

PACS numbers: 61.50.Lt, 71.15.Ap, 71.15.Mb, 71.30.+h, 75.10.Lp, 75.25.-j, 85.75.-d

Распределение атомов по кристаллографическим позициям в сплавах Гейслера $MMnSb$ ($M = Co, Ni, Cu$) и их электронное строение

В. Н. Уваров, Н. В. Уваров

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

С помощью зонных расчётов в модели FLAPW (full-potential linearized augmented-plane-waves) выяснена роль взаимных атомных замещений в формировании энергетических, зарядовых и спиновых характеристик сплавов $MMnSb$ ($M = Co, Ni, Cu$). Обнаружено, что их основное состояние (с наибольшим значением когезионной энергии) реализуется в случае расположения атомов M в кристаллографических позициях с тетраэдрическим атомным окружением, а их замена марганцем или сурьмой способствует возникновению энергетически высоковозбуждённых метастабильных фаз. Обмен атомами между позициями, формирующими подрешётку типа NaCl, не приводит к изменениям в энергетических характеристиках и в электронном строении сплавов. Сплавы с кобальтом и никелем в основном энергетическом состоянии являются полуметаллами (semimetals), тогда как сплавы с медью и фазы в метастабильном состоянии — металлами. Во всех сплавах наибольший магнитный момент сосредоточен на атомах марганца.

Ключевые слова: зонные расчёты, сплавы Гейслера, электронное строение, магнитные моменты, поляризованные электронные состояния, спинтроника.

Corresponding author: Viktor Nikolaevich Uvarov
E-mail: uvarov@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142, Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: 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.

За допомогою зонних розрахунків у моделю FLAPW (full-potential linearized augmented-plane-waves) з'ясовано роль взаємних атомових заміщень у формуванні енергетичних, зарядових і спінових характеристик стопів $M\text{MnSb}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$). Виявлено, що їхній основний стан (з найбільшим значенням когезійної енергії) реалізується в разі розташування атомів M у кристалографічних позиціях з тетраедричним атомовим оточенням, а заміна їх Манганом або Стийбієм сприяє виникненню енергетично високозбуджених метастабільних фаз. Обмін атомами між позиціями, які формують підґратницю типу NaCl, не приводить до змін в енергетичних характеристиках і в електронній будові стопів. Стопи з Кобальтом і Ніклем в основному енергетичному стані є напівметалами (semimetals), тоді як з стопи з Купрумом і фази в метастабільному стані — металами. Для всіх стопів найбільший магнетний момент зосереджено на атомах Мангану.

Ключові слова: зонні розрахунки, Гейслерові стопи, електронна будова, магнетні моменти, поляризовані електронні стани, спинтроніка.

By means of band calculations within the FLAPW (full-potential linearized augmented-plane-waves) model, the role of mutual atomic substitutions in the formation of energy, charge, and spin characteristics of $M\text{MnSb}$ alloys ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) is clarified. As found, their ground state (with the largest cohesive energy) is realized in the case of the arrangement of M atoms at the crystallographic positions with tetrahedral atomic environment, and their substitution by the manganese or antimony atoms leads to the appearance of metastable phases with high energy-excited state. The exchange of atoms between the positions, which forms the NaCl-type sublattice, does not lead to changes in the energy characteristics and electronic structure of alloys. The nickel- and cobalt-containing alloys in the ground state are semimetals, while the alloys with copper and alloys in a metastable state are metals. For all the alloys, the largest magnetic moment is localized on the manganese atoms.

Key words: band structure calculations, Heusler alloys, electronic structure, magnetic moments, polarized electron states, spintronics.

(Получено 2 февраля 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения состава XYZ с X и Y катионами и Z анионами в их кристаллических, преимущественно кубических, решётках порождают широкую серию так называемых половинных фаз Гейслера (half-Heusler compounds) [1]. Электроположительные элементы чаще всего представимы переходными металлами или редкими землями, тогда как электроотрицательные — металлоидами или металлами второй половины периодической таблицы такими как: Si, Sn, Sb, Al, Pb, Bi и др.

Упомянутые соединения обладают целым комплексом магнитных, кинетических, оптических, магнитооптических, сверхпроводящих и других важных свойств. Среди них обнаружены антифер-

ромагнетики, парамагнетики, ферримагнетики, ферромагнитно упорядоченные соединения. В зависимости от атомного состава и пространственной структуры этих фаз в них в широких пределах (от нуля до нескольких электронвольт) изменяется ширина запрещённой зоны, отделяющей их валентные и свободные электронные состояния. Варьирование указанных характеристик открывает широкую перспективу по управляемому синтезу различных материалов с металлическими, полупроводниковыми свойствами, свойствами изоляторов, в том числе и топологических [1]. Следуя этому направлению, в системе обсуждаемых соединений удаётся реализовать так называемое полуметаллическое (semi-metallic) состояние с нескомпенсированной спиновой плотностью зонных электронов на уровне Ферми — важным свойством, необходимым при создании материалов для устройств спинтроники [2].

Новые возможности в целенаправленном изменении электронной структуры и свойств обсуждаемых соединений могут быть связаны с реализацией процессов атомных разупорядочений в них [1, 3]. Задачи по рассмотрению взаимосвязей этих разупорядочений со свойствами половинных сплавов Гейслера рассмотрены в серии публикаций (см., например, [4–7]). Общим недостатком экспериментальных работ этого направления в подавляющем большинстве случаев является отсутствие убедительных объяснений самих механизмов таких влияний. Что касается зонных расчётов обсуждаемых соединений, то в их рамках эти механизмы с высокой степенью достоверности могут быть выяснены. Для этого необходимо, во-первых, иметь надёжные структурные данные хотя бы для атомно упорядоченных модификаций исследуемых соединений и, во-вторых, иметь возможность использования современных и обоснованных методик проведения самих расчётов. Первому критерию удовлетворяют хорошо известные, можно сказать классические, сплавы Гейслера атомного состава $MMnSb$ ($M = Co, Ni, Cu$).

Процессам атомных разупорядочений в этих сплавах посвящено небольшое количество публикаций. Имеются сведения, полученные из зонных расчётов электронной структуры сплава с никелем [8], о том, что взаимный обмен атомами в его решётке снижает степень поляризации фермиевских электронов, переводя само соединение из полуметаллического состояния в металлическое. Возможность такого типа атомных разупорядочений в $NiMnSb$ подтверждается и экспериментом по нейтронной дифракции [9]. Далее, в рамках ничем не обоснованных предположений, в работе [10] сделан вывод о том, что рост электросопротивления сплавов $MMnSb$ при последовательном переходе от сплавов с кобальтом к никель- и медьсодержащим соединениям обусловлен ростом в них степени разупорядоченности в положениях атомов.

Таким образом, за рамками цитированных работ остались не вы-

ясненными вопросы влияния атомных замещений в системе сплавов $M\text{MnSb}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) на их энергии связи, параметры их кристаллических ячеек, характер химических межатомных связей, поляризацию электронов и магнитные моменты атомов. Настоящая работа посвящена выяснению обозначенных проблем.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЁТОВ

В работе проведены зонные расчёты электронного строения сплавов Гейслера $M\text{MnSb}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) в шести их структурных модификациях, отличающихся расположением атомов в кристаллических решётках, относящихся к кубической сингонии с симметрией $F\text{-}43m$ (пространственная группа №216). Данные о распределении атомов по вайскопфовским позициям в решётках сплавов приведены в табл. 1. Координаты атомов заданы здесь в долях длин рёбер элементарных ячеек обсуждаемых соединений. Экспериментально реализуемые конфигурации соответствуют $K = 1$ [10–12], а оставшиеся отличаются от них «перемешиванием» атомов. Отметим, что позиции 4a и 4b формируют решётку типа NaCl, тогда как 4a и 4c — структуру цинковой обманки [1].

Зонные расчёты выполнены в рамках теории DFT (density functional theory) с использованием FLAPW (full-potential linearized augmented-plane-wave)-модели [13] с градиентной аппроксимацией электронной плотности (GGA—generalized gradient approximation) в форме [14]. Для расчёта характеристик электронной структуры использован спин-поляризованный вариант FLAPW-метода [15].

Поскольку в литературе отсутствует информация о значениях параметров a кубических решёток исследуемых сплавов в их модификациях с $K \neq 1$, то они рассчитаны с использованием процедуры минимизации полных энергий [15] всех пространственных комбинаций, упомянутых в табл. 1. Структуры соединений в их исходных состояниях ($K = 1$) также были оптимизированы и полученные для них параметры a , с целью единого подхода в расчётах, также были использованы при проведении последних. Соответствующие данные о параметрах a приведены в той же табл. 1. Отметим, что оптимизированные значения параметра a для конфигураций $K = 1$ отличаются от экспериментально измеренных не более чем на 0,9%.

Радиусы МТ(muffin-tin)-атомных сфер (область I) выбирались из соображения минимизации размеров межсферного пространства II в модификации $K = 1$, обладающей наименьшим объёмом элементарной ячейки (сплав с кобальтом). Для всех пространственных конфигураций и всех атомов эти радиусы составили 2,18 Бора (1 Бор = $5,2918 \cdot 10^{-11}$ м). При расчётах характеристик электронного строения всех структурных модификаций обсуждаемых соединений использовалось 120 точек в неприводимых частях их зон Брилл-

ТАБЛИЦА 1. Распределение атомов в позициях (II) 4a (0,0; 0,0; 0,0), 4b (0,5; 0,5; 0,5), 4c (0,25; 0,25; 0,25) и оптимизированные значения параметра (*a*) элементарных ячеек соединений (*K* — номер пространственной конфигурации, * — эксперимент).

TABLE 1. The atomic distribution in positions (II) 4a (0.0, 0.0, 0.0), 4b (0.5, 0.5, 0.5), 4c (0.25, 0.25, 0.25) and optimized value for the unit cell parameter (*a*) of the compounds (*K*—the number of spatial configurations, *—experiment).

II \ K	4a	4b	4c	<i>a</i> , Å
1	Mn	Sb	Co	5,8199 (5,875* [10])
	Sb	Mn	Ni	5,9049 (5,928* [11])
	Sb	Mn	Cu	6,0751 (6,095* [12])
2	Sb	Mn	Co	5,8199
	Mn	Sb	Ni	5,9058
	Mn	Sb	Cu	6,0751
3	Co	Sb	Mn	5,8746
	Ni	Sb	Mn	5,9225
	Cu	Sb	Mn	6,0867
4	Sb	Co	Mn	5,8743
	Sb	Ni	Mn	5,9225
	Sb	Cu	Mn	6,0867
5	Mn	Co	Sb	5,9611
	Mn	Ni	Sb	6,0573
	Mn	Cu	Sb	6,2132
6	Co	Mn	Sb	5,9611
	Ni	Mn	Sb	6,0573
	Cu	Mn	Sb	6,2132

люэна. Для аппроксимации волновых функций $3d$ -электронов всех атомов использованы APW+lo-базисы, для волновых функций остальных валентных электронов базисы LAPW [15]. Размер базисного набора определялся заданием произведения $R_{mt}K_{max} = 7,0$. При выборе максимального орбитального квантового числа для парциальных волн внутри МТ-сфер использовано значение $l = 10$ и $l = 4$ в вычислениях non-muffin-tin-матричных элементов.

Значения когезионных энергий вычислялись в виде разностей полных энергий атомов, образующих примитивные ячейки самих сплавов в своих различных пространственных модификациях, и сумм полных энергий составляющих их атомов, удалённых друг от друга на «бесконечность». Последние определялись согласно рекомендациям [16].

При расчётах средних значений пространственных электронных плотностей Q в межсферных областях II использованы их объёмы в кубических ангстремах и суммарные заряды электронов, локали-

зованные в них.

Степень поляризации (P) фермиевских электронов определялась по формуле [17]:

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

где $D_{\uparrow}(E_F)$ и $D_{\downarrow}(E_F)$ — полные плотности электронных состояний на уровне Ферми (E_F) с направлениями спинов соответственно вверх и вниз.

3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из результатов, приведённых на рисунке 1, следует, что в системе шести упомянутых пространственных конфигураций любого из соединений $MMnSb$ ($M = Co, Ni, Cu$) реализуются тройка с существенно различными значениями когезионных энергий, параметров ячеек a и значений средних пространственных электронных плотностей Q . Определяющим фактором таких отличий является наличие того или иного сорта атомов в структурной позиции 4с, являющейся, как уже было упомянуто, одной из образующих ковалентную подрешётку типа цинковой обманки. В то же самое время, для каждого конкретного сплава с фиксацией определённого вида атомов в тетрапоре 4с взаимная перестановка разнородных атомов в позициях 4а и 4b, формирующих ионную подрешётку типа NaCl, не приводит к значительным отличиям в значениях упомянутых характеристик. Последнее обстоятельство, конечно же, обусловлено неизменностью взаимного окружения атомов в процессе перестановки атомов в позициях решётки типа NaCl.

Наиболее устойчивыми фазами соединений, как следует из обсуждаемого рис. 1, действительно, являются экспериментально наблюдаемые (см. табл. 1) конфигурации с атомами M в позиции 4с. Конфигурации с атомами марганца или сурьмы в упомянутом положении любого из обсуждаемых сплавов повышают свою когезионную энергию, т.е. трансформируются в разряд метастабильных. Их метастабильность сопряжена с разрыхлением межатомных химических связей, что проявляется в росте параметров a , приведённых для наглядности на том же рисунке. Механизм потери устойчивости химических связей сплавов с сурьмой или марганцем в позициях 4с кристаллических решёток того или иного соединения может быть прояснён при анализе значений электронных плотностей Q . Действительно, наличие электронной плотности в области II между МТ-сферами свидетельствует о степени ковалентности межатомных химических связей — чем выше её значения, тем прочнее последние. Исходя из этого, можно утверждать (правая панель рис. 1), что внедрение атомов сурьмы или марганца в позицию 4с

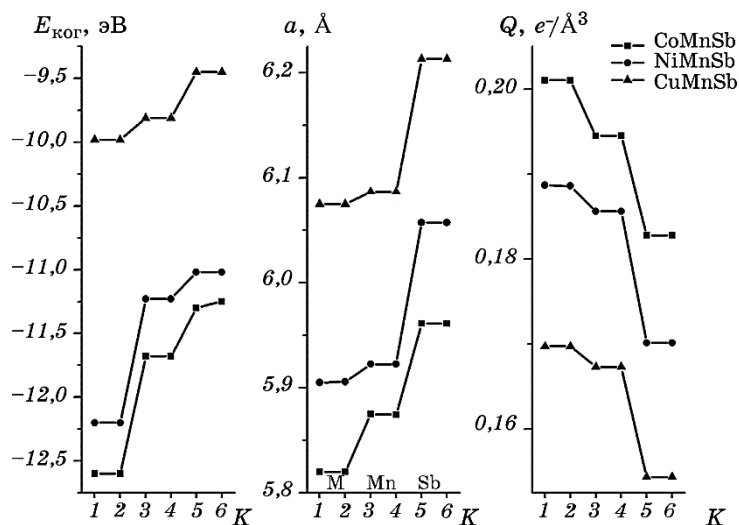


Рис. 1. Когезионные энергии ($E_{\text{ког}}$), параметры элементарных ячеек (a), электронные плотности (Q , e^- — заряд электрона) в межсферной области II сплавов $MMnSb$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) в зависимости от типов их атомных конфигураций (K). Здесь и далее в средней части рисунка на оси абсцисс, в промежутках между значениями K , приведены для удобства названия элементов, находящиеся в позициях 4с кристаллических решёток сплавов.

Fig. 1. Cohesive energy ($E_{\text{ког}}$), unit cell parameters (a), and electronic density (Q , e^- —the charge of electron) in extrasphere region II for $MMnSb$ alloys ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) depending on the type of their atomic configuration (K). For convenience, in the middle of the figure near the abscissa axis, in the intervals between the K values. Here and after, the names of elements in the crystallographic positions 4c are listed.

кристаллической решётки любого из рассматриваемых соединений приводит к локализации электронных плотностей внутри МТ-сфер, т.е. к ослаблению ковалентной составляющей в межатомных химических связях.

Представляется интересным с этой точки зрения проанализировать изменения обсуждаемых параметров при последовательном переходе от кобальт- к медьсодержащему сплаву. Видно, что изменения состава соединений сопровождается почти параллельным сдвигом вдоль оси ординат всех упомянутых кривых. Таким образом, при любой атомной конфигурации K в сплавах $MMnSb$ переход в их ряду от $M = \text{Co} \rightarrow M = \text{Ni} \rightarrow M = \text{Cu}$ приводит к снижению их энергий связи и разрыхлению межатомных химических связей. Ослабление последних в упомянутом ряду обуславливается в свою очередь снижением их ковалентности (крайняя правая панель рисунка). Последнее обстоятельство в свою очередь может быть объяс-

нено повышением уровня локализации валентных электронов в атомных МТ-сферах — их реакцией на увеличивающийся заряд ядра атомов M .

Понижение ковалентности химических связей и сопутствующее снижение значений когезионных энергий с ростом атомного номера M -металлов в обсуждаемых сплавах, несомненно, должно стимулировать процессы атомных разупорядочений в них. В пользу этого свидетельствуют данные, приведённые на рис. 2. Видно, что экспериментально наблюдаемый рост удельных сопротивлений в ряду обсуждаемых сплавов, действительно (см. вводный раздел настоящей статьи), коррелирует с зависимостью когезионных энергий основного их состояния от сорта атомов M .

Изменения в позициях атомов воздействуют и на другие характеристики электронного строения исследуемых соединений $MMnSb$ и, в частности, на поляризацию их фермиевских электронов. Соответствующая информация представлена на рис. 3, откуда следует, что поляризационные эффекты электронов в существенной мере зависят от сорта атомов, располагающихся в позиции 4с кристаллической решётки сплавов $MMnSb$ ($M = Co, Ni, Cu$). Поляризация состояний фермиевских электронов сплавов с кобальтом и никелем в конфигурациях их основного состояния ($K = 1, 2$) достигает своего максимума в одну единицу. Таким образом, оба этих сплава, действительно [10, 12, 18–20], являются полуметаллами (semimetals). Подтверждается вывод и о том, что в основном состоянии сплав с медью обладает металлическими свойствами [21]. При переходе к фазам с атомами марганца или сурьмы в кристаллографической пози-

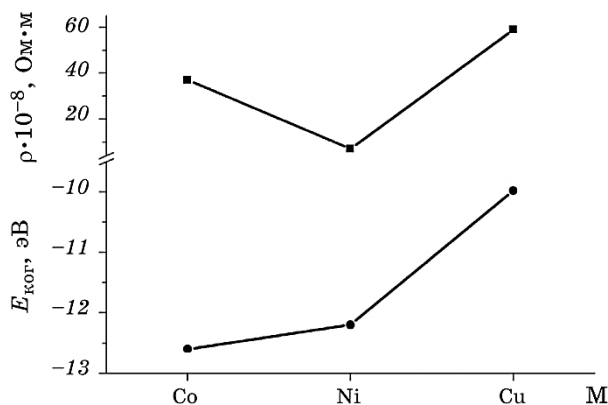


Рис. 2. Удельное сопротивление (ρ) [10] и когезионная энергия ($E_{\text{ког.}}$) основного состояния ($K = 1$) сплавов $MMnSb$.

Fig. 2. Resistivity (ρ) [10] and cohesive energy ($E_{\text{ког.}}$) in the ground states ($K = 1$) for $MMnSb$ alloys.

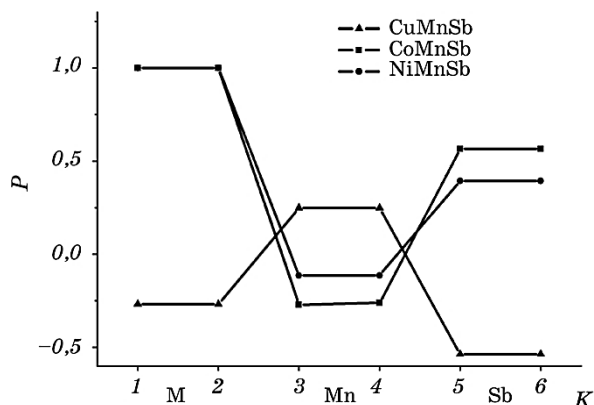


Рис. 3. Поляризация (P) фермиевских электронов в сплавах $MMnSb$ в зависимости от типа их атомных конфигураций (K).

Fig. 3. Polarization (P) of Fermi electrons in the $MMnSb$ alloys depending on the type of their atomic configurations (K).

ции 4с поляризация фермиевских электронов немонотонно изменяется, а зависимость $P(K)$ для медьсодержащего сплава приобретает прямо противоположный характер по отношению к таковой для соединений с кобальтом и никелем. При этом общее снижение значений P для последних свидетельствует об их преобразовании в металлы.

Поляризационные эффекты характерны не только для фермиевских электронов. Детальный анализ результатов проведённых расчётов показывает, что в наибольшей степени поляризованными оказываются $3d$ -состояния атомов металлов и в незначительной мере p -электроны атомов сурьмы. Как следствие, это обеспечивает возникновение магнитных моментов на структурных фрагментах кристаллической решётки изучаемых соединений, что в наглядной форме продемонстрировано на рис. 4. Здесь приведены рассчитанные значения магнитных моментов, приходящихся как на МТ-сферы отдельных атомов, так и в целом на примитивные ячейки исследуемых сплавов в их различных атомных конфигурациях. Прослеживается общая тенденция: магнитные моменты чувствительны к типу атомов, располагающихся в кристаллографических позициях 4с изучаемых сплавов, тогда как обмен атомами в подрешётке типа NaCl не сказывается на их значениях. Наибольший магнитный момент при этом оказывается сосредоточенным на атомах марганца, входящих во все сплавы во всех их пространственных конфигурациях K . Квантово-химические расчёты [10, 18, 20–22] основного состояния ($K = 1$) рассматриваемых сплавов, а также ряд экспериментальных результатов [8, 9, 10] действительно подтвер-

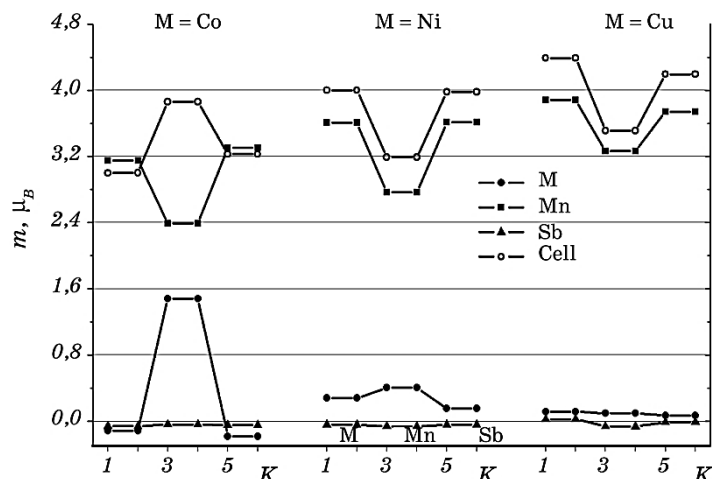


Рис. 4. Магнитные моменты (m) атомов и примитивной ячейки (Cell) сплавов $MMnSb$ в зависимости от типа их атомных конфигураций (K).

Fig. 4. The magnetic moments (m) of atoms and unit cell (Cell) for the $MMnSb$ alloys depending on the type of their atomic configurations (K).

ждают этот факт.

Проанализируем более подробно полученные нами результаты и сравним их с имеющимися в литературе. Для соединения с кобальтом в его основном состоянии в настоящей работе получены следующие значения магнитных моментов, приходящихся соответственно на всю примитивную ячейку, атомы марганца, кобальта и сурьмы: $3,000\mu_B$, $3,153\mu_B$, $-0,119\mu_B$, $-0,061\mu_B$. Те же значения, полученные в рамках квантово-механических расчётов [20], соответствуют ряду: $2,956\mu_B$, $3,176\mu_B$, $-0,132\mu_B$, $-0,098\mu_B$, т.е. отличаются от полученных нами лишь во втором знаке после запятой. Обращает на себя внимание тот факт, что атомы в подрешётках кобальта и сурьмы имеют отрицательные магнитные моменты, но они настолько малы, что не противоречат в целом ферромагнитному поведению [10] самого сплава $CoMnSb$.

Для основного состояния никельсодержащего сплава получены (данные в скобках заимствованы из работы [20]) следующие значения магнитных моментов на фрагментах его кристаллической решётки: $m_{Cell} = 4,000$ ($3,960$) μ_B , $m_{Mn} = 3,609$ ($3,705$) μ_B , $m_{Ni} = 0,276$ ($0,264$) μ_B , $m_{Sb} = -0,043$ ($-0,060$) μ_B . В другой работе [23] для магнитного момента ячейки сплава с никелем также получено расчётное значение $m_{Cell} = 4,000\mu_B$. Упомянутые величины оказываются не только близкими друг к другу, но и хорошо подтверждаются экспериментальными данными: $m_{Mn} = 3,85\mu_B$ [20], $m_{Cell} = 4,0\mu_B$ [8, 9]. При этом полученные нами результаты свидетельствуют, как и в работах [10, 18,

19], о ферромагнитном упорядочении локальных магнитных моментов атомов металлов в соединении NiMnSb.

Сравним значения магнитных моментов, локализованных на фрагментах кристаллической решётки сплава с медью, с имеющимися в литературе. Расчётные данные (в скобках приведены значения из работы [21] для ферромагнитно упорядоченного сплава) укладываются в последовательность близких значений: $m_{\text{Cell}} = 4,389$ (4,400) μ_B , $m_{\text{Mn}} = 3,882$ (3,900) μ_B , $m_{\text{Cu}} = 0,112$ (0,100) μ_B . Для атомов сурьмы в настоящей работе получено значение $m_{\text{Sb}} = 0,02\mu_B$, что вместе с только что с проанализированными данными свидетельствует о ферромагнитном состоянии сплава CuMnSb. Эксперименты по нейтронной дифракции [9, 24] для локальных моментов на атомах марганца указывают на значения $m_{\text{Mn}} = (3,9-4,0)\mu_B$, которые находятся в хорошем согласии с полученным нами. Обнаруженное соответствие значений магнитных моментов, полученных в настоящей работе для всех сплавов $MMnSb$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), с обсуждёнными имеющимися в литературе, во-первых, свидетельствует о высоком качестве проведённых нами расчётов и, во-вторых, с учётом этого, позволяет сформулировать ряд обоснованных выводов, относящихся уже к сплавам в их метастабильных состояниях.

Переход к метастабильным фазам ($K > 2$) исследуемых сплавов сопровождается изменением их магнитных характеристик. При этом оказывается (рис. 4), что внедрение атомов марганца в тетраэдрическую пору 4с кристаллических решёток исследуемых сплавов способствует существенно большему изменению их магнитных моментов, нежели в случае расположения в позиции 4с атомов сурьмы. В сплаве с кобальтом позиционирование в ней атомов марганца приводит к скачкообразным, значительным и противоположным по знаку изменениям магнитных моментов на атомах металлов. В соединении NiMnSb магнитные моменты на никеле слабо «реагируют» на присутствие в октапоре как атомов марганца, так и атомов сурьмы. В фазах же с медью её магнитные моменты и вовсе остаются неизменными. Малыми по величине и практически независимыми от K остаются магнитные моменты и на атомах сурьмы.

4. ВЫВОДЫ

1. Основное состояние сплавов $MMnSb$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) с наибольшим значением когезионной энергии реализуется в случае локализации атомов M в положениях тетраэдрического атомного окружения (позиция 4с). Их замена атомами марганца или сурьмы при сохранении состава соединений способствует возникновению энергетически возбуждённых метастабильных состояний. Образование последних сопровождается разрыхлением межатомных химических связей вследствие снижения их степени ковалентности. Вза-

имный обмен атомами между позициями, формирующими их подрешётку типа NaCl, не приводит к изменениям в энергетических характеристиках и в электронном строении сплавов.

2. Понижение ковалентности химических связей и связанное с ним уменьшение значений когезионных энергий с ростом атомного номера металлов (M) в сплавах $MMnSb$ ($M = Co, Ni, Cu$) стимулирует процессы атомных разупорядочений в них и коррелирует с сопутствующим ростом их удельных сопротивлений.

3. Поляризация фермиевских электронов в сплавах $MMnSb$ ($M = Co, Ni, Cu$) определяется сортом атомов, располагающихся в позициях 4с. Сплавы с кобальтом и никелем в основном энергетическом состоянии являются полуметаллами (semimetals), тогда как сплавы с медью и фазы в метастабильном состоянии — металлами.

4. Магнитные моменты на атомах и в примитивных кристаллических ячейках сплавов $MMnSb$ ($M = Co, Ni, Cu$) чувствительны к сорту атомов, располагающихся в кристаллографических позициях 4с, обмен же атомами в подрешётке типа NaCl не сказывается на их значениях. Наибольший магнитный момент при этом оказывается сосредоточенным на атомах марганца, входящих во все сплавы со всеми их пространственными конфигурациями. Внедрение атомов марганца в тетраэдрическую пору 4с кристаллических решёток способствует существенно большему изменению магнитных моментов исследованных сплавов, нежели в случае расположения в позиции 4с атомов сурьмы.

5. В сплаве с кобальтом позиционирование атомов марганца в октапоре 4с приводит к скачкообразным, значительным и противоположным по знаку изменениям магнитных моментов на атомах металлов. В соединении $NiMnSb$ магнитные моменты на никеле слабо «реагируют» на присутствие в октапоре как атомов марганца, так и атомов сурьмы. В фазах же с медью её магнитные моменты фактически остаются неизменными.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, *Progress in Solid State Chemistry*, **39**, Iss. 1: 1 (2011).
2. C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, Iss. 5: 668 (2007).
3. V. N. Uvarov, N. V. Uvarov, and S. A. Bespalov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 3: 305 (2016) (in Russian).
4. S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, *Physica B*, **239**, Iss. 1–2: 163 (1997).
5. J. Tobola, L. Jodin, P. Pecheur, and G. Venturini, *J. Alloys Compd.*, **383**, Iss. 1–2: 328 (2004).
6. P. Larson, S. D. Mahanti, and M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B*, **62**: 12754 (2000).
7. T. Sekimoto, K. Kurosaki, H. Muta, and S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.*, **394**, Iss. 1–2: 122 (2005).
8. D. Orgassa, H. Fujiwara, T. C. Schulthess, and W. H. Butler, *Phys. Rev. B*, **60**:

- 13237 (1999).
9. R. B. Helmholtz, R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mat.*, **43**, Iss. 3: 249 (1984).
 10. M. J. Otto, R. A. M. van Woerden, P. J. van der Valk, J. Wijngaard, C. F. van Bruggen, C. Haas, and K. H. J. Buschow, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, No. 13: 2341 (1989).
 11. A. Szytula, B. Penc, L. Gondek, *Acta Physica Polonica A*, **111**, No. 4: 475 (2007).
 12. K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, and R. Jongebreur, *J. Magn. Magn. Mat.*, **38**: Iss. 1: 1 (1983).
 13. D. J. Singh and L. Nordstrom, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Boston: Kluwer Academic: 1994).
 14. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
 15. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Wien: Techn. Universitat Wien: 2001).
 16. http://www.wien2k.at/reg_user/faq/.
 17. B. R. K. Nanda and I. Dasgupta, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, No. 43: 7307 (2003).
 18. R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.*, **50**: 2024 (1983).
 19. D. Jung, H.-J. Koo, and M.-H. Whangbo, *J. Mol. Structure (Theochem)*, **527**, Iss. 1-3: 113 (2000).
 20. I. Galanakis and P. H. Dederichs, *Lect. Notes Phys.*, **676** (2005).
 21. T. Jeong, R. Weht, and W. E. Pickett, arXiv:cond-mat/0505624v1 (2005).
 22. J. Kübler, A. R. William, and C. B. Sommers, *Phys. Rev. B*, **28**: 1745 (1983).
 23. P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, R. Jongebreur, and M. Erman, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, Iss. 2: 202 (1983).
 24. H. Forster, G. B. Johnston, and D. A. Wheeler, *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, Iss. 5: 855 (1968).