На правах рукописи

Семянникова Алена Александровна

ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН).

Научный Марченков Вячеслав Викторович, д. ф.-м. н., г.н.с., зав.
 руководитель: лабораторией низких температур, ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН), г. Екатеринбург.

Официальные Комогорцев Сергей Викторович, д. ф.-м. н., с.н.с., зав. оппоненты: лабораторией физики магнитных пленок, Институт Физики им. Л.В. Киренского СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск.

> Кудасов Юрий Бориславович, д. ф.-м. н., доцент, г.н.с., ФГУП Российский федеральный ядерный центр – ВНИИЭФ, г. Саров.

ВедущаяФГБУНИнститутрадиотехникииэлектроникиим.организация:В.А. Котельникова РАН, г. Москва.

Защита состоится 10 ноября 2023 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.1.133.01 на базе ИФМ УрО РАН по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте Института www.imp.uran.ru.

Автореферат разослан «____» ____ 2023 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.133.01

д.ф.-м.н.

Чарикова Татьяна Борисовна

Общая характеристика работы

Актуальность диссертационной работы, посвященной исследованию электронных и магнитных свойств сплавов Гейслера на основе Со, связана с большим интересом научного сообщества к соединениям такого типа. В настоящее время число работ, посвященных сплавам Гейслера в состоянии полуметаллического ферромагнетика в системе Scopus превышает 3500. Температура Кюри многих сплавов Гейслера превышает комнатную, что является преимуществом по сравнению с другими материалами с высокой степенью спиновой поляризации. Сплавы Гейслера могут использоваться в спинтронике в области комнатных температур.

Сплавы Гейслера – это широкий класс интерметаллических соединений, большинство из которых имеют формулу *XYZ* или X_2YZ , где *X* и *Y* – как правило, переходные металлы, а *Z* – *s*- и *p*-элементы III-V групп таблицы Менделеева. Необычные свойства таких сплавов были обнаружены Ф. Гейслером еще в 1903 году. К настоящему времени известно около 1500 различных соединений Гейслера.

В 1983 году впервые было предсказано состояние полуметаллического ферромагнетизма в половинных сплавах Гейслера, таких как NiMnSb [1], в которых можно реализовать 100 % степень поляризации носителей заряда по спину. В полуметаллическом ферромагнетике (ПМФ) (рисунок 1 (а)) для электронных состояний со спином «вверх» отсутствует щель на уровне Ферми E_F , и соответствующие носители тока проявляют металлическое поведение, а для электронных состояний со спином «вниз» имеется щель на E_F [2]. Сплавы Гейслера с высокой степенью спиновой поляризации и высокими значениями температуры Кюри привлекают особый интерес с точки зрения спинтроники, особенно в области комнатных температур, тогда как, например, ферромагнитный полупроводник EuO, обладающий поляризованными по спину носителями заряда, имеет температуру Кюри всего T_C = 69 K [3].

В настоящее время известно большое количество теоретических, а также экспериментальных работ, посвященных исследованию ПМФ сплавов Гейслера, см., например, [4-7]. Интерес к исследованию таких материалов продолжает возрастать,

поскольку область применения таких соединений шире, чем ранее обнаруженных материалов с поляризованными по спину носителями заряда.



Рисунок 1 – Схематический вид плотности состояний *N*(*E*) как функции энергии *E*: (а) ПМФ; (б) СБП

В 2008 году был предсказан новый класс материалов – спиновые бесщелевые полупроводники (СБП) (рисунок 1 (б)) [8], в которых энергетическая щель равна нулю для электронных состояний со спином «вверх», т.е. дно зоны проводимости касается потолка валентной зоны на уровне Ферми, а для состояний со спином «вниз» имеется щель, как и в случае ПМФ. В СБП электроны и/или дырки полностью поляризованы по спину [9]. В таких материалах существует возможность регулирования величины энергетической щели при варьировании состава, а значит, и управления электронными свойствами. Наиболее изученным СБП среди сплавов Гейслера является Mn₂CoAl [10].

В качестве объектов исследования были выбраны соединения Гейслера на основе кобальта, а именно, $Co_2 YSi$, где Y-компонента изменяется в ряду Ti, V, Cr, Mn, Fe, и Co_2MnZ , где Z-компонента изменяется в ряду Al, Ga, Ge, Si, Sn. Систематического изучения изменения электронных транспортных, оптических и магнитных свойств таких соединений в зависимости от их состава ранее не проводилось.

Цель работы – установление закономерностей поведения электронных и магнитных характеристик сплавов Гейслера Co_2YSi и Co_2MnZ (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe; Z = Al, Ga, Ge, Si, Sn).

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтез соединений Гейслера $Co_2 YSi$, $Co_2 MnZ$ (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe; Z =

Al, Ga, Ge, Si, Sn), аттестация их кристаллической структуры.

2. Исследование электронных и магнитных свойств сплавов Co₂*Y*Si при изменении *Y*-компоненты, т.е. числа валентных 3*d*-электронов, и установление взаимосвязи между указанными характеристиками.

3. Изучение электронных транспортных, магнитных и оптических характеристик соединений Co₂MnZ при изменении Z-компоненты и установление взаимосвязи между указанными характеристиками.

Положения, выносимые на защиту:

1. В сплавах $Co_2 YSi$ (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe) при изменении числа валентных 3*d*-электронов значения остаточного малые электросопротивления И коэффициентов аномального эффекта Холла и большие величины спонтанной намагниченности и оптической проводимости наблюдаются в случае сплавов Co_2MnSi и Co_2FeSi с числом валентных электронов z равным 29 и 30, соответственно. Напротив, для сплавов Co₂TiSi, Co₂VSi и Co₂CrSi с z = 26, 27 и 28 наблюдаются большие значения остаточного сопротивления и аномального коэффициента Холла, сравнительно малые спонтанная намагниченность и оптическая проводимость. Обнаруженные особенности поведения электронных и магнитных характеристик можно объяснить закономерностями изменения плотности электронных состояний на уровне Ферми для этих соединений.

2. Сплавы Co₂MnSi, Co₂MnGe и Co₂MnSn имеют малое остаточное электросопротивление, а также малые величины коэффициентов нормального и аномального эффекта Холла, и относительно большие значения спонтанной намагниченности. В сплавах Co₂MnAl и Co₂MnGa значения остаточного электросопротивления, коэффициентов нормального и аномального эффекта Холла достаточно большие, а величины спонтанной намагниченности сравнительно невелики. Полученные закономерности хорошо коррелируют с плотностью электронных состояний на уровне Ферми.

3. Правило Муиджи не выполняется для сплавов Co₂VSi и Co₂CrSi: несмотря на очень большую для металлических соединений величину остаточного сопротивления $\rho_0 \sim 300$ мкОм·см в случае Co₂VSi и Co₂CrSi, температурный

коэффициент сопротивления положителен во всей исследованной области температур от 4,2 К до 300 К.

Научная и практическая значимость. Полученные результаты позволили установить основные закономерности поведения и взаимосвязи структурных, магнитных и электронных характеристик при изменении составов сплавов Гейслера Co_2YSi (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe) и Co_2MnZ (Z = Al, Ga, Ge, Si, Sn). Кроме фундаментальной важности проведенных исследований, полученные результаты могут оказаться полезными и с практической точки зрения при разработке новых материалов для спинтроники.

Научная новизна:

1. Установлена взаимосвязь электронных транспортных характеристик, оптической проводимости и магнитных характеристик с особенностями электронной структуры в сплавах Co₂*Y*Si при последовательном изменении *Y*-компоненты в результате комплексных исследований.

2. Экспериментально обнаружено, что в сплавах Co₂MnZ при изменении Z-компоненты существуют устойчивые закономерности поведения электронных и магнитных характеристик и их взаимосвязь с плотностью электронных состояний вблизи уровня Ферми.

Достоверность результатов обусловлена применением современных апробированных методов исследования с использованием высокочувствительной регистрирующей аппаратуры, анализом погрешностей измерений, многократной воспроизводимостью экспериментальных результатов, в том числе полученных на разных установках в различных научных центрах, и их согласием с литературными данными в случаях, когда такие данные имеются.

Апробация работы. Основные результаты докладывались лично автором на следующих международных и всероссийских конференциях: IEEE International Magnetics Conference – INTERMAG, Лион, Франция, 2021; 65th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM 2020), Флорида, США, 2020; VII Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» (EASTMAG-2019), Екатеринбург, 2019;

International Conference Functional Materials (ICFM 2021), Крым, 2021; VIII Международной молодежной научной школе-конференции Современные проблемы физики и технологий, Москва, 2019; Двадцать пятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-25), Крым, 2019; Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-19, 20), Екатеринбург, 2018, 2019.

Диссертационная работа выполнена в рамках государственного задания МИ-НОБРНАУКИ России (тема «Спин» № 122021000036-3) при поддержке гранта РФФИ 20-32-90065, в котором автор выступал в качестве исполнителя.

Личный вклад. В диссертации изложены экспериментальные результаты, полученные лично автором, а также под руководством и совместно со своим научным руководителем. Автор принимал непосредственное участие в формулировке цели и задач исследований, проведении экспериментальных исследований, обработке экспериментальных данных, в обсуждении полученных результатов, формулировке основных выводов, написании статей и тезисов докладов и их представлении на конференциях различного уровня. Сплавы Гейслера Co_2YSi (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe) изготовлены к.ф.-м.н. П.Б. Терентьевым, сплавы Гейслера Co_2MnZ (Z = Al, Ga, Ge, Si, Sn) – в секторе синтеза сплавов и монокристаллов ИФМ УрО РАН (к.т.н. Ю.Н. Акшенцев, к.т.н. Д.И. Давыдов). Расчеты плотности электронных состояний выполнены к.ф.-м.н. А.В. Лукояновым. Автор принимал непосредственное участие в проведении структурной аттестации образцов под руководством к.ф.-м.н. Е.Б. Марченковой и к.х.н. Е.И. Патракова, подготовке образцов к измерениям электронных транспортных и магнитных свойств, проведении измерений. Измерения температурных зависимостей электросопротивления проведены автором лично. Оптические свойства изучались совместно с к.ф.-м.н. Е.И. Шредер. Часть магнитных измерений и измерений эффекта Холла проводились в Атоминституте Технического университета Вены (Австрия) (д.ф.-м.н. В.В. Марченков, Н.W. Weber, М. Eisterer), Шанхайского электроэнергетического университета (Китай) (Т. Gao), а также в Центре коллективного пользования ИФМ совместно с д.ф.-м.н. В.Н. Неверовым, к.ф.-м.н. А.В. Королевым. Автором лично выполнена основная часть обработки полученных данных. Статьи по теме диссертации написаны автором совместно с соавторами.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 статей в научных журналах, определенных Перечнем ВАК и индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения. Текст диссертации, включая 46 рисунков и 12 таблиц, занимает 110 страниц. Список литературы содержит 72 наименования.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Содержание диссертации соответствует пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» Паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность исследований, проводимых в работы, рамках диссертационной формулируется цель, ставятся задачи исследования, отмечается научная новизна И практическая значимость представляемой работы.

В первой главе приводится краткий обзор научной литературы и современное состояние теоретических и экспериментальных исследований сплавов Гейслера на основе Со. Особое внимание уделено состояниям ПМФ и СБП, которые могут реализоваться в сплавах Гейслера. Подробно рассматриваются литературные данные об электронных и магнитных свойствах этих сплавов. В конце главы сформулирована постановка задачи диссертационного исследования.

Во второй главе представлены методы синтеза сплавов и приготовления образцов исследуемых соединений Гейслера. Поликристаллические сплавы Co₂*Y*Si (*Y* = Ti, V, Cr, Mn, Fe) и Co₂Mn*Z* (*Z* = Al, Si, Ga, Ge, Sn) были приготовлены как в индукционной печи, так и методами дуговой плавки. Аттестация синтезированных материалов выполнена в ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН с использованием растрового электронного микроскопа «QUANTA 200» с системой Pegasus для структурно-текстурного анализа EBSD и с энергодисперсионным спектрометром EDAX для элементного анализа. Рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновских дифрактометрах «ДРОН-3», «ДРОН-6» и Empyrean («PANalytical»). На рисунке 2 показано, что все полученные сплавы имеют кубическую структуру $L2_1$, о чем свидетельствует наличие Брэгговских пиков сверхструктуры типа 111 и 200.



Рисунок 2 – Рентгенограммы сплавов Co₂*Y*Si, Co₂Mn*Z* при *T* = 300 K

Измерения электросопротивления проводились по общепринятой 4-точеченой методике. Измерения намагниченности проводились на магнитометрических установках MPMS-XL-5, MPMS XL-7, PPMS-9. Измерения эффекта Холла проводились на установках 17 Tesla measurement station, PPMS-9, установке фирмы «Oxford Instruments». Измерения оптических постоянных выполнены эллипсометрическим методом Битти при комнатной температуре на автоматизированной установке лаборатории оптики металлов ИФМ УрО РАН. **Третья глава** посвящена исследованию электронных и магнитных свойств сплавов Гейслера Co₂*Y*Si (*Y* = Ti, V, Cr, Mn, Fe). На рисунке 3 (a) представлены температурные зависимости электросопротивления сплавов Co₂*Y*Si (*Y* = Ti, V, Cr, Mn, Fe). Видно, что все соединения обладают металлическим типом проводимости, т.е. сопротивление возрастает с температурой. Поскольку масштаб рисунка 3 (a) не позволяет провести сравнение вида температурных зависимостей, построен рисунок 3 (б), где по оси ординат отложена величина относительного сопротивления ($\rho - \rho_0$)/ ρ_0 , где ρ_0 – остаточное сопротивления от температуры становится линейной при высоких температурах (*T* > 100 K) для Co₂MnSi, Co₂FeSi (рисунок 3 (б)), что означает «сильную» металлическую зависимость. Ослабление температурной зависимости сопротивления при высоких температурах может наблюдаться в «высокорезистивных» металлах [11].



Рисунок 3 – (а) Температурные зависимости электросопротивления; (б) температурные зависимости относительного электросопротивления; (в) дисперсия оптической проводимости Co₂YSi

B соединениях Co₂VSi И Co₂CrSi наблюдается величина электросопротивления $\rho \sim 300$ мкОм·см (рисунок 3 (a)). Согласно правилу Муиджи (Mooij rule) [11, 12], в металлических системах со статическим беспорядком, т.е. с удельным сопротивлением ρ > (150-200) мкОм·см, обычно наблюдается отрицательный температурный коэффицент сопротивления (ТКС). Однако в соединениях Co₂VSi и Co₂CrSi данное правило не выполняется, ТКС положительный, хотя и небольшой.

На рисунке 3 (в) приведена оптическая проводимость σ исследованных сплавов в области энергий падающего света E=(0,15-5,0) эВ. Видно, что кривые оптической проводимости исследованных сплавов делятся на 2 группы по характеру частотной зависимости. Сплавы Co₂FeSi и Co₂MnSi имеют зависимость σ , типичную для металлов, т.е. рост поглощения (друдевский подъем) происходит в инфракрасной области, а основная полоса поглощения находится в видимой и ультрафиолетовой области спектра. Для Co₂CrSi отсутствует выраженный друдевский подъем. Принципиально другой характер частотной зависимости оптической проводимости имеют сплавы Co₂TiSi, Co₂VSi. Основной особенностью оптических спектров этих сплавов является отсутствие друдевского подъема вплоть до длинноволновой границы исследованного интервала.

На рисунке 4 (а) приведены полевые зависимости намагниченности M(H), а на рисунке 4 (б) полевые зависимости сопротивления Холла $\rho_{xy}(H)$ Co₂YSi (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe) при T = 4,2 K. В таблице 1 приведены число валентных электронов z, остаточное сопротивление ρ_0 , спонтанная намагниченность $M_{s exp}$, нормальный R_0 и аномальный R_s коэффициенты Холла, концентрация *n* и подвижность μ носителей заряда, степень спиновой поляризации¹ P [13, 14, 15] и плотность электронных состояний N [A1] сплавов Co₂YSi (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe).

Видно, что в случае Co_2VSi оценка концентрации носителей заряда завышена, поскольку коэффициент R_0 имеет малую величину, т.е. в данном соединении имеются разные типы носителей. В Co_2YSi при изменении числа

¹ Приводятся литературные данные.

валентных электронов в ряду Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe при z = 27 и 30, т.е. для V и Fe, соответственно, происходит смена основного типа носителей заряда (смена знака R_0). Co₂FeSi также имеет малое значение R_0 .



Таблица 1 – Число валентных электронов z, ρ_0 , $M_{s exp}$, R_0 , R_s , n, μ , P и плотность электронных состояний N (состояния /(эВ · ячейка)) на E_F сплавов Co₂YSi (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe)

Сплав	Z.	<i>р</i> о, мкОм∙см	$M_{ m sexp},$ $\mu_{ m B}/\phi.e.$	<i>R</i> ₀ , 10 ⁻⁴ см ³ /Кл	<i>R</i> _s , 10 ⁻² см ³ /Кл	<i>n</i> , 10 ²² см ⁻³	<i>μ,</i> см²/В·с	P, %	Ν
Co ₂ TiSi	26	155	1,69	4,9 ±0,3	3,80 ± 0,04	1,3	3,2	24 [13]	4,80
Co ₂ VSi	27	294	0,21	$-0,9 \pm 0,7$	$29,5\pm0,6$	7,0	0,4	35 [13]	1,50
Co ₂ CrSi	28	324	0,04	$-2,6 \pm 0,4$	33 ± 1	2,4	1,0	80 [13]	1,00
Co ₂ MnSi	29	16	4,76	$-1,5 \pm 0,1$	$0,040 \pm 0,001$	4,0	9,7	93 [14]	2,02
Co ₂ FeSi	30	10	3,50	$0,74 \pm 0,04$	0,025 ±0,001	8,4	7,4	57 [15]	3,90

Стоит отметить, что соединения Co₂MnSi и Co₂FeSi имеют высокую концентрацию и подвижность носителей заряда, что согласуется с данными по электросопротивлению и говорит о «сильных» металлических свойствах.

Коэффициент R_s превышает R_0 на два-три порядка, что характерно для магнитных материалов. Во всех случаях, независимо от типа носителей заряда, коэффициенты аномального эффекта Холла являются положительными.

Измерения проводились на поликристаллических образцах, поэтому оценки концентрации n и подвижности μ носителей заряда носят только качественный характер. Кроме того, использовалось однозонное приближение, хотя на самом деле исследуемые сплавы имеют гораздо более сложную электронную структуру, т.е. поверхность Ферми каждого из исследованных соединений состоит из нескольких листов как электронного, так и дырочного типа. Для точного определения знака, концентрации и подвижности носителей тока, их вклада в электронные транспортные свойства необходимы данные о деталях их поверхностей Ферми, которые в настоящее время отсутствуют. Поэтому для оценки концентрации и подвижности носителей заряда использовалась однозонная модель, которая дает разумные результаты за исключением Co₂VSi, когда концентрации электронов и дырок близки друг к другу.

Поскольку кинетические свойства металлов в основном определяются плотностью электронных состояний N на уровне Ферми E_F , то можно ожидать, что кинетические коэффициенты (электросопротивление, эффект Холла и др.) в этих соединениях будут меняться при изменении числа валентных 3d-электронов. Чтобы проверить данное предположение, были построены зависимости остаточного электросопротивления, спонтанной намагниченности, коэффициентов нормального и аномального эффекта Холла, концентрации и подвижности носителей заряда, а также коэффициентов спиновой поляризации в зависимости от числа валентных электронов z.

На рисунке 5 (а) приведена зависимость плотности электронных состояний N на уровне Ферми от числа валентных электронов для сплавов Co₂*Y*Si, согласно данным таблицы 1. Каждой точке на графиках соответствует конкретное соединение Co₂*Y*Si, но для удобства указаны лишь названия *Y*-элементов каждого из сплавов. При сравнении рисунков 5 (а) и 5 (б) видно, что зависимость коэффициента нормального эффекта Холла R_0 от числа валентных электронов ведет себя подобно

плотности электронных состояний N на $E_{\rm F}$.



Рисунок 5 – (а) Плотность электронных состояний на *E*_F и (б) коэффициенты нормального эффекта Холла в зависимости от числа валентных электронов

На рисунке 6 (а) показано, что зависимости остаточного сопротивления и коэффициентов аномального эффекта Холла R_s от числа валентных электронов подобны друг другу. Остаточное сопротивление ρ_0 сильно зависит от процессов рассеяния, поэтому вид зависимости несколько отличается от плотности электронных состояний. Аномальный коэффициент Холла R_s , кроме спин-орбитального взаимодействия, может определяться механизмами рассеяния, поэтому его зависимость от числа валентных электронов аналогична зависимости остаточного сопротивления.

На рисунке 6 (б) показана оптическая проводимость 6 при энергии E = 0,155 эВ, измеренная при комнатной температуре, и проводимость $1/\rho_{RT}$ при T = 300 К в зависимости от числа валентных электронов. Видно, что поведение этих зависимостей коррелирует между собой. Исключением является Co₂CrSi, сопротивление которого велико (рисунок 3 (а)), а величина оптической проводимости занимает «промежуточное» положение среди других исследованных соединений, согласно рисунку 3 (в).

На рисунке 6 (в) построена спонтанная намагниченность $M_{s exp}$ и степень спиновой поляризации *P* [13, 14, 15] в зависимости от числа валентных электронов. Видно, что с изменением числа валентных электронов спонтанная

намагниченность имеет минимум при z = 28, тогда как коэффициент аномального эффекта Холла R_s (рисунок 6 (a)) при данном числе валентных электронов имеет максимум.



Рисунок 6 – (а) Остаточное сопротивление ρ_0 и коэффициенты аномального эффекта Холла R_s ; (б) оптическая проводимость 6 и проводимость $1/\rho_{RT}$ при комнатной температуре; (в) спонтанная намагниченность $M_{s exp}$ и степень спиновой поляризации P [13, 14, 15] в зависимости от числа валентных электронов сплавов Co₂*Y*Si

Исследованные соединения можно разделить на две группы. Первая состоит из ПМФ-соединений Co₂FeSi и Co₂MnSi, которые обладают низким остаточным сопротивлением, высокой концентрацией и подвижностью носителей заряда, небольшим аномальным коэффициентом Холла, высокой спонтанной намагниченностью. Вторая группа состоит из сплавов Co₂TiSi, Co₂VSi и Co₂CrSi, для которых наблюдается высокое остаточное сопротивление, большое значение аномального коэффициента эффекта Холла, низкая подвижность носителей заряда и малая спонтанная намагниченность, а также оптическая проводимость, не имеющая друдевского подъема.

Обнаружено, что поведение остаточного электросопротивления, спонтанной намагниченности, коэффициентов нормального и аномального эффекта Холла, оптической проводимости на инфракрасных частотах и степени спиновой поляризации носителей заряда в зависимости от числа валентных электронов имеют одинаковый характер.

Установлено, что для сплавов Co_2YSi (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe) изменение числа валентных 3d-электронов приводит к изменению плотности электронных состояний на уровне Ферми, что влечет за собой соответствующие изменения следующих характеристик: остаточного электросопротивления, нормального и аномального коэффициентов эффекта Холла, оптической проводимости, спонтанной намагниченности.

В четвертой главе представлены результаты комплексных исследований электронных, магнитных, оптических свойств, а также эффекта Холла Co₂MnZ (Z = Al, Ga, Ge, Si, Sn) при изменении элемента Z, т.е. при изменении числа *р*-электронов. На рисунке 7 (а) представлены температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ Co₂MnZ (Z = Al, Ga, Ge, Si, Sn).



Видно, что $\rho(T)$ всех сплавов имеет металлический вид. Поскольку в масштабе рисунка 7 (а) трудно сравнить вид температурных зависимостей, построен рисунок 7 (б), по оси ординат отложена величина относительного сопротивления ($\rho - \rho_0$)/ ρ_0 . Видно, что при температурах T > 100 К зависимость относительного сопротивления становится линейной для Co₂MnSi, Co₂MnGe, т.е. данные сплавы имеют «сильную» металлическую зависимость.

Достаточно большие значения $\rho \sim (240-290)$ мкОм·см сплавов Co₂MnAl и Co₂MnGa можно объяснить наличием в них небольшого беспорядка. Для соединений Гейслера Co₂MnAl и Co₂MnGa правило Муиджи [11, 12], действительно, выполняется – при низких температурах (до 50 K) на зависимостях удельного сопротивления наблюдается минимум, т.е. присутствует отрицательный TKC. На рисунке 7 (в) представлен спектр оптической проводимости сплавов Co₂MnZ. В инфракрасной области спектра имеется участок друдевского поглощения для всех исследуемых соединений, за исключением Co₂MnAl и Co₂MnGa.

На рисунке 8 (а) представлены полевые зависимости намагниченности M(H) сплавов Co₂MnZ, измеренные при T = 5 K. На рисунке 8 (б) приводятся полевые зависимости сопротивления Холла $\rho_{xy}(H)$ при T = 4,2 K.

В таблице 2 представлены значения атомного номера элемента Z, остаточного сопротивления ρ_0 , спонтанной намагниченности $M_{s exp}$, нормального R_0 и аномального R_s коэффициентов Холла, концентрации n и подвижности μ носителей заряда, степени спиновой поляризации² P [14, 16, 17] и плотности электронных состояний³ N сплавов Co₂MnZ (Z = Al, Ga, Ge, Si, Sn). Оценка концентрации и подвижности носителей заряда проведена с использованием однозонной модели. Измерения проводились на поликристаллических образцах, поэтому оценки концентрации n и подвижности μ носителей заряда носят качественный характер. Нормальный коэффициент Холла (таблица 2) соединения Со₂MnGe имеет малую вели-

² Приводятся литературные данные.

³ Готовится в печать [А.А. Семянникова, А.В. Лукоянов, В.В. Марченков и др.]

чину, поэтому оценка концентрации и подвижности носителей заряда по однозонной модели не имеет смысла. Интересно отметить, что среди исследованных сплавов основными носителями заряда являются электроны только для Co₂MnGe и Co₂MnSi – соединений, которые обладают сходными химическими свойствами при Z = Si и Ge – металлоидах. В остальных сплавах при Z = Ga, Al, Sn основными носителями заряда являются дырки.



Таблица 2 – Атомный номер элемента Z, ρ_0 , $M_{s exp}$, R_0 , R_s , n, μ носителей заряда, P и N (состояния / (эВ · ячейка)) на E_F сплавов Co₂MnZ (Z = Al, Ga, Ge, Si, Sn)

Сплав	Атом- ный номер	<i>р</i> 0, мкОм∙ см	<i>M</i> _{s exp} , μ _B /φ.e.	<i>R</i> ₀ , 10 ⁻⁴ см ³ /Кл	<i>R</i> _s , 10 ⁻² см ³ /Кл	<i>n</i> , 10 ²² см ⁻³	<i>μ</i> , см²/В·с	P, % [16]	N
Co ₂ MnAl	13	237	3,96	52 ± 12	$25,7 \pm 0,4$	0,11	22,2	65,2	1,15
Co ₂ MnSi	14	16	4,76	$-1,5 \pm 0,1$	$0,040 \pm 0,001$	4,0	9,7	93,0 [14]	2,02
Co ₂ MnGa	31	273	3,27	92,8 ± 2,8	4,6 ± 0,1	0,07	34,0	63,4	2,37
Co ₂ MnGe	32	24	4,78	$-0,10 \pm 0,02$	0,90 ± 0,010	-	-	100,0	1,89
Co ₂ MnSn	50	20	4,88	3,3 ± 0,6	$0,80 \pm 0,02$	1,90	16,3	76,0 [17]	1,78

Можно предположить, что при изменении числа *р*-электронов в сплавах Гейслера Co_2MnZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn) могут также наблюдаться особенности поведения электронных и магнитных характеристик. Плотность электронных состояний на уровне Ферми зависит и от числа валентных электронов, и от атомного номера. Но для сплавов Co₂MnAl и Co₂MnGa число валентных электронов равно 28, а для сплавов Co₂MnSi, Co₂MnGe и Co₂MnSn – 29. Поэтому невозможно проследить за изменением электронных и магнитных характеристик при варьировании числа валентных электронов – всего 2 значения. При этом плотность электронных состояний для сплавов с разным элементом Z изменяется. Поэтому на оси абсцисс указаны значения атомных номеров Z-компонентов сплавов Co_2MnZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn) в порядке их возрастания. Хотя при этом шкала по оси абсцисс является «нелинейной», но все же такое представление результатов позволяет провести их качественный анализ и сравнить между собой, поскольку плотность электронных состояний на *E*_F при этом изменяется. Каждой точке на графиках соответствует конкретное соединение Co₂MnZ, но для удобства указаны только названия элементов Z каждого из сплавов.

На рисунке 9 приведена зависимость коэффициентов нормального эффекта Холла R_0 и плотности электронных состояний N на E_F от атомного номера элемента Z. Видно, что поведение данных зависимостей взаимосвязано: максимум наблюдается для соединения Co₂MnGa; Ga имеет атомный номер 31. Стоит отметить, что Co₂MnAl «выбивается» из этой зависимости: при низкой плотности электронных состояний он имеет большое значение нормального коэффициента Холла.

На рисунке 10 (а) показаны графики остаточного сопротивления и коэффициента аномального эффекта Холла R_s в зависимости от атомного номера элемента Z, которые согласуются с данными на рисунке 9. Видно, что ρ_0 и R_s подобны друг другу. На рисунке 10 (б) показана оптическая проводимость 6 при энергии E = 0,155 эВ и проводимости $1/\rho_{RT}$ при комнатной температуре в зависимости от атомного номера элемента Z. В целом поведение электропроводности и оптической проводимости согласуется между собой. Для определения величины оптической про-

водимости 6 была выбрана энергия E = 0,155 эВ как наиболее информативная, позволяющая проследить наличие или отсутствие друдевского подъема. Однако стоит отметить интересную особенность оптической проводимости Co₂MnGe (см. рисунок 7 (в)). Резкий друдевский спад начинается при достаточно низких энергиях падающего света для этого соединения. Поэтому уже при E = 0,155 эВ для соединения Co₂MnGe получается заниженная оценка оптической проводимости.



Рисунок 9 – (а) Плотность электронных состояний на *E*_F; (б) коэффициенты нормального эффекта Холла *R*₀ в зависимости от атомного номера элемента *Z*



Рисунок 10 – (а) Остаточное сопротивление ρ_0 и коэффициенты аномального эффекта Холла R_s ; (б) оптическая проводимость 6 и проводимость $1/\rho_{RT}$ при комнатной температуре; (в) спонтанная намагниченность $M_{s exp}$ и степень спиновой поляризации P [14, 16, 17] в зависимости от атомного номера элемента Z

Сравнивая поведение спонтанной намагниченности $M_{s exp}$ со степенью спиновой поляризации P (рисунок 10 (в)), можно отметить, что зависимости этих величин от атомного номера элемента Z аналогичны. С другой стороны, спонтанная намагниченность и аномальный коэффициент Холла (рисунок 10 (а)) имеют «обратную» зависимость. Для Co₂MnSi и Co₂MnGe с атомным номером Z-элемента равным 14 и 32, соответственно, наблюдаются относительно малые значения электросопротивления $\rho_0 = 16$ и 24 мкОм·см, минимальные значения R_s , а величины спонтанной намагниченности, напротив, достаточно большие $M_{s exp} = 4,76$ и 4,78 $\mu_B/\phi.e.$, что соответствует известным из литературы высоким значениям степени спиновой поляризации. Результаты измерений оптических свойств и электросопротивления также подтверждают хорошие металлические свойства Co₂MnSi и Co₂MnGe.

В результате проведенных исследований экспериментально выявлена взаимосвязь между электронными, магнитными и оптическими параметрами в зависимости от атомного номера элемента Z при вариации p-элементов в сплавах Co₂MnZ(Z = Al, Ga, Ge, Si, Sn). Установлено, что при изменении элемента Z зависимости остаточного сопротивления, коэффициентов нормального и аномального эффекта Холла, оптической проводимости, электропроводности при комнатной температуре, спонтанной намагниченности от атомного номера подобны друг другу. Корреляция с изменением плотности электронных состояний на уровне Ферми существует, но выражена слабее по сравнению с таковой при изменении 3d-элементов.

В заключении представлены основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе:

1. Синтезированы соединения Гейслера Co_2YSi и Co_2MnZ (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe; Z = Al, Ga, Ge, Si, Sn), проведена их структурная аттестация.

2. Экспериментально установлены закономерности поведения электронных транспортных характеристик, таких как коэффициенты нормального и аномального эффекта Холла, остаточное сопротивление, оптическая проводимость, при изменении *Y*-составляющей в сплавах $Co_2 YSi$ (*Y* = Ti, V, Cr, Mn, Fe), то есть при изменении числа валентных 3*d*-электронов. Обнаружена связь спонтанной намаг-

ниченности с электронными характеристиками данных сплавов, в том числе с плотностью электронных состояний на уровне Ферми.

3. Установлено, что при очень большой для металлических соединений величине остаточного сопротивления $\rho_0 \sim 300$ мкОм·см температурный коэффициент сопротивления положителен во всей исследованной области температур от 4,2 K до 300 K, т.е. для сплавов Co₂VSi и Co₂CrSi правило Муиджи не выполняется.

4. Экспериментально обнаружены корреляции между поведением остаточного сопротивления, оптической проводимости, коэффициентами нормального и аномального эффекта Холла, а также спонтанной намагниченности в зависимости от *Z*-составляющей в сплавах Co₂Mn*Z* (*Z* = Al, Ga, Ge, Si, Sn).

Таким образом, экспериментально установлены закономерности поведения и взаимосвязь между электронными транспортными, оптическими и магнитными свойствами сплавов Гейслера Co₂*Y*Si и Co₂Mn*Z* (*Y* = Ti, V, Cr, Mn, Fe; *Z* = Al, Ga, Ge, Si, Sn) при изменении их *Y*- и/или *Z*-компоненты.

Публикации автора по теме диссертации

A1. Electronic properties and electronic structure of Co₂*Y*Si (*Y* = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Heusler alloys / **A.A. Semiannikova**, Yu.A. Perevozchikova, A.V. Lukoyanov, E.I. Shreder, A.A. Makhnev, P.S. Korenistov, V.V. Marchenkov // IEEE Trans. Magn. – 2022. – Vol. 58. – P. 2600205.

A2. Electronic, magnetic and galvanomagnetic properties of Co-based Heusler alloys: possible states of a half-metallic ferromagnet and spin gapless semiconductor / **A.A. Semiannikova**, Yu.A. Perevozchikova, V.Yu. Irkhin, E.B. Marchenkova, P.S. Korenistov, V.V. Marchenkov // AIP Adv. – 2021. – Vol. 11. – P. 015139.

A3. Магнитные и электрические свойства соединений Гейслера Co₂MnZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn) / А.А. Семянникова, Ю.А. Перевозчикова, П.С. Коренистов, Е.Б. Марченкова, В.В. Марченков // ФММ. – 2022. – Т. 123, № 7. – С. 753.

А4. Экспериментальное наблюдение аномалий электрических, магнитных и гальваномагнитных свойств сплавов Гейслера на основе кобальта при изменении

содержания переходных элементов / Ю.А. Перевозчикова, А.А. Семянникова, А.Н. Доможирова, П.Б. Терентьев, Е.Б. Марченкова, Е.И. Патраков, М. Eisterer, П.С. Коренистов, В.В. Марченков // ФНТ. – 2019. – Т. 45, №7. – С. 921.

A5. Features of the electroresistivity, magnetic and galvanomagnetic characteristics in Co_2MeSi Heusler alloys / V.V. Marchenkov, Yu.A. Perevozchikova, A.A. Semiannikova, P.S. Korenistov, E.B. Marchenkova, A.N. Domozhirova // Φ HT. – 2021. – Vol. 47. – P. 683.

A6. Strong changes in electronic transport and magnetic properties of Co₂*Y*Si Heusler alloys at *Y*-component variation / Yu.A. Perevozchikova, **A.A. Semiannikova**, P.B. Terentyev, M. Eisterer, P.S. Korenistov, V.V. Marchenkov // J. Phys. Conf. Ser. – 2019. – Vol. 1389. – P. 012110.

A7. Peculiarities of the electronic and magnetic characteristics in Co_2YSi (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Heusler alloys close to the half-metallic ferromagnets and spin gapless semiconductors / Yu.A. Perevozchikova, **A.A. Semiannikova**, P.S. Korenistov, V.V. Marchenkov // J. Phys. Conf. Ser. – 2020. – Vol. 1695. – P. 012143.

Список литературы

1. New class of materials: half-metallic ferromagnets / R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow // Phys. Rev. Lett. – 1983. – Vol. 50. – P. 2024.

 Ирхин, В.Ю. Полуметаллические ферромагнетики / В.Ю. Ирхин, М.И. Кацнельсон // УФН. – 1994. – Vol. 164. – Р. 705.

 McGuire, T.R. Ferromagnetic Europium Compounds / T.R. McGuire, M.W. Shafer // J. Appl. Phys. – 1964. – Vol. 35(3). – P. 984.

4. Graf, T. Simple rules for the understanding of Heusler compounds / T. Graf, C. Felser,
S.S.P. Parkin // Prog. Solid State Chem. - 2011. - Vol. 39. - P. 1.

5. Heusler, Weyl, and Berry / K. Manna, Y. Sun, L. Muechler, J. Kübler, C. Felser // Nat. Rev. Mater. – 2018. – Vol. 3. – P. 244.

Heusler 4.0: Tunable Materials / L. Wollmann, A.K. Nayak, S.S.P. Parkin, C. Felser // Annu.
 Rev. Mater. Res. – 2016. – Vol. 47. – P. 247.

Zagrebin, M.A. Electronic and magnetic properties of the Co₂-based Heusler compounds under pressure: first-principles and Monte Carlo studies / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2016. – Vol. 49. – P. 355004.

8. Wang, X.L. Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors / X.L. Wang

// Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 100. – P. 156404.

 Spin-gapless semiconductors / Z. Yue, Z. Li, L. Sang, X. Wang // Small. – 2020. – P. 1905155.

Realization of spin gapless semiconductors: the Heusler compound Mn₂CoAl / S. Ouardi,
 G.H. Fecher, C. Felser, J. Kubler // Phys. Rev. Lett. – 2013. – Vol. 110. – P. 100401.

11. Гантмахер, В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах / В.Ф. Гантмахер. – 2-е изд., испр.
и доп. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 232 с.

Mooij, J.H. Electrical conduction in concentrated disordered transition metal alloys / J.H. Mooij
 // Phys. Stat. Sol. (a). – 1973. – Vol. 17. – P. 521.

13. Chen, X.-Q. Ab initio prediction of half-metallic properties for the ferromagnetic Heusler alloys Co₂*M*Si (*M*=Ti, V, Cr) // X.-Q. Chen, R. Podloucky, P. Rogl // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 100. – P. 113901.

14. Direct observation of half-metallicity in the Heusler compound Co₂MnSi / M. Jourdan, J. Minar,
J. Braun, A. Kronenberg, S. Chadov, B. Balke, A. Gloskovskii, M. Kolbe, H.J. Elmers, G. Schonhense,
H. Ebert, C. Felser, M. Klaui // Nat. Commun. – 2014. – Vol. 5. – P. 3974.

On the half-metallicity of Co₂FeSi Heusler alloy: an experimental and *ab initio* study /
 L. Makinistian, M.M. Faiz, R.P. Panguluri, B. Balke, S. Wurmehl, C. Felser, E.A. Albanesi,
 A.G. Petukhov, B. Nadgorny // Phys. Rev. B. – 2013. – Vol. 87. – P. 220402.

16. Electronic structure and vibrational properties in cobalt-based full-Heusler compounds: A first principle study of Co_2MnX (X = Si, Ge, Al, Ga) / A. Candan, G. Ugur, Z. Charifi, H. Baaziz, M.R. Ellialtoglu // J. Alloys Compd. – 2013. – Vol. 560. – P. 215.

17. Enhancement of spin polarization via Fermi level tuning in $Co_2MnSn_{1-x}Sb_x$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) Heusler alloys / M. Singh, H.S. Saini, J. Thakur, M.K. Kashyap // AIP Conf. Proc. – 2014. – Vol. 1591. – P. 1606.

Отпечатано на ризографе ИФМ УрО РАН тир. 100 зак. №56 Объем 1 печ. л. Формат 60х84 1/16 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18