм і є проміжним для сплаву з нікелем.

Додаткова інформація про природу хімічних зв'язків у досліджуваних сплавах може бути отримана при розгляді енергетичної структури їхніх валентних смуг і зон вакантних станів. Відповідні дані у вигляді кривих, що відображають густину електронних станів, наведені на рис. 2. Повна густина електронних станів досліджуваних сплавів для обох спінових орієнтацій являють собою складні структури, що помітно змінюються з їхнім атомним складом. Для спінових станів, орієнтованих вниз, характерна низька густина станів на рівні Фермі, а для фази з нікелем вона й зовсім стає нульовою. Ці обставини свідчать про те, що сплав з нікелем є типовим напів-металом типу half-metallic, тоді як сполуки, що залишилися, є типовими металами з високими ступенем поляризації електронних станів на рівні Фермі. Згадані факти для даних сплавів узгоджуються з раніше отриманими результатами в рамках зонних підходів про будову густини електронних станів поблизу рівня Фермі [22]. Що стосується експериментальних даних, які підтверджують згадані висновки, а саме відомості про електронні густини з різноспрямованими спінами на рівні Фермі в обговорюваних сплавах, то вони на сьогоднішній день в літературі відсутні. Згадаємо, що резистивні вимірювання питомих опорів для сплавів з нікелем і платиною вказують відповідно на близькі значення $7 \cdot 10^{-8}$ Ом \cdot м і $6,8 \cdot 10^{-8}$ Ом \cdot м [6], які характерні для заліза і

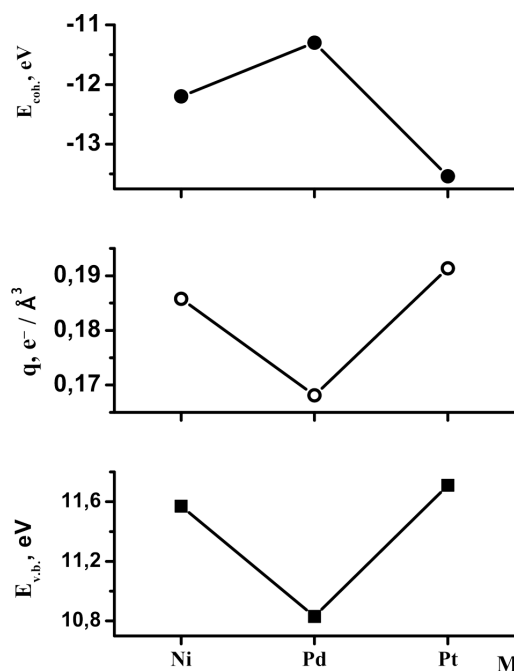


Рис. 1. Енергії зв'язку (E_{coh}) атомів, усереднена електронна густина в міжатомному просторі (q , e^- – заряд електрона), ширина валентних смуг ($E_{v.b.}$) сплавів $MMnSb$ ($M = Ni, Pd, Pt$)

вольфраму. З обговорюваного рисунка випливає, що повна електронна густина станів сплавів є результатом гібридизації повних атомних електронних станів зі значною участю в ній станів від атомів металів. Внески від атомів сурми виявились незначними, формуючими в основному область глибоко (≈ -5 – -10 eV) лежачих квазііонованих станів, генетично пов'язаних з $Sb5s$ -електронами. Мала густина електронів від атомів сурми суцього в області валентних станів (0– -5 eV) може свідчити про те, що вона в ґратках сплавів в основному втримується за рахунок іонних зв'язків. У цій енергетичній області переважає локалізація електронних станів атомів металів, висока степінь їхньої гібридизації вказує на те, що атоми металів в досліджуваних сплавах зв'язані між собою в основному ковалентними взаємодіями.

Звертає на себе увагу невідповідність як форми, так і значень електронної густини, що відповідає різноспіновим напрямкам. Це свідчить про поляризацію електронних станів і вона у першу чергу проявляється найбільшою мірою на станах атомів марганцю та, у цілому, на повних електронних ста-

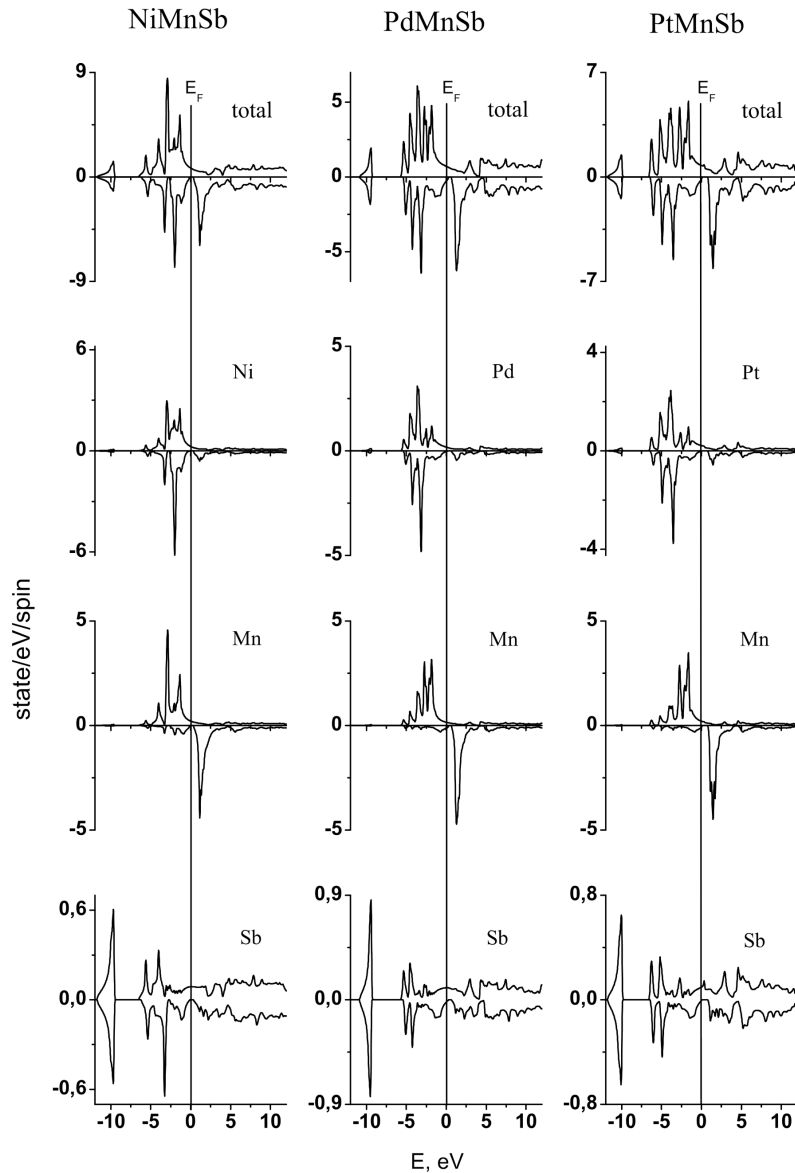


Рис. 2. Повна (total) густина та повні атомні густини станів сплавів $MMnSb$ ($M = Ni, Pd, Pt$)

нах самих сплавів. Згадані поляризації приводять до появи магнітних моментів у сплавах, числові значення яких розраховані в цій роботі і наведені у таблиці. Найменші значення магнітних, що мають від'ємний знак, зосереджені на атомах сурми. Магнітні моменти інших структурних фрагментів мають додатні знаки, що свідчить про передумови реалізації в досліджуваних сплавах феромагнітного типу впорядкування.

Магнітні і нейтронографічні виміри сплаву з нікелем в дійсності вказують на феромагнітний тип упорядкування з його критичною температурою переходу в парамагнітний стан при $T_c = 760$ К [8]. Про це ж свідчать і результати роботи [23], в якій для критичної температури зафіксоване близьке значення $T_c = 750$ К. З обговорюваних даних, наведених у таблиці, випливає, що найбільший магнітний момент для згаданого сплаву локалізо-

ваний на атомах марганцю, тоді як його значення на атомах металів й у міжсферній області порівняно мале. Непоганим експериментальним підтвердженням цього положення є зокрема дані, що отримані в тих самих роботах [8, 23] – тут для магнітного моменту на атомах марганцю отримані значення 4,0 і 3,85 одиниць магнетона Бора відповідно.

Експерименти показали, що сплаву з паладієм так само властивий феромагнетизм із критичною температурою фазового переходу $T_c = 500$ К [6], з локалізацією магнітного моменту в $3,95 \mu_B$ на атомах марганцю [24].

Дані по нейтронній дифракції та магнітометрії [7, 8] на якісному рівні підтверджують отримані в цій роботі результати: сплав із платиною є феромагнетиком ($T_c = 572$ К) з локалізацією найбільшого магнітного моменту на атомах марганцю. Спостерігається кількісна розбіжність у значеннях вказаного магнітного моменту, який наведений в обговорюваній таблиці, з отриманими в експерименті – тут [8] для цього магнітного моменту отримане значення в $4,02 \mu_B$.

В цитованих вище експериментальних роботах відзначається, що ефективний магнітний момент елементарних комірок розглянутих сплавів близький до 4,0 одиниць магнетона Бора. Таке ж значення отримане і у цій роботі, що свідчить про гарну якість проведених розрахунків.

Корисно розглянути питання про те, в якій степені ті або інші електронні стани беруть участь у формуванні магнітних моментів на атомах обговорюваних сплавів. Відповідні дані в наочній формі відображені на рис. 3. Звідси видно, що переважні внески у формування магнітних моментів у сплавах відведено $3d$ -електронам атомів марганцю. При цьому домінуючу роль виконують електрони його t_{2g} - і в меншій мірі e_g -орбіталі. Внески s, p -електронів марганцю виявляються суттєво малими. Повною мірою це можна віднести і до електронів всіх симетрій інших атомів металів і сурми у всіх типах сплавів.

Магнітні моменти (в магнетонах Бора – μ_B) на атомах, в елементарній комірці та в області між МТ-сферами (область II) сплавів $MMnSb$ ($M = Ni, Pd, Pt$)

Сплав	M	Mn	Sb	Комірка	II
NiMnSb	0,267	3,623	-0,044	4,001	0,155
PdMnSb	0,108	3,894	-0,061	4,105	0,163
PtMnSb	0,127	3,769	-0,046	4,009	0,158

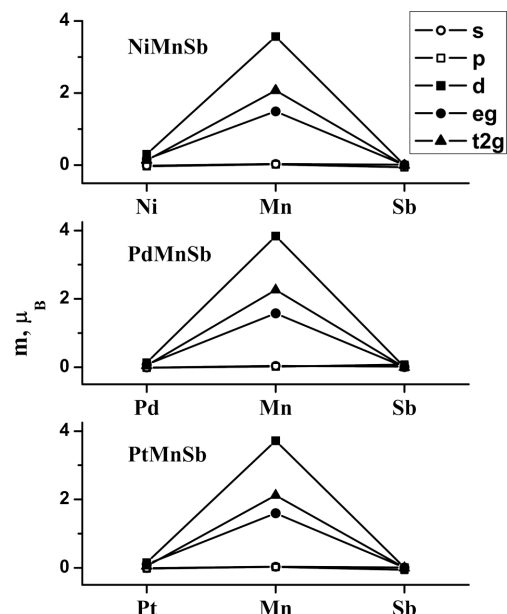


Рис. 3. Парціальні внески електронних станів у формування магнітних моментів (m) на атомах в сплавах $MMnSb$ ($M = Ni, Pd, Pt$)

ски s, p -електронів марганцю виявляються суттєво малими. Повною мірою це можна віднести і до електронів всіх симетрій інших атомів металів і сурми у всіх типах сплавів.

4. Висновки

1. Енергії зв'язків (когезійної енергії) атомів зростають у послідовності сплавів $PdMnSb \rightarrow NiMnSb \rightarrow PtMnSb$ за рахунок росту ковалентності взаємодії атомів. Атоми сурми в ґратках сплавів в основному втримуються за рахунок іонних зв'язків, тоді як атоми металів у досліджуваних сплавах зв'язані між собою в основному ковалентними взаємодіями.

2. У серії сплавів $MMnSb$ ($M = Ni, Pd, Pt$) фаза з нікелем є типовим напів-металом типу half-metallic, тоді як сплави з паладієм і платиною є звичайними металами з високими ступенями поляризації електронних станів на рівні Фермі.

3. Сплави $MMnSb$ ($M = Ni, Pd, Pt$) феромагнітно впорядковані, з підвищеним рівнем локалізації магнітних моментів на атомах марганцю. Основний внесок у формування магнітних моментів сплавів вносять $3d$ -електрони атомів марганцю. При цьому домінуючу роль виконують його еле-

ктрони t_{2g} - і в меншій мірі e_g -орбіталей. Внески ж s, p -електронів марганцю і електронів інших атомів у формування магнітних моментів сплавів малі.

1. T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progr. Solid State Chem.* **39**, 1 (2011).
2. G.E. Bacon, J.S. Plant. Chemical ordering in Heusler alloys with the general formula A_2BC or ABC . *J. Phys. F* **1**, 524 (1971).
3. I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. *Phys. Rev. B* **66**, 134428 (2002).
4. C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke. Spintronics: A challenge for materials science and solid-state chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 668 (2007).
5. *Half-metallic Alloys. Fundamentals and Applications*. Edited by I. Galanakis, P.H. Dederichs (Springer, 2005).
6. M.J. Otto, R.A.M. van Woerden, P.J. van der Valk *et al.* Half-metallic ferromagnets. I. Structure and magnetic properties of NiMnSb and related inter-metallic compounds. *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 2341 (1989).
7. M.J. Otto, H. Feil, R.A.M. van Woerden *et al.* Electronic structure and magnetic, electrical and optical properties of ferromagnetic Heusler alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* **70**, 33 (1987).
8. R.B. Helmholt, R.A. de Groot, F.M. Mueller *et al.* Magnetic and crystallographic properties of several $C1_b$ type Heusler compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* **43**, 249 (1984).
9. K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, R. Jongebreur. Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials. *J. Magn. Magn. Mater.* **38**, 1 (1983).
10. P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck. Structures of $Pd_{(2-x)}Mn_xSb$ – an improved neutron polarizer. *J. Magn. Magn. Mater.* **15–18**, 473 (1980).
11. K. Watanabe. On new ferromagnetic intermetallic compounds PtMnSn and PtMnSb. *J. Phys. Soc. Jap.* **28**, 302 (1970).
12. B.R.K. Nanda, I. Dasgupta. Electronic structure and magnetism in doped semiconducting half-Heusler compounds. *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 5037 (2005).
13. Jung, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo. Study of the 18-electron band gap and ferromagnetism in semi-Heusler compounds by non-spin-polarized electronic band structure calculations. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **527**, 113 (2000).
14. D. Orgassa, H. Fujiwara, T.C. Schulthess, W.H. Butler. First-principles calculation of the effect of atomic disorder on the electronic structure of the half-metallic ferromagnet NiMnSb. *Phys. Rev. B* **60**, 13237 (1999).
15. R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow. New class of materials: Half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
16. H. Binczycka, Z. Dimitrijevic, B. Gajic, A. Szytula. Atomic and magnetic structure of $Mn_{(5-x)}Fe_xSi_3$. *Phys. Status Solidi A* **19**, K13 (1973).
17. D. Singh. *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Kluwer Academic, 1994).
18. J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
19. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001).
20. http://www.wien2k.at/reg_user/faq/.
21. Дж. Маррелл, С. Кеттл, Дж. Теддер. *Теория валентности* (Мир, 1968).
22. I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. *Phys. Rev. B* **66**, 174429 (2002).
23. A. Szytula, J. Dimitrijevic, A. Todorovich *et al.* Atomic and magnetic structure of the Heusler alloys NiMnSb and CoMnSb. *Phys. Status Solidi A* **9**, 97 (1972).
24. A. Kimura, S. Suga, T. Shishidou *et al.* Magnetic circular dichroism in the soft-x-ray absorption spectra of Mn-based magnetic intermetallic compounds. *Phys. Rev. B* **56**, 6021 (1997).

Одержано 10.04.20

V.N. Uvarov, N.V. Uvarov, M.P. Melnik

ELECTRONIC STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF HEUSLER ALLOYS $MMnSb$ ($M = Ni, Pd, Pt$)

The energy, charge, and spin characteristics of the $MMnSb$ ($M = Ni, Pd, Pt$) alloys have been obtained using band calculations in the framework of the full-potential linearized augmented plane-wave (FLAPW) model. The obtained data show that, owing to an increase of the covalent atomic interaction, the cohesive energies monotonically increase along the alloy series $PdMnSb-NiMnSb-PtMnSb$, with the indicated alloys being ferromagnetically ordered and characterized by the enhanced localization of magnetic moments at the manganese atoms. It is found that the main contribution to the formation of magnetic moments in the alloys is made by $3d$ -electrons of the manganese atoms. The dominant role is played by electrons on the t_{2g} -orbital, and the less one by electrons on the e_g -orbital. The contribution of the s - and p -electrons of Mn atoms and the electrons of other atoms to the formation of magnetic moments of the examined alloys is found to be small.

Keywords: band calculations, cohesive energy, magnetic moments, spintronics.