

LAPPEENRANNAN-LAHDEN TEKNILLINEN YLIOPISTO LUT

School of Engineering Science

Laskennallisen tekniikan ja analytiikan koulutusohjelma

Kandidaatintyö

Essi Ristiranta

Heusler-seokset

Ohjaaja: Professori, Erkki Lähderanta

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

School of Engineering Science

Laskennallisen tekniikan ja analytiikan koulutusohjelma

Essi Ristiranta

Heusler-seokset

Kandidaatintyö

2019

27 sivua, 5 kuvaa, 2 taulukkoa

Ohjaaja: Professori, Erkki Lähderanta

Avainsanat: Heusler-seokset; puoli-Heusler-seokset;

Heusler-seokset käsittävät yli 1500 erilaista seosta ja ne voidaan jakaa kahteen aliluokkaan seuraavanlaisesti: Heusler-seokset, jotka voidaan yleisesti muodostaa kaavalla X_2YZ ja puoli-Heusler-seokset, jotka puolestaan voidaan muodostaa kaavalla XYZ . Laaja joukko monenlaisine rakenteellisine ominaisuuksineen mahdollistavat hyvin laajan kirjjon erilaisia ominaisuuksia, joita eri Heusler-seokset ilmentävät. Tällaisia erilaisia ominaisuuksia voivat olla esimerkiksi magnetokalorinen ilmiö ja magneettinen muisti-ilmiö. Laajan ominaisuuksien kirjjon tähden Heusler-seokset ovat potentiaalisia materiaaleja erilaisille sovelluksille, joita ovat esimerkiksi spintroniset laitteet, termoelektriset laitteet sekä ympäristö ystävällisemmät aurinkokennot.

Sisältö

Symboli- ja lyhenneluettelo	5
1 JOHDANTO	6
2 PÄÄRYHMÄT	6
2.1 Puoli-Heusler-seokset	7
2.2 Heusler-seokset	7
3 PÄÄRAKENNETYYPIT JA RAKENTEELLISET OMINAISUUDET	7
3.1 Energia-aukko	10
4 FYSIKAALISET OMINAISUUDET	11
5 HEUSLER-SEOKSISSA TAPAHTUVIA ILMIÖITÄ	12
5.1 Spin polarisaatio	12
5.2 Magneettinen muisti-ilmiö	12
5.3 Magnetokalorinen ilmiö	13
5.4 Suuri magnetoresistanssi	14
6 MAGNEETTISET OMINAISUUDET	15
6.1 Slater-Pauling sääntö	17
7 SOVELLUKSET	19
7.1 Spintroniikka	20
7.2 Suprajohteet	20
7.3 Aurinkokennot	21
7.4 Topologiset eristeet	21

7.5	Termoelektroniikka	22
7.6	Magneettiset muistimetallit	22
7.7	Magneettiset jäädyttimet	23
8	YHTEENVETO	23
	LÄHTEET	24
	Taulukot	28
	Kuvat	29

Symboli- ja lyhenneluettelo

<i>AFM</i>	antiferromagnetismi
<i>bcc</i>	tilakeskeinen kuutiollinen hila (body-centered cubic)
<i>fcc</i>	pintakeskeinen kuutiollinen hila (face-centered cubic)
<i>FIM</i>	ferrimagnetismi
<i>FM</i>	ferromagnetismi
<i>K</i>	Kelvin
<i>m</i>	magneettinen momentti
<i>M_H</i>	Heusler-seoksien magneettinen kokonaismomentti
<i>M_{pH}</i>	puoli-Heusler-seoksien magneettinen kokonaismomentti
<i>N_V</i>	valenssielektronien kokonaismäärä
<i>PM</i>	paramagnetismi
<i>RE</i>	harvinainen maametalli(rare earthmetal)
<i>T</i>	Tesla
<i>T_C</i>	Curie lämpötila

1 JOHDANTO

Nykyään laajasti kiinnostusta herättävät ja jatkuvasti tutkimuskohteen alla olevat Heusler-seokset saivat nimensä saksalaisen kemistin Friedrich Heuslerin mukaan, joka vuonna 1903 tutki yhdistettä Cu_2MnAl ja huomasi, että yhdiste käyttäytyi ferromagneetin tavoin, vaikka yksikään seoksen koostavista alkuaineista ei itsessään ollut magneettinen. [1] Heusler-seoksiksi luokiteltavien yhdisteiden määrä on vuosien saatossa kasvanut runsaasti ja nykyään Heusler-seoksiksi voidaankin määritellä jo yli 1500 erilaista yhdistettä [2].

Heusler-seoksilla esiintyvien erilaisten ominaisuuksien kirjo on hyvin laaja. Erityisesti se, että Heusler-seokset voidaan jakaa kahteen alaluokkaan Heusler-seoksiin ja puoli-Heusler-seoksiin, mahdollistaa laajan vaihtelun ominaisuuksissa tämän ryhmän seosten sisällä. Seoksilla esiintyy erilaisia magneettisia ominaisuuksia kuten esimerkiksi ferromagnetismia, anti-ferromagnetismia ja paramagnetismia. Seoksissa voi esiintyä myös esimerkiksi magnetokalorista ilmiötä, suurta magneetoresistanssia ja magneettisia muisti-ilmiöitä. Heusler-seokset voivat olla puolijohteita tai metallisia seoksia. [3]

Tässä kandidaatintyössä oli tarkoitus perehtyä Heusler-seoksiin sekä niiden moninaisiin ominaisuuksiin ja mahdollisiin käyttötarkoituksiin. Työn rakenne etenee seuraavanlaisesti. Kappaleessa 2 esitellään jako Heusler-seoksiin ja puoli-Heusler-seoksiin. Kappaleessa 3 tutustutaan Heusler-seoksille tyypillisiin hilarakenteisiin ja kappaleessa 4 puolestaan fysiikkaliisiin ominaisuuksiin. Kappaleissa 5 ja 6 esitellään magneettisia ominaisuuksia ja Heusler-seoksissa tapahtuvia mahdollisia ilmiöitä, jotka liittyvät usein seoksien magneettisiin ominaisuuksiin. Lopuksi kappaleessa 7 tarkastellaan sovelluksia, joihin Heusler-seokset ovat sopivia tai niiden soveltuvuutta tutkitaan parhaillaan.

2 PÄÄRYHMÄT

Heusler-seokset voidaan jakaa kahteen luokkaan, jotka ovat Heusler-seokset (full Heusler alloys) ja puoli-Heusler-seokset (half Heusler alloys tai semi Heusler alloys). Nämä seostyyppit eroavat toisistaan rakenteellisesti ja sitä kautta myös ominaisuuksiltaan. [3]

2.1 Puoli-Heusler-seokset

Tertiäriset puoli-Heusler-seokset voidaan yleisesti muodostaa kaavalla XYZ . Seokset koostuvat kovalenttisesta ja ionisesta osasta. Pääsääntöisesti voidaan ajatella, että X - ja Y -atomit omaavat positiivisen varauksen ja ne voidaan ajatella yhdisteen kationi osana, kun taas Z -atomit omaavat negatiivisen varauksen ja ne voidaan ajatella yhdisteen anioni osana. Yhdisteiden nimeämisperiaatteet vaihtelevat jonkin verran eri kirjallisuuslähteissä, mahdollisuuksia on asettaa seoksen muodostavat elementit aakkosjärjestykseen, elektronegatiivisuuden mukaan siten, että elektropositiivisin elementti asetetaan ensimmäiseksi tai joissakin tapauksissa yhdisteet voidaan nimetä myös sattumanvaraisesti. [1]

2.2 Heusler-seokset

Heusler-seokset puolestaan voidaan yleisesti muodostaa käyttämällä kaavaa X_2YZ , missä X ja Y merkitsevät siirtymämetalleja ja Z puolestaan pääryhmän alkuainetta. Y -atomit voidaan joissakin tapauksissa korvata harvinaisilla maametalleilla tai maa-alkalimetalleilla. Kahdesti esiintyvä seoksen metalliosa laitetaan perinteisesti kemiallisen kaavan ensimmäiseksi elementiksi, kun taas pääryhmän alkuaine sijoitetaan kaavan viimeiseksi elementiksi. Poikkeuksena tähän perinteiseen nimeämistapaan voivat olla yhdisteet, joista voidaan määrittellä selkeästi elektropositiivisin alkuaine. Tällaisissa yhdisteissä elektropositiivisin alkuaine sijoitetaan kaavan ensimmäiseksi elementiksi. [3]

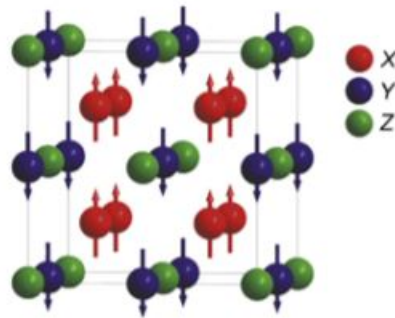
3 PÄÄRAKENNETYYPIT JA RAKENTEELLISET OMINAISUUDET

Heusler-seoksien kiderakenteen määrittämiseen meni useampi vuosikymmen, siitä kun Heusler ensimmäisen kerran tutki kyseisiä seoksia. Vuonna 1929 Potter tutki seosta $CuMnAl$ röntgensädekristallografian avulla ja onnistui määrittämään, että yhdiste oli järjestäytynyt pinta-keskeisen kuutiollisen fcc (face-centered cubic) hilan lailla. [4]

Heusler-seoksien ominaisuuksiin vaikuttaa hyvin vahvasti se, miten atomit ovat järjestäytyneet. Vyörakennelaskemat osoittavat jo hyvin pienienkin muutosten atomien jakautumisessa hilarakenteessa aiheuttavan selkeitä muutoksia niiden elektronisessa rakenteessa ja tätä kautta muutoksia tapahtuu myös yhdisteen magneettisissa ominaisuuksissa. Tästä syystä johtuen

on hyvin tärkeää tutkia ja hahmottaa kunkin yhdisteen hilarakenteet tarkasti, jotta voidaan ymmärtää, miksi jonkin yhdiste käyttäytyy jollakin tietyllä tavalla. [1]

Heusler-seokset kiteytyvät $L2_1$ kristallirakenteeseen, joka koostuu neljästä fcc alihilasta. X -atomit miehittävät Wyckoffin paikan $4c$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), Y - ja Z -atomit puolestaan miehittävät paikat $4a$ ($0, 0, 0$) ja $4b$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Kuvassa 1 on esitettyä tämä kiderakenne. Tämänkaltaisen Heusler-seos on esimerkiksi Cu_2MnAl . [1]

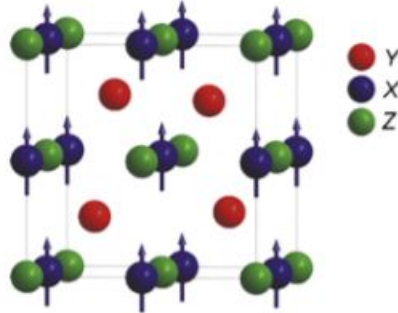


Kuva 1. Heusler-seoksien $L2_1$ -rakenne. Kuva lähteestä [1].

Heusler-seokset voivat myös kiteytyä tavalla, jota kutsutaan käänteiseksi Heusler-seokseksi. Käänteisessä rakenteessa X -atomit ovat sijoittuneet Wyckoffin paikoille $4a$ ($0, 0, 0$) ja $4d$ ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$). Y - ja Z -atomit sijaitsevat paikoilla $4b$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) ja $4c$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$). Jotta niin sanottu käänteinen rakenne voitaisiin ymmärtää selkeämmin, voidaan se esittää muodossa $(XY)X'Z$. Hyvä esimerkki käänteisestä Heusler-seoksesta on yhdiste Mn_2CoSn , joka voidaan siis ilmaista myös muodossa $(MnCo)MnSn$. X - ja Z -atomit muodostavat vuorisuola tyyppisen rakenteen, kun taas jäljelle jäävät X - ja Y -atomit täydentävät neljästä fcc alihilasta muodostuvan hilarakenteen. Käänteiset Heusler-seokset ovat mahdollisia, mikäli Y -atomin järjestysluku on suurempi kuin X -atomin järjestysluku, alkuaineiden ollessa samasta jaksosta, tai yhdisteissä, joissa on siirtymämetalleja on eri jaksoista. Kaikissa tapauksissa X -atomin on kuitenkin oltava elektropositiivempi kuin Y -atomin. [1]

Puoli-Heusler-seokset kiteytyvät $C1_b$ kristallirakenteeseen. Heusler-seoksien $L2_1$ kristallirakenteen tapaan myös $C1_b$ rakenne koostuu neljästä fcc alihilasta [5]. Elektropositiivisimmat X -atomit sijaitseva Wyckoffin paikalla $4b$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) ja elektronegatiivisimmat Z -atomit sijaitsevat paikalla $4a$ ($0, 0, 0$) ja yhdessä nämä atomit muodostavat vuorisuola kiderakenteen (a rock salt lattice). Y -atomit miehittävät Wyckoffin paikan $4c$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), tämä tarkoittaa käytännössä sitä, että Y -atomit sijaitsevat X - ja Z -atomien puolella välissä. Kun Y - ja Z -atomit muodostavat keskenään kovalenttisen sidoksen, kutsutaan tätä rakennetta nimeltä sinkkiseosrakenne YZ^{n-} . Sinkkiseosrakenne täydentyy positiivisen varauksen omaavalla X^{n+} -ionilla. Sinkkiseosalirakenteessa on 18 valenssielektronia konfiguraatiolla $d^{10} + s^2 + p^6$. 18 valens-

sielelektronia omaavaalla yhdisteellä on täysi elektronikuori, tämä tarkoittaa sitä, että yhdiste ei ole magneettinen ja toimii puolijohdteen tavoin. [6] Kuvassa 2 on esitettyinä näiden seoksien kiderakenne. Tämänkaltaisesti kiteytyvä puoli-Heusler-seos on esimerkiksi $MgAgAs$. [1]



Kuva 2. Puoli-Heusler-seoksien $C1_b$ -rakenne. Kuva lähteestä [1].

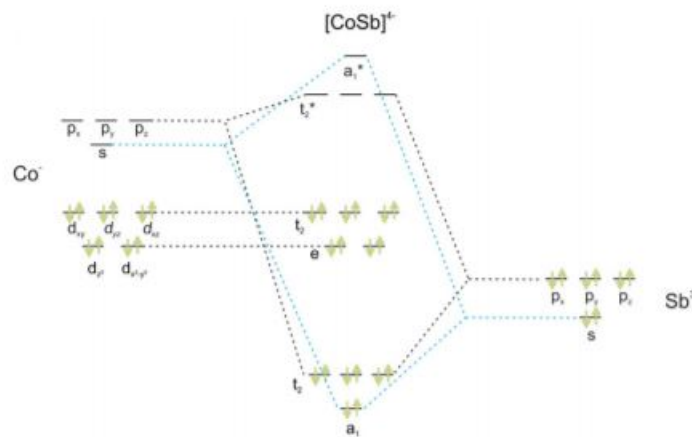
Taulukko 1. Erilaiset atomien järjestäytymismahdollisuudet Heusler-seoksissa [1].

Tila	Yleinen kaava	Rakenne tyyppi	Kiderakenne
X, X', Y, Z	$XX'YZ$	$LiMgPdSn$	Y
$X = X, Y, Z$	X_2YZ	Cu_2MnAl	$L2_1$
$X, X' = Y, Z$	XX'_2Z	$CuHg_2Ti$	X
$X = X' = Y, Z$	X_3Z	BiF_3	DO_3
$X = X', Y = Z$	X_2Y_2	$CsCl$	$B2$
$X = Y, X' = Z$	$X_2X'_2$	$NaTi$	$B32a$
$X = X' = Y = Z$	X_4	W	$A2$

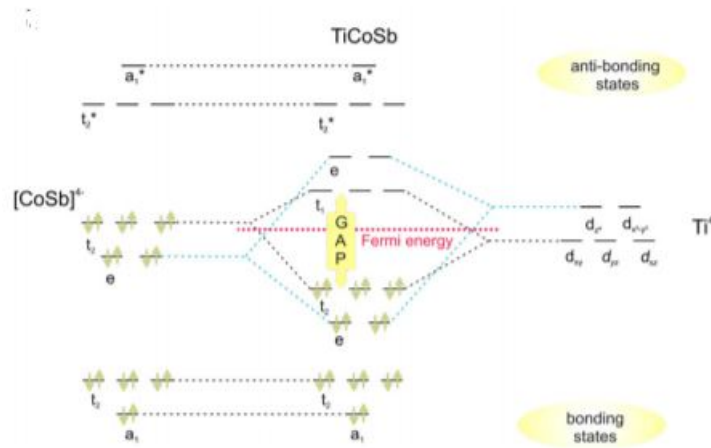
Heusler-seoksilla tavataan tavanomaisen ja tyypillisen $L2_1$ kiderakenteen lisäksi erilaisia epäjärjestäytyneisyyden muotoja. Mahdolliset järjestäytyneisyys tyypit ovat esitelty taulukossa 1. Merkittävimpiä näistä ovat $B2$, DO_3 , $A2$ ja $B32a$. Jos Y - ja Z -atomit ovat tasaisesti jakautuneet, tulevat paikat $4a$ $(0,0,0)$ ja $4b$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ yhdenvertaisiksi, tämä puolestaan johtaa $B2$ -tyyppiseen järjestäytymiseen. X - ja Y -atomien tai X - ja Z -atomien sattumanvarainen jakautuminen johtaa DO_3 -tyypin järjestäytymiseen. $B32a$ -tyyppisessä järjestäytymisessä yhdessä fcc alihilassa olevat X -atomit sekoittuvat Y -atomien kanssa, kun taas toisessa alihilassa X -atomit sekoittuvat puolestaan Z -atomien kanssa. Tätä epäjärjestäytyneisyys tyyppiä tavataan vain harvoin. $A2$ -rakenteessa X -atomit ovat sijoittuneet Wyckoffin paikalle $8a$ $(0,0,0)$ ja Y - ja Z -atomit ovat sattumanvaraisesti jakautuneet paikoille $8b$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Kaikki paikat tulevat tässä epäjärjestäytyneisyys tyypissä tasavertaisiksi tilakeskeisessä kuutiollisessa bcc (body-centered cubic) hilarakenteessa. [1]

3.1 Energia-aukko

Energia-aukko syntyy, kun suuremman hapetusluvun omaavan siirtymämetallin atomin matala energiset d-tilat ja matalamman hapetusluvun omaavan siirtymämetallin korkea energiset d-tilat hybridisoituvat. Tämä johtaa muotoon, jossa energia-aukko muodostuu sitovien (bonding) ja ei-sitovien (antibonding) tilojen väliin. sitoutuneet (bonding) hybridit ovat lokalisoituneet pääasiassa korkeamman hapetusluvun omaavan siirtymämetallin puolelle, kun taas miehittämättömät ei-sitoutuneet (antibonding) tilat ovat pääasiassa lokalisoituvat matalamman hapetusluvun omaavan siirtymämetallin puolelle. Kuvat 3 ja 4 demonstroivat yhdessä energia-aukon syntyä esimerkki yhdisteelle $TiCoSb$. Mikäli vain sitoutuneet (bonding) tilat on miehitetty, on yhdiste vakaa. Binäärisissä siirtymämetalliseoksissa valenssielektronien määrä on liian suuri siihen, että kaikki mahtuisivat kokonaan sitoutuneille (bonding) hybridisaatio tiloille, tästä syystä energia-aukkoa ei pysty muodostumaan. [5] Spin-ratakytkentä vaikuttaa syntyvän energia-aukon leveyteen. Mitä painavampia osallistuvat elementit ovat, sitä vahvempi spin-ratakytkentä, joka kaventaa energia-aukkoa. [2]



Kuva 3. $[CoSb]^{4-}$ ionin muodostuminen Co ja Sb atomeista. Kuva lähteestä [3].



Kuva 4. Band Gapin muodostuminen yhdisteessä *TiCoSb*. Kuva lähteestä [3].

4 FYSIKAALISET OMINAISUUDET

Elektronien järjestäytymisellä on hyvin merkittävä rooli siinä, millaisia fysikaalisia ominaisuuksia seoksella on. Pienetkin muutokset voivat aiheuttaa muutoksia seoksen ominaisuuksissa.

Heusler-seoksista yli 250 erilaista yhdistettä käyttäytyy puolijohteen tavoin [2]. Valtaosa puolijohteen tavoin käyttäytyvistä Heusler-seoksista on puoli-Heusler-seoksia. Näistä yhdisteistä löytyy myös epätavallisia puolijohteita, jotka koostuvat metalleista ja sisältävät ainakin yhden siirtymämetallin. Heusler-seoksista vain harva seos käyttäytyy puolijohteen tavoin, mutta kuitenkin yhdisteet, joilla on 8 tai 18 valenssielectronia, kuten esimerkiksi *Li₂NaSb* ja *Li₂CdGe*, ovat tällaisia. Valenssielektronien konsentraatio voidaan laskea yhteenlaskemalla *X*-, *Y*- ja *Z*-atomien ulkokuorien *s*-, *p*- ja *d*-elektronit. Myös puolijohteet, joiden valenssielektronien yhteismäärä on 24, ovat mahdollisia. Tällaiset yhdisteet koostuvat kolmesta siirtymämetallista, esimerkiksi *Fe₂VAI*. [7] Nämä materiaalit ovat herättäneet kiinnostusta viime aikoina, sillä ne ovat potentiaalisia materiaaleja spintroniikan ja ympäristöystävällisemmän energiantuotannon kuten aurinkokennojen valmistuksen kannalta. [2]

Binäärisistä rakenteista saadaan tetraedrisiä rakenteita täyttämällä miehittämättömät paikat hilarakenteesta. Tämänkaltaiset yhdisteet voidaan jaotella erilaisiin alaluokkiin. Ensimmäistä tällaista alaluokkaa kutsutaan nimellä Nonwotny-Juza faasiksi. Nowotny-Juza faasia ilmentävää yhdistettä voidaan merkitä seuraavanlaisesti: $A^I B^{II} C^{IV}$, missä A^I merkitsee litiumia (*Li*), kuparia (*Cu*) tai hopeaa (*Ag*), B^{II} merkitsee berylliumia (*Be*), magnesiumia (*Mg*), sinkkiä (*Zn*) tai kadmiumia (*Cd*) ja C^{IV} puolestaan merkitsee typpeä (*N*), fosforia (*P*), Arseenia (*As*), antimonia (*Sb*) tai vismuttia (*Bi*). Tämänkaltaiset yhdisteet ovat hyvin tunnettuja

leveän energia-aukon omaavia puolijohteita [2]. Nowotny-Juza faasin lisäksi on olemassa myös kaksi muuta faasia, jotka eivät kannu mitään tiettyä nimeä, vaan ne tunnetaan nimettöminä $A^I B^{III} C^{IV}$ ja $A^{II} B^{II} C^{IV}$ faaseina. Esimerkkejä tällaisista yhdisteistä $A^I B^{III} C^{IV}$:lle on $LiAlSi$ ja $A^{II} B^{II} C^{IV}$:lle puolestaan Mg_2Si . [3]

5 HEUSLER-SEOKSISSA TAPAHTUVIA ILMIÖITÄ

5.1 Spin polarisaatio

Materiaalit, jotka ovat 100%:sti spin polarisoituneet Fermitasolla, herättävät suurta kiinnostusta tiedeyhteisöjen parissa erityisesti siitä syystä, että ne ovat potentiaalisia materiaaleja erilaisiin spintroniikan sovelluksiin. Jo vuonna 1983 Heusler-seoksia pidettiin potentiaalisina materiaaleina ilmentämään täydellistä spin polarisaatiota. Puolimetallisilla ferromagneeteilla alaspäin tilassa olevat spinit toimivat puolijohteen tavoin, kun taas ylöspäin olevassa tilassa olevat spinit toimivat metallin tavoin. Tämänkaltaiset puolimetalliset ferromagneettiset yhdisteet ovat ideaalisesti 100%:sti spin polarisoituneita Fermitasolla. [1, 8] Spin polarisaatio P voidaan laskea seuraavanlaisesti:

$$P = \frac{N \uparrow - N \downarrow}{N \uparrow + N \downarrow}. \quad (1)$$

Kaavassa (1) $N \uparrow$ merkitsee ylöspäin olevien spinien tiheyttä ja $N \downarrow$ puolestaan alaspäin olevien spinien tiheyttä Fermi-tilassa. [3]

5.2 Magneettinen muisti-ilmiö

Seoksissa, joissa esiintyy muisti-ilmiötä, rakenne pysyy aina tietyissä olosuhteissa aina täysin samanlaisena. Esimerkiksi materiaalia lämmitettäessä rakenne muuttuu, mutta kun materiaali jäähdytetään alkuperäiseen lämpötilaan materiaali "muistaa" alkuperäisen rakenteensa. Magneettisessa muisti-ilmiössä rakennetta ohjataan magneettikentän avulla. Heusler-seoksien magneettinen muisti-ilmiö on hyvin vahvasti kytköksissä martensiitti faasiin. Seoksen tulee olla magneettiinen, kun se on martensiitti faasissa, jotta se kykenee ilmentämään magneettista muisti-ilmiötä. [4]

Matalissa lämpötiloissa tietyt Heusler-seokset käyvät läpi martensiittisen muutoksen kuu-

tiollisesta $L2_1$ austeniittista martensiitti faasiin. Yhdisteitä, jotka voivat käydä tämänkaltaisen muutoksen läpi ovat esimerkiksi Ni_2MnGa ja Co_2NbSn . Martensiittinen siirtymä aiheutuu kiteiden atomien liikkuaessa yhdessä non-diffusionaalisesti. [4] Tämä muutos voi tapahtua myös käänteisesti ulkoisen magneettikentän johdosta [3]. Erityisesti yhdisteet, joiden Y -elementtinä toimivat Mn -atomit, ovat potentiaalisia muisti metalliseoksia, mutta myös muut siirtymämetallit Y -atomeina ovat mahdollisia. Muisti metalliseoksien ollessa martensiittisessä tilassa, ulkoinen magneettikenttä voi aiheuttaa suuriakin venymiä. Esimerkiksi kokeellisesti on pystytty havaitsemaan yhdisteelle Ni_2MnGa , joka kokee martensiittisen muutoksen lämpötilassa 202K, ulkoisen 1T:n magneettikentän aiheuttavan jopa 10%:n venymiä. [4]

5.3 Magnetokalorinen ilmiö

Magnetokalorinen ilmiö on ilmiö, jota esiintyy rakenteellisten ja erityisesti magneettisten faasimuutostilojen läheisyydessä. Magneettisen materiaalin adiabaattisessa magnetisoinnissa magnetokalorinen ilmiö aiheutuu ulkoisen magneettikentän vaikutuksista atomin magneettisiin momentteihin. Adiabaattisella muutoksella tarkoitetaan sitä, että lämpöenergiaa ei vaihdu ympäröivän aineen kanssa. Magneettikentän vaihteluiden seurauksena yhdisteen sisäinen energia jakautuu uudelleen magneettisten ja rakenteellisten alijärjestelmien kesken, tästä johtuen aine lämpenee tai jäähtyy materiaalin luonteesta riippuen. [9, 10]

Ferro- ja paramagneeteilla magneettikentän lisääminen johtaa saman suuntaisten magneettisten momenttien määrän kasvuun, eli magneettinen entropia pienenee. Magneetin entropia voidaan laskea yhteenlaskemalla kristallihilojen ja magneettisten osien entropiat. Kristallihilojen entropia muodostuu atomien vibraatiosta ja magneettisten osien puolestaan atomien spineistä. Adiabaattisen muutoksen vuoksi magneettisten osien entropian laskiessa, kristallihilojen entropian tulisi kasvaa, jotta kokonaisentropia ei muuttuisi. Kristallihilan entropia kasvaa lisääntyvän lämpöliikkeen ansiosta, joka puolestaan johtaa systeemin lämpenemiseen. [9]

Antiferromagneettien tapauksissa kokonaisentropia voidaan koostaa kiderakenteen magneettisten alihilojen sekä kristallihilan entropiat yhteenlaskemalla. Mikäli ulkoinen magneettikenttä on samansuuntainen ensimmäisen alihilan magneettisten momenttien kanssa, kääntyvät seuraavan hilan magneettiset momentit myös saman suuntaisiksi. Tästä johtuen magneettisten osien entropia nousee toisessa alihilassa. Ensimmäisessä alihilassa entropia pysyy samana, joten adiabaattisessa muutoksessa kristallihilojen entropia vähenee, tämä johtaa systeemin jäähtymiseen. Jäähtymistä kutsutaan käänteiseksi magnetokaloriseksi ilmiöksi. [9]

Eli siis Ferromagneettisessa - paramagneettisessa faasimuutoksessa magneettisen entropian

muutos on negatiivinen, kun taas vastaavasti lämpötila nousee, tämä merkitsee sitä, että tämänkaltaisen muutostilan läheisyydessä yhdisteellä esiintyy magnetokalorista ilmiötä. Antiferromagneettisessa - ferromagneettisessa faasi muutoksessa magneettisen entropian muutos on positiivinen, kun taas lämpötilan muutos on negatiivinen, tämä merkitsee sitä, että tämänkaltaisen muutostilan läheisyydessä esiintyy käänteistä magnetokalorista ilmiötä. [9]

5.4 Suuri magnetoresistanssi

Magnetoresistanssilla tarkoitetaan sitä, että materiaalin resistanssia voidaan säädellä ulkoisen magneettikentän avulla. Suuren magnetoresistanssisen rakenteen havaitsivat ensimmäisen kerran Grünberg ja Fert vuonna 1986 tutkiessaan magnettisia monikerrostumia ja he saivatkin työstään myös Nobelin fysiikan palkinnon vuonna 2007. Suuri magnetoresistanssin rakenne sisältää kaksi magneettista kerrosta, joiden välissä on hyvin ohut ei-magneettiinen metallinen väliosa. Mikäli molemmat ferromagneettiset kerrokset ovat magnetisoituneet samansuuntaisesti, on resistanssi hyvin vähäistä. Jos ferromagneettiset kerrokset ovaat puolestaan magnetoituneet erisuuntiin toisiinsa nähden, on resistanssi hyvin suurta. [3]

Välikerroksen paksuudesta riippuen magneettisten tasojen välinen magnetisaatio vaihtelee ferromagneettisesta saman suuntaisesta tilasta antiferromagneettiseen vastakkaisuuntaiseen tilaan. Kokeellisesti voidaan havaita, että antiferromagneettinen magnetisaatio johtaa suureen resistanssiin. Tätä voidaan kuitenkin muuttaa lisäämällä voimakas ulkoinen magneettikenttä, sillä resistanssi vähenee, kun molemmat kerrokset magnetisoituvat saman suuntaisiksi. Spin-suuntautuneet elektronit kiihtyvät sähkökentän takia, kunnes ne saavuttavat sirontakeskuksen. Välikerroksen paksuuden ollessa pienempi kuin koherenssipituus, elektroni saavuttaa viereisen ferromagneettisen tason kantaen yhä alkuperäistä spin-suuntautumistaan ja täten resistanssi on hyvin pieni. Mikäli magneettiset tasot ovat magnetisoituneet ferromagneettisesti, saapuva elektroni läpäisee rajapinnan suurella todennäköisyydellä, johtuen sen samankaltaisesta spin-suuntautumisesta. Antiferromagneettisen magnetisoinnin ollessa kyseessä saapuva elektroni ei todennäköisesti läpäise rajapintaa vaan siroaa, tämä johtaa suureen resistanssiin. [3]

Suuren magnetoresistanssin havaitseminen on ollut teknologisesti ja kaupallisesti merkittävä löytö. Erityisesti magneettinen tallennustekniikka kehittyi ja esimerkiksi kiintolevyasemien lukupäät ovat kehittyneet huomasti tätä myötä. [3, 11] Myös spin-venttiilit perustuvat suureen magnetoresistanssi rakenteeseen. Näissä laitteissa toinen magneettikerroksista pysyy koko ajan ”saman suuntaisena” kun taas toisen suuntaa voidaan säädellä ferromagneettiseksi tai antiferromagneettiseksi ulkoisen magneettikentän avulla. Myöhemmin metallinen

välirakenne korvattiin eristävällä materiaalilla, jolla magnetoresistanssia saatiin kasvatettua entisestään. Tämä mahdollista elektronin tunneloitumisen ohuen eristekerroksen läpi, tällaisia laitteita kutsutaan tunneloituviksi magnetoresistanssisiksi laitteiksi. Jotta näissä laitteissa saataisiin saavutettua mahdollisimman korkea resistanssi, tulisi kehittää uusia elektrodin materiaaleja, jotka ovat 100%:sti spin polarisoituneet. Puolimetalliset ferromagneettiset Heusler-seokset ovat potentiaalisia kandidaatteja tämänkaltaisiin laitteisiin. Erityisesti Co_2YZ tyyppiset seokset ovat potentiaalisia. [3]

6 MAGNEETTISET OMINAISUUDET

Heusler-seokset herättivät suurta kiinnostusta alun perin juuri sen takia, että Heusler havaitsi Cu_2MnAl :n käyttäytyvän ferromagneetin tavoin, vaikka yksikään alkuaineista, joista seos muodostui, ei itsessään ollut ferromagneettinen. Vaikka Heusler-seokset herättivätkin kiinnostusta niiden löytövuosina, laski kiinnostus niitä kohtaan huomattavasti useiksi vuosikymmeniksi löytövuosien jälkeen. Vasta 1980-luvulla kiinnostus Heusler-seoksiin palasi, kun yhdisteiden $MnNiSb$ ja Co_2MnSn ennustettiin käyttäytyvän puolimetallisen ferromagneetin tavoin. Nykyään Heusler-seoksissa tiedetään esiintyvän paljon erilaisia magneettisia ominaisuuksia. [3] Magneettisten ominaisuuksien tiedetään nykyään myös olevan vahvasti kytköksissä valenssielektronien konsentraatioon sekä yhdisteen kemiallisiin sidoksiin [12].

Valtaosa Heusler-seoksista järjestäytyy ferromagneettisesti ja kyllästyy heikossa ulkoisessa magneetikentässä. Mikäli Mn -atomit kantavat magneetista momenttia, niin kuin usein X_2MnZ tyyppisissä yhdisteissä tapahtuu, on magneettisen momentin arvo hyvin lähellä arvoa $4\mu_B$. Vaikka nämä yhdisteet luokitellaan metalleiksi, on niillä lokalisoituneita magneettisia ominaisuuksia. Tällaiset yhdisteet ovat hyviä malleja, kun tarkastellaan millaisia vaikutuksia atomien epäjärjestäytyneisyydellä ja elektronien konsentraation muutoksella on seosten magneettisiin ominaisuuksiin. [4]

Valtaosan Heusler-seoksista järjestäytyessä ferromagneetin tavoin, osa kuitenkin järjestäytyy antiferromagneetin tavoin. Erityisesti yhdisteet, jotka sisältävät $3d$ -elementin, joissa Mn -atomit Y -atomeina määrittävät magneettisen momentin. Kokeellisesti on pystytty havaitsemaan, että antiferromagneettista järjestäytymistä tapahtuu sekä Heusler-seoksilla että puoliheusler-seoksilla. Suotuisinta antiferromagneettinen järjestäytyminen on kuitenkin Heusler-seoksille, jotka kiteytyvät $B2$ kristallirakenteeseen, tämä johtuu pienemmistä Mn -atomien välisistä etäisyyksistä. [4]

Ferrimagneettinen järjestäytyminen on harvinaista Heusler-seoksissa. Sitä on pystytty ha-

vaitsemaan molemmissa sekä Heusler-seoksissa että puoli-Heusler-seoksissa, mutta vain kolmessa eri yhdisteessä, jotka ovat $CoMnSb$, Mn_2VAl ja Mn_2VGa . [4]

Puoli-heusler seoksissa magneettisuus johtuu Y -elementteinä toimivista Mn -atomeista tai harvinaisista maametalleista. Mn -atomeista koostuva puoli-Heusler-seos käyttäytyy puolimetallisen ferromagneetin tavoin, kun taas harvinaisesta maametallista koostuva käyttäytyy magneettisen puolijohteen tai puolimetallin tavoin. [7]

Taulukko 2. Magneettisuuden eri muodot Heusler-seoksille, joissa Y -atomeina toimivat $3d$ -siirtymämetallit. Taulukko lähteestä [4].

Y	X	Z	Magneettinen järjestäytyinen	Kiderakennerakenne
V	Mn	Al, Ga	FIM	$L2_1$
	Fe	Al, Ga	FM	$L2_1$
	Fe	Si	PM	$L2_1$
	Co	Al, Ga, Sn	FM	$L2_1$
Cr	Co	Al, Ga	FM	$L2_1$
	Fe	Al, Ga	FM	$L2_1$
Mn	Cu	Al, In, Sn	FM	$L2_1$
	Cu	Sb	AFM	$C1_b$
	Ni	Al	AFM	$B2$
	Ni	Sb	FM	$C1_b$
	Ni	Al, Ga, In, Sn, Sb	FM	$L2_1$
	Co	Al, Si, Ga, Ge, Sn	FM	$L2_1$
	Co	Sb	FIM	$C1_b$
	Fe	Al, Si	FM	$L2_1$
	Pd	Al	AFM	$B2$
	Pd	In	AFM	$L2_1-B2$
	Pd	Ge, Sn, Sb	FM	$L2_1$
	Pd	Sb	FM	$C1_b$
	Pd	Te	AFM	$C1_b$
	Rh	Al, Ga, In	FM	$B2$
	Rh	Ge, Sn, Pb	FM	$L2_1$
Rh	Sb	FM	$C1_b$	

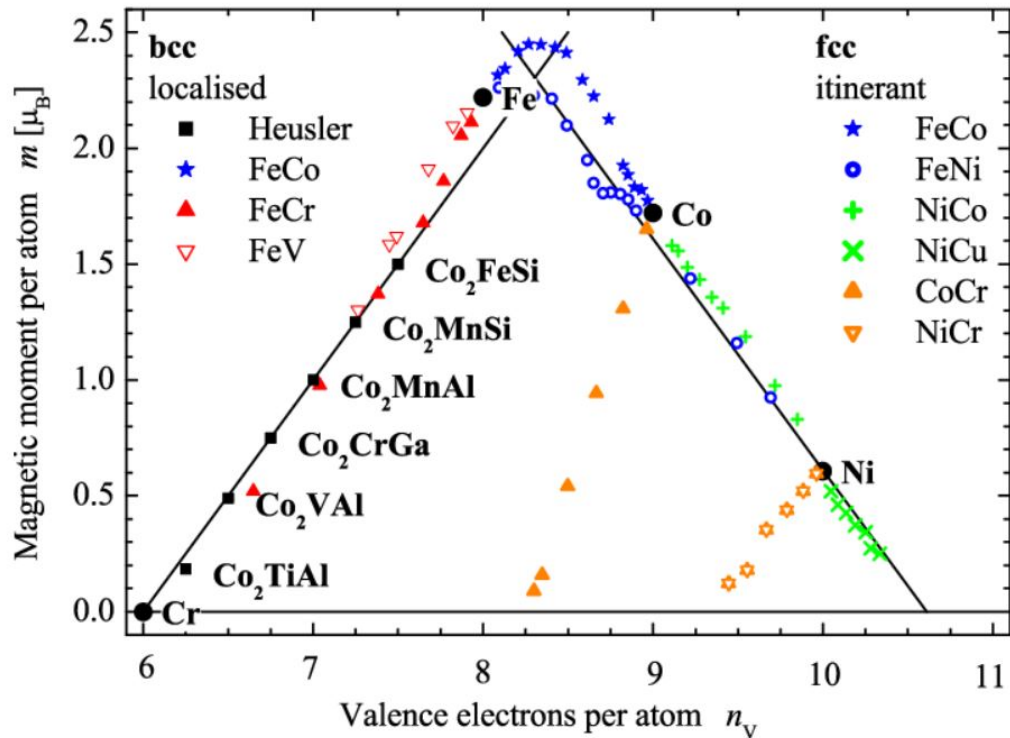
	Ru	Ga	FM	$C1_b$
	Au	Zn, Cu	AFM	$B2$
	Au	Al, Ga, In	AFM	$L2_1$
	Au	Sb	FM	$C1_b$
	Pt	Al, Ga	AFM	$L2_1$
	Pt	Ga	FM	$C1_b$
	Ir	Al	AFM	$L2_1$
	Ir	Ga	AFM	$C1_b$
Fe	Fe	Al, Si	FM	DO_3
	Co	Al, Si, Ga	FM	$L2_1$
Co	Fe	Ga	FM	$L2_1$
Ni	Fe	Al, Ga	PM	$L2_1$

Taulukossa 6 on esitetty millaisia eri magneettisuuden muotoja Heusler-seokset, jotka sisältävät $3d$ -siirtymämetallin Y -elementtinään sekä $3d$ -, $4d$ - tai $5d$ -alkuaineita X -elementtinä, voivat ilmentää koostumuksestaan riippuen. Taulukossa FIM merkitsee ferrimagneettia, FM ferromagneettia, PM paramagneettia ja AFM antiferromagnetismia. [4]

6.1 Slater-Pauling sääntö

Slater ja Pauling huomasivat että $3d$ -elementtien ja niiden binääristen seosten magneettinen momentti m voidaan arvioida keskimääräisten valenssielektronien määrästä atomia kohden. He kehittivät kuvassa 5 olevan käyrän, joka kantaa heidän nimeään Slater-Pauling käyrä, joka kertoo yhdisteen magneettisen momentin riippuvuuden valenssielektronien määrään. Materiaalit voidaan jakaa kahteen luokkaan valenssielektronien määrän perusteella. Mikäli valenssielektronien määrä on 8 tai vähemmän, sijoittuu yhdiste käyrän ensimmäiselle osaluokalle ja magnetismi on lokalisoitunutta. Valenssielektronien määrän puolestaan olessa 8 tai enemmän yhdiste sijoittuu käyrän toiselle puoliskolle ja magnetismi on ei ole sidottu yhteen paikkaan. Rauta on alkuaine joka sijoittuu tälle rajapinnalle 8:lla valenssielektronillaan. [3, 13]

Niissä yhdisteissä, joissa tietyt atomit kantavat magneettista momenttia, nämä atomit ovat



Kuva 5. Slater-Pauling käyrä. Kuva lähteestä [14]

erotettuja toisistaan siten, että niiden välissä sijaitsee tyypillisesti ei-magneettinen atomi. Tämänkaltaisissa yhdisteissä magneettisten momenttien voidaan sanoa olevan lokalisoitu-neita. Mikäli magneettista momenttia kantavat atomit ovat X -atomeita tai molempia sekä X - että Y -atomeita, voidaan tällaisissa yhdisteissä magnetismin katsoa olevan ei vain yhteen tiettyyn kohtaan sidottua. Tämä johtuu magneettista momenttia kantavien atomien lyhyistä välimatkoista toisiinsa nähden. [4]

Moni Heusler-seoksista seuraa Slater-Pauling käyrää. Magneettinen kokonaismomentti nou-dattaa tällöin kaavaa

$$M_H = N_V - 24. \quad (2)$$

Kaavassa N_V merkitsee valenssielektronien kokonaismäärää. 24 puolestaan merkitsee sitä, että yhtä yksikkökoppia kohden on 12 miehitettyä alaspäin olevaa spin tilaa [12]. Luku 24 saadaan kertomalla yhdisteen atomien määrä kuudella [13]. Heusler-seokset sijoittuvat käy-rän ensimmäiselle puoliskolle [3].

Kaavaa (2) käyttämällä saadaan siis, että esimerkiksi yhdisteen Ni_2MnSn , jonka valenssie-lektronien kokonaismäärä on 29, magneettinen kokonaismomentti on $5\mu_B$. Tämä ei kuiten-kaan vastaa kokeellisesti tutkijain saatuja arvoja. Tämä johtuu siitä, että kuten jo aikaisem-min todettiin tämänkaltaisissa yhdisteissä magneettinen momentti ei voi olla merkittävästi

suurempi kuin Mn atomin magneettinen momentti $4\mu_B$, sillä vain Mn atomi määrittää magneettisen käyttäytymisen X_2MnZ muotoa olevissa yhdisteissä. [4, 12]

Myös puoli-Heusler-seoksille voidaan laskea magneettiinen kokonaismomentti vastaavalla tavalla, kuten kaavalla (2). Koska puoli-Heusler-seokset ovat muotoa XYZ korvataan luku 24 luvulla $3 * 6 = 18$, täten kaava on muotoa [13]

$$M_{pH} = N_v - 18. \quad (3)$$

Jotta yhdiste noudattaisi Slater-Pauling sääntöä, tulee sen olla puolimetallinen ferromagneetti. Tästä johtuen spinien magneettinen momentti yhtä yksikkökoppia kohden täytyy olla kokonaisluku, sillä yhdiste ei muuten voi olla puolimetallien ferromagneetti. Jo hyvin pienikin poikkeama kokonaisluvusta aiheuttaa sen, että yhdiste ei enää ole puolimetallinen ferromagneetti. [13]

Suurin mahdollinen magneettinen momentti Heusler-seoksille olisi laskelmien valossa $7\mu_B$ ja puoli-Heusler-seoksille $5\mu_B$. Nämä maksimiarvot ovat kuitenkin erittäin vaikeita ellei mahdottomia saavuttaa, tämä johtuu d -tilojen hybridisaatiosta siirtymämetallien sp -tilojen kanssa. [15]

7 SOVELLUKSET

Koska Heusler-seoksissa esiintyy paljon erilaisia ominaisuuksia ja ilmiöitä, ovat ne hyvin mielenkiintoinen tutkimuskohde täysin uudenlaisten sovellusten kannalta. Heusler-seokset ovatkin jo osoittautuneet varsin lupaaviksi yhdisteiksi monenlaisiin sovelluksiin. Erityisesti puolimetalliset ferromagneetit ovat keränneet runsaasti mielenkiintoa, sillä niitä voidaan pitää potentiaalisina materiaaleina spintroniikan erilaisiin sovelluksiin [16]. Puolimetallisilla Heusler-seksilla on myös tapana pysyä puolimetallisina, vaikka niiden päälle asetettaisiin kerroksittin toisia Heusler-seoksia. Tämä ominaisuus luo valtavasti mahdollisuuksia löytää tai suunnitella materiaaleja, jotka ilmentävät juuri tietynlaisia ominaisuuksia tietynlaisia sovelluksia varten. [17]

7.1 Spintroniikka

Spintroniikalla tarkoitetaan laitteita, joiden toiminta perustuu elektronien varauksien sijaan elektronien spineihin. Kiinnostus tällaisia laitteita kohtaan kasvaa nopeasti, sillä niillä on valtavia etuja nopeudessa ja energian kulutuksessa verrattuna nykyisiin tavanomaisiin elektroniikkalaitteisiin. [18]

Heusler-seoksia alettiin pitää erityisen kiinnostavina materiaaleja spintroniikan laitteiden kannalta vuosina 2002- 2003. Teoreettisia ja kokeellisia tutkimuksia suoritettiin valtava määrä heti näiden vuosien jälkeen. Kiinnostusta nostatti erityisesti suuren magneto-resistanssin havaitseminen, joka mahdollistaa halpojen ja yksinkertaisten magneettisten sensorien valmistuksen. [1]

Puolimetalliset Heusler-seokset ovat erittäin lupaavia yhdisteitä spintroniikan sovelluksien kannalta, erityisesti juuri siksi, että ne ovat 100%:sti spin polarisoituneet Fermitasolla ja ne voivat omata suhteellisen korkeita Curie lämpötiloja T_C [16, 17].

7.2 Suprajohteet

Vuonna 1982 Ishiwaka et al. löysi ensimmäiset suprajohtavuutta ilmentävät Heusler-seokset. Nämä seokset olivat Pd_2RESn sekä $Pd_2RE Pb$, joissa RE merkitsee harvinaista maametallia. Nykypäivänä suprajohtavuutta ilmentäviä Heusler-seoksia on löydetty useampia. Suureksi ongelmaksi on kuitenkin osoittautunut se, että näiden seoksien kriittinen lämpötila on liian alhainen, jotta niitä voitaisiin menestyksekkäästi käyttää erilaisissa sovelluksissa [3].

Tyypillisesti suprajohtavuutta ilmenee sellaisissa Heusler-seoksissa, joilla on 27 valenssielektronia. Vyö-laskelmien perusteella näillä yhdisteillä ilmenee satulapiste pisteessä, jota kutsutaan L-pisteeksi energiandispersiokäyrällä Fermi-talalla tai sen läheisyydessä. Näihin satulapisteisiin viitataan usein nimellä van Hove singulariteetteina. Satulapisteet myös aiheittavat suuren energiatilatiheyden. Hyvä esimerkki suprajohtavasta Heusler-seoksesta on $Z2Ni_2Ga$, jolla on 27 valenssielektronia ja van Hove singulariteetti pisteessä L juuri Fermi-tason yläpuolella. Puoli-Heusler-seoksista ei ole todistettavasti löytynyt yhtään ainutta yhdistettä, joka käyttäytyisi suprajohteen tavoin. [3]

7.3 Aurinkokennot

Puoli-Heusler-seokset ovat lupaavia yhdisteitä aurinkokennojen valmistukseen, sillä niillä on samankaltainen väljä kiderakenne kuin kuparikiisulla, jota aurinkokennoissa tällä hetkellä käytetään absorboimaan auringonvaloa. Puoli-Heusler-seokset ja kuparikiisu olisivat hyvä yhdistelmä aurinkokennoissa saman suuruisten hilavakioidensa takia ja tästä syystä näiden kahden materiaalin rajapintojen voidaan odottaa sopivan hyvin yhteen. Uudenlaisten aurinkokennojen kehittäminen on suuren kiinnostuksen kohteena, sillä nykyisin käytettävät aurinkokennot sisältävä myrkyllistä kadmiumia (Cd), josta myrkyllisyyden takia haluttaisiin eroon. Puoli-Heusler-seokset korvaisivat täten puskurikerroksena toimivan CdS seoksen. Erityisesti juuri tähän tarkoitukseen puoli-Heusler-seoksista jo aikaisemmin kappaleessa 4 käsitellyt Nowotny-Juza seokset voisivat olla hyvinkin potentiaalinen vaihtoehto. Jotta absorboituneesta auringonvalosta saatavan energian energiahäviö pysyisi järkevissä rajoissa, ei puskuri materiaalina toimivan seoksen energia-aukko saisi olla pienempi kuin $2eV$ ja hilavakion tulisi olla lähellä arvoa $5,9\text{\AA}$. [2]

7.4 Topologiset eristeet

Topologinen eriste on hieman harhaan johtava termi, sillä se ei ole kokonaan eriste. Topologiset eristeet ovat pinnalta johtavia, mutta sisäosa on kokonaan eristävä. Sopivien materiaalien löytäminen topologisten eristeiden valmistukseen auttaisi todennäköisesti valtavasti teknologisessä keityksessä, sillä niille olisi tarvetta esimerkiksi kvanttietokoneissa. Erityisesti ternääriset puoli-Heusler-seokset ovat potentiaalisia materiaaleja topologisiksi eristeiksi. [19]

Topologisia eristeitä suunniteltaessa suora energia-aukko keskellä Brillouinin vyöhykettä pisteessä Γ on varsin toivottava. Topologiset eristesysteemit ovat kapean energia-aukon puolijohteita kuten esimerkiksi Bi_2Te_3 , jolla energia-aukko on $300meV$, sekä energia-aukottomat puolimetallit kuten $HgTe$. $HgTe$ voidaan luokitella energia-aukottomaksi puolijohteeksi, sillä kyseisellä yhdisteellä esiintyy osittaista p-tilojen degeneroitumista Fermi-energiassa. Tätä degeneroitumista voidaan lisätä rasiitusta lisäämällä. Heusler-seoksista noin 50 eri yhdistettä omaa samankaltaisen energia-aukkorakenteen kuin $HgTe$. [3] Tässä energia-aukkorakenteessa vyöt vaihtavat paikkaa Fermitason ympärillä [20]. Topologinen tila näissä energia-aukottomissa puolijohteissa voidaan saavuttaa lisäämällä rasiitusta tai suunnittelemalla sopiva kvanttikaivorakenne. Moni tämänkaltaisista energia-aukottomista puoli-Heusler seoksista sisältää harvinaisen maametallin, joilla on vahvasti korreloivat f-elektronit, joista aiheutuu erilaisia lisäominaisuuksia, jotka vaihtelevat suprajohtavuudesta magnetismiin ja raskas-fermioni käyt-

täytymiseen. [3]

7.5 Termoelektroniikka

Puoli-Heusler-seoksia pidetään potentiaalisina materiaaleina termoelektronisille muuntimille. Termoelektrisillä muuntimilla pyritään tuottamaan vihreämpää energiaa vähentämällä hiilidioksidi (CO_2) päästöjä muuntamalla esimerkiksi moottoreiden, teollisuus uunien ja kaasuputkien hukkaenergiaa sähköksi. Lisäksi erityisesti energian talteenotto ajoneuvojen pakokaasujen lämmöstä, tapana vähentää polttoaineen kulutusta, on herättänyt suurta kiinnostusta. Tehokkaasti toimivat termoelektriset muuntimet, jotka muuntavat lämpöä suoraan sähköksi, auttavat taistelussa ilmastonmuutosta vastaan vähentämällä fossiilisten polttoaineiden tarvetta ja kulutusta sekä ehkäisemällä ilmastonlämpenemistä. Tällä hetkellä tilanne on kuitenkin se, että parhaimmatkin jo kehitellyt muuntimet ovat liian tehottomia ollakseen taloudellisesti kannattavia, hyötysuhteiden ollessa niinkin alhaisia kuin 5 – 10%. Lisäksi tarvittavat materiaalit ovat kalliita. [2]

Puoli-Heusler-seokset, jotka ovat 18 valenssielektronia omaavia puolijohteita, ovat herättäneet kiinnostusta termoelektrisinä materiaaleina. Erityisesti kaksi seosta ovat osoittautuneet mielenkiintoisiksi nykypäivän tutkimuksissa. Nämä ovat $NiTiSn$ sekä $CoTiSb$, joista ensimmäinen yhdiste on n -tyypin ja seuraava p -tyypin puolijohdemateriaali. Näihin materiaalien rakenteisiin voidaan helposti lisätä atomeja, näin ollen vyörakennetta on helppo muunnella kemiallisesti. Materiaalien suuri lämmönjohtavuuskyky kuitenkin aiheuttaa ongelmia riittävän hyvän seoksen luonnissa. Tätä ongelmaa voidaan kuitenkin yrittää ratkaista nykyaikaisilla materiaalin lämmönjohtavuutta pienentävien tekniikoiden avulla, lisäksi erityisesti Heusler-seoksille sopivaa tekniikkaa on vasta kehitetty. Tekniikka on osoittautunut lupaavaksi ja sillä on saatu jo hyviä tuloksia. [2]

7.6 Magneettiset muistimetallit

Heusler-seoksista X_2MnZ ja X_2CoZ tyyppiset seokset ovat lupaavia yhdisteitä magneettisesti ohjailtavaksi muistimetalleiksi, johtuen niiden samankaltaisuudesta tunnettuun ja tarkoin tutkittuun magneettiseen muistimetalliin Ni_2MnGa . Magneettiset muistimetallit herättävät kiinnostusta muun muassa niiden potentiaalisen soveltuvuuden toimilaitteisiin takia. Näissä laitteissa venyymiä hallittaisiin ulkoisen magneettikentän avustuksella. [3]

7.7 Magneettiset jäädyttimet

Magneettinen jäädytys, joka perustuu magnetokaloriseen ilmiöön, on herättänyt suurta mielenkiintoa energiatehokkuutensa ja ympäristöystävällisyytensä vuoksi. Juurikin näistä syistä johtuen magneettisella jäädytyksellä haluttaisiin korvata nykyisin yleisesti käytössä olevat höyrykiertojäähdytinteknologiat. [21] Vuonna 1999 esitellyn magneettisen jäädytyslaitteen toimivan prototyypin käänteistä magnetokalorista ilmiötä ilmentävänä materiaalina käytettiin gadoliniumia. Gadolinium on kuitenkin erittäin kallis materiaali, tästä johtuen gadoliniumiin perustuvien magneettisten jäädytyslaitteiden valmistaminen ei ole taloudellisesti kannattavaa. Heusler-seokset ovat kuitenkin osoittautuneet lupaaviksi materiaaleiksi tähän tarkoitukseen. Tarkemmin sanottuna ferroagneettiset Ni_2MnZ seokset, joissa Z merkitsee alkuaineita Ga , In , Sn tai Sb . [9] Nämä seokset ilmentävät magnetokalorista ilmiötä marteensittisen muutoksen läheisyydessä [21]. Magnetokalorisen ilmiön syntyminen on kuvailtu tarkemmin kappaleessa 5.3.

8 YHTEENVETO

Kaiken kaikkiaan Heusler- ja puoli-Heusler-seokset ovat hyvin laaja ja monipuolinen joukko erilaisia yhdisteitä, jotka omaavat valtavan kirjon erilaisia ominaisuuksia. Erityisesti magneettiset ominaisuudet ja niihin liittyvät erilaiset ilmiöt ovat varsin mielenkiintoinen tutkimuksen kohde. Lukuisten erilaisten ominaisuuksien vuoksi ne ovat osoittautuneet varsin mielenkintoisiksi seoksiksi uudenlaisten laitteiden ja sovellusten kehityksen kannalta. On todennäköistä, että Heusler-seokset tulevat olemaan tulevaisuudessakin jatkuvan tutkimuksen alla ja niiden soveltuvuutta aina mitä ihmeellisimpiin sovelluksiin tullaan tarkoin pohtimaan.

Lähteet

- [1] C. Felser ja G. H. Fecher, toim., *Spintronics*. Springer Netherlands, 2013. DOI: 10.1007/978-90-481-3832-6. url: <https://doi.org/10.1007/978-90-481-3832-6>.
- [2] F Casper, T Graf, S Chadov, B Balke ja C Felser, ”Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications”, *Semiconductor Science and Technology*, vol. 27, nro 6, 2012. DOI: 10.1088/0268-1242/27/6/063001. url: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/6/063001>.
- [3] T. Graf, C. Felser ja S. S. Parkin, ”Simple rules for the understanding of Heusler compounds”, *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 39, nro 1, s. 1–50, 2011. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001. url: <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>.
- [4] E. Şaşıoğlu, *First-principles study of the exchange interactions and Curie temperature in Heusler alloys*, 2006. DOI: 10.25673/3717. url: <https://opendata.uni-halle.de//handle/1981185920/10502>.
- [5] I. Galanakis, P. H. Dederichs ja N. Papanikolaou, ”Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys”, *Physical Review B*, vol. 66, nro 13, 2002. DOI: 10.1103/physrevb.66.134428. url: <https://doi.org/10.1103/physrevb.66.134428>.
- [6] H. C. Kandpal, C. Felser ja R. Seshadri, ”Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, nro 5, s. 776–785, helmikuu 2006. DOI: 10.1088/0022-3727/39/5/s02. url: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/5/s02>.
- [7] C. Felser, L. Wollmann, S. Chadov, G. H. Fecher ja S. S. P. Parkin, ”Basics and prospective of magnetic Heusler compounds”, *APL Materials*, vol. 3, nro 4, s. 041518, huhtikuu 2015. DOI: 10.1063/1.4917387. url: <https://doi.org/10.1063/1.4917387>.

- [8] I. Galanakis, "Orbital magnetism in the half-metallic Heusler alloys", *Physical Review B*, vol. 71, nro 1, tammikuu 2005. DOI: 10.1103/physrevb.71.012413. url: <https://doi.org/10.1103/physrevb.71.012413>.
- [9] V. D. Buchelnikov ja V. V. Sokolovskiy, "Magnetocaloric effect in Ni-Mn-X (X = Ga, In, Sn, Sb) Heusler alloys", *The Physics of Metals and Metallography*, vol. 112, nro 7, s. 633–665, joulukuu 2011. DOI: 10.1134/s0031918x11070052. url: <https://doi.org/10.1134/s0031918x11070052>.
- [10] Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, H. C. Xuan, B. X. Gu ja Y. W. Du, "Low-field inverse magnetocaloric effect in Ni_{50-x}Mn_{39x}Sn₁₁ Heusler alloys", *Applied Physics Letters*, vol. 90, nro 4, s. 042 507, tammikuu 2007. DOI: 10.1063/1.2435593. url: <https://doi.org/10.1063/1.2435593>.
- [11] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose ja O. Mryasov, "All-Heusler alloy" current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance", *Applied Physics Letters*, vol. 94, nro 22, s. 222 501, kesäkuu 2009. DOI: 10.1063/1.3126962. url: <https://doi.org/10.1063/1.3126962>.
- [12] S. E. Kulkova, S. V. Eremeev, T. Kakeshita, S. S. Kulkov ja G. E. Rudenski, "The Electronic Structure and Magnetic Properties of Full- and Half-Heusler Alloys", *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 47, nro 3, s. 599–606, 2006. DOI: 10.2320/matertrans.47.599. url: <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.599>.
- [13] G. H. Fecher, H. C. Kandpal, S. Wurmehl, C. Felser ja G. Schönhense, "Slater-Pauling rule and Curie temperature of Co₂-based Heusler compounds", *Journal of Applied Physics*, vol. 99, nro 8, 08J106, huhtikuu 2006. DOI: 10.1063/1.2167629. url: <https://doi.org/10.1063/1.2167629>.
- [14] J. Winterlik, S. Chadov, A. Gupta, V. Alijani, T. Gasi, K. Filsinger, B. Balke, G. H. Fecher, C. A. Jenkins, F. Casper, J. Kübler, G.-D. Liu, L. Gao, S. S. P. Parkin ja C. Felser, "Design Scheme of New Tetragonal Heusler Compounds for Spin-Transfer Torque Applications and its Experimental Realization", *Advanced Materials*, vol. 24, nro 47, s. 6283–6287, syyskuu 2012. DOI: 10.1002/adma.201201879. url: <https://doi.org/10.1002/adma.201201879>.

- [15] I. Galanakis, P. H. Dederichs ja N. Papanikolaou, "Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys", *Physical Review B*, vol. 66, nro 17, marraskuu 2002. DOI: 10.1103/physrevb.66.174429. url: <https://doi.org/10.1103/physrevb.66.174429>.
- [16] I Galanakis ja P. Mavropoulos, "Spin-polarization and electronic properties of half-metallic Heusler alloys calculated from first principles", *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, nro 31, s. 315213, heinäkuu 2007. DOI: 10.1088/0953-8984/19/31/315213. url: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/31/315213>.
- [17] J. Ma, V. I. Hegde, K. Munira, Y. Xie, S. Keshavarz, D. T. Mildebrath, C. Wolverton, A. W. Ghosh ja W. H. Butler, "Computational investigation of half-Heusler compounds for spintronics applications", *Physical Review B*, vol. 95, nro 2, tammikuu 2017. DOI: 10.1103/physrevb.95.024411. url: <https://doi.org/10.1103/physrevb.95.024411>.
- [18] T. Taniyama, E. Wada, M. Itoh ja M. Yamaguchi, "Electrical and optical spin injection in ferromagnet/semiconductor heterostructures", *NPG Asia Materials*, vol. 3, nro 7, s. 65–73, heinäkuu 2011. DOI: 10.1038/asiamat.2011.84. url: <https://doi.org/10.1038/asiamat.2011.84>.
- [19] H. Lin, L. A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R. J. Cava, A. Bansil ja M. Z. Hasan, "Half-Heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena", *Nature Materials*, vol. 9, nro 7, s. 546–549, toukokuu 2010. DOI: 10.1038/nmat2771. url: <https://doi.org/10.1038/nmat2771>.
- [20] D. Xiao, Y. Yao, W. Feng, J. Wen, W. Zhu, X.-Q. Chen, G. M. Stocks ja Z. Zhang, "Half-Heusler Compounds as a New Class of Three-Dimensional Topological Insulators", *Physical Review Letters*, vol. 105, nro 9, elokuu 2010. DOI: 10.1103/physrevlett.105.096404. url: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.105.096404>.
- [21] J Du, Q Zheng, W. J. Ren, W. J. Feng, X. G. Liu ja Z. D. Zhang, "Magnetocaloric effect and magnetic-field-induced shape recovery effect at room temperature in ferromagnetic Heusler alloy Ni–Mn–Sb", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40,

nro 18, s. 5523–5526, elokuu 2007. DOI: 10.1088/0022-3727/40/18/001.

url: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/18/001>.

Taulukot

1	Erilaiset atomien järjestäytymismahdollisuudet Heusler-seoksissa [1]. . . .	9
2	Magneettisuuden eri muodot Heusler-seoksille, joissa <i>Y</i> -atomeina toimivat <i>3d</i> -siirtymämetallit. Taulukko lähteestä [4].	16

Kuvat

1	Heusler-seoksien $L2_1$ -rakenne. Kuva lähteestä [1].	8
2	Puoli-Heusler-seoksien $C1_b$ -rakenne. Kuva lähteestä [1].	9
3	$[CoSb]^{4-}$ ionin muodostuminen <i>Co</i> ja <i>Sb</i> atomeista. Kuva lähteestä [3]. . . .	10
4	Band Gapin muodostuminen yhdisteessä <i>TiCoSb</i> . Kuva lähteestä [3].	11
5	Slater-Pauling käyrä. Kuva lähteestä [14]	18