

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева  
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Семянникова Алена Александровна

ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  
СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
доктор физико-математических наук  
Марченков Вячеслав Викторович

Екатеринбург – 2023

## Оглавление

Введение .....	4
1 Структура, магнитные и электронные свойства сплавов Гейслера – литературные данные.....	12
1.1 Классификация сплавов Гейслера.....	12
1.2 Полуметаллические ферромагнетики .....	16
1.3 Спиновые бесщелевые полупроводники .....	20
1.4 Электронная структура сплавов Гейслера.....	22
1.5 Электронные и магнитные свойства сплавов Гейслера в состояниях полуметаллического ферромагнетика и спинового бесщелевого полупроводника.....	24
1.5.1 Магнитные свойства и плотность электронных состояний.....	24
1.5.2 Оптические свойства .....	25
1.5.3 Электросопротивление .....	27
1.5.4 Гальваномагнитные явления .....	32
1.5.5 Спин-поляризационные свойства .....	36
1.6 Постановка задачи .....	38
2 Образцы и методика эксперимента .....	40
2.1 Синтез сплавов .....	40
2.2 Аттестация структуры .....	40
2.3 Измерение магнитных свойств.....	43
2.4 Методика измерения электросопротивления .....	44
2.5 Методика измерения эффекта Холла.....	46
2.5.1 Нормальный эффект Холла.....	47
2.5.2 Аномальный эффект Холла.....	49
2.6 Измерение оптических постоянных.....	50
3 Электронные и магнитные свойства сплавов Гейслера $Co_2YSi$ ( $Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe$ ).....	52
3.1 Температурные зависимости электросопротивления .....	52
3.2 Намагниченность и эффект Холла.....	56

3.3 Оптические свойства .....	61
3.4 Взаимосвязь электронных и магнитных свойств .....	66
3.5 Выводы по главе 3 .....	75
4 Электронные и магнитные свойства сплавов Гейслера $\text{Co}_2\text{MnZ}$ ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$ ) .....	77
4.1 Температурные зависимости электросопротивления .....	77
4.2 Намагниченность и эффект Холла .....	81
4.3 Оптические свойства .....	85
4.4 Взаимосвязь электронных и магнитных свойств .....	89
4.5 Выводы по главе 4 .....	97
Заключение .....	98
Благодарности .....	99
Публикации автора по теме диссертации .....	100
Список литературы .....	103

## Введение

Сплавы Гейслера – это широкий класс интерметаллических соединений, большинство из которых имеют формулу  $XYZ$  (половинные или полугейслеровые сплавы) или  $X_2YZ$  (полные гейслеровые сплавы), 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. Эти соединения привлекают большое внимание и интенсивно исследуются как теоретически, так и экспериментально, поскольку они обладают множеством интересных свойств, например, эффектом памяти формы, магнитокалорическим эффектом, необычными тепловыми, термоэлектрическими, полупроводниковыми свойствами и многими другими.

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 на уровне Ферми. В полуметаллическом ферромагнетике для электронных состояний со спином «вверх» отсутствует щель на уровне Ферми, и соответствующие носители тока проявляют металлическое поведение, а для электронных состояний со спином «вниз» имеется щель на уровне Ферми [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  $T_C = 69$  К [3]. В настоящее время известно большое количество теоретических, а также экспериментальных работ, посвященных исследованию сплавов Гейслера в состоянии полуметаллического ферромагнетика, см., например, обзоры [4-6]. Интерес к исследованию таких материалов продолжает возрастать, поскольку область применения этих соединений шире, чем ранее обнаруженных материалов с поляризованными по спину носителями заряда.

В 2008 году был предсказан новый класс материалов – спиновые бесщелевые полупроводники [7], 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 электронных состояний со спином «вниз» имеется щель, как и в случае полуметаллических ферромагнетиков. Поэтому в спиновых бесщелевых полупроводниках электроны и/или дырки полностью поляризованы по спину [8]. В таких материалах существует возможность регулирования величины энергетической щели при варьировании состава, а значит, и управления электронными свойствами. К настоящему времени наиболее изученным спиновым бесщелевым полупроводником среди сплавов Гейслера является  $Mn_2CoAl$  [9]. Было обнаружено, что несколько других соединений Гейслера, таких как  $Cr_2ZnGe$ ,  $Cr_2ZnSn$ ,  $Ti_2VP$ ,  $Ti_2MnAl$ , тоже обладают свойствами спинового бесщелевого полупроводника [10]. Состояние спинового бесщелевого полупроводника также наблюдалось в четверном сплаве  $CoFeCrGa$  [11].

**Актуальность** диссертационной работы, посвященной исследованию электронных и магнитных свойств сплавов Гейслера на основе  $Co$ , связана с большим интересом научного сообщества к соединениям такого типа. В настоящее время число работ, посвященных сплавам Гейслера в состоянии полуметаллического ферромагнетика в системе  $Scorus$  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.

В работах [9, 11-16] сообщается о наблюдении состояний полуметаллического ферромагнетика и спинового бесщелевого полупроводника в сплавах Гейслера  $Co_2YSi$  ( $Y = Fe, Mn$ ),  $Mn_2CoAl$  и  $CoFeMnSi$  и близкой к 100 % поляризации носителей заряда по спину. Однако систематического изучения изменения электронных транспортных, оптических и магнитных свойств таких соединений в зависимости от их состава ранее не проводилось. Для того, чтобы получить информацию об эволюции электронной структуры в настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны соединения Гейслера на основе  $Co$ , а именно,  $Co_2YSi$ ,

где  $Y$ -компонента изменяется в ряду Ti, V, Cr, Mn, Fe, и  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ , где  $Z$ -компонента изменяется в ряду Al, Ga, Ge, Si, Sn.

**Цель работы** – установление закономерностей поведения электронных и магнитных характеристик сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{YSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ ;  $Z = \text{Al, Ga, Ge, Si, Sn}$ ).

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Синтез соединений Гейслера  $\text{Co}_2\text{YSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ ;  $Z = \text{Al, Ga, Ge, Si, Sn}$ ), аттестация их кристаллической структуры.

2. Исследование электронных и магнитных свойств сплавов  $\text{Co}_2\text{YSi}$  при изменении  $Y$ -компоненты, т.е. числа валентных  $3d$ -электронов, и установление взаимосвязи между указанными характеристиками.

3. Изучение электронных транспортных, магнитных и оптических характеристик соединений  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  при изменении  $Z$ -компоненты и установление взаимосвязи между указанными характеристиками.

**Методы исследования.** Для синтеза поликристаллов сплавов Гейслера использовано современное технологическое оборудование, в том числе печное, позволяющее проводить синтез образцов в различных атмосферах. Аттестация структуры синтезированных материалов выполнена на приборах и оборудовании Центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Используются растровый электронный микроскоп «QUANTA 200» с системой Pegasus для структурно-текстурного анализа EBSD и с энергодисперсионным спектрометром EDAX для элементного анализа и рентгеновские дифрактометры «ДРОН-3», «ДРОН-6» и Empyrean («PANalytical»). Измерения намагниченности и эффекта Холла выполнены на установках фирмы Quantum Design – SQUID-магнитометр MPMS-XL-5 и PPMS-9. Кроме того, для измерения эффекта Холла использовалась установка фирмы «Oxford Instruments». Измерение электросопротивления проводилось стандартным четырехконтактным методом; измерение оптических постоянных проводилось эллипсометрическим методом Битти при комнатной температуре на автоматизированной установке лаборатории оптики металлов ИФМ УрО РАН.

Научная **новизна** данного исследования обусловлена результатами решения поставленных задач:

1. Установлена взаимосвязь электронных транспортных характеристик, оптической проводимости и магнитных характеристик с особенностями электронной структуры в сплавах  $\text{Co}_2\text{YSi}$  при последовательном изменении  $Y$ -компоненты в результате комплексных исследований.

2. Экспериментально обнаружено, что в сплавах  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  при изменении  $Z$ -компоненты существуют устойчивые закономерности поведения электронных и магнитных характеристик и их взаимосвязь с плотностью электронных состояний вблизи уровня Ферми.

**Научная и практическая значимость.** Полученные результаты позволили установить основные закономерности поведения и взаимосвязи структурных, магнитных и электронных характеристик при изменении составов сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) и  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$ ). Кроме фундаментальной важности проведенных исследований, полученные результаты могут оказаться полезными и с практической точки зрения при разработке новых материалов для спинтроники.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. В сплавах  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) при изменении числа валентных  $3d$ -электронов малые значения остаточного электросопротивления и коэффициентов аномального эффекта Холла и большие величины спонтанной намагниченности и оптической проводимости наблюдаются в случае сплавов  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  и  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  с числом валентных электронов  $z$  равным 29 и 30, соответственно. Напротив, для сплавов  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{VSi}$  и  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  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  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  и  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  имеют малое остаточное электросопротивление, а также малые величины коэффициентов нормального и аномального эффекта Холла, и относительно большие значения спонтанной намагниченности. В сплавах  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  и  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  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  $\text{Co}_2\text{VSi}$  и  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ : несмотря на очень большую для металлических соединений величину остаточного сопротивления  $\rho_0 \sim 300$  мкОм·см в случае  $\text{Co}_2\text{VSi}$  и  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ , температурный коэффициент сопротивления положителен во всей исследованной области температур от 4,2 К до 300 К.

**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 Magnetism Conference – INTERMAG, Лион, Франция, 2021; 65<sup>th</sup> 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 МИНОБРНАУКИ России (тема «Спин» № 122021000036-3) при поддержке гранта РФФИ 20-32-90065, в котором автор выступал в качестве исполнителя.

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

**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  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) изготовлены к.ф.-м.н. П.Б. Терентьевым, сплавы Гейслера  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$ ) – 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, M. 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.

**Объем и структура 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.

### **Основное содержание работы.**

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

В **первой главе** приводится краткий обзор научной литературы и современного состояния теоретических и экспериментальных исследований сплавов Гейслера на основе Co. Особое внимание уделено состояниям полуметаллического ферромагнетика и спинового бещелевого полупроводника, которые могут реализоваться в сплавах Гейслера. Подробно рассматриваются литературные данные об особенностях их электронной зонной структуры, а также о поведении электронных и магнитных свойств таких соединений. В конце главы сформулирована постановка задачи диссертационного исследования.

Во **второй главе** представлены методы синтеза сплавов и приготовления образцов исследуемых соединений Гейслера  $\text{Co}_2\text{YSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ ;  $Z = \text{Al, Ga, Ge, Si, Sn}$ ). Рассматриваются методики и оборудование для проведения измерений электрических, магнитных, оптических свойств и эффекта Холла. Приводятся результаты аттестации исследуемых образцов сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{YSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ ;  $Z = \text{Al, Ga, Ge, Si, Sn}$ ).

**Третья глава** посвящена исследованию свойств сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ). Приводятся температурные зависимости электросопротивления, полевые зависимости сопротивления Холла и намагниченности, результаты измерений оптических постоянных. Проведено разделение нормальной и аномальной составляющих эффекта Холла, сделана оценка концентрации и подвижности основных носителей заряда. Проведено сопоставление полученных экспериментальных данных с результатами расчетов электронной зонной структуры этих соединений.

**В четвертой главе** приводятся результаты комплексных исследований сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$ ). Проведены измерения электросопротивления, намагниченности, сопротивления Холла. Приводятся результаты измерений дисперсии реальной и мнимой частей диэлектрической постоянной, дисперсии оптической проводимости и отражательной способности данных соединений. Проведена оценка нормального и аномального коэффициентов Холла, концентрации и подвижности носителей тока. Полученные экспериментальные данные сопоставлены с результатами расчетов электронной зонной структуры.

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

## 1 Структура, магнитные и электронные свойства сплавов Гейслера – литературные данные

В настоящей главе приводятся литературные данные о классификации, структурных особенностях, электрических, магнитных и гальваномагнитных свойствах сплавов Гейслера. Детально описаны состояния полуметаллического ферромагнетика и спинового бесщелевого полупроводника, которые могут реализоваться в сплавах Гейслера. Приведены основные методы определения степени спиновой поляризации носителей тока. В конце главы сформулирована постановка задачи диссертационного исследования.

### 1.1 Классификация сплавов Гейслера

Немецкий химик Ф. Гейслер (F. Heusler) еще в 1903 году обнаружил, что сплавление неферромагнитных в чистом виде Mn, Cu и Al в соединение  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  привело к появлению в нем большой спонтанной намагниченности [17]. Впоследствии данная особенность была обнаружена и в других тройных интерметаллических соединениях с общей химической формулой  $X_2YZ$  («полные» сплавы Гейслера) или со стехиометрическим соотношением между элементами  $XYZ$  («половинные» сплавы Гейслера), а также в четверных сплавах  $XX'YZ$ . Как правило,  $X$  и  $Y$  – переходные металлы, а  $Z$  –  $s$ -,  $p$ - элементы III-V групп таблицы Менделеева. В настоящее время известно более 1500 интерметаллических соединений, которые входят в это семейство. Элементы, которые могут входить в сплавы Гейслера показаны на рисунке 1.1.

В зависимости от состава сплавы Гейслера проявляют большое разнообразие необычных магнитных, электрических, оптических и механических свойств. Примерами таких свойств являются эффект памяти формы, эффекты сверхупругости и сверхпластичности, магнитокалорический эффект, эффект гигантского магнитосопротивления и др. [4].

**X<sub>2</sub>YZ Heusler compounds**

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Рисунок 1.1 – Компоненты сплавов Гейслера [4]

Сплавы Гейслера проявляют и ряд других интересных свойств. Например, присутствие вблизи уровня Ферми  $E_F$  электронных состояний только с одним направлением спина, т.е. 100 % спиновую поляризацию; свойства топологических изоляторов; аномальную последовательность магнитных переходов, где при нагреве сплава он переходит из немагнитного состояния в магнитное [4, 5], в отличие от «классических» ферромагнетиков, когда нагрев разрушает ферромагнитное упорядочение, и при определенной температуре ферромагнетик переходит в немагнитное состояние.

Тройные сплавы с общей формулой XYZ имеют кубическую решетку с пространственной группой  $C1_b$  (№ 216). Характерная структура «половинных» сплавов Гейслера представляет собой три взаимопроникающих ГЦК-подрешетки, каждая из которых занята атомами X, Y и Z [4], как показано на рисунке 1.2 (а).

Полные сплавы Гейслера с общей химической формулой  $X_2YZ$  имеют кристаллическую структуру  $L2_1$  (№ 225), которая состоит из четырех взаимопроникающих ГЦК-решеток (рисунок 1.2 (б)). Атом в центре решетки отличается от атомов в ее углах, и прилегающие кубы имеют различные атомы в центре решетки. В координатах Вайкоффа элементы X занимают позиции (0,25;

0,25; 0,25) и (0,75; 0,75; 0,75), атомы  $Y$  имеют положение (0; 0; 0), а  $Z$  – (0,5; 0,5; 0,5). Данная структура впервые была установлена в  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  О. Гейслером [4, 18].

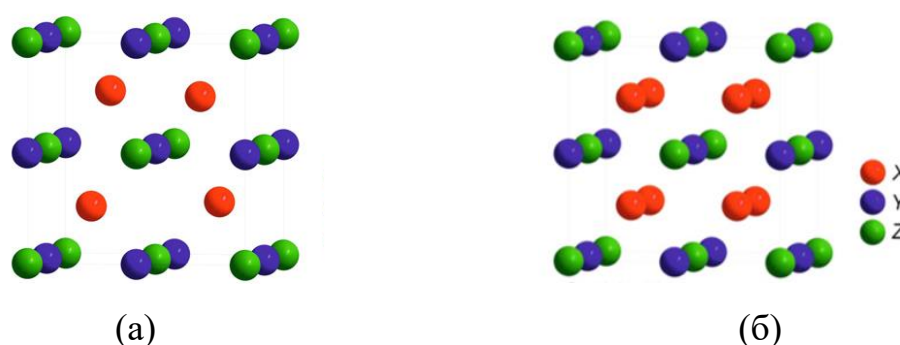


Рисунок 1.2 – (а) Структура «половинных» сплавов Гейслера;  
(б) структура полных сплавов Гейслера [4]

Существуют также так называемые инверсные сплавы Гейслера со структурой кристаллической решетки  $X_A$  (№ 216) [6]. Сплав может иметь инверсную кристаллическую решетку, если атомный номер  $Y$ -компоненты выше, чем  $X$ -компоненты того же периода таблицы Менделеева. Кроме того, инверсная структура также может появляться в соединениях с переходными металлами разных периодов, в этом случае компонента  $X$  должна быть более электроположительна, чем  $Y$ . Инверсная структура также описывается четырьмя взаимопроникающими подрешетками ГЦК, однако, компоненты  $X$  и  $Y$  меняются местами. В координатах Вайкоффа атомы  $X$  оказываются на позиции (0; 0; 0) и (0,75; 0,75; 0,75), атомы  $Y$  занимают позиции (0,5; 0,5; 0,5), а  $Z$  имеют положение (0,25; 0,25; 0,25). Прототипом этой структуры является  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  [4].

На сегодняшний день сплавы Гейслера рассматриваются как перспективные материалы для применения в спинтронике. Особое внимание привлекают сплавы Гейслера в состояниях, близких к полуметаллическим ферромагнетикам (ПМФ) и спиновым бесщелевым полупроводникам (СБП). На рисунке 1.3 приведен схематический вид электронной зонной структуры ПМФ и СБП. Занятые уровни обозначены закрашенными областями. Стрелки означают электронные состояния

с направлениями спина «вверх» ( $\uparrow$ ) и спина «вниз» ( $\downarrow$ ). Далее в разделах 1.2 и 1.3 данные состояния рассматриваются более подробно.

На практике строго реализовать условия возникновения состояний ПМФ и, особенно, СБП непросто, однако, имеются работы, в которых сообщается о наблюдении ПМФ- и СБП-состояний в сплавах Гейслера, напр., [9, 11, 12].

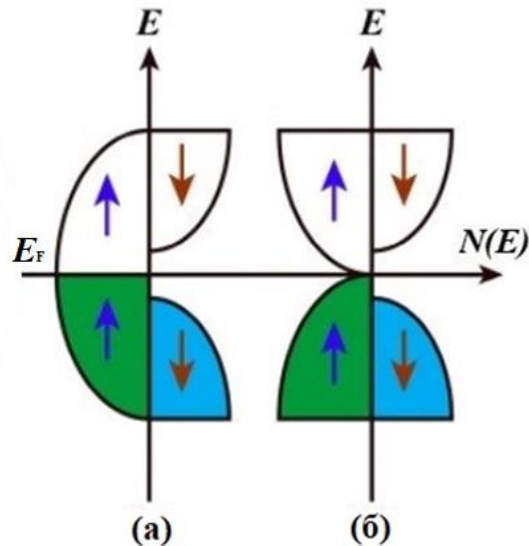


Рисунок 1.3 – Схематический вид плотности состояний  $N(E)$  как функции энергии  $E$ : (а) ПМФ; (б) СБП

Стоит отметить преимущества соединений Гейслера с точки зрения применения в спинтронике. Во-первых, постоянная кубической решетки соединений Гейслера близка к значениям Si и Ge. В результате облегчается задача соединить сплав Гейслера и полупроводник для инъекции спин-поляризованного электрона в полупроводниковый канал. Во-вторых, многие из ПМФ соединений Гейслера имеют довольно высокое значение температуры Кюри (намного выше комнатной температуры), что помогает уменьшить термическую деполяризацию спинов при комнатной температуре. Например, ПМФ  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  имеет температуру Кюри выше 1000 К, а постоянная его решетки соответствует GaAs в пределах 0,08 %. Кроме того,  $E_F$  и запрещенная зона могут быть легко «настроены» в сплавах Гейслера с помощью соответствующего легирования, что позволяет оптимизировать материал для конкретного применения.

Можно предположить, что полные соединения Гейслера на основе кобальта ( $\text{Co}_2YZ$ ,  $Y = \text{Mn, Fe, V}$  и т.д. и  $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn}$ ) являются наиболее заметными кандидатами на роль ПМФ. В [12] сообщается об исследовании спиновой поляризации тонкопленочного образца  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  толщиной 30 нм, выращенного на монокристаллической подложке  $\text{MgO}$  (100). С помощью ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии со спиновым разрешением обнаружено очень большое значение (93 %) спиновой поляризации при комнатной температуре [10].

## 1.2 Полуметаллические ферромагнетики

В 80-е годы XX века исследования электронной зонной структуры некоторых сплавов Гейслера привели к открытию состояния полуметаллического ферромагнетизма [1, 6, 18-20], которое заключается в том, что в электронном энергетическом спектре вблизи уровня Ферми  $E_F$  для одного направления спина, ориентированного против направления намагниченности, т.е. спина «вниз», присутствует широкая энергетическая щель ( $\sim 1$  эВ), а для спина «вверх» запрещенной зоны на  $E_F$  не наблюдается. Такое состояние представляет большой интерес, потому что имеются полностью спин-поляризованные электронные состояния вблизи  $E_F$  [4, 6] (рисунок 1.3 (а)). В 1983 году [1] впервые был предсказан полуметаллический ферромагнетизм в  $\text{NiMnSb}$  и возможная реализация 100 % степени поляризации носителей заряда по спину.

Для достижения полной спиновой поляризации должны выполняться следующие условия: нулевая температура и отсутствие спин-орбитального взаимодействия. Так как в большинстве сплавов Гейслера, содержащих 3d-элементы, не наблюдается спин-орбитальное взаимодействие, то они являются кандидатами для проявления полуметаллического ферромагнетизма [4].

Для ПМФ-соединений справедливо так называемое правило Слэтера-Полинга: при добавлении в соединение одного валентного электрона он занимает только состояния со спином «вверх», а общий спиновый магнитный момент увеличивается примерно на  $1 \mu_B$  [21, 22]. Поскольку в электронной структуре таких



соединений имеется щель для плотности состояний со спином «вниз», следовательно, число электронов со спином «вверх» увеличивается пропорционально общему числу электронов. На основе правила Слэтера-Полинга [21] можно оценить магнитный момент  $M$   $3d$ -элементов в зависимости от числа  $z$  валентных электронов на элементарную ячейку. Числом валентных электронов называется сумма количества электронов, которые находятся за пределами последней заполненной оболочки элементов, составляющих соединение. Магнитный момент линейно зависит от числа валентных электронов [4, 23], как показано на рисунке 1.4 на примере соединений Гейслера на основе Co.

Общее число  $z$  валентных электронов на элементарную ячейку определяется суммой числа электронов со спином «вверх»  $n\uparrow$  и «вниз»  $n\downarrow$ , а магнитный момент  $M$  определяется их разностью (1.1) [22]:

$$z = n\uparrow + n\downarrow; \quad M = (n\uparrow - n\downarrow) \mu_B; \quad M = (z - 2n\downarrow) \mu_B \quad (1.1)$$

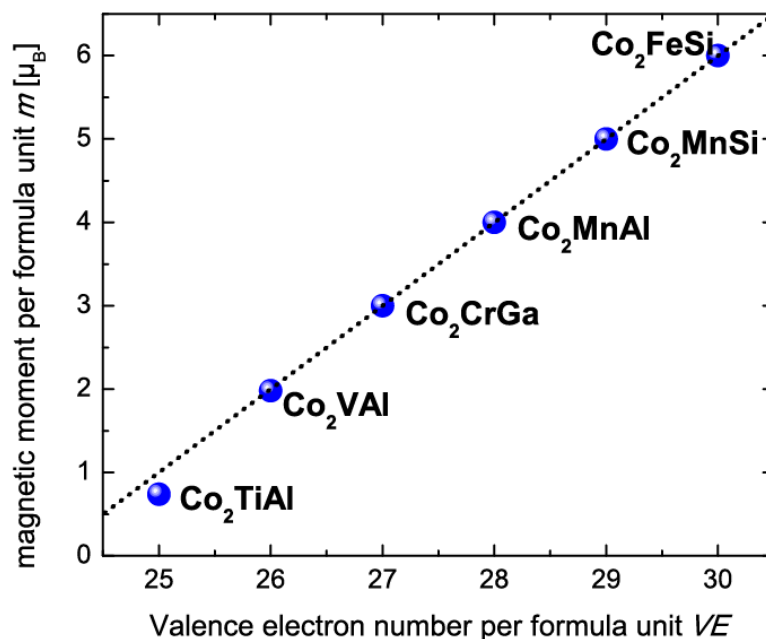


Рисунок 1.4 – Правило Слэтера-Полинга [4]

Для полных сплавов Гейслера со структурой  $L2_1$   $M = (z - 24) \mu_B$  по причине того, что для электронных состояний со спином «вниз» содержится 12 электронов

на элементарную ячейку: 4 занимают низколежащие  $s$ - и  $p$ -зоны элемента  $sp$  и 8 электронов  $d$ -группы, что соответствует щели вблизи уровня Ферми [22]. В половинных сплавах полный магнитный момент определяется соотношением  $M = (z - 18) \mu_B$ , так как электронные состояния со спином «вниз» имеют 9 валентных электронов. Правило Слэтера-Полинга является простым, но эффективным инструментом для прогнозирования состояний полуметаллического ферромагнетизма [4, 6, 10].

Высокие значения температуры Кюри  $T_C$ , магнитного момента и спиновой поляризации носителей заряда демонстрируют соединения  $Co_2FeSi$  и  $Co_2MnSi$  [12, 14].  $Co_2FeSi$  имеет самую высокую температуру Кюри  $T_C \sim 1100$  К среди всех соединений Гейслера, обладающих свойствами полуметаллических ферромагнетиков, о которых сообщалось до сих пор. Кроме того,  $Co_2FeSi$  (число валентных электронов  $z = 30$ ) имеет момент насыщения, близкий к  $6 \mu_B$ , что хорошо согласуется со значением, полученным по правилу Слэтера-Полинга  $M = (z - 24) \mu_B$  для полных сплавов Гейслера, и позволяет предсказать проявление в этом соединении свойств ПМФ. В работе [24] сообщается об измерениях температурных зависимостей электросопротивления  $\rho(T)$  в монокристаллах  $Co_2FeSi$ . В результате обнаружен «металлический» тип проводимости во всем температурном диапазоне, остаточное сопротивление  $\rho_0 \approx 4$  мкОм·см. Сопротивление Холла для  $Co_2FeSi$  имеет линейную зависимость от  $H$ , но с сильным изломом вблизи  $H = 4$  кЭ при  $T = 25$  К, 100 К и 300К [10, 24].

Исследование магнитных свойств серии сплавов  $Co_2MnZ$  ( $Z = Al, In, Ga, Ge, Sb, Sn, Si$ ) впервые позволило установить, что существуют сплавы Гейслера, в которых не только атомы Mn, но и другие атомы (например, Co) могут обладать существенным магнитным моментом. Характерными особенностями данных сплавов являются большой магнитный момент и высокие температуры Кюри [25]. В работе [22] в полных сплавах Гейслера  $Co_2MnZ$  ( $Z = Al, Si, Ge$ ) на основе зонных расчетов структуры также были предсказаны свойства ПМФ.

Взаимодействие Co-Co играет ключевую роль в появлении полуметаллического ферромагнетизма. Расчеты зонной структуры показали, что в

некоторых соединениях Гейслера на основе Со уровень Ферми находится в середине запрещенной зоны для электронных состояний со спином «вниз», что делает полуметаллический ферромагнетизм устойчивым к температурным флуктуациям [4].

В работе [19] впервые сообщается об исследовании электронной структуры сплавов Гейслера на основе Со:  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  и  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ . Расчеты *ab-initio* [20] выявили, что плотность состояний на  $E_F$  ферромагнитных  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  и  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  становится практически нулевой для одного направления спина, что может приводить к высокой спиновой поляризации. Авторами [20] был сделан вывод, что это является причиной специфических транспортных свойств.

Расчеты электронной структуры соединения Гейслера  $\text{Co}_2\text{MnGe}$ , приведенные в работе [26], показывают наличие щели на  $E_F$  для электронных состояний с направлением спина «вниз», что согласуется с правилом Слэтера-Полинга. ПМФ  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  считается одним из наиболее подходящих кандидатов для спинтроники, поскольку он имеет высокую температуру Кюри  $T_C = 905$  К.

$\text{Co}_2\text{MnGa}$  ( $z = 28$ ) представляет собой полуметаллический ферромагнетик с относительно высоким значением температуры Кюри  $T_C = 694$  К. Намагниченность насыщения близка к  $4 \mu_B/\text{ф.е.}$  (ф.е. – формульная единица), подчиняясь правилу Слэтера-Полинга. Температурные зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  объемного образца  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  имеют «металлический» тип [10].

Магнитный вклад в сопротивление обычных ферромагнитных металлов определяется одно-магнонными процессами согласно формуле (1.2) [27, 28]:

$$\rho(T) \sim T^2 N_{\uparrow}(E_F) N_{\downarrow}(E_F) \exp(-T/T^*) \quad (1.2)$$

где  $N_{\uparrow}$ ,  $N_{\downarrow}$  - плотность электронных состояний со спином «вверх» и «вниз», соответственно,  $T^* \sim q_1^2 T_C$  характерный масштаб для этих процессов,  $q_1 \sim \Delta/v_F$ ,  $v_F$  – скорость носителя заряда на  $E_F$ ,  $\Delta$  – спиновое расщепление (энергетическая щель).

Данный вклад отсутствует для ПМФ-соединений, так как  $N_{\downarrow}(E_F) = 0$ . Поскольку при нулевой температуре в ПМФ существуют состояния только с одной

проекцией спина на  $E_F$ , одномагنونные процессы рассеяния в спин-волновой области температур запрещены и  $T^2$ -член в сопротивлении (1.2) отсутствует. В случае ПМФ сопротивление определяется двухмагنونными процессами рассеяния [2, 27, 29]. Двухмагنونные процессы рассеяния приводят к степенному закону температурной зависимости электросопротивления  $\rho(T) \sim T^p$ , а также к отрицательному линейному магнитосопротивлению. Как правило,  $p = 7/2$  и  $p = 9/2$  при достаточно низких температурах [28, 30, 31].

Результаты зонных расчетов плотности электронных состояний позволяют определить наличие щели на  $E_F$  для носителей со спином «вниз», в то время как для носителей со спином «вверх» щель отсутствует, таким образом делается вывод о проявлении ПМФ-состояния и рассчитывается степень спиновой поляризации [32]. Определить величину спиновой поляризации  $P$  также позволяют экспериментальные методы, которые подробнее рассматриваются в разделе 1.5.5.

### 1.3 Спиновые бесщелевые полупроводники

В 2008 году был предсказан новый класс материалов – спиновые бесщелевые полупроводники [7]: в СБП присутствует широкая ( $\Delta E \sim 1$  eV) щель вблизи  $E_F$  для электронных состояний с одним направлением спина, а для электронных состояний с противоположным направлением спина имеется нулевая энергетическая щель [33], как показано на рисунке 1.3 (б).

СБП значительно отличаются от обычных полупроводников, изоляторов и металлов. Они также имеют отличные характеристики по сравнению со свойствами ПМФ и недавно открытых топологических изоляторов, полуметаллов Дирака и Вейля. Как показано в [8], основные характеристики СБП заключаются в следующем: для возбуждения носителей заряда требуется небольшая энергия; полностью поляризованные по спину носители заряда могут генерироваться световым возбуждением или термической активацией; носители заряда полностью поляризованы по спину; под действием магнитного поля полностью

поляризованные по спину электроны или дырки могут перемещаться к краю тонких образцов за счет эффекта Холла [8].

Среди сплавов Гейслера особый интерес вызывает соединение  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$ , так как в нем первом наблюдалось СБП-состояние [9].  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  имеет 26 валентных электронов и кристаллизуется в структуре  $X_A$ , с  $T_C \approx 720$  К. По правилу Слэтера-Полинга для  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  ( $z = 26$ ) магнитный момент составляет  $M = 2 \mu_B/\text{ф.е.}$  при  $T < 5$  К, что подтверждается экспериментальными данными. Электропроводность  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$   $\sigma(T)$ , как сообщают в [9], соответствует полупроводниковому поведению во всем температурном диапазоне со значением 2440 См/см при 300 К. Интересно, что  $\sigma(T)$  линейно растет с ростом  $T$  с температурным коэффициентом проводимости  $\sim -1,4 \cdot 10^{-9}$  Ом $\cdot$ м $\cdot$ К $^{-1}$ . Хотя магнитосопротивление выше 200 К является отрицательным, оно меняет знак и становится положительным уже при  $T = 100$  К. Магнитосопротивление линейным образом зависит от поля во всем исследованном диапазоне температур, не является насыщающимся и достигает значения около 10 % при  $T = 2$  К при индукции магнитного поля  $B = 9$  Тл. Обнаружена низкая концентрация носителей заряда  $\sim 1,3\text{--}2 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$  в диапазоне температур 2 – 300 К. Зонная структура  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  имеет ожидаемый полупроводниковый характер [10]. После экспериментальной работы [9] появилась работа [34], в которой авторы исправили свои неточности относительно значений проводимости и концентрации носителей тока.

Другие соединения Гейслера, такие как  $\text{Cr}_2\text{ZnGe}$ ,  $\text{Cr}_2\text{ZnSn}$ ,  $\text{Ti}_2\text{VP}$ ,  $\text{Ti}_2\text{MnAl}$ , также представляют собой СБП [10]. Перспективными материалами со свойствами СБП являются четверные сплавы Гейслера  $\text{LiMgPdSn}$ -типа [8]. На основе расчетов из первых принципов и экспериментов состояние СБП предполагается в четверном соединении Гейслера  $\text{CoFeCrGa}$ . Данный материал был исследован с помощью мессбауэровской спектроскопии, а также были проведены измерения намагниченности и электронных транспортных свойств. Это соединение может превращаться из СБП в ПМФ под давлением благодаря своей электронной структуре [8].

В [6] высказано предположение, что существует связь между полуметаллами Вейля и СБП. СБП, как правило, появляются только в пространственной группе № 216, тогда как для того же количества валентных электронов соответствующие соединения Гейслера в пространственной группе № 225 являются полуметаллами Вейля, в которых валентная зона и зона проводимости линейно соприкасаются, что приводит к появлению конусов Вейля. Структуры зон для носителей со спином «вниз» для соответствующих материалов идентичны в обеих пространственных группах, но в пространственной группе № 225 формируется запрещенная зона, и поэтому вместо полуметалла Вейля получается полупроводниковый канал для носителей со спином «вверх». Гигантский аномальный эффект Холла был обнаружен в полных сплавах Гейслера  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  и  $\text{Co}_2\text{MnGa}$ . Нарушая симметрию относительно обращения времени, полуметаллы Вейля могут существовать в различных магнитных материалах Гейслера, таких как  $\text{Co}_2\text{MnAl}$ , в которых расположением и количеством точек Вейля можно управлять, изменяя ориентацию намагниченности [5].

#### 1.4 Электронная структура сплавов Гейслера

Расчеты *ab initio*, основанные на теории функционала плотности, вносят существенный вклад в понимание фундаментальных электронных и магнитных свойств сплавов Гейслера. В работе [35] выполнены расчеты электронной структуры для полных сплавов Гейслера со структурой  $L2_1$  на основе  $\text{Co}$  с целью выяснения происхождения щели для электронных состояний со спином «вниз» в ПМФ.

В работе [22] приводятся плотности состояний для большого количества половинных сплавов Гейслера, а также для полных сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ), которые предположительно являются ПМФ с небольшой щелью для электронных состояний со спином «вниз», величина которой  $\sim 0.1 - 0.3$  эВ. В полных сплавах Гейслера магнитный момент  $\text{Co}$  достаточно большой и положительный. Атомы *s*- и *p*-элементов имеют очень малый отрицательный момент, который на порядок меньше момента  $\text{Co}$ .

Соединения  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ , содержащие Al и Ga, имеют 28 валентных электронов, а соединения, содержащие  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  и  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  имеют 29 валентных электронов. Первые соединения имеют общий магнитный момент  $4 \mu_B$ , а вторые —  $5 \mu_B$ . В этих соединениях, как и в половинных сплавах Гейслера, четыре зоны *sp*-элемента расположены намного ниже уровня Ферми и, таким образом, не имеют отношения к щели. Атомы Co образуют простую кубическую решетку и являются соседями, следующими за ближайшими, гибридизация между этими атомами качественно очень важна, также учитывается гибридизация данных Co–Co орбиталей с *d*-орбиталями Mn. Таким образом, корреляция между числом валентных электронов и спиновым моментом происходит согласно правилу Слэтера-Полинга. Существенной для образования щели вблизи  $E_F$  является *d*–*d*-гибридизация между переходными атомами, составляющими сплавы Гейслера. В случае половинных сплавов Гейслера, например, NiMnSb, щель создается за счет гибридизации и расщепления между состояниями *d* Mn и *d* Ni. В случае полных гейслеровых сплавов, например,  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  щель возникает в результате гибридизации *d*-состояний двух атомов Co и последующего взаимодействия этих гибридов с *d*-состояниями Mn. Из-за различного обменного расщепления различных атомов в элементарной ячейке гибридизация состояний со спином «вверх» не показывает такой же картины, как для состояний со спином «вниз». Таким образом, щель появляется только для электронных состояний с направлением спина «вниз», а для направления спина «вверх» состояния являются заполненными [22].

Согласно [36], среди трех возможных ПМФ  $\text{Co}_2\text{MSi}$  ( $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ ) соединение с Cr является наиболее интересным из-за его плотности состояний со спином «вверх» с наибольшим значением энергии Ферми из всех известных ПМФ. Причина такого большого значения в том, что уровень Ферми «пересекают» сильно локализованные состояния в основном Cr-*d*-подобного характера. Вклад *d*-состояний Co очень мал. Таким образом,  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  представляет собой ПМФ, который обеспечивает 100 % спиновую поляризацию. Это состояние отличается от

известных ПМФ  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  и  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ , для которых состояния при  $E_F$  носят более делокализованный характер.

В работе [37] проведены расчеты электронных структур четырех сплавов Гейслера на основе кобальта с общей формулой  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  (где  $Z = \text{Si, Ge, Ga, Al}$ ) с помощью теории функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом в обобщенном градиентном приближении (GGA) версии Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [38, 39]. Важным фактором для возможного практического применения ПМФ является величина щели вблизи  $E_F$  для электронных состояний со спином «вниз». Небольшие щели могут быть легко разрушены температурными воздействиями. Состояние полуметаллического ферромагнетика также может быть легко нарушено, если  $E_F$  расположен близко к краям зон: либо валентной зоны для электронных состояний со спином «вниз», либо зоны проводимости. В  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  и  $\text{Co}_2\text{MnGa}$   $E_F$  находится за пределами запрещенной зоны. В случае  $\text{Co}_2\text{MnGe}$   $E_F$  близок к потолку валентной зоны, тогда как для  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  он находится в центре щели.

## **1.5 Электронные и магнитные свойства сплавов Гейслера в состояниях полуметаллического ферромагнетика и спинового бесщелевого полупроводника**

### **1.5.1 Магнитные свойства и плотность электронных состояний**

Полные сплавы Гейслера, содержащие Co, как правило, являются ферромагнетиками с высокими температурами Кюри (выше 600 K) и упорядочены в структуре  $L2_1$ . В сплавах  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  каждый атом Mn или  $s$ - и  $p$ -элемент имеет восемь атомов Co в качестве первых соседей, находящихся в положении октаэдрической симметрии, в то время как каждый атом Co имеет четыре атома Mn и четыре  $sp$ -атома в качестве первых соседей. Окружение атомов Co в одной подрешетке такое же, как окружение второй, но повернутое на  $90^\circ$ . Заполнение двух ГЦК-подрешеток атомами Co (или вообще компоненты X) отличает полные



сплавы Гейслера со структурой  $L2_1$ . Хотя в структуре  $L2_1$  атомы Со являются соседями второго порядка, их взаимодействие формирует магнитные свойства этих соединений. Как правило,  $s$ - и  $p$ -элементы не играют определяющей роли при формировании щели для электронных состояний со спином «вниз», но тем не менее, влияют на физические свойства и структурную стабильность сплавов Гейслера [40]. Магнитные моменты каждого типа ионов могут зависеть от рассматриваемого типа кристаллической структуры [41], используемого вида обменно-корреляционного потенциала (метод *ab initio*) и эффектов структурного беспорядка [42].

### 1.5.2 Оптические свойства

Взаимодействие электромагнитного поля световой волны с металлом описывается системой уравнений Максвелла. Оптические свойства металла определяются комплексной диэлектрической проницаемостью (1.3):

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = \varepsilon_1 - i4\pi\sigma/\omega \quad (1.3)$$

Действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости определяет в заданном поле величину электростатической индукции  $D = \varepsilon_1 E$ , мнимая часть – плотность электрического тока  $J = \sigma E$ . В случае изотропного металла  $\varepsilon_1$  и  $\sigma$  – скалярные величины,  $E$  – напряженность электрического поля,  $\omega$  – частота падающего света [43, 44].

В металлах и сплавах существует два основных механизма, определяющих оптические свойства: внутризонное поглощение и межзонное поглощение электронов. Комплексная диэлектрическая проницаемость представляет собой сумму вкладов от этих механизмов, которые могут сосуществовать в некоторой области энергий. В инфракрасной области спектра основную роль играет механизм внутризонного поглощения света в пределах одной полосы [45]. Его вклад

определяется параметрами электронов проводимости – плазменной частотой  $\Omega$  и частотой релаксации  $\gamma$ , и уменьшается пропорционально квадрату частоты падающего света  $\omega$ . Данный механизм проявляется на оптических кривых следующим образом. Для диэлектрической проницаемости – отрицательные значения  $\varepsilon_1$ , рост  $\varepsilon_2$  и модуля  $\varepsilon_1$  с уменьшением энергии или увеличением длины волны падающего света описываются формулами Друде (1.4, 1.5):

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\Omega^2}{\omega^2 + \gamma^2}; \quad (1.4)$$

$$\varepsilon_2 \cdot \omega = \frac{\Omega^2 \cdot \gamma}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (1.5)$$

Подъем кривой оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  с уменьшением энергии падающего света, так называемый друдевский подъем, описывается формулами Друде (1.4, 1.5). Друдевский подъем характерен для металлических соединений [45]. Таким образом, критерием металлического типа зонного спектра является отрицательное значение действительной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1(\omega)$  в области низких частот и Друде-подобный рост  $\sigma(\omega)$  при  $\omega \rightarrow 0$ .

В видимой и ультрафиолетовой области доминирует квантовое поглощение света с перебросом электронов из нижних энергетических состояний в свободные верхние – межзонное поглощение [45]. Межзонное поглощение формирует различные пики и наплывы на кривой  $\sigma(\omega)$ , которые могут начинать появляться уже на фоне друдевского подъема. В видимой и ультрафиолетовой области благодаря межзонному поглощению формируется основная полоса поглощения. Электрон перебрасывается с одной полосы, находящейся ниже уровня Ферми на другую, лежащую выше  $E_F$ , а затем возвращается назад. В работе [46] в некоторых сплавах  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ ,  $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Si}, \text{Sb}$ , например, в  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  было обнаружено отсутствие друдевского подъема и высокий уровень межзонного поглощения в инфракрасной области спектра вплоть до границы исследованного интервала. Такое поведение оптических функций является аномальным для металлических

систем, но, как оказалось, согласуется с аномальным поведением электросопротивления этого соединения.

На рисунке 1.5 приведена оптическая проводимость сплавов  $\text{Co}_2\text{YZ}$ ,  $\text{Fe}_2\text{YZ}$  [47]. Видно, что изменение  $Y$ - и  $Z$ -компонент проявляется в оптической проводимости различным образом. Для  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  и  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$  в инфракрасной области наблюдается друдевский подъем, что говорит о хорошей «металличности» данных соединений. Для остальных сплавов друдевский вклад отсутствует на всей исследованной области спектра.

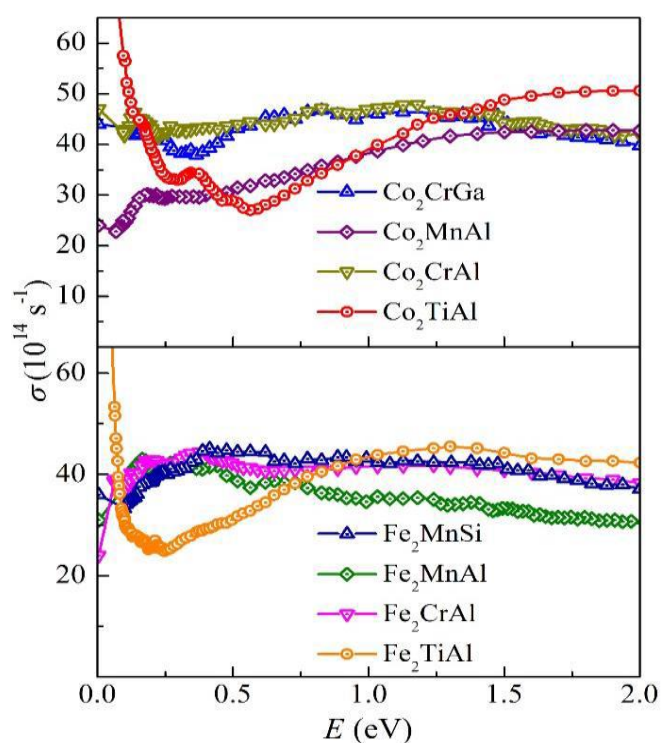


Рисунок 1.5 – Оптическая проводимость сплавов Гейслера на основе Co и Fe [47]

### 1.5.3 Электросопротивление

Электрическое сопротивление в металлах возникает из-за рассеяния электронов проводимости на тепловых колебаниях решетки (электрон-фононное рассеяние), на примесях, на дефектах, связанных с механическими деформациями (дислокации, вакантные узлы), магнонах и других рассеивающих центрах. Вклады

в удельное электросопротивление, определяемое как величина, обратная проводимости, обусловленные этими различными причинами, аддитивны [48]. Удельное электросопротивление  $\rho$  магнитных металлов определяется выражением (1.6):

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{\text{ph}}(T) + \rho_{\text{mag}}(T) + \rho_{\text{e-e}}(T), \quad (1.6)$$

где  $\rho_0$  – температурно-независимое остаточное электросопротивление, причиной которого является рассеяние электронов на примесях и дефектах решетки.  $\rho_{\text{ph}}(T)$  – вклад от рассеяния электронов проводимости на фононах, а  $\rho_{\text{mag}}(T)$  представляет собой электрон-магнитное рассеяние в магнитоупорядоченном состоянии.  $\rho_{\text{e-e}}(T)$  означает вклад электрон-электронного рассеяния и, как правило, он мал по сравнению с другими вкладами, кроме того, данный член имеет зависимость  $T^2$  при низких температурах. Удельное сопротивление от рассеяния электронов проводимости на фононах может быть выражено соотношением Блоха-Грюнайзена (1.7):

$$\rho_{\text{ph}}(T) = c \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^s \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^s \exp(x) dx}{[\exp(x)-1]^2}, \quad (1.7)$$

где  $\Theta_D$  – температура Дебая,  $c$  – константа. Для простых металлов  $s = 5$ , и  $\rho_{\text{ph}}$  имеет зависимость  $T^5$  при низких температурах  $T \ll \Theta_D$ . При высоких температурах сопротивление является линейной функцией температуры.

В магнитных материалах рассеяние электронов проводимости на магнитных моментах также учитывается в удельном сопротивлении. Простейшая модель такого рассеяния предполагает обменное взаимодействие между свободными электронами и локализованными магнитными моментами: электроны проводимости в  $s$  полосе рассеиваются флуктуациями  $d$  электронов. В ферромагнитных материалах вклад  $\rho_{\text{mag}}$  не зависит от температуры при  $T \gg T_C$ . Однако он уменьшается при  $T$  ниже  $T_C$  благодаря уменьшению спин-

разупорядоченного рассеяния с развитием магнитного порядка. Поведение  $\rho$  ниже  $T_C$  может объясняться на основе рассеяния электронов проводимости на спиновых волнах, и будет следовать закону  $\rho_{\text{mag}} \sim T^2$  при низких температурах  $T \ll T_C$ . Для многих магнитных металлов температурная зависимость электросопротивления при очень низких температурах часто отклоняется от простого квадратичного закона и определяется законом (1.8):

$$\rho = \rho_0 + AT^\alpha, \quad (1.8)$$

где  $\alpha$  – это показатель степени. Отклонение от  $\alpha = 2$  происходит за счет фононной части, которая в сочетании с законом  $T^2$  дает  $\alpha \neq 2$ .

В случае фазового перехода второго рода от парамагнетика к ферромагнетику при температуре Кюри  $\rho$  может изменять наклон или на зависимости  $\rho(T)$  появляются точки перегиба, в то время как  $d\rho/dT$  демонстрирует степенное поведение ( $\sim T^{-\xi}$ ) вблизи критической точки, где  $\xi$  является критическим показателем. Аномалия электросопротивления в критической области возникает из-за рассеяния электронов проводимости с короткодействующими критическими флуктуациями в окрестности  $T_C$ .

В полупроводниках транспорт заряда при высокой температуре, как правило, подчиняется термически активируемому поведению типа Аррениуса (1.9):

$$\rho(T) \propto \exp(E_a/k_B T), \quad (1.9)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $E_a$  – энергия активации, которая в данной модели не зависит от температуры [10].

Электронные свойства сплавов Гейслера на основе  $\text{Co}_2\text{YAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeZ}$ ,  $\text{Fe}_2\text{YZ}$  подробно изучались в работах [15, 28, 49-52]. В работе [15] были проведены комплексные исследования электрических, магнитных и гальваномагнитных свойств сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{YAl}$  и  $\text{Co}_2\text{FeZ}$  при изменении  $Y$ - и  $Z$ -компоненты, то есть при изменении числа  $3d$  валентных электронов, и  $sp$ -элементов,

соответственно. На рисунке 1.6 приведены температурные зависимости электросопротивления сплавов  $\text{Co}_2\text{YAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeZ}$  [15].

Видно, что изменение  $Y$ - и  $Z$ -компонентов в данных сплавах Гейслера различным образом проявляется в электрических свойствах данных материалов. Так, при изменении элемента  $Y$  изменения в поведении электросопротивления оказываются кардинальными, а при изменении  $Z$  наблюдаемые изменения менее очевидны. Как показано в [15, 28], изменение  $Y$ -компоненты в сплавах  $\text{Co}_2\text{YAl}$  и  $\text{Fe}_2\text{YZ}$  приводит к сильным изменениям в величине остаточного сопротивления и виде температурных зависимостей электросопротивления, сильно влияет на число носителей тока и изменяет электронную зонную структуру вблизи уровня Ферми  $E_F$ , в то время как изменение  $Z$ -компоненты в сплавах  $\text{Co}_2\text{FeZ}$  приводит лишь к незначительному варьированию остаточного электросопротивления, вид температурных зависимостей электросопротивления при этом остается неизменным.

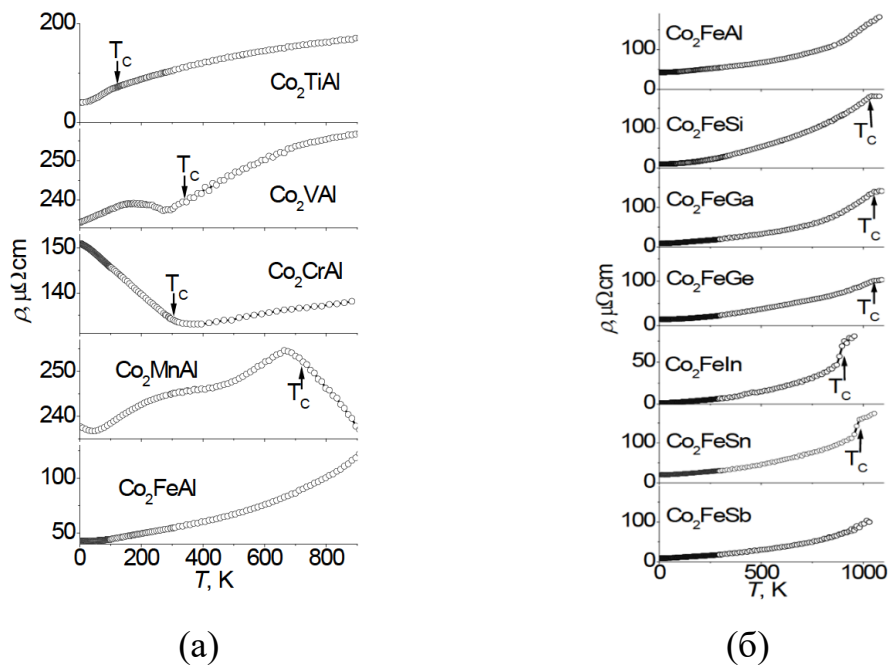


Рисунок 1.6 – Температурные зависимости электросопротивления (а)  $\text{Co}_2\text{YAl}$ , (б)  $\text{Co}_2\text{FeZ}$  [15]. Стрелками показаны температуры Кюри

Таким образом, интересно проследить, будут ли наблюдаться подобные закономерности в поведении электронных свойств других сплавов Гейслера при изменении  $Y$ - и  $Z$ -компоненты, а именно  $\text{Co}_2Y\text{Si}$  и  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ , которые ранее систематически не изучались. Интересно, какие изменения будут происходить в поведении электронных, магнитных, оптических свойств, а также эффекта Холла при изменении числа валентных электронов.

В обзоре [32] приведены обобщающие данные по электросопротивлению для некоторых соединений Гейслера, как показано на рисунке 1.7. Температурные зависимости электросопротивления  $\text{Fe}_2\text{TiAl}$  и  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  с остаточным сопротивлением 12 мкОм·см и 40 мкОм·см, соответственно, типичны для металлов. Для  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  и  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$  сопротивление также увеличивается с ростом температуры, однако, их остаточное сопротивление намного выше: для  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  – 177 мкОм·см и для  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$  – 154 мкОм·см. Зависимость  $\rho(T)$  для  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  и  $\text{Fe}_2\text{MnAl}$  выражена слабо, а для  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  и  $\text{Fe}_2\text{CrAl}$  сопротивление демонстрирует полупроводниковый характер в том смысле, что  $d\rho/dT < 0$  (см. рисунок 1.7).

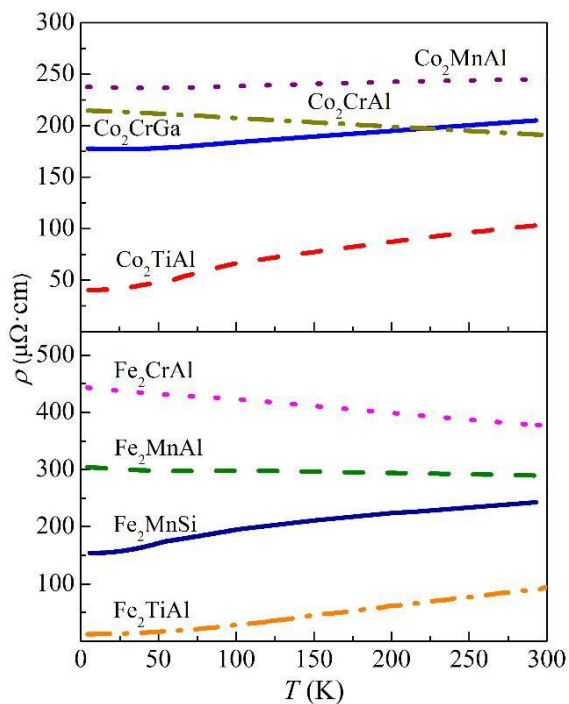


Рисунок 1.7 – Температурные зависимости электросопротивления сплавов Гейслера на основе Co и Fe [32]

Низкотемпературное сопротивление большинства переходных металлов (не обязательно ферромагнитных) при температурах много меньше температуры Дебая  $\theta_D$  ( $T \ll \theta_D$ ) может быть описано формулой (1.10) [27]:

$$\rho = \rho_0 + AT^2 + BT^5 \quad (1.10)$$

Член  $\sim T^5$  обусловлен электрон-фононным рассеянием, а член  $\sim T^2$  доминирует при низких температурах и может быть связан с различными механизмами, в том числе с электрон-электронным рассеянием. Альтернативный механизм для  $T^2$ -зависимости удельного сопротивления в ферромагнитных металлах – рассеяние на спиновых волнах. Разделение электрон-электронного и электрон-магнонного рассеяния является трудной задачей. Так как  $T^2$ -член сопоставим и в ферромагнитных, и в парамагнитных металлах, главная роль часто приписывается электрон-электронному механизму. Однако флуктуации плотности спина, которые появляются при конечных температурах даже в парамагнетиках, должны приводить к рассеянию носителей тока благодаря обменному взаимодействию. Это рассеяние можно рассматривать как усиление обменной части электрон-электронного рассеяния спиновыми флуктуациями [27].

Существование магнитных моментов в переходных элементах приводит к дополнительным факторам, которые влияют на поведение носителей тока во внешнем электрическом поле. Во-первых, из-за тепловых флуктуаций в системе магнитных моментов возникает новый механизм рассеяния вследствие  $s - d$  обменного взаимодействия. Во-вторых, электронный спектр магнитных кристаллов сильно зависит от самопроизвольной намагниченности, а следовательно, от температуры [27].

#### 1.5.4 Гальваномагнитные явления

Магнитосопротивление (МС) определяется как изменение удельного сопротивления под действием магнитного поля  $H$ . Приложение магнитного поля



вызывает искривление траектории движения электронов. Это уменьшает длину свободного пробега электронов, что проявляется в положительном магнитосопротивлении, которое часто подчиняется квадратичной зависимости от напряженности магнитного поля. МС  $\Delta\rho/\rho$  обычно определяется по формуле (1.11):

$$\Delta\rho/\rho = \Delta\rho_{xx} / \rho_{xx}(0) = (\rho_{xx}(H) - \rho_{xx}(0)) / \rho_{xx}(0) \quad (1.11)$$

Если в сильных магнитных полях МС изменяется по закону, близкому к линейному по полю, и при этом отрицательно, как показано на рисунке 1.8 (а), то такое поведение может быть обусловлено двухмагнотными процессами рассеяния. Такие процессы особенно хорошо проявляются в ПМФ при температурах, значительно меньших величины щели [27, 30, 32]. При низких температурах в слабых полях более важную роль играет рассеяние на электронных дефектах, поэтому наблюдается положительное МС [24]. На рисунке 1.8 (б) приведено МС для СБП  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$ .

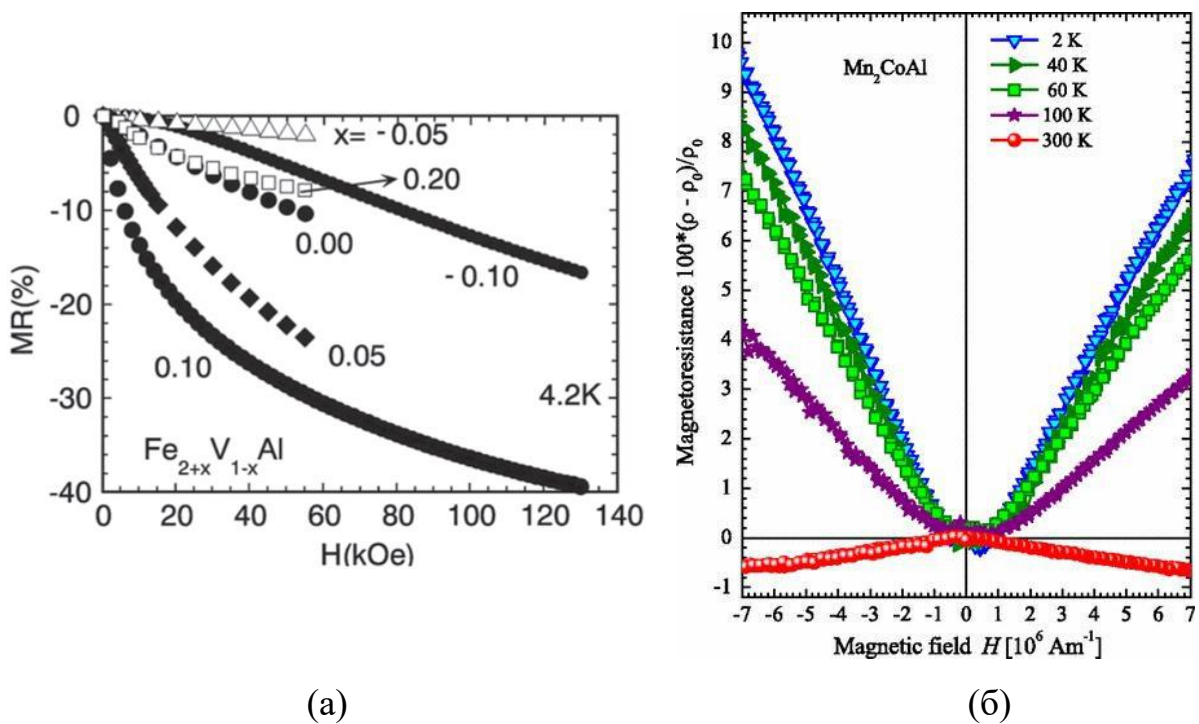


Рисунок 1.8 – Магнитосопротивление (а) ПМФ на основе Fe-V-Al [10], (б) СБП  $\text{Mn}_2\text{CoAl}$  [8, 9]

Эффект Холла заключается в том, что в магнитном поле под действием силы Лоренца искривляется траектория движения электронов. Искривление траекторий электронов проводимости приводит к изменению электросопротивления и к появлению добавочного, нечетного по полю холловского сопротивления [48, 53]. Измерения эффекта Холла позволяют получить информацию о типе, концентрации и подвижности носителей заряда. Коэффициент нормального эффекта Холла может быть отрицательным, в этом случае основными носителями заряда являются электроны, а если основными носителями тока являются дырки, то коэффициент нормального эффекта Холла будет положительным.

Сопротивление Холла  $\rho_{xy}$  измеряется при пропускании электрического тока через образец в форме тонкой пластины и приложении перпендикулярного ему магнитного поля (рисунок 1.9). Сопротивление Холла имеет линейную полевую зависимость от индукции магнитного поля (1.12):

$$\rho_{xy} = R_0 B_z, \quad (1.12)$$

где  $R_0$  – коэффициент Холла,  $B_z = H_z + 4\pi M_z(1-N)$ ,  $N$  – размагничивающий фактор. При  $N = 1$ ,  $B_z = H_z$ ;  $H_z$  – напряженность магнитного поля вдоль оси  $z$ .

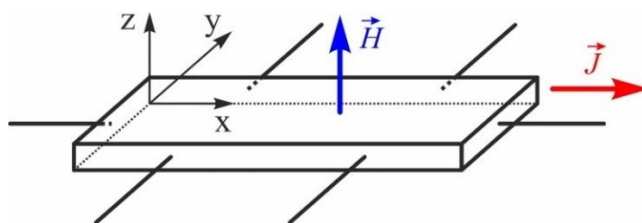


Рисунок 1.9 – Измерение эффекта Холла

На рисунке 1.10 (а) показана холловская проводимость СБП  $Mn_2CoAl$ . На рисунке 1.10 (б) приведено сопротивление Холла для ПМФ  $Co_2FeSi$  [24].

Для магнитных материалов, в особенности для ферромагнетиков ниже температуры Кюри, сопротивление Холла содержит дополнительный вклад, который не исчезает даже при  $H = 0$ . Этот член образуется в результате появления

внутреннего магнитного поля ферромагнетика и называется аномальным эффектом Холла (АЭХ), который определяется формулой (1.13) при размагничивающем факторе  $N = 1$ :

$$\rho_{xy} = R_0 H_z + 4\pi R_s M_z, \quad (1.13)$$

где  $M_z$  – намагниченность вдоль направления магнитного поля, а  $R_s$  называется аномальным коэффициентом Холла [53].

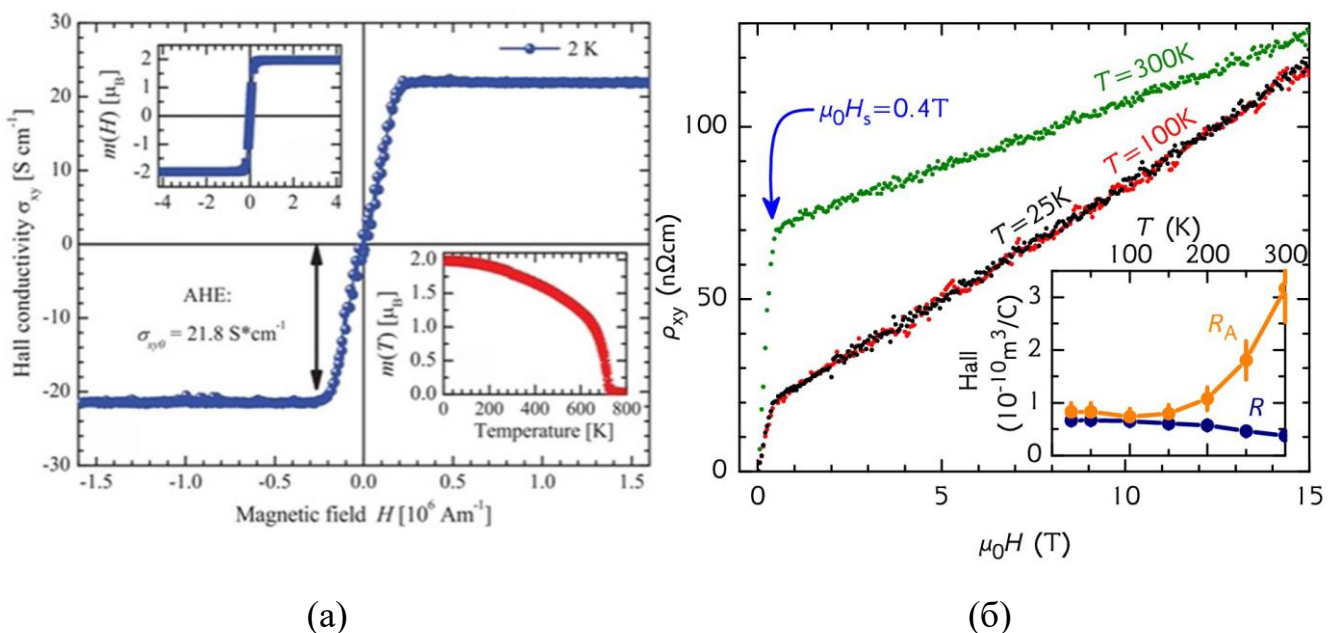


Рисунок 1.10 – (а) Холловская проводимость СБП  $Mn_2CoAl$  [9,10];  
(б) сопротивление Холла ПМФ  $Co_2FeSi$  [24]

Аномальный эффект Холла вызван рассеянием носителей заряда на кристаллической решетке ферромагнитного материала (фононах и примесях) и магнонах при наличии спин-орбитального взаимодействия. Эти эффекты рассеяния приводят к тому, что поляризованные по спину носители заряда движутся в противоположных направлениях в соответствии с направлением спина, при этом перпендикулярно направлению тока.

Существует три основных механизма отклонения носителей заряда: собственный механизм, обусловленный спин-орбитальным взаимодействием

носителей с периодическим потенциалом ионов кристаллической решетки; асимметричное рассеяние на ионах примеси за счет спин-орбитального взаимодействия; механизм бокового смещения на ионах примеси без изменения направления движения. Асимметричное рассеяние обеспечивается линейным вкладом  $\rho$  в  $R_s$ , в то время как вклад механизма бокового смещения определяется как  $\rho^2$ , при этом носители отклоняются в противоположные направления до и после рассеяния на примеси, которая создает поперечное внешнему электрическое поле [5, 10, 54].

### 1.5.5 Спин-поляризационные свойства

Спиновая поляризация ( $P$ ) носителей заряда, как правило, определяется по формуле (1.14) [4]:

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}, \quad (1.14)$$

где  $N_{\uparrow}, N_{\downarrow}$  – плотность электронных состояний на уровне Ферми, со спином «вверх» и «вниз», соответственно.

Спиновая поляризация обращается в нуль для парамагнетиков, однако, она имеет конечное значение в ферромагнитных или ферримагнитных материалах ниже температуры Кюри.

Типичный переходный металл имеет узкие  $d$ -зоны, которые могут быть полностью или частично поляризованы по спину из-за обменной энергии и широкие  $s$ -зоны с меньшей степенью спиновой поляризации из-за  $s$ - $d$ -гибридизации. Если орбитальный характер на уровне Ферми в основном  $d$ -образный, то  $P$  будет высокой. С другой стороны, если орбитальный характер  $s$ -подобный или  $s$ - $d$ -гибридный, то поляризация может быть низкой или высокой в зависимости от электронной структуры [53].

Существует несколько методов экспериментального измерения степени спиновой поляризации. Один из них – это андреевское отражение в точечном контакте (PCAR). Метод используется для оценки спиновой поляризации объемных и тонкопленочных материалов, является относительно простым, тщательная обработка поверхности образца не требуется. Андреевское отражение возникает при точечном контакте проводника и сверхпроводника при низких температурах. Электрон, налетающий на границу, отражается от поверхности сверхпроводника и превращается в дырку с той же энергией возбуждения. Так как заряд дырки противоположен заряду электрона, то при андреевском отражении, по закону сохранения заряда, заряд, равный удвоенной величине заряда электрона, переносится в сверхпроводник, образуя там куперовскую пару. Таким образом, ток через границу проводник-сверхпроводник примерно удваивается. С другой стороны, в ферромагнетике андреевское отражение несколько подавлено из-за разной плотности состояний носителей зарядов с направлением спинов «вверх» и «вниз». Когда ферромагнетик идеально поляризован по спину, нет электрона, который мог бы образовать куперовскую пару, поэтому проводимости в зоне запрещённых энергий сверхпроводника нет. Следовательно, проводимость изменяется в зависимости от спиновой поляризации материала. Для наблюдения андреевского отражения необходим точечный контакт в несколько десятков нанометров, меньше длины свободного пробега электронов, так как перенос должен быть баллистическим. Спиновая поляризация, оцененная с помощью метода PCAR, не совпадает с расчетом по плотности состояний по формуле (1.14) [55], поскольку на величину спиновой поляризации влияет наличие беспорядка, дефектов и изменение параметров решетки, когда  $E_F$  близок к краю запрещенной зоны. Так, спиновая поляризация объемного образца ПМФ  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , определенная с помощью метода PCAR составила всего 0,56. Расчет показывает, что  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  является ПМФ с высокой  $T_C = 905 \text{ K}$  [25]. Однако измерения методом PCAR  $L2_1$ -упорядоченного  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  показали, что спиновая поляризация составляет всего 59 %. Высокая степень спиновой поляризации в сплавах Гейслера в ПМФ и/или СБП-состояниях при комнатной температуре предсказана для идеальной

структуры  $L2_1$ , тогда как в реальных материалах могут наблюдаться небольшие разупорядочения, следовательно, степень спиновой поляризации уменьшается [55]. Этим же методом была определена спиновая поляризация и некоторых других сплавов Гейслера. Например, для сплавов  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  и  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  поляризация по спину составила 60 % [55].

Другой экспериментальный метод – ультрафиолетовая фотоэмиссионная спектроскопия со спиновым разрешением (SRUPS) – позволяет непосредственно измерить  $P$ . Первый фотоэмиссионный эксперимент по наблюдению спин-поляризованных электронов был проведен на Gd Дж. Бушем и его коллегами в 1969 г. [56]. Однако помимо очень сложной экспериментальной установки, его энергетическое разрешение составляет сотни мэВ, что намного меньше необходимого энергетического разрешения ( $\sim 1$  мэВ). Хотя метод называется фотоэмиссией со спиновым разрешением, фотоны не испускаются, скорее, «фотоэмиссия» на самом деле означает индуцированную фотонами эмиссию электронов. Зависимость фотоэлектронного тока от энергии, направления и поляризации падающего электромагнитного излучения, а также от энергии и направления испускаемых электронов дает наиболее полную информацию об электронной структуре как «объемного» твердого тела, так и поверхности [12, 56].

## 1.6 Постановка задачи

Как уже указывалось ранее, в работах [12, 14, 15, 25, 28, 36, 37, 49-52] было показано, что изменение электронных и магнитных свойств сплавов Гейслера  $\text{Co}_2YZ$  при изменении  $Y$ - и  $Z$ -компоненты проявляется различным образом: в первом случае (при изменении  $Y$ -компоненты) наблюдаются кардинальные различия в величинах электросопротивления, эффекте Холла и намагниченности, а во втором (при изменении  $Z$ ) данные изменения выражены более слабо. Несмотря на многочисленные экспериментальные и теоретические исследования электронной структуры, магнитных и электронных транспортных свойств сплавов Гейслера (как было

показано в разделах 1.2 – 1.5), до сих пор не было проведено комплексного исследования и сравнения поведения данных свойств сплавов  $\text{Co}_2\text{YSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ ;  $Z = \text{Al, Ga, Ge, Si, Sn}$ ) при изменении  $Y$ - и  $Z$ -компонент. Поэтому актуальной задачей является систематическое изучение электрических, магнитных, транспортных и оптических свойств сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{YSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ ;  $Z = \text{Al, Ga, Ge, Si, Sn}$ ) для выяснения влияния на указанные характеристики изменения  $Y$ -компоненты, т.е.  $3d$ -металлов, и  $Z$ -компоненты (т.е.  $p$ -элементов) и установления взаимосвязи между ними. Для выяснения того, как особенности электронного энергетического спектра вблизи уровня Ферми будут проявляться в электронных свойствах и магнитном состоянии сплавов Гейслера были поставлены следующие задачи:

1. Синтез соединений Гейслера  $\text{Co}_2\text{YSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ ;  $Z = \text{Al, Ga, Ge, Si, Sn}$ ), аттестация их кристаллической структуры.
2. Исследование электронных и магнитных свойств сплавов  $\text{Co}_2\text{YSi}$  при изменении  $Y$ -компоненты, т.е. числа валентных  $3d$ -электронов, и установление взаимосвязи между указанными характеристиками.
3. Изучение электронных транспортных, магнитных и оптических характеристик соединений  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  при изменении  $Z$ -компоненты и установление взаимосвязи между указанными характеристиками.

## 2 Образцы и методика эксперимента

В настоящей главе описаны методики синтеза сплавов и приготовления образцов исследуемых соединений. Приводятся результаты элементного анализа полученных образцов и результаты рентгеноструктурного анализа. Описаны методики измерения электрических, магнитных и оптических свойств, а также эффекта Холла.

### 2.1 Синтез сплавов

Поликристаллические сплавы  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ ) и  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn}$ ) были приготовлены как в индукционной печи, так и методами дуговой плавки. Затем полученные слитки  $\text{Co}_2\text{VSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  отжигались при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 дней и подвергались закалке, сплавы  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  отжигались при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 9 дней с последующим охлаждением до комнатной температуры, по аналогии с работами [57-59], сплавы  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga, Ge, Sn}$ ) отожжены при  $800\text{ K}$  в течение 48 часов.

Из слитков электроискровым методом были вырезаны образцы. В результате электроискровой резки вблизи поверхности образцов образуется приповерхностный слой дефектов, который удалялся шлифовкой, химическим травлением и электрополировкой. Образцы для измерения электросопротивления имеют конечные размеры около  $(0,4 \cdot 1,2 \cdot 4,5)\text{ мм}^3$  и намагниченности (кубик со стороной не более  $2,5\text{ мм}$ ).

### 2.2 Аттестация структуры

Для аттестации синтезированных материалов использованы растровый электронный микроскоп «QUANTA 200» с системой Pegasus для структурно-текстурного анализа EBSD и с энергодисперсионным спектрометром EDAX для элементного анализа. Выявлено, что отклонение от стехиометрического состава во



всех образцах не превышает 6 %. В таблицах 2.1 – 2.2 приведены результаты анализа атомного содержания компонентов.

Таблица 2.1 – Состав сплавов  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ )

Сплав	Состав по данным EDAX	Co, %	Y, %	Si, %
$\text{Co}_2\text{TiSi}$	$\text{Co}_{1,98}\text{Ti}_{0,95}\text{Si}_{1,07}$	49,50	23,75	26,75
$\text{Co}_2\text{VSi}$	$\text{Co}_{1,98}\text{V}_{0,93}\text{Si}_{1,09}$	49,50	23,25	27,25
$\text{Co}_2\text{CrSi}$	$\text{Co}_{1,95}\text{Cr}_{0,99}\text{Si}_{1,06}$	48,75	24,75	26,50
$\text{Co}_2\text{MnSi}$	$\text{Co}_{1,9}\text{Mn}_{1,01}\text{Si}_{1,09}$	47,50	25,25	27,25
$\text{Co}_2\text{FeSi}$	$\text{Co}_{2,19}\text{Fe}_{0,65}\text{Si}_{1,16}$	51,35	22,24	26,41

Таблица 2.2 – Состав сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn}$ )

Сплав	Состав по данным EDAX	Co, %	Mn, %	Z, %
$\text{Co}_2\text{MnAl}$	$\text{Co}_{1,99}\text{Mn}_{1,04}\text{Al}_{0,97}$	49,75	26,00	24,25
$\text{Co}_2\text{MnSi}$	$\text{Co}_{1,9}\text{Mn}_{1,01}\text{Si}_{1,09}$	47,50	25,25	27,25
$\text{Co}_2\text{MnGa}$	$\text{Co}_{1,95}\text{Mn}_{0,99}\text{Ga}_{1,06}$	48,61	24,84	26,55
$\text{Co}_2\text{MnGe}$	$\text{Co}_{2,18}\text{Mn}_{0,93}\text{Ge}_{0,89}$	54,51	23,23	22,26
$\text{Co}_2\text{MnSn}$	$\text{Co}_{2,05}\text{Mn}_{0,96}\text{Sn}_{0,99}$	51,23	24,10	24,67

Структурный анализ проводился в Центре коллективного пользования «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН. Рентгенографический анализ проводился на рентгеновских дифрактометрах «ДРОН-3», «ДРОН-6» и Empyrean («PANalytical») в фильтрованном  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов  $20^\circ$ – $120^\circ$ .

В таблицах 2.3 – 2.4 представлены параметры решетки исследованных сплавов, определенные экспериментально и приведенные в литературе. Рентгенограммы на рисунках 2.1 – 2.2 показывают, что все исследованные сплавы

$\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ ) и  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn}$ ) имеют кубическую структуру  $L2_1$ , о чем свидетельствует наличие Брэгговских пиков сверхструктуры типа 111 и 200.

Таблица 2.3 – Параметры решетки сплавов  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ )

Сплав	Параметры решетки $a_{\text{exp}}, \text{Å}$	Параметры решетки, $\text{Å}$ [60]
$\text{Co}_2\text{TiSi}$	5,747	5,743
$\text{Co}_2\text{VSi}$	5,650	5,657
$\text{Co}_2\text{CrSi}$	5,640	5,647
$\text{Co}_2\text{MnSi}$	5,660	5,645
$\text{Co}_2\text{FeSi}$	5,640	5,640

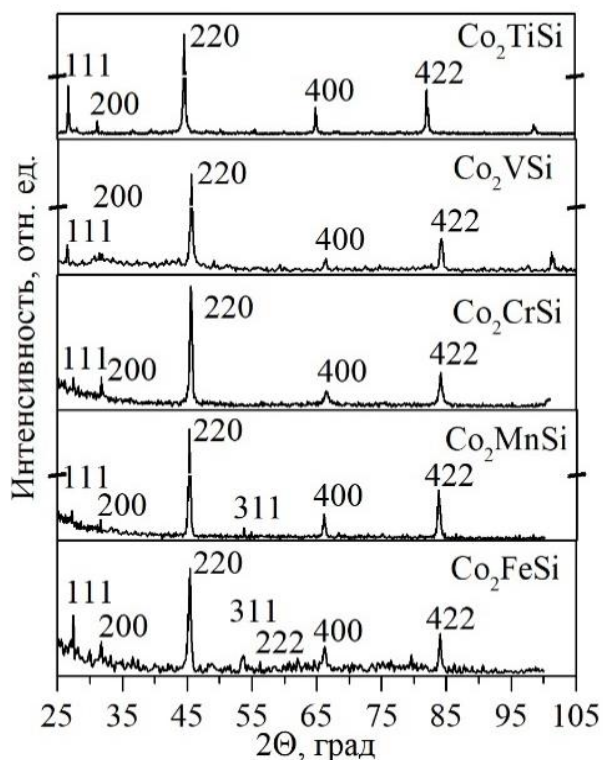
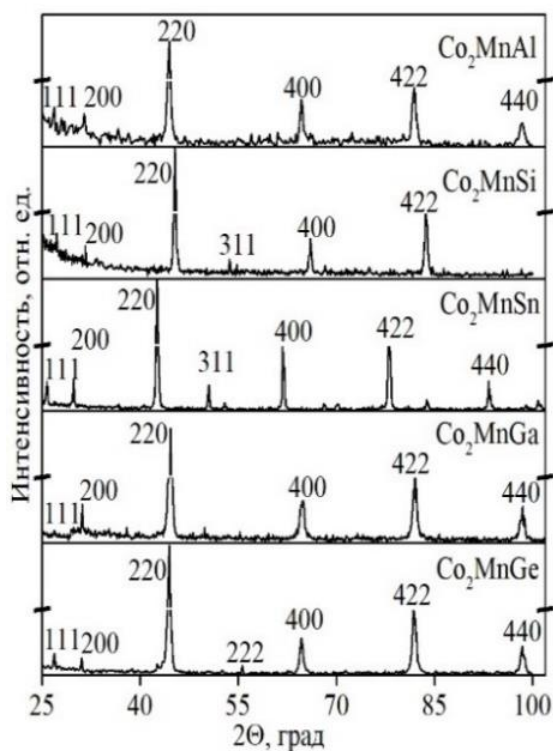


Рисунок 2.1 – Рентгенограмма сплавов  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ ) при комнатной температуре

Таблица 2.4 – Параметры решетки сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn}$ )

Сплав	Параметры решетки $a_{\text{exp}}, \text{Å}$	Параметры решетки, $\text{Å}$ [60]
$\text{Co}_2\text{MnAl}$	5,765	5,749
$\text{Co}_2\text{MnSi}$	5,660	5,645
$\text{Co}_2\text{MnGa}$	5,760	5,767
$\text{Co}_2\text{MnGe}$	5,760	5,749
$\text{Co}_2\text{MnSn}$	6,000	5,999 [61]

Рисунок 2.2 – Рентгенограмма сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn}$ ) при комнатной температуре

### 2.3 Измерение магнитных свойств

Измерение магнитных свойств проводилось в Центре коллективного пользования «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН на магнитометрической установке MPMS-XL-5

(Quantum Design, США) (рисунок 2.3), предназначенной для измерения магнитных характеристик (намагниченности и магнитной восприимчивости) образцов с малыми величинами магнитного момента (слабомагнитных веществ или образцов с малым объемом). Кроме того, магнитные свойства измерялись в Атоминституте Технического университета Вены и Шанхайском электроэнергетическом университете на установке Quantum Design's MPMS XL-7 и универсальной установке для измерения физических свойств PPMS-9 (Quantum Design, США), соответственно.



Рисунок 2.3 – Магнитометрическая установка MPMS-XL-5

Магнитное поле было направлено вдоль одной из граней образца. Образцы представляли собой кубики размером  $\sim (2,5 \cdot 2,5 \cdot 2,5) \text{ мм}^3$ .

#### **2.4 Методика измерения электросопротивления**

Измерения электросопротивления проводились по общепринятой 4-точечной методике. Контакты из тонкой медной проволоки приваривались к образцам электроискровой сваркой.

При измерении электросопротивления могут возникать паразитные эффекты. При протекании электрического тока в местах токовых контактов может возникнуть «микроразогрев». Поэтому желательно, чтобы сопротивление контактов было одинаковым, так как из-за различия температур контактов  $T_1$  и  $T_2$  возникает градиент температур  $\nabla T$ , что приводит к появлению термоЭДС (рисунок 2.4).

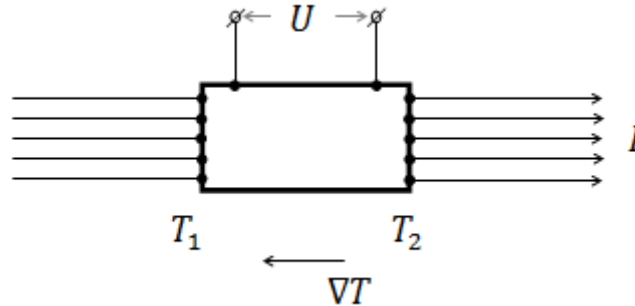


Рисунок 2.4 – Схема измерения электросопротивления

Измеряемое напряжение  $U_{\text{изм.}}$  можно записать как (2.1):

$$U_{\text{изм.}} = U_{\text{ЭС}} + U_{\text{пар.}}, \quad (2.1)$$

где  $U_{\text{ЭС}}$  – напряжение, необходимое для расчета электросопротивления;  $U_{\text{пар.}}$  – паразитное напряжение.

Для исключения влияния паразитного напряжения  $U_{\text{пар.}}$ , измерения проводятся при противоположных направлениях тока  $+I$  и  $-I$ . Получается система уравнений (2.2):

$$\begin{cases} U_{\text{изм.}}(+I) = U_{\text{ЭС}}(+I) + U_{\text{пар.}}(+I), \\ U_{\text{изм.}}(-I) = -U_{\text{ЭС}}(-I) + U_{\text{пар.}}(-I). \end{cases} \quad (2.2)$$

Вычитая второе уравнение из первого, получаем формулу (2.3) для расчета напряжения  $U_{\text{ЭС}}$ :

$$U_{\text{ЭС}} = \frac{U_{\text{изм.}(+I)} + U_{\text{изм.}(-I)}}{2}. \quad (2.3)$$

Формула (2.3) справедлива при измерении электросопротивления на постоянном токе. На рисунке 2.5 представлена схема установки для измерения электросопротивления.

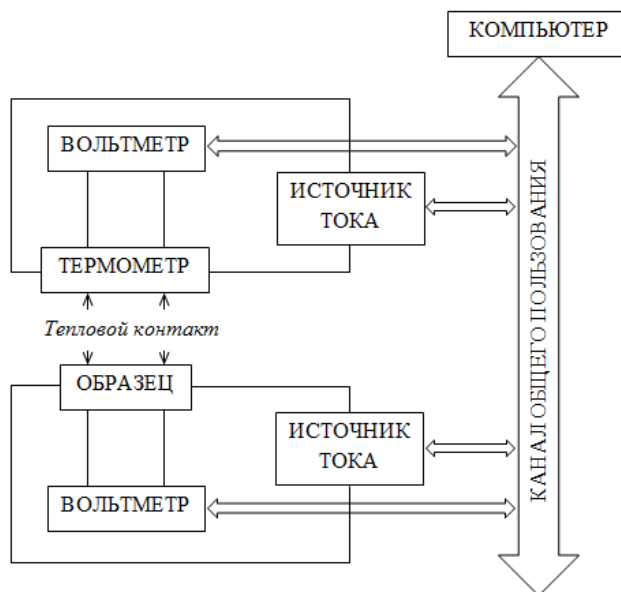


Рисунок 2.5 – Схема установки для измерения электросопротивления

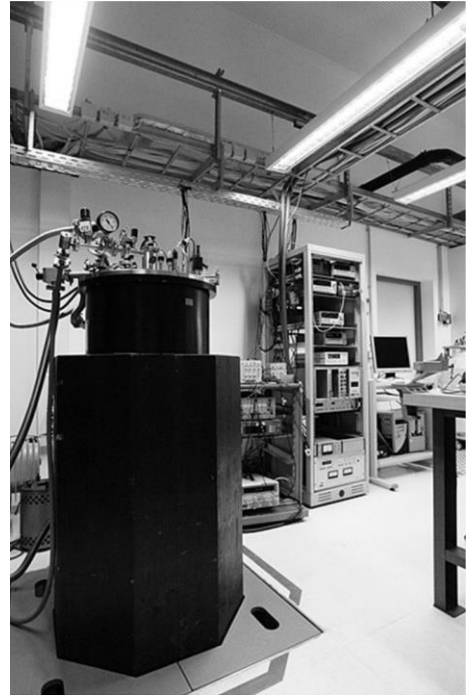
## 2.5 Методика измерения эффекта Холла

Измерения сопротивления Холла проводились в Центре коллективного пользования «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН на универсальной установке для измерения физических свойств PPMS-9 (Quantum Design, США), которая продемонстрирована на рисунке 2.6 (а). Предназначена для измерений физических свойств, таких как теплоемкость, сопротивление, эффект Холла, магнитный момент, восприимчивость. Также использовалась установка 17 Tesla measurement station (рисунок 2.6 (б)) в Атоминституте Технического университета Вены, сверхпроводящий магнит которой содержится в проточном газовом криостате, что

позволяет контролировать температуру образца в режиме газового охлаждения в широком диапазоне (примерно 5 К – 200 К).



(a)



(б)

Рисунок 2.6 – (a) PPMS-9 (Quantum Design, США);  
(б) Установка 17 Tesla measurement station

Кроме того, для измерения эффекта Холла использовалась установка фирмы «Oxford Instruments» (Великобритания), которая предназначена для исследования гальваномагнитных явлений в сильных магнитных полях, а также для измерений электросопротивления и эффекта Холла в объемных образцах и в гетероструктурах на постоянном и переменном токе. Основные характеристики: магнитное поле до 12 Т, интервал рабочих температур от 1,8 до 400 К.

### 2.5.1 Нормальный эффект Холла

Измерения эффекта Холла были выполнены по стандартной методике, которая подробно описана в работах [62, 63]. Полевые зависимости намагниченности и сопротивления Холла  $\rho_{xy}(H)$  измерены при  $T = 4,2$  К в

магнитных полях до 100 кЭ. Исследованные образцы имели форму пластин с размерами  $\sim (0,5 \cdot 1,5 \cdot 4,5)$  мм<sup>3</sup>. При этом вектор магнитного поля был направлен строго перпендикулярно плоскости пластин с точностью  $\pm 2$  градуса (или  $\pm 2,5$  %), а электрический ток протекал вдоль наибольшей грани образца (см. рисунок 1.9). Для контроля асимметрии холловских контактов были проведены измерения по 5-точечной схеме [64, 65], чтобы скомпенсировать вклад от поперечного сопротивления. Было обнаружено, что данные, полученные с помощью 5- и 4-контактных методов хорошо совпадают, поэтому в дальнейшем использовалась 4-контактная методика. Для определения коэффициентов нормального и аномального эффектов Холла, в такой же поперечной геометрии осуществлялись измерения полевых зависимостей намагниченности  $M(H)$ .

Для того, чтобы избавиться от паразитных эффектов и вкладов от магнитосопротивления в холловское сопротивление, измерения проводились с изменением направления тока, протекающего через образец, и направления магнитного поля. Расчет холловского напряжения проводился по следующей формуле (2.4):

$$U_{xy} = (U_1 (+I; +H) - U_2 (-I; +H) - U_3 (+I; -H) + U_4 (-I; -H)) / 4 \quad (2.4)$$

Сопротивление Холла определялось по формуле (2.5):

$$\rho_{xy} = d \cdot U_{xy} / I \quad (2.5)$$

где  $U_{xy}$  – напряжение на холловских контактах,  $d$  – толщина образца,  $I$  – ток.

Коэффициент нормального эффекта Холла  $R_0$  в однозонной модели определяется по формуле (2.6):

$$R_0 = \frac{1}{nes}, \quad (2.6)$$



где  $n$  - число носителей тока,  $c$  – скорость света,  $e$  – заряд электрона. При учете двух типов носителей заряда, то есть электронов ( $e$ ) и дырок ( $h$ ), он определяется не только типом и числом ( $n_e$  и  $n_h$ ) носителей, но и их подвижностью ( $\mu_e$  и  $\mu_h$ ) (2.7):

$$R_0 = (1/ec) \cdot (n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2) / (n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2 \quad (2.7)$$

Нормальный коэффициент  $R_0$  зависит в основном от параметров электронной зонной структуры на уровне Ферми  $E_F$ . Поскольку в настоящее время отсутствуют надежные данные о поверхностях Ферми исследуемых в данной работе соединений, а также данные о концентрациях и подвижностях носителей заряда, принадлежащих различным листам их поверхностей Ферми, то в дальнейшем использована однозонная модель. Были определены тип носителей тока, преобладающих в том или ином соединении, оценены их концентрация по формуле (2.6) и подвижность по формуле (2.8):

$$\mu = \frac{R_0}{\rho_0} c, \quad (2.8)$$

где  $\rho_0$  – электросопротивление образца без магнитного поля (остаточное сопротивление) [27].

### 2.5.2 Аномальный эффект Холла

Если при низких температурах сплавы находятся в ферромагнитном состоянии, то в них наблюдается и аномальный эффект Холла, для определения которого необходимо иметь данные о магнитных характеристиках системы. Для разделения нормальной и аномальной составляющих коэффициента Холла была построена зависимость по аналогии с [66]. Коэффициенты  $R_0$  и  $R_s$  определяются методом экстраполяции на нулевое поле зависимости  $\rho_{xy}/H(M/H)$  из области

парапроцесса. Поскольку для некоторых исследованных соединений не наблюдается насыщения или линейной зависимости  $\rho_{xy}(H)$ , была использована следующая формула (2.9):

$$\rho_{xy} / H = R_0 + 4\pi R_s' \cdot M / H, \quad (2.9)$$

где  $R_s' = R_s + (1-N) \cdot R_0$ , а  $N$  – размагничивающий фактор. Размеры образцов для измерений эффекта Холла  $\sim (0,5 \cdot 1,5 \cdot 4,5)$  мм<sup>3</sup>, чтобы размагничивающий фактор был около  $N \approx 1$ , т.е. имели соотношение 1 : 3 : 9. Тогда  $R_s' \approx R_s$ .

## 2.6 Измерение оптических постоянных

Для измерения оптических постоянных: показателя преломления  $n$  и коэффициента поглощения  $k$  металлических образцов использовалась автоматизированная установка, схема которой показана на рисунке 2.7. Программное обеспечение позволяет сканировать спектр с постоянным шагом.

Зеркальные поверхности для оптических исследований были получены шлифованием образцов на микропорошках карбида бора разной дисперсности и полированием на окиси хрома. Измерения действительной  $\varepsilon_1(\omega)$  и мнимой  $\varepsilon_2(\omega)$  частей диэлектрической проницаемости выполнены эллипсометрическим методом Битти. Метод основан на анализе эллиптически поляризованного света, возникающего при отражении линейно поляризованного света от поверхности металла. Точность измерений составляла (2–5) % во всех областях спектра.

Обозначения на рисунке 2.7: 1 – источник излучения; 2, 8, 13 – плоские поворотные зеркала; 3, 9, 14 – сферические поворотные зеркала; 4 – светофильтр; 5 – модулятор; 6 – входная щель монохроматора МДР-12; 7 – выходная щель МДР-12; 10, 12 – поляризаторы; 11 – образец в центре столика гониометра; 15 – фотоприемное устройство.

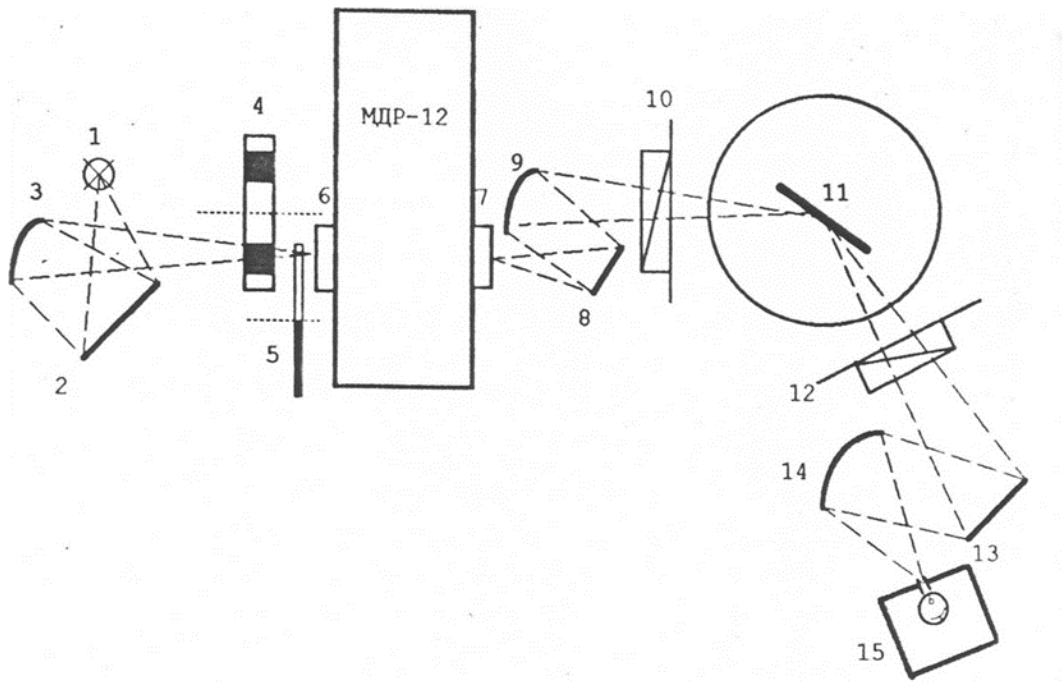


Рисунок 2.7 – Схема установки для измерения оптических постоянных металлов [67]

### 3 Электронные и магнитные свойства сплавов Гейслера $\text{Co}_2\text{YSi}$ ( $Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ )

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. При этом возникает вопрос о поведении других электронных, а также магнитных характеристик в этих сплавах.

В настоящей главе приводятся результаты измерения электросопротивления, намагниченности, эффекта Холла и оптических свойств сплавов  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ). Обнаружено, что поведение остаточного электросопротивления, спонтанной намагниченности, коэффициентов нормального и аномального эффекта Холла, оптической проводимости на инфракрасных частотах и степени спиновой поляризации<sup>1</sup> носителей заряда в зависимости от числа валентных электронов имеют одинаковый характер.

#### 3.1 Температурные зависимости электросопротивления

На рисунке 3.1 (а) представлены температурные зависимости электросопротивления сплавов  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ). Видно, что все соединения обладают металлическим типом проводимости, т.е. сопротивление возрастает с температурой. Однако при этом для разных сплавов наблюдается существенное различие в величине остаточного сопротивления и температурном коэффициенте сопротивления (ТКС) (рисунок 3.1 (а) и таблица 3.1).

В таблице 3.1 приведены значения остаточного сопротивления  $\rho_0$  исследуемых сплавов. Видно, что значения остаточного сопротивления исследованных сплавов существенно изменяются от низких значений для сплавов  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и

---

<sup>1</sup>Приводятся литературные данные.

$\text{Co}_2\text{MnSi}$  (10 и 16 мкОм·см) до высоких значений  $\rho_0$  для сплавов  $\text{Co}_2\text{VSi}$  и  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  (294 и 324 мкОм·см), т.е. значения  $\rho_0$  различаются на порядок. Кроме того, именно для этих «высокоомных» сплавов  $\text{Co}_2\text{VSi}$  и  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  с большими значениями  $\rho_0$  наблюдается ослабление зависимости  $\rho(T)$  при высоких температурах.

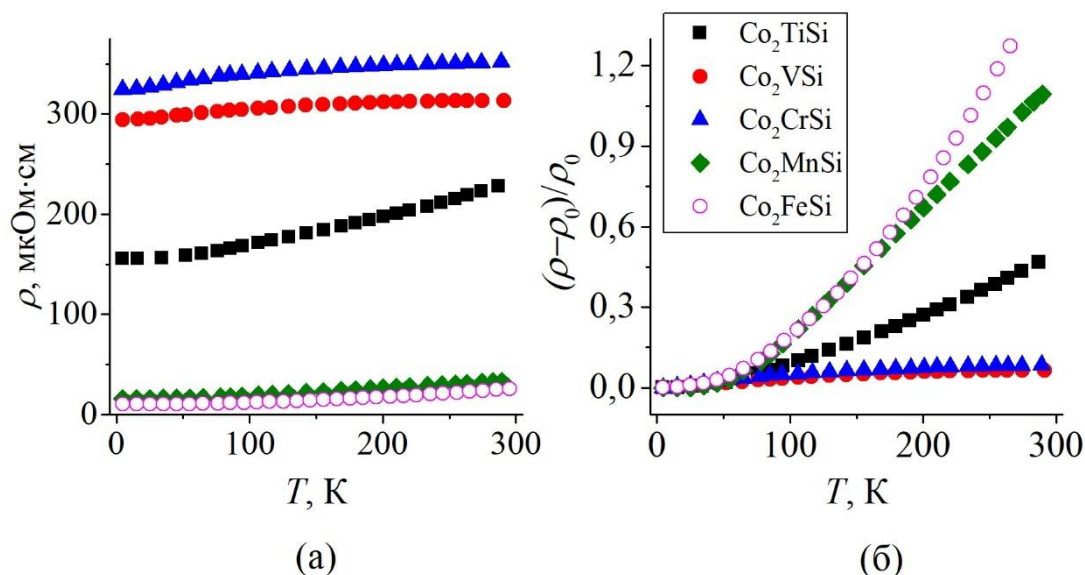


Рисунок 3.1 – (а) Температурные зависимости электросопротивления; (б) температурные зависимости относительного электросопротивления сплавов  $\text{Co}_2\text{YSi}$

Таблица 3.1 – Число валентных электронов  $z$ , остаточное сопротивление  $\rho_0$ , коэффициенты А, В сплавов  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ )

Сплав	$z$	$\rho_0$ , мкОм·см	А, $10^{-2}$ мкОм·см·К $^{-1}$	В, $10^{-3}$ мкОм·см·К $^{-2}$
$\text{Co}_2\text{TiSi}$	26	155	$-8,1 \pm 0,1$	$2,40 \pm 0,02$
$\text{Co}_2\text{VSi}$	27	294	$7,0 \pm 0,3$	$0,92 \pm 0,04$
$\text{Co}_2\text{CrSi}$	28	324	$16,8 \pm 0,5$	$0,71 \pm 0,08$
$\text{Co}_2\text{MnSi}$	29	16	$-1,3 \pm 0,1$	$0,36 \pm 0,02$
$\text{Co}_2\text{FeSi}$	30	10	$-0,40 \pm 0,06$	$0,21 \pm 0,01$

Поскольку масштаб рисунка 3.1 (а) не позволяет провести сравнение вида температурных зависимостей, построен рисунок 3.1 (б), где по оси ординат отложена величина относительного сопротивления  $(\rho - \rho_0)/\rho_0$ .

Стоит отметить, что температурная зависимость относительного сопротивления от температуры становится линейной при высоких температурах ( $T > 100$  К) для  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  (рисунок 3.1 (б)), что означает «сильную» металлическую зависимость. Ослабление температурной зависимости сопротивления при высоких температурах может наблюдаться в «высокорезистивных» металлах и часто свидетельствует о наличии параллельных каналов проводимости [68]. Проводимость можно рассматривать как сумму проводимостей двух параллельно соединенных проводников. Один из них – это подсистема носителей заряда со спином «вверх», обладающая типичной «металлической» проводимостью, а другой – это подсистема со спином «вниз», имеющая полупроводниковый вид зависимости. Общая проводимость определяется суммой этих вкладов [28].

При низких температурах ( $T \ll \Theta_D, T_C$ ) фононный вклад в сопротивление можно описать следующим простым выражением:  $\rho_{ph}(T) = cT^5$ .  $T^5$  – сильная зависимость, которая не наблюдается. Тогда сумма оставшихся низкотемпературных вкладов в электросопротивление ферромагнитного металла может быть выражена формулой (3.1) [48, 53, 69]:

$$\rho(T) = \rho_0 + AT + BT^2 \quad (3.1)$$

Как показано на рисунке 3.2, зависимость вида (3.1), действительно, наблюдается для всех исследованных сплавов при низких температурах ( $15 \text{ К} \leq T \leq 50 \text{ К}$ ). Точками обозначены экспериментальные данные, а сплошными линиями – результат подгонки, согласно формуле (3.1).

Данный тип низкотемпературной зависимости электросопротивления характерен для ферромагнитных сплавов [53], поскольку процессы рассеяния электронов проводимости на магнитных неоднородностях становятся существенными в

низкотемпературной области. Взаимодействие носителей тока со спиновой магнитной подсистемой за счет  $s-d$  обменной связи или за счет спин-орбитального взаимодействия приводит к дополнительным линейным и квадратичным вкладам. Определенные таким образом коэффициенты А и В представлены в таблице 3.1.

Формулу (3.1) часто применяют для описания температурных зависимостей электросопротивления при низких температурах. При этом отрицательные значения коэффициента А возникают в случае, когда в энергетическом спектре металлов имеются «щелевые» особенности, т.е. линейный по температуре член – это первый член в разложении экспоненты.

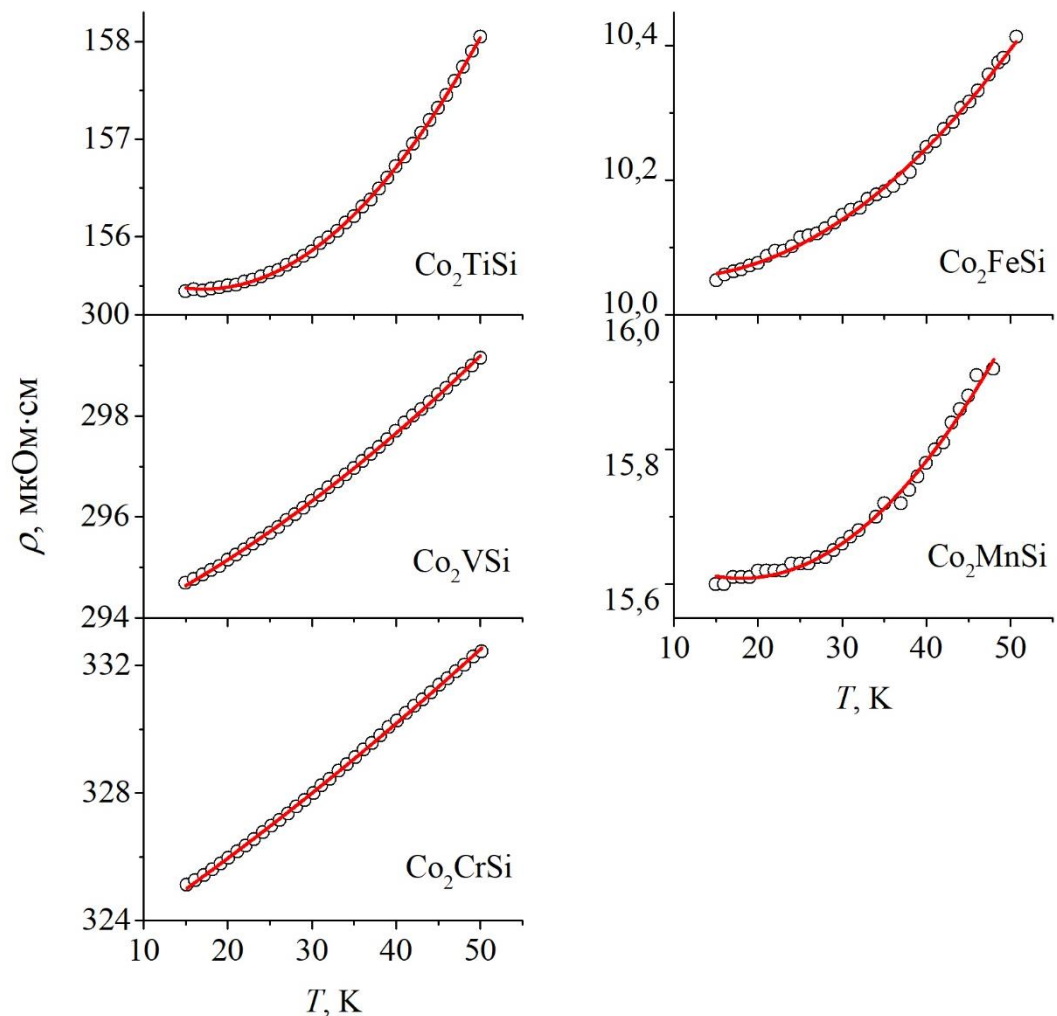


Рисунок 3.2 – Температурная зависимость удельного электросопротивления  $\rho(T)$  при  $15 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$

Коэффициент  $B$  в формуле (3.1), как правило, определяется электрон-электронным рассеянием, вклад которого становится значительным в области низких температур. Квадратичный вид температурной зависимости электросопротивления также может возникать по причине электрон-магнонного рассеяния [53, 69]. Для сплавов  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  результат подгонки дает отрицательный знак коэффициента  $A$  (таблица 3.1). Эксперимент показывает, что при очень низких температурах ( $T < 15$  К) сопротивление недостаточно хорошо описывается формулой (3.1). Электрон-магнонное рассеяние не реализуется, и температурная зависимость электросопротивления отклоняется от квадратичного закона, согласно формуле (1.8).

Оценка длины свободного пробега носителя заряда согласно критерию Иоффе-Регеля [68] показывает, что соединения  $\text{Co}_2\text{VSi}$  и  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  находятся близко к порогу локализации, поэтому величина электросопротивления данных материалов  $\sim 300$  мкОм·см. Согласно [68], сопротивление металлов не может превышать значение 300 мкОм·см. Стоит отметить, что  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  имеет  $\rho_0 = 324$  мкОм·см. Согласно правилу Муиджи (Mooij rule) [68, 70], в металлических системах со статическим беспорядком, т.е. с удельным сопротивлением  $\rho > (150-200)$  мкОм·см, обычно наблюдается отрицательный ТКС. Однако в соединениях  $\text{Co}_2\text{VSi}$  и  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  данное правило не выполняется, ТКС положительный, хотя и небольшой.

Дополнительную информацию об электронных и магнитных характеристиках исследуемых сплавов можно получить из измерений их магнитных свойств и эффекта Холла.

### 3.2 Намагниченность и эффект Холла

На рисунке 3.3 приведены полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  сплавов  $\text{Co}_2Y\text{Si}$  ( $Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) при  $T = 4,2$  К. Видно, что намагниченность  $M$  сплавов  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSi}$   $\text{Co}_2\text{FeSi}$  выходит на насыщение в полях, превышающих



10 кЭ. Исключением являются  $\text{Co}_2\text{VSi}$  и  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ . По полученным данным (рисунок 3.3) определены значения спонтанной намагниченности  $M_{s \text{ exp}}$ , см. таблицу 3.2.

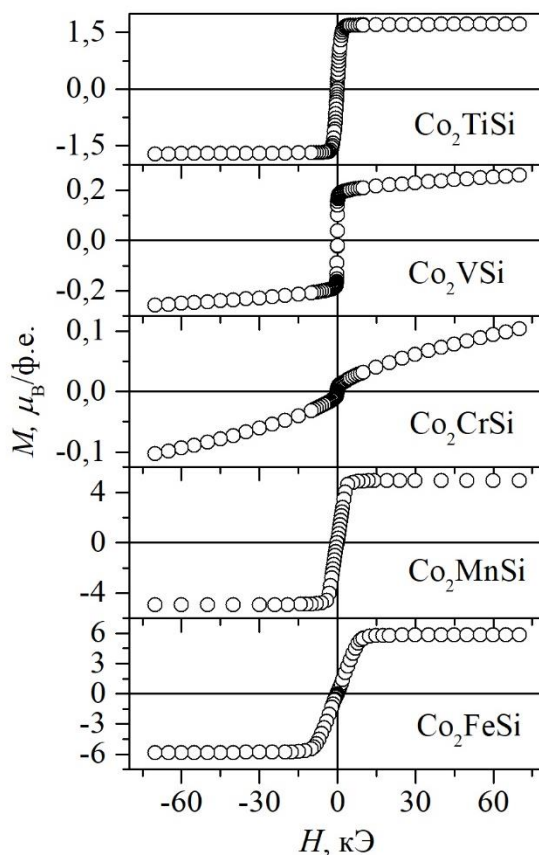


Рисунок 3.3 – Полевые зависимости намагниченности сплавов  $\text{Co}_2\text{YSi}$  при  $T = 4,2 \text{ K}$

Значения  $M_{s \text{ exp}}$  значительно различаются для разных сплавов. Также определена восприимчивость парапроцесса  $\chi$  (см. таблицу 3.2) для всех исследованных сплавов. Восприимчивость парапроцесса нулевая для сплавов  $\text{Co}_2\text{TiSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , для остальных сплавов восприимчивость отлична от нуля. Также в таблице 3.2 представлены значения температуры Кюри  $T_C$  для всех исследованных сплавов, согласно работе [36].

На рисунке 3.4 приведены полевые зависимости сопротивления Холла  $\rho_{xy}(H)$  при  $T = 4,2 \text{ K}$ . Видно, что сопротивление Холла четырех исследованных составов ведет себя похожим образом, кроме  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ .

Таблица 3.2 – Спонтанная намагниченность  $M_{s \text{ exp}}$ , восприимчивость парапроцесса  $\chi$ , степень спиновой поляризации носителей заряда  $P$  и температуры Кюри  $T_c$  сплавов  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ )

Сплав	$M_{s \text{ exp}}$ , $\mu\text{B}/\text{ф.е.}$	$\chi$ , $10^{-4}$	$P$ , %	$T_c$ , К [36]
$\text{Co}_2\text{TiSi}$	1,69	$< 10^{-5}$	24 [36]	385
$\text{Co}_2\text{VSi}$	0,21	$1,30 \pm 0,02$	35 [36]	566
$\text{Co}_2\text{CrSi}$	0,04	$1,90 \pm 0,04$	80 [36]	747
$\text{Co}_2\text{MnSi}$	4,76	$< 10^{-5}$	93 [12]	985
$\text{Co}_2\text{FeSi}$	5,80	$1,30 \pm 0,05$	57 [14]	1100

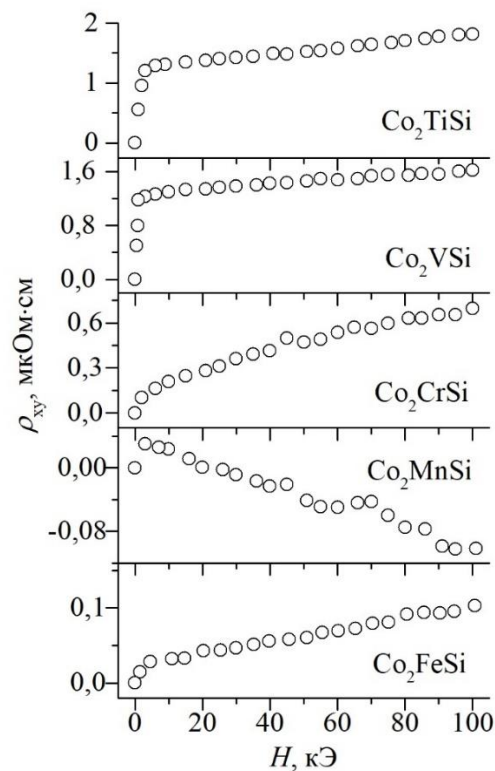


Рисунок 3.4 – Полевые зависимости сопротивления Холла сплавов  $\text{Co}_2\text{YSi}$  при  $T = 4,2 \text{ К}$

Вид сопротивления Холла для  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  говорит о том, что основными носителями заряда в данном материале являются электроны. Что касается остальных

образцов, то определение типа основных носителей заряда требует обработки данных по уравнению (2.9).

Используя полученные данные, согласно формуле (2.9), построены зависимости  $\rho_{xy}/H = f(M/H)$ , показанные на рисунке 3.5. В пределе сильных полей ( $H > 10$  кЭ) соотношение (2.9) действительно справедливо для всех исследованных сплавов. Анализ полученных данных позволил определить значения коэффициентов нормального  $R_0$  и аномального  $R_s$  эффекта Холла, см. таблицу 3.3. Для сплавов  $\text{Co}_2\text{VSi}$  и  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  коэффициент нормального эффекта Холла  $R_0$  также отрицателен, т.е. основными носителями заряда являются электроны, как и в случае  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Как видно из таблицы 3.3, в случае  $\text{Co}_2\text{VSi}$  коэффициент нормального эффекта Холла определяется с большой погрешностью.

Таблица 3.3 – Тип основных носителей заряда, нормальный  $R_0$  и аномальный  $R_s$  коэффициенты Холла, концентрация носителей заряда  $n$ , их подвижность  $\mu$  сплавов  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ )

Сплав	Тип носителя	$R_0, 10^{-4}$ см <sup>3</sup> /Кл	$R_s, 10^{-2}$ см <sup>3</sup> /Кл	$n, 10^{22}$ см <sup>-3</sup>	$\mu$ , см <sup>2</sup> /(В·с)
$\text{Co}_2\text{TiSi}$	дырки	$4,9 \pm 0,3$	$3,80 \pm 0,04$	1,3	3,2
$\text{Co}_2\text{VSi}$	электроны	$-0,9 \pm 0,7$	$29,5 \pm 0,6$	7,0	0,4
$\text{Co}_2\text{CrSi}$	электроны	$-2,6 \pm 0,4$	$33 \pm 1$	2,4	1,0
$\text{Co}_2\text{MnSi}$	электроны	$-1,5 \pm 0,1$	$0,040 \pm 0,001$	4,0	9,7
$\text{Co}_2\text{FeSi}$	дырки	$0,74 \pm 0,04$	$0,025 \pm 0,001$	8,4	7,4

Используя однозонную модель, проведена оценка концентрации  $n$  и подвижности носителей заряда  $\mu$  (таблица 3.3) в соответствии с формулами (2.6) и (2.8). Видно, что в случае  $\text{Co}_2\text{VSi}$  оценка концентрации носителей заряда завышена, поскольку коэффициент  $R_0$  имеет малую величину. Как будет показано далее в разделе 3.3, оценка эффективной концентрации носителей заряда, действительно,

дает величину на порядок меньше. Можно сделать вывод, что в данном соединении имеются разные типы носителей, и оно обладает сложным характером поверхности Ферми. Электронный и дырочный вклад в значительной степени компенсируют друг друга.  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  также имеет малое значение  $R_0$ . В сплавах  $\text{Co}_2Y\text{Si}$  при изменении числа валентных электронов в ряду  $Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$  при  $z = 27$  и  $30$ , т.е. для  $\text{V}$  и  $\text{Fe}$ , соответственно, происходит смена основного типа носителей заряда. Стоит отметить, что соединения  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  и  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  имеют высокую концентрацию и подвижность носителей заряда, что согласуется с данными по электросопротивлению (см. раздел 3.1) и говорит о сильных металлических свойствах.

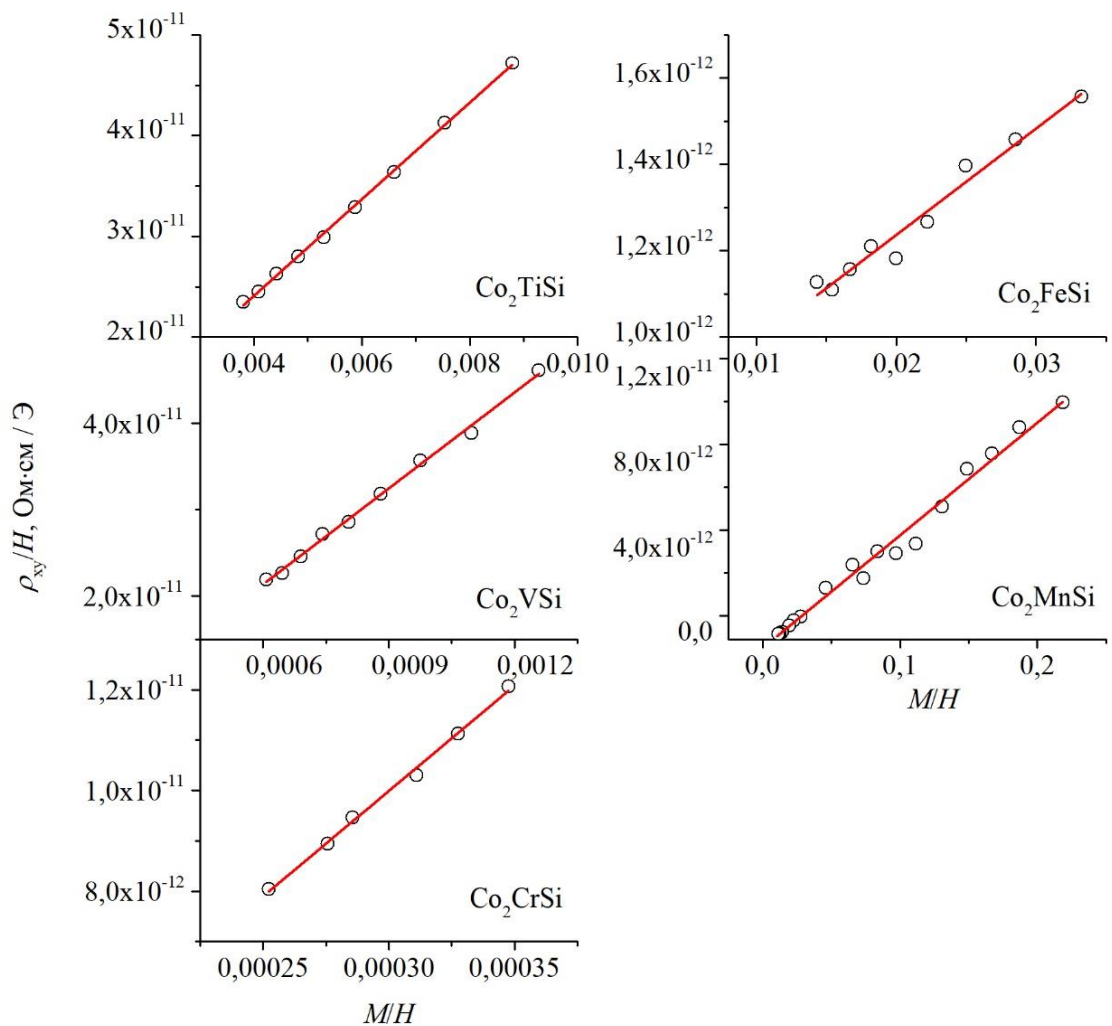


Рисунок 3.5 – Зависимость  $\rho_{xy}/H = f(M/H)$  для сплавов  $\text{Co}_2Y\text{Si}$

Видно, что коэффициент  $R_s$  превышает  $R_0$  на два-три порядка, что характерно для ферромагнитных сплавов. Стоит отметить, что во всех случаях, независимо от типа носителей заряда, коэффициенты аномального эффекта Холла являются положительными.

Следует отметить, что измерения проводились на поликристаллических образцах, поэтому оценки концентрации  $n$  и подвижности  $\mu$  носителей заряда носят только качественный характер. Однако оказалось, что такие качественные оценки вполне согласуются с другими параметрами, полученными из эксперимента, как будет показано в разделе 3.4. Кроме того, использовалось однозонное приближение, хотя на самом деле исследуемые сплавы имеют гораздо более сложную электронную структуру. В этом случае 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  $\text{Co}_2\text{VSi}$ , когда концентрации электронов и дырок близки друг к другу.

### 3.3 Оптические свойства

На рисунке 3.6 приведен график дисперсии действительной  $\varepsilon_1(\omega)$  и мнимой  $\varepsilon_2(\omega)$  частей диэлектрической проницаемости исследованных сплавов. В инфракрасной области спектра наблюдается монотонный рост  $|\varepsilon_1(\omega)|$  и  $\varepsilon_2(\omega)$  для всех сплавов при увеличении длины волны падающего света, что указывает на основную роль механизма внутризонного поглощения света [45] при формировании оптических свойств в данной области.

В сплавах  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{VSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  рост  $|\varepsilon_1(\omega)|$  и  $\varepsilon_2(\omega)$  происходит значительно медленнее, чем в  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . В разделах 3.1 – 3.2 показано, что

$\text{Co}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{VSi}$  и  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  обладают высоким остаточным сопротивлением, невысокими значениями концентрации и подвижности носителей заряда, что говорит о «плохих» металлических свойствах, а  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  ведут себя как «хорошие» металлы, обладая низким остаточным сопротивлением, высокой концентрацией и подвижностью носителей заряда.

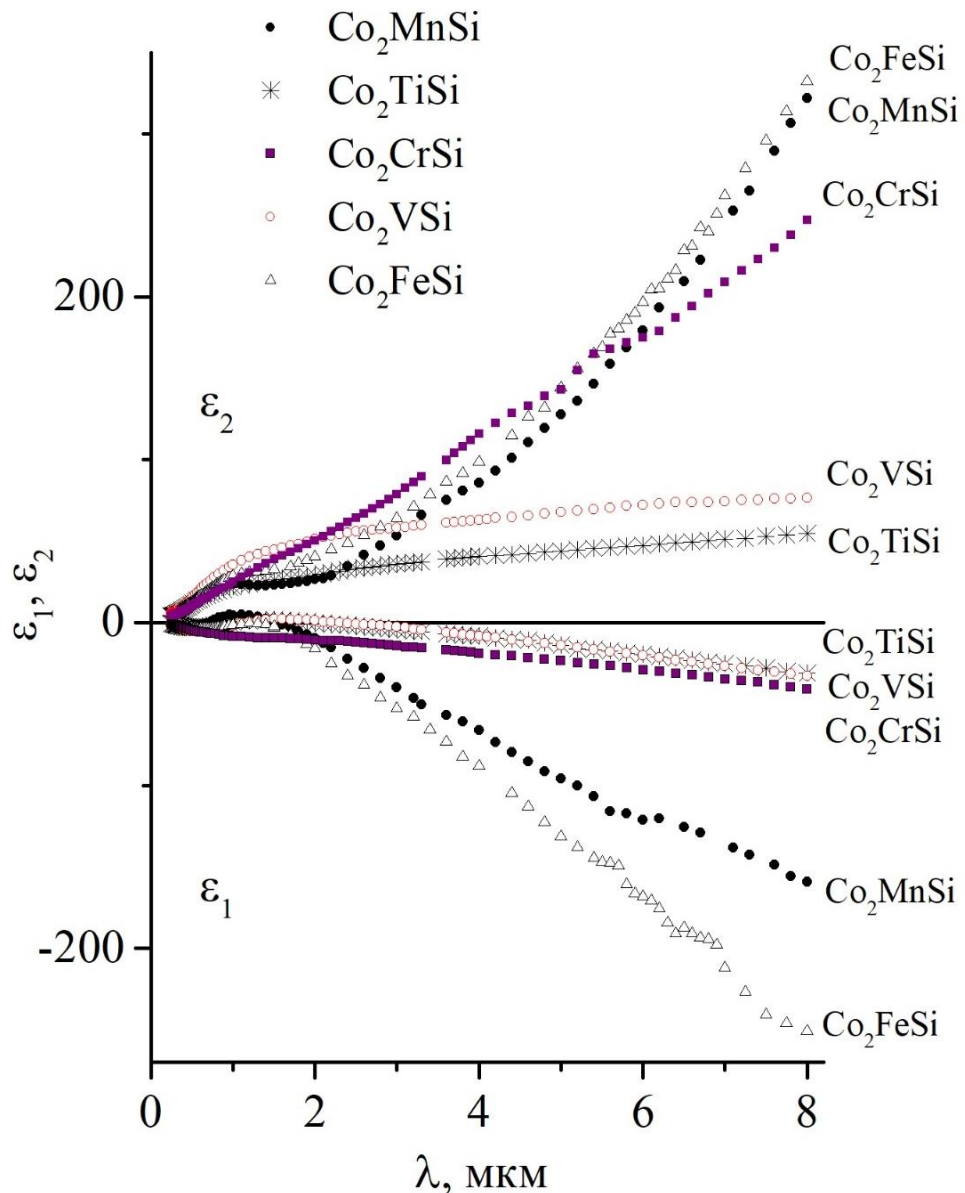


Рисунок 3.6 – Дисперсия реальной  $\epsilon_1(\omega)$  (ниже нуля по оси ординат) и мнимой  $\epsilon_2(\omega)$  (выше нуля на оси ординат) частей диэлектрической постоянной

Отрицательные значения действительной части диэлектрической проницаемости свидетельствуют о наличии свободных носителей в каждом сплаве, однако, их концентрация существенно отличается. Стоит отметить особенности поведения  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$  сплава  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ , для которого зависимость  $\varepsilon_1(\omega)$  совпадет с зависимостями для «плохих» металлов  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{VSi}$ , а зависимость  $\varepsilon_2(\omega)$  близка к зависимостям «хороших» металлов  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ .

Анализ зависимости  $1/\varepsilon_1=f(\omega^2)$ , согласно формуле (1.4) дает оценку квадрата плазменной частоты электронов проводимости  $\Omega^2$ :  $\sim 22 \cdot 10^{30} \text{ с}^{-2}$  для  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\sim 2,6 \cdot 10^{30} \text{ с}^{-2}$  для  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{VSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ , т.е. значения отличаются практически на порядок. Квадрат плазменной частоты связан с плотностью состояний на уровне Ферми и пропорционален скорости электронов на поверхности Ферми.

Из соотношения  $N_{\text{эфф}} = \frac{\Omega^2 \cdot m}{4\pi \cdot e^2}$  ( $e$  и  $m$  – заряд и масса свободного электрона, соответственно) были получены оценки эффективной концентрации носителей заряда:  $N_{\text{эфф}} \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$  для  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  – значение, характерное для металлических соединений; для  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{VSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{CrSi}$   $N_{\text{эфф}} \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , что на 1-2 порядка ниже по сравнению с нормальными металлами, и несколько отличается от концентрации носителей заряда, полученной с помощью измерений эффекта Холла и приведенной в таблице 3.3.

Отражательная способность  $R$  также является характеристикой, указывающей на «металличность» вещества. Для «хороших» металлов в инфракрасной области она близка к единице, с началом интенсивного межзонного поглощения резко уменьшается. Самая высокая отражательная способность в инфракрасной области, достигающая  $R \sim 0,9$ , и следовательно, наилучшие металлические свойства, наблюдаются в сплавах  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , как видно на рисунке 3.7, что совпадает с дисперсией  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$  (рисунок 3.6). В сплавах  $\text{Co}_2\text{TiSi}$  и  $\text{Co}_2\text{VSi}$  отражательная способность достигает всего лишь  $R \sim 0,78$ . Полученные результаты согласуются с данными по остаточному сопротивлению (см. таблицу 3.1).

Мнимая часть диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_2(\omega)$  позволяет установить связь между оптическими данными и структурой энергетических зон. Оптическая проводимость рассчитывалась по формуле (1.3).

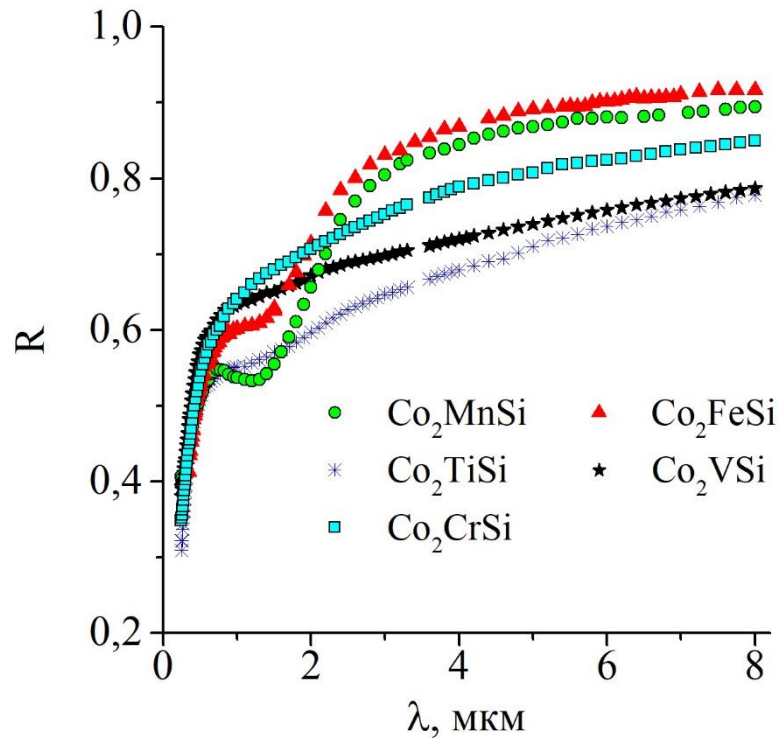


Рисунок 3.7 – Отражательная способность сплавов  $\text{Co}_2\text{YSi}$

На рисунке 3.8 приведена оптическая проводимость  $\sigma$  исследованных сплавов в области энергий фотона  $E=(0,15-5,0)$  эВ. Видно, что кривые оптической проводимости исследованных сплавов делятся на 2 группы по характеру частотной зависимости. Сплавы  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  имеют зависимость  $\sigma$ , типичную для металлов, т.е. рост поглощения (друдевский подъем) происходит в инфракрасной области, а основная полоса поглощения находится в видимой и ультрафиолетовой области спектра. Характерной особенностью спектра оптического поглощения металлических систем является наличие минимума на кривой, соответствующего границе между областью внутризонного и межзонного поглощения. Для  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  можно выделить минимум при энергии 0,65 эВ и основную полосу поглощения с максимумом при 1,4 эВ. Для  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  на кривой имеется минимум при энергии



0,59 эВ; основная полоса поглощения имеет широкий максимум вблизи 1,7 эВ. Разница проводимости  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  в минимуме и максимуме составляет  $14 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ , а для  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  –  $26 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ , т.е. граница для  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  является более резкой, чем для  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ . Статическая проводимость при комнатной температуре, полученная из измерений электросопротивления, равна  $275 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$  для  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ;  $350 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$  для  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и  $25,6 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$  для  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ .

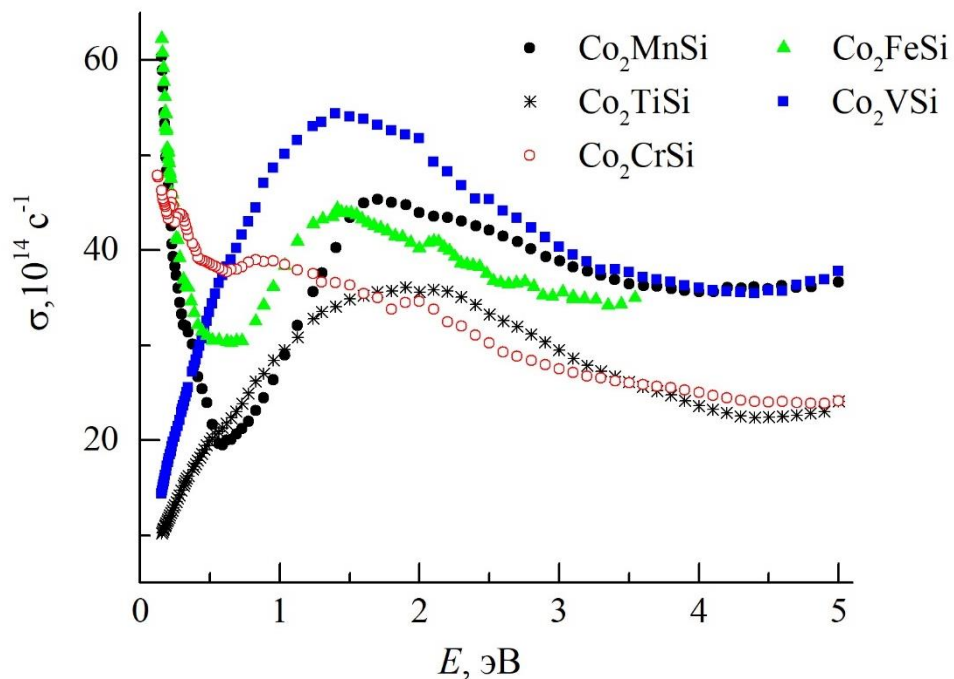


Рисунок 3.8 – Дисперсия оптической проводимости

Для  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  не наблюдается выраженного минимума, отсутствует выраженная основная полоса поглощения. Практически по всей исследованной области наблюдается рост оптической проводимости с уменьшением энергии падающей световой волны и пики межзонного поглощения на его фоне.

Принципиально другой характер частотной зависимости оптической проводимости имеют сплавы  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{VSi}$ . Основной особенностью оптических спектров этих сплавов является отсутствие друдевского подъема вплоть до длинноволновой границы исследованного интервала. Статическая проводимость при комнатной температуре, полученная из измерений электросопротивления,

равна  $39,5 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$  для  $\text{Co}_2\text{TiSi}$  и  $28,7 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$  для  $\text{Co}_2\text{VSi}$ . Очевидно, что в исследованной области не представляется возможным выйти на друдевский подъем. Полоса межзонного поглощения для  $\text{Co}_2\text{VSi}$  имеет центр при  $E \sim 1,4$  эВ и наибольшую среди всех исследованных сплавов интенсивность. Для  $\text{Co}_2\text{TiSi}$  полоса поглощения имеет наименьшую интенсивность с максимумом при  $E \sim 1,9$  эВ. На кривой можно заметить небольшой изгиб вблизи  $0,54$  эВ. Данные сплавы характеризуются как «плохие металлы».

Оценки частоты релаксации, которая характеризует различные механизмы поглощения световой волны, дают значения  $\gamma = 1,8 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$  для сплава  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и  $\gamma = 2 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$  для сплава  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Для остальных сплавов не представляется возможность определить  $\gamma$ , поскольку отсутствуют участки, где доминирует внутризонное поглощение и нет вклада от межзонного поглощения.

Для  $\text{Co}_2\text{TiSi}$  результаты вычисления электронной структуры (рисунок 3.9), дают довольно высокую плотность состояний на уровне Ферми. В сплавах  $\text{Co}_2\text{VSi}$  и  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  низкие значения магнитного момента сопровождаются псевдощелевым характером плотности состояний вблизи энергии Ферми в обеих проекциях спина с нулевой для  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  и почти нулевой поляризацией для  $\text{Co}_2\text{VSi}$ . Данное поведение хорошо согласуется с отсутствием друдевского подъема в этих двух сплавах и высокими значениями  $\rho_0$ .

### 3.4 Взаимосвязь электронных и магнитных свойств

Выяснение роли особенностей плотности состояний на уровне Ферми в формировании электронных свойств и магнитного состояния исследуемых соединений Гейслера  $\text{Co}_2\text{YSi}$  при изменении  $Y$ -компоненты, представляет собой интересную и актуальную задачу. На рисунке 3.9 [A1] продемонстрирована плотность электронных состояний  $N$ , рассчитанная на основе полученных в данной работе экспериментальных данных о структуре и параметрах решетки. Уровень Ферми расположен в нуле энергий и показан вертикальной пунктирной линией.

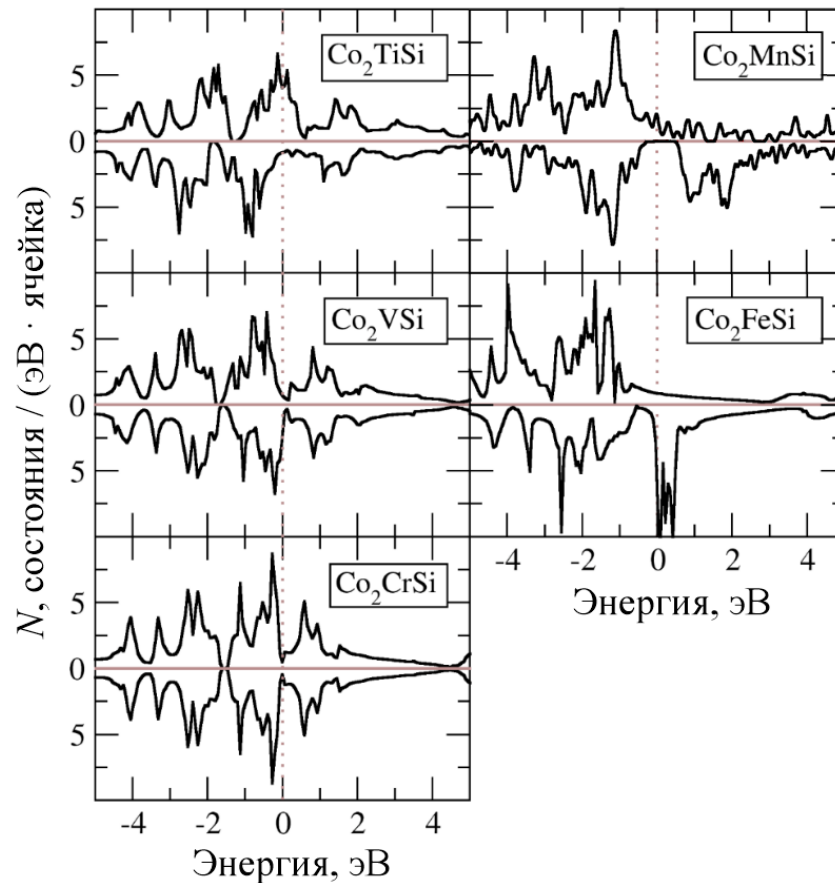


Рисунок 3.9 – Плотность электронных состояний  $N(E)$  для обеих проекций спина сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{YSi}$  [A1]

Расчеты электронной структуры сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{YSi}$  выполнены в приближении локальной электронной спиновой плотности в рамках пакета программ TB-LMTO-ASA. В базис линейаризованных маффин-тин орбиталей были включены  $4s$ -,  $4p$ -,  $3d$ -состояния переходных  $3d$  металлов, а также  $3s$ -,  $3p$ - и  $3d$ -состояния алюминия или кремния. Интегрирование в обратном пространстве осуществлялось по сетке  $k$ -точек с полным числом  $12 \times 12 \times 12$ . Расчеты проведены для структуры  $L2_1$  типа (пространственная группа симметрии № 225) для экспериментальных величин постоянных решетки. Данные опубликованы в [A1].

В таблице 3.4 [A1] приведены магнитные моменты, плотности электронных состояний и степень спиновой поляризации рассматриваемых соединений  $\text{Co}_2\text{YSi}$ . Видно, что в сплавах  $\text{Co}_2\text{YSi}$  полный магнитный момент  $M_{\text{total}}$  различается значительно от 0 до  $5 \mu_B/\text{ф.е.}$  при изменении компоненты  $Y$ .

Таблица 3.4 – Магнитный момент, плотность электронных состояний на уровне Ферми и степень спиновой поляризации  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ ) [A1]

Состав	$M_{\text{total}}$ , $\mu_{\text{B}}/\text{ф.е.}$	$M_{2\text{Co}}$ , $\mu_{\text{B}}$	$M_{\text{Y}}$ , $\mu_{\text{B}}$	$M_{\text{Si}}$ , $\mu_{\text{B}}$	$N$ , состояния /( $\text{эВ} \cdot$ ячейка)			Степень спиновой поляризации
					вверх	вниз	общее	
$\text{Co}_2\text{TiSi}$	1,60	1,70	-0,10	0,00	4,00	0,80	4,80	0,66
$\text{Co}_2\text{VSi}$	0,79	0,70	0,10	-0,01	0,60	0,90	1,50	0,20
$\text{Co}_2\text{CrSi}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50	0,50	1,00	0,00
$\text{Co}_2\text{MnSi}$	5,00	2,04	3,05	-0,09	2,02	0,00	2,02	1,00
$\text{Co}_2\text{FeSi}$	4,97	2,30	2,70	-0,03	0,90	3,00	3,90	0,54
$\text{Co}_2\text{MnSn}$	0,97	3,30	-0,14	5,10	1,49	0,29	1,78	0,67

Сравнивая полученные экспериментальные результаты с расчетами электронной зонной структуры, см. рисунок 3.9, можно отметить следующие особенности. Вычисленные полные магнитные моменты  $M_{\text{total}}$  (таблица 3.4) сплавов  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  и  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  обладают большими значениями по сравнению с  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  и  $\text{Co}_2\text{VSi}$  и соответствуют экспериментальному магнитному моменту  $M_{\text{s exp}}$ . Большие магнитные моменты Fe и Mn соответствуют сильной поляризации  $3d$  состояний. Полный магнитный момент сплава  $\text{Co}_2\text{VSi}$  очень мал, а в сплаве  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  он близок к нулю, что также соответствует экспериментальным данным. Стоит отметить, что причиной небольшого различия между результатами эксперимента и расчета магнитных моментов могут быть особенности поликристаллических образцов [42, 71], а также методы расчета.

Вывод о том, что соединения  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  и  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  являются ПМФ был сделан на основе определения степени спиновой поляризации  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  методом андреевского отражения в точечном контакте в работе [14] и ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии со спиновым разрешением для  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  [12]. Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты (разделы 3.1-3.3), а также данные о плотности состояний подтверждают, что соединение  $\text{Co}_2\text{MnSi}$

находится в ПМФ состоянии с высоким значением полного магнитного момента и «металлической» формой кривой оптической проводимости. Ситуация с типичной для металлов зависимостью оптической проводимости и электросопротивления обнаружена в  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ , но плотность состояний не нулевая для обоих направлений спина. По этой причине спиновая поляризация  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  меньше, чем  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Уровень Ферми в  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  расположен вблизи края энергетической щели. В подсистеме со спином «вверх» ( $\uparrow$ )  $d$  состояния Co и Mn (Fe) формируют общую  $d$  зону, которая расположена ниже уровня Ферми. Плотность состояний  $p$ -электронов ниже  $E_F$  и распределена равномерно во всем диапазоне энергий. Переходы между гибридными состояниями ( $p$ ,  $d$ ) Co, (Mn, Fe), Si в полосе со спином «вверх» дают небольшой вклад в оптическую проводимость. Главный вклад в результирующую кривую  $\sigma(\omega)$  дают электронные переходы в зоне с направлениями спина «вниз», которые могут проявляться, когда энергия падающей волны больше, чем ширина энергетической щели.

На рисунке 3.10 приведена зависимость плотности электронных состояний  $N$  на уровне Ферми в зависимости от числа валентных электронов для сплавов  $\text{Co}_2Y\text{Si}$ , согласно расчетным данным таблицы 3.4. Каждой точке на графиках соответствует конкретное соединение  $\text{Co}_2Y\text{Si}$ , но для удобства указаны лишь названия  $Y$ -элемента каждого из сплавов.

Электронные свойства металлов в основном определяются плотностью электронных состояний  $N$  вблизи уровня Ферми  $E_F$  и подвижностью электронов, поэтому при изменении числа валентных  $3d$ -электронов предполагается систематическое изменение поведения электронных транспортных, оптических, а также магнитных характеристик в этих сплавах, взаимосвязанное с изменением плотности электронных состояний  $N$ . 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, взятых из литературных данных [12, 14, 36] в зависимости от числа валентных электронов  $z$  (рисунки 3.11 – 3.15).

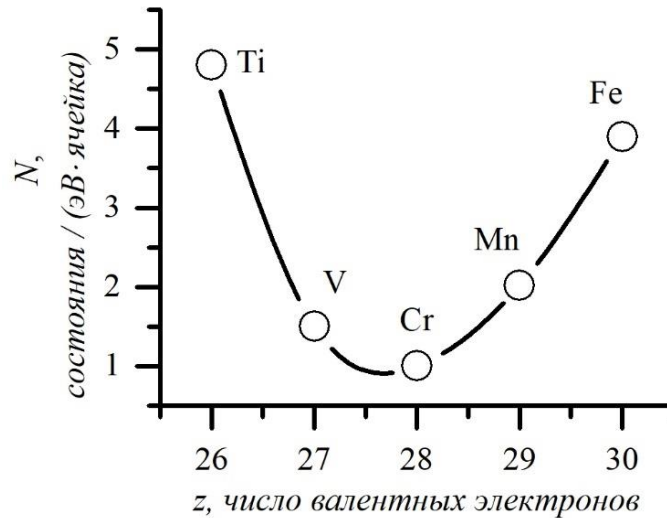


Рисунок 3.10 – Плотность электронных состояний  $N(E_F)$  для сплавов  $\text{Co}_2\text{YSi}$  в зависимости от числа валентных электронов  $z$

Стоит отметить следующие особенности. Во-первых, как видно на рисунке 3.11 зависимость нормального коэффициента Холла  $R_0$  от числа валентных электронов ведет себя подобно плотности электронных состояний  $N$  на уровне Ферми (рисунок 3.10).

Во-вторых, как видно на рисунке 3.12, зависимости остаточного сопротивления и коэффициентов аномального эффекта Холла  $R_s$  от числа валентных электронов подобны друг другу. Остаточное сопротивление  $\rho_0$  сильно зависит от процессов рассеяния, поэтому вид зависимости несколько отличается от поведения зависимости 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.

Стоит также отметить связь рисунков 3.12 и 3.10, 3.11. В случае  $z = 28$  (соединение  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ ) для плотности состояний и нормального коэффициента Холла наблюдается минимум, при этом для остаточного сопротивления и аномального коэффициента Холла наблюдается максимум.

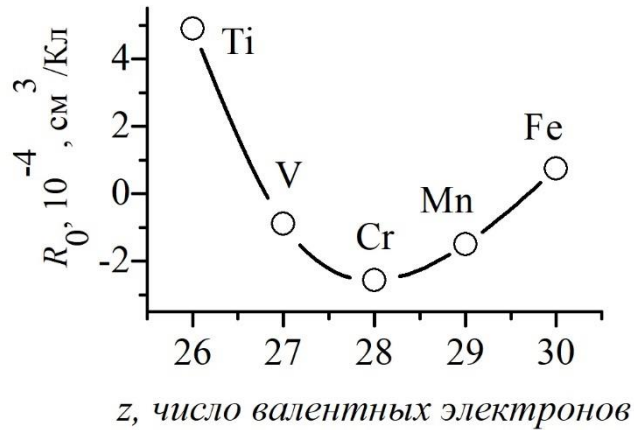


Рисунок 3.11 – Коэффициенты нормального эффекта Холла  $R_0$  в зависимости от числа валентных электронов

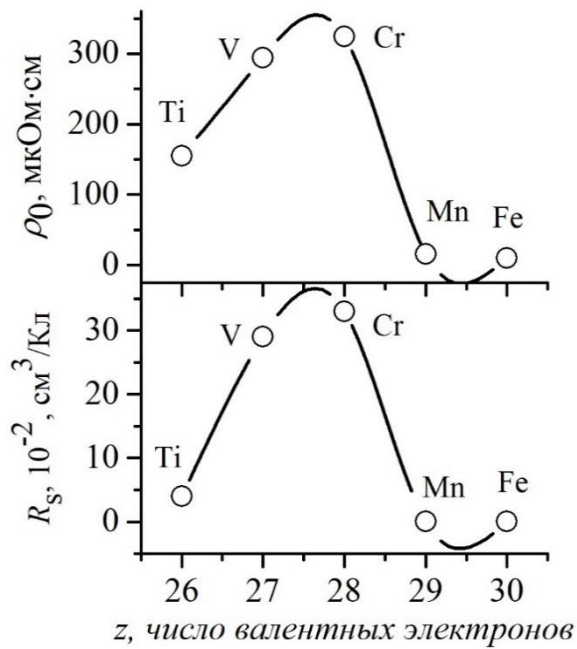


Рисунок 3.12 – Остаточное сопротивление  $\rho_0$  и коэффициенты аномального эффекта Холла  $R_s$  в зависимости от числа валентных электронов

Как уже обсуждалось ранее, однозонная модель несправедлива в случае  $\text{Co}_2\text{VSi}$ , оценка концентрации носителей заряда получается завышенной. По этой причине на рисунке 3.13 значения концентрации и подвижности носителей заряда не приводятся. В целом видно, что концентрация и подвижность носителей заряда

определенным образом коррелируют друг с другом и с данными, приведенными на рисунках 3.10 – 3.15.

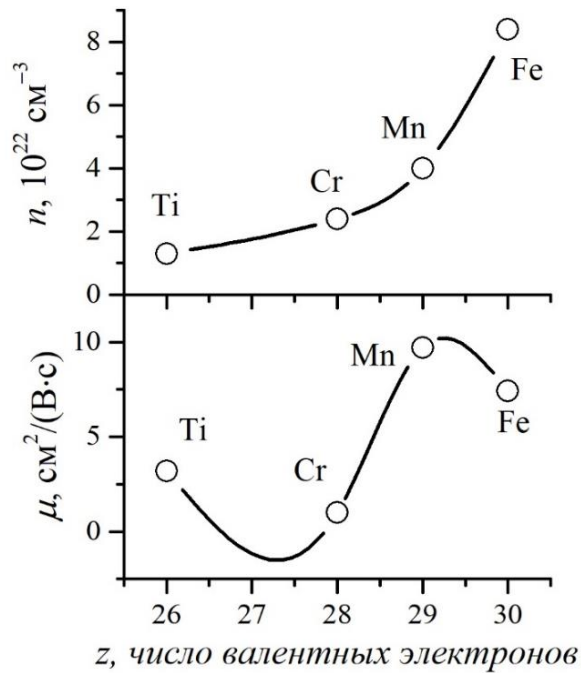


Рисунок 3.13 – Концентрация  $n$  и подвижность  $\mu$  носителей заряда в зависимости от числа валентных электронов

В-третьих, на рисунке 3.14 показана оптическая проводимость  $\sigma$  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  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ , сопротивление которого велико (см. рисунок 3.1 (а)), а оптические свойства занимают «промежуточное» положение среди других исследованных соединений (см. раздел 3.3).

В-четвертых, на рисунке 3.15 построена спонтанная намагниченность  $M_{s \text{ exp}}$ , коэффициенты аномального эффекта Холла  $R_s$  и степень спиновой поляризации  $P$  в зависимости от числа валентных электронов (см. данные таблиц 3.2 и 3.3).



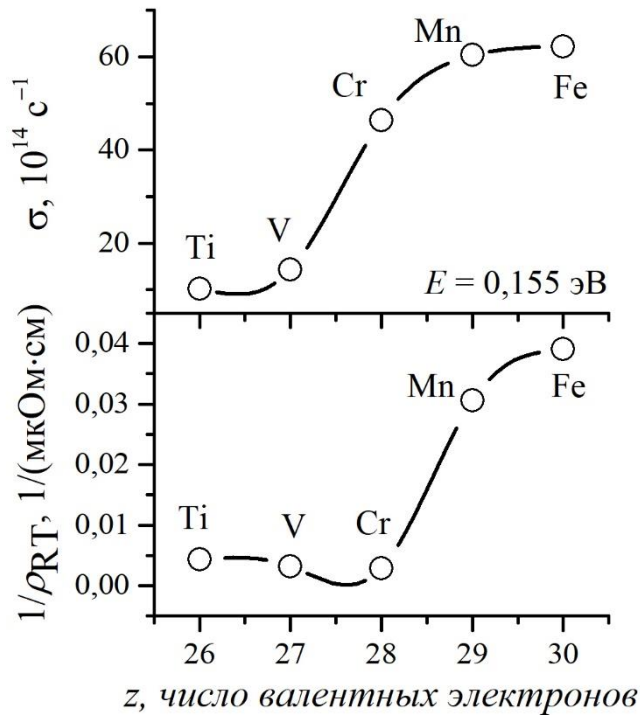


Рисунок 3.14 – Проводимость  $1/\rho_{RT}$  при комнатной температуре и оптическая проводимость  $\sigma$  в зависимости от числа валентных электронов

Видно, что с изменением числа валентных электронов спонтанная намагниченность имеет минимум при  $z = 28$ , тогда как коэффициент аномального эффекта Холла при данном числе валентных электронов имеет максимум. Из литературных данных были взяты степени спиновой поляризации  $P$  носителей заряда исследованных соединений [12, 14, 36]. Методы определения спиновой поляризации различны:  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{VSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  – расчеты на основе теории функционала плотности [36],  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  – андреевское отражение в точечном контакте (PCAR) [14],  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  – ультрафиолетовая фотоэмиссионная спектроскопия со спиновым разрешением (SRUPS) [12]. Поведение зависимости степени спиновой поляризации от числа валентных электронов имеет близкий характер к поведению таковой зависимости спонтанной намагниченности.

Аномальный коэффициент Холла  $R_s$  и остаточное сопротивление  $\rho_0$  имеют минимум вблизи  $z = 29, 30$ , то есть для  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  и  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ , в то время как для коэффициента нормального эффекта Холла  $R_0$  значения возрастают, а для намагниченности  $M_{s \text{ exp}}$  при этом наблюдается максимум. По-видимому, это может

быть связано с тем, что в данных соединениях преимущественно имеются «металлические» носители тока со спином «вверх», обеспечивающие «металлический» тип проводимости, соответственно, низкое остаточное сопротивление и большой магнитный момент, что, в конечном итоге, и может приводить к высокой поляризации по спину носителей заряда.

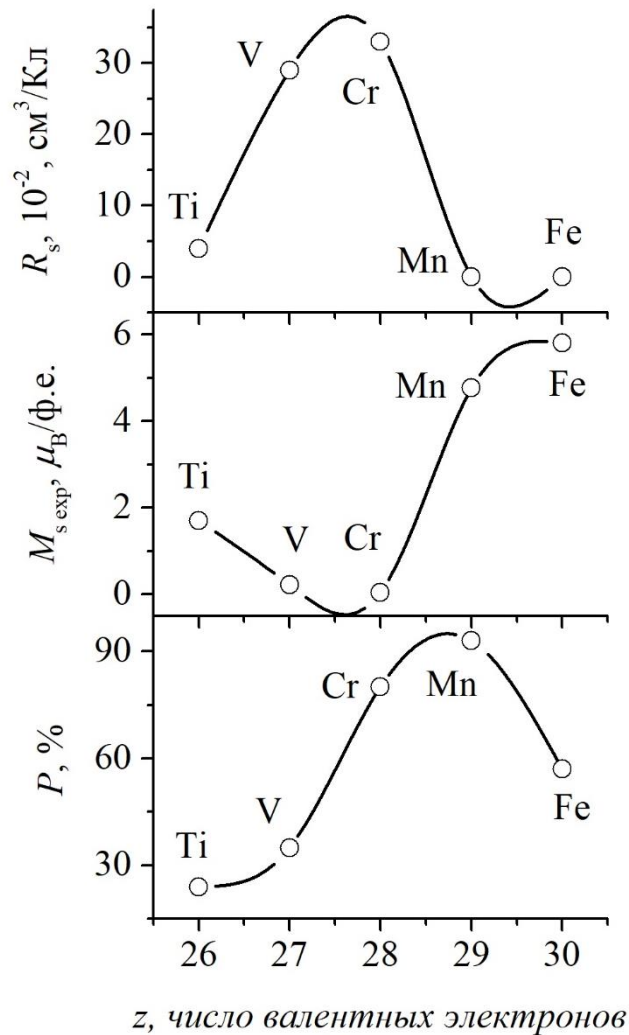


Рисунок 3.15 – Спонтанная намагниченность  $M_{s \text{ exp}}$ , коэффициенты аномального эффекта Холла  $R_s$  и степень спиновой поляризации  $P$  [12, 14, 36] в зависимости от числа валентных электронов

В таблицах 3.1 – 3.3 показано, что наименьшие значения остаточного сопротивления, наибольшие значения концентрации носителей тока, намагниченности и температуры Кюри наблюдаются в сплавах  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  и  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ ,

именно тех, для которых ранее в работах [12, 14] сообщалось о ПМФ и высоких значениях коэффициента спиновой поляризации. Так, для сплавов  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnSi}$   $\rho_0 = 10$  и  $16$  мкОм·см,  $M_{s\text{exp}} = 5,80$  и  $4,76$   $\mu\text{В/ф.е.}$  и концентрация носителей заряда  $n \sim 10^{22}$   $\text{см}^{-3}$  типичны для металлов, тогда как для  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{VSi}$  и  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  наблюдается высокое остаточное сопротивление  $\rho_0 = 155, 294$  и  $324$  мкОм·см и низкая  $M_{s\text{exp}} = 1,69, 0,21$  и  $0,04$   $\mu\text{В/ф.е.}$ , соответственно.

### 3.5 Выводы по главе 3

При изменении  $Y$ -компоненты в сплавах  $\text{Co}_2Y\text{Si}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ ), то есть при изменении числа валентных  $3d$ -электронов, наблюдается взаимосвязь между видом температурных зависимостей электросопротивления, величинами остаточного электросопротивления, спонтанной намагниченности, коэффициентами нормального и аномального эффекта Холла, концентрацией носителей тока, оптической проводимостью. Данные особенности взаимосвязаны с изменениями плотности электронных состояний в этих сплавах. Наблюдаемые закономерности поведения согласуются с имеющимися экспериментальными данными о степени спиновой поляризации полуметаллических ферромагнетиков  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , определенной методами андреевского отражения в точечном контакте и ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии со спиновым разрешением, соответственно [12, 14].

Исследованные соединения можно разделить на две группы. Первая состоит из полуметаллических ферромагнетиков  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , которые обладают низким остаточным сопротивлением, высокой концентрацией и подвижностью носителей заряда, небольшим аномальным коэффициентом Холла, высокой спонтанной намагниченностью. Вторая группа состоит из сплавов  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{VSi}$  и  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ , для которых наблюдается высокое остаточное сопротивление, большое значение аномального коэффициента Холла, низкая подвижность носителей заряда и малая спонтанная намагниченность, а также оптическая проводимость, не имеющая друдевского подъема при  $\omega \rightarrow 0$ . Несмотря на величину остаточного

сопротивления  $\rho_0 \sim 300$  мкОм·см сплавов  $\text{Co}_2\text{VSi}$  и  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ , температурный коэффициент сопротивления положительный, правило Муиджи в данном случае не выполняется.

Установлено, что для сплавов  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) 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.

Основные результаты, изложенные в данной главе, опубликованы в работах [A1, A2, A4-A7].

## 4 Электронные и магнитные свойства сплавов Гейслера $\text{Co}_2\text{MnZ}$ ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$ )

В главе 3 сообщалось, что плотность электронных состояний  $N$  на уровне Ферми для сплавов  $\text{Co}_2\text{YSi}$  сильно изменяется с изменением числа валентных  $3d$ -электронов. Интересным представляется исследовать особенности поведения электронных, оптических, магнитных характеристик, а также эффекта Холла в сплавах  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  при изменении элемента  $Z$  ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$ ), т.е. при изменении числа  $p$ -электронов.

В настоящей главе представлены результаты комплексных исследований электронных, магнитных, оптических свойств, а также эффекта Холла сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ . Обнаружено сильное сходство в поведении остаточного электросопротивления, спонтанной намагниченности, нормального и аномального коэффициентов Холла и степени спиновой поляризации<sup>2</sup> в зависимости от атомного номера элемента  $Z$ .

### 4.1 Температурные зависимости электросопротивления

На рисунке 4.1 (а) представлены температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho(T)$  сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$ ). Видно, что  $\rho(T)$  всех сплавов имеет металлический вид, т.е. электросопротивление возрастает с ростом температуры. При этом по величине удельного сопротивления это либо «хорошие» металлы ( $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGe}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ ), либо высокорезистивные металлические соединения ( $\text{Co}_2\text{MnAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGa}$ ).

Поскольку в масштабе рисунка 4.1 (а) трудно сравнить вид температурных зависимостей, был построен рисунок 4.1 (б), по оси ординат отложена величина относительного сопротивления  $(\rho - \rho_0)/\rho_0$ , где  $\rho_0$  – остаточное сопротивление.

---

<sup>2</sup> Приводятся литературные данные.

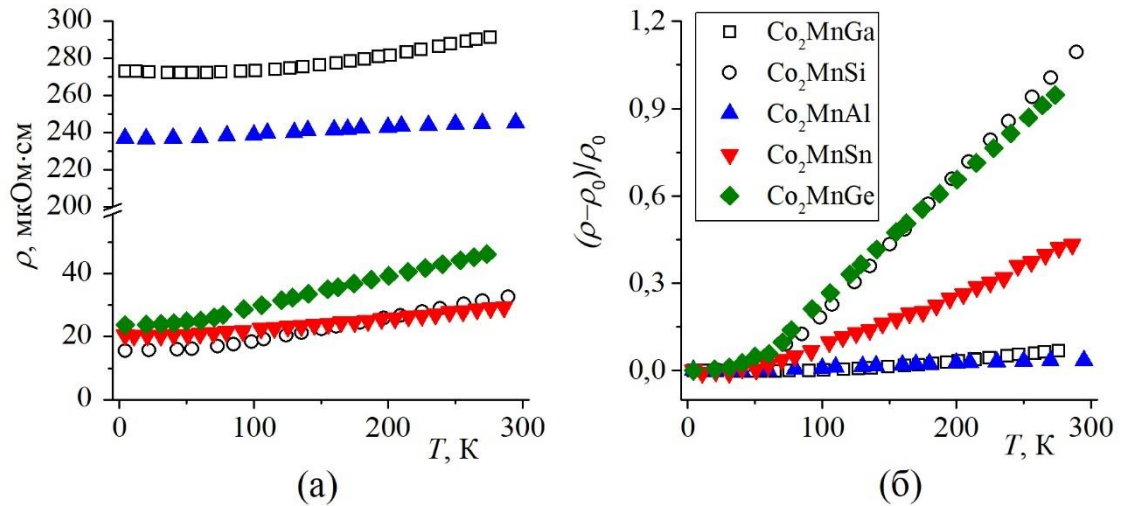


Рисунок 4.1 – (а) Температурные зависимости электросопротивления; (б) температурные зависимости относительного электросопротивления  $\text{Co}_2\text{MnZ}$

В таблице 4.1 приведены значения остаточного сопротивления для всех сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ . При температурах  $T > 100$  К зависимость относительного сопротивления становится линейной для  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGe}$ , как показано на рисунке 4.1 (б), что означает сильную металлическую зависимость. Стоит отметить, что сильная металлическая зависимость наблюдается при  $Z = \text{Si}$  и  $\text{Ge}$  – металлоидах, а при  $Z = \text{Ga}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sn}$ , которые являются металлами, металлическая зависимость выражена слабее.

Достаточно большие значения  $\rho \sim (240-290)$   $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  сплавов  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  и  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  можно объяснить наличием в них небольшого беспорядка. Известно так называемое правило Муиджи (Moij rule) [68, 70], согласно которому в металлических системах со статическим беспорядком, т.е. с удельным сопротивлением  $\rho > (150-200)$   $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , обычно наблюдается отрицательный ТКС. В случае соединений Гейслера  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  и  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  правило Муиджи, действительно, выполняется – при низких температурах (до 50 К) на зависимостях удельного сопротивления наблюдается минимум, т.е. присутствует отрицательный ТКС, как видно на рисунке 4.2.

Таблица 4.1 – Атомный номер, остаточное сопротивление  $\rho_0$ , коэффициенты А, В сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )

Сплав	Атомный номер	$\rho_0$ , мкОм·см	А, $10^{-2}$ мкОм·см·К $^{-1}$	В, $10^{-3}$ мкОм·см·К $^{-2}$
$\text{Co}_2\text{MnAl}$	13	237	$-4,7 \pm 10^{-5}$	$0,5 \pm 10^{-5}$
$\text{Co}_2\text{MnSi}$	14	16	$-1,3 \pm 0,1$	$0,36 \pm 0,02$
$\text{Co}_2\text{MnGa}$	31	273	$-5,7 \pm 0,4$	$0,92 \pm 0,06$
$\text{Co}_2\text{MnGe}$	32	24	$-0,2 \pm 0,2$	$0,50 \pm 0,05$
$\text{Co}_2\text{MnSn}$	50	20	$-0,6 \pm 0,4$	$0,27 \pm 0,08$

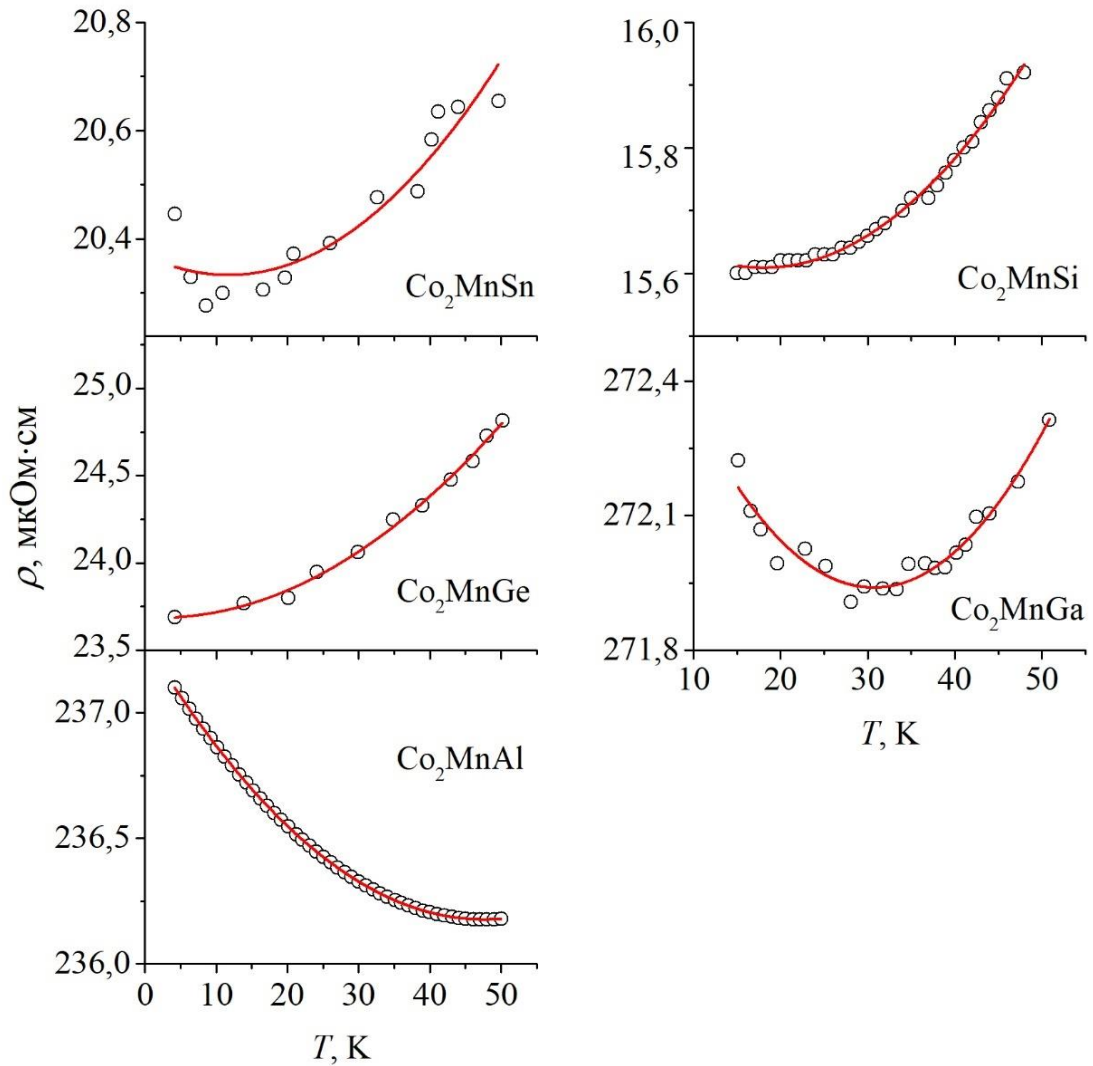


Рисунок 4.2 – Температурная зависимость удельного электросопротивления  $\rho(T)$  при  $4,2 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$

Известно [48], что при низких температурах в ферромагнитных материалах важную роль играет механизм рассеяния носителей тока на неоднородностях магнитной подсистемы, поэтому температурная зависимость электросопротивления металла подчиняется формуле (3.1) [48, 69]. Как показано на рисунке 4.2, зависимость вида (3.1) наблюдается для всех исследованных сплавов. Точками обозначены экспериментальные данные, а сплошными линиями – результат подгонки, согласно формуле (3.1). Определенные по формуле (3.1) коэффициенты  $A$  и  $B$  представлены в таблице 4.1.

Для всех сплавов системы  $Co_2MnZ$  результат подгонки дает отрицательный знак коэффициента  $A$  (таблица 3.1), который связан с наличием щели на уровне Ферми для одного направления спина, как видно на рисунке 4.9, т.е. «полупроводниковый» вклад в сопротивление начинает играть определяющую роль. Эксперимент показывает, что при очень низких температурах ( $T < 15$  К) сопротивление  $Co_2MnSi$  и  $Co_2MnGa$  недостаточно хорошо описывается формулой (3.1), поэтому для этих соединений на рисунке 4.2 приведена зависимость в диапазоне  $15\text{ К} \leq T \leq 50\text{ К}$ .

В отсутствие электрон-магнонного рассеяния температурная зависимость электросопротивления отклоняется от квадратичного закона и описывается формулой (1.8). Температурная зависимость электросопротивления соединения  $Co_2MnAl$  описывается формулой (3.1) вплоть до температуры 4,2 К. Сопротивление соединений  $Co_2MnGe$  и  $Co_2MnSn$  изменяется в очень небольшом диапазоне температур и имеет сильный разброс, поэтому погрешность при определении коэффициентов  $A$  оказывается значительной. Соединение  $Co_2MnSn$  при очень низких температурах имеет отрицательный ТКС. Температурная зависимость электросопротивления этого соединения имеет сильный излом, который не описывается формулой (3.1).

Далее проводились измерения намагниченности, эффекта Холла и оптических свойств для получения дополнительной информации об электронных и магнитных характеристиках сплавов  $Co_2MnZ$ .



## 4.2 Намагниченность и эффект Холла

На рисунке 4.3 представлены полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ , измеренные при  $T = 5$  К. Все исследованные материалы  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  являются ферромагнитными с температурой Кюри [25] существенно выше комнатной, как показано в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Спонтанная намагниченность  $M_{s \text{ exp}}$ , степень спиновой поляризации носителей заряда  $P$  и температуры Кюри  $T_c$  сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn}$ )

<i>Сплав</i>	$M_{s \text{ exp}}$ , $\mu\text{B}/\text{ф.е.}$	$P$ , % [37]	$T_c$ , К [25]
$\text{Co}_2\text{MnAl}$	3,96	65,2	693
$\text{Co}_2\text{MnSi}$	4,76	93,0 [12]	985
$\text{Co}_2\text{MnGa}$	3,27	63,4	694
$\text{Co}_2\text{MnGe}$	4,78	100,0	905
$\text{Co}_2\text{MnSn}$	4,88	76,0 [72]	829

Из экспериментальных данных были определены значения спонтанной намагниченности  $M_{s \text{ exp}}$ , которые приведены в таблице 4.2. Восприимчивость парапроцесса очень мала, поэтому не приводится. Взятые из литературных данных степени спиновой поляризации носителей заряда [12, 37, 72] приведены в таблице 4.2. Рассчитанные полные магнитные моменты  $M_{\text{total}}$  сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ , приведенные в таблице 4.4, удовлетворительно соответствует экспериментальному магнитному моменту  $M_{s \text{ exp}}$  (см. таблицу 4.2). Причем рассчитанные значения несколько превышают экспериментальные, так как при расчете магнитных моментов не учитываются возможные дефекты структуры поликристаллических образцов [42, 71].

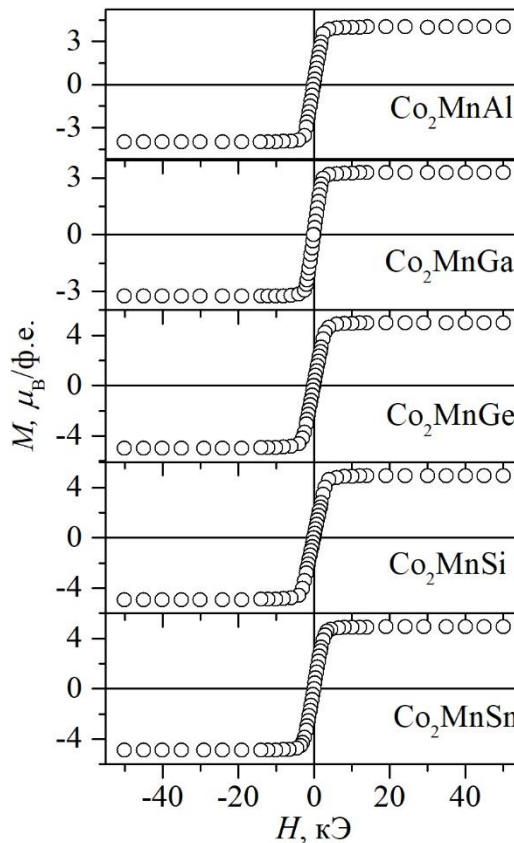


Рисунок 4.3 – Полевые зависимости намагниченности  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  при  $T = 5 \text{ K}$

На рисунке 4.4 показано сопротивление Холла в зависимости от намагниченности сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  при  $T = 4,2 \text{ K}$ . Сравнивая рисунки 4.3 и 4.4, стоит отметить, что вблизи  $H = 0$  сопротивление Холла возрастает при увеличении поля, что согласуется с изменением намагниченности. В полях свыше (3-5) кЭ намагниченность всех сплавов выходит на насыщение, а сопротивление Холла увеличивается, за исключением соединений  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  и  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , у которых сопротивление Холла в полях выше 5 кЭ падает. Это говорит о том, что носителями заряда в  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  и  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  являются электроны, а для определения типа основных носителей в остальных соединениях требуется обработка результатов по формуле (2.9).

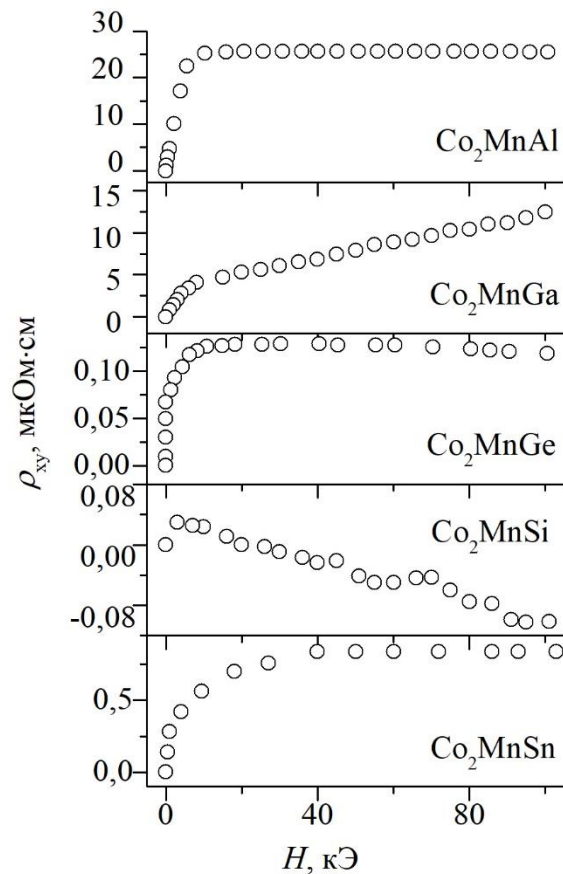


Рисунок 4.4 – Сопротивление Холла сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  при  $T = 4,2 \text{ K}$  в зависимости от напряженности магнитного поля

По формуле (2.9) были определены нормальный  $R_0$  и аномальный  $R_s$  коэффициенты Холла, тип основных носителей заряда (таблица 4.3, рисунок 4.5). Видно, что коэффициент  $R_s$  превышает  $R_0$  на два-три порядка, что характерно для ферромагнитных сплавов, аналогично сплавам  $\text{Co}_2\text{YSi}$  (см. раздел 3.2). Для всех исследованных сплавов, независимо от типа носителей заряда, коэффициенты аномального эффекта Холла положительны. Соединения  $\text{Co}_2\text{MnGa}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  и  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  обладают положительным коэффициентом нормального эффекта Холла, а значит, основными носителями заряда являются дырки. Интересно отметить, что среди исследованных сплавов основными носителями заряда являются электроны только для  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  и  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  – соединений, которые обладают сходными химическими свойствами.

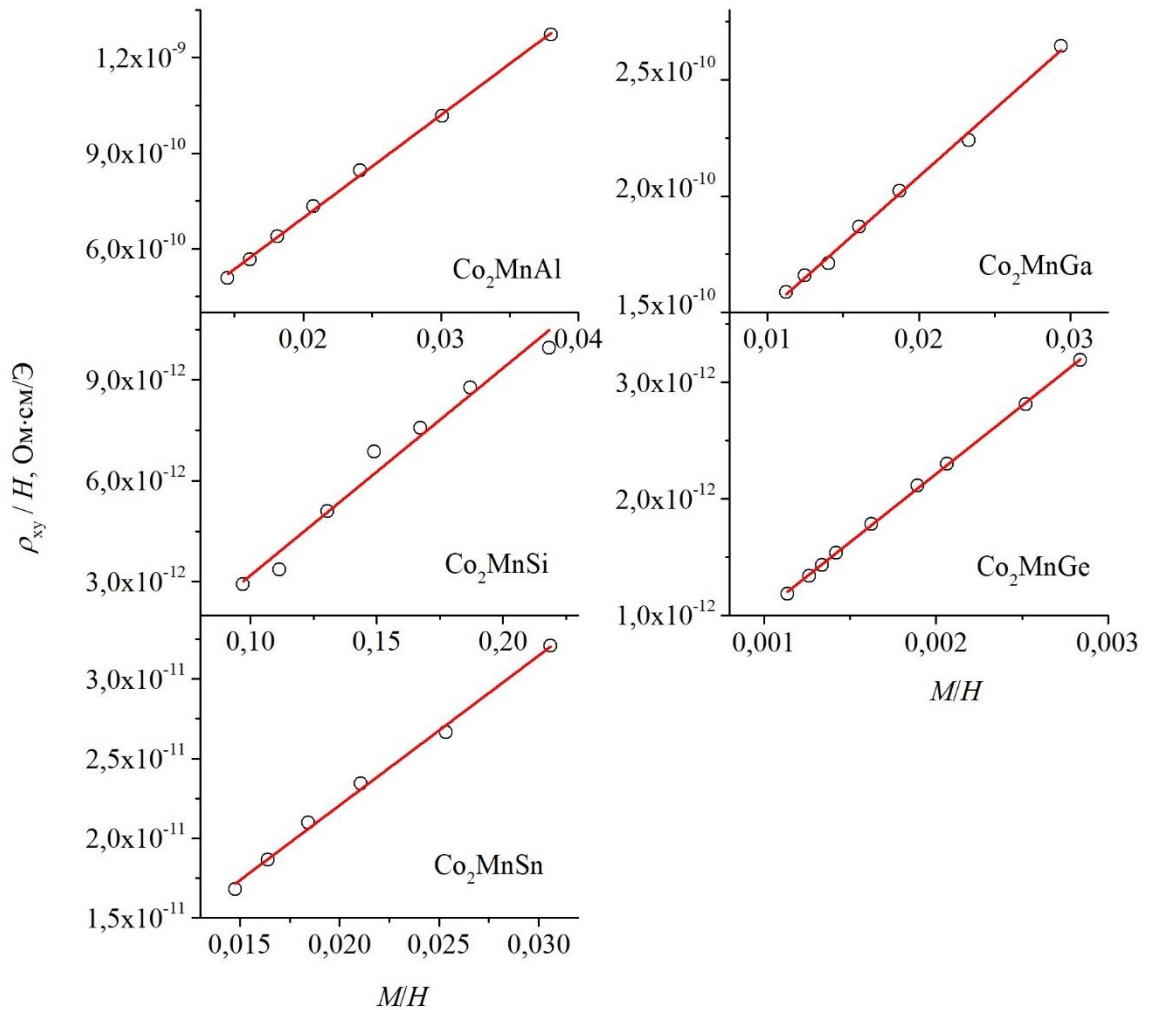


Рисунок 4.5 – Зависимость  $\rho_{xy}/H = f(M/H)$  для сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$

Оценка концентрации и подвижности носителей заряда проведена с использованием однозонной модели, результаты приведены в таблице 4.3. Измерения проводились на поликристаллических образцах, поэтому оценки концентрации  $n$  и подвижности  $\mu$  носителей заряда носят качественный характер. 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.

Как показано в таблице 4.3, нормальный коэффициент Холла соединения  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  имеет малую величину, поэтому оценка концентрации и подвижности носителей заряда по однозонной модели не имеет смысла.

Для соединений  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  и  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  наблюдается низкая концентрация носителей заряда, порядка  $10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$  (см. таблицу 4.3), что согласуется с «плохими» металлическими свойствами (в частности, высоким остаточным сопротивлением), как показано в разделе 4.1.  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  имеют типичную для металлов концентрацию  $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

Таблица 4.3 – Тип основных носителей заряда, нормальный  $R_0$  и аномальный  $R_s$ , коэффициенты Холла, концентрация  $n$  и подвижность  $\mu$  носителей заряда сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn}$ )

Сплав	Тип носителя заряда	$R_0, 10^{-4}$ $\text{см}^3/\text{Кл}$	$R_s, 10^{-2}$ $\text{см}^3/\text{Кл}$	$n, 10^{22}$ $\text{см}^{-3}$	$\mu,$ $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$
$\text{Co}_2\text{MnAl}$	дырки	$52 \pm 12$	$25,7 \pm 0,4$	0,11	22,2
$\text{Co}_2\text{MnSi}$	электроны	$-1,5 \pm 0,1$	$0,040 \pm 0,001$	4,0	9,7
$\text{Co}_2\text{MnGa}$	дырки	$92,8 \pm 2,8$	$4,6 \pm 0,1$	0,07	34,0
$\text{Co}_2\text{MnGe}$	электроны	$-0,10 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,01$	-	-
$\text{Co}_2\text{MnSn}$	дырки	$3,3 \pm 0,6$	$0,80 \pm 0,02$	1,90	16,3

### 4.3 Оптические свойства

Монотонное возрастание реальной  $|\varepsilon_1(\omega)|$  и мнимой  $\varepsilon_2(\omega)$  частей диэлектрической постоянной, как показано на рисунке 4.6, наблюдается для всех сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  при увеличении длины волны падающего света.

Это означает, что в инфракрасной области механизм внутризонного поглощения света играет главную роль в формировании оптических свойств всех сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ . Отрицательные значения реальной части диэлектрической постоянной  $\varepsilon_1(\omega)$ , которая характеризует соединения как металл, указывает на присутствие свободных носителей в каждом сплаве, но со значительно различными концентрациями. Мнимая часть диэлектрической постоянной для сплавов  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  и  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  отрицательна не во всем волновом диапазоне, что указывает

на «плохие» металлические свойства данных соединений. Это согласуется с температурными зависимостями электросопротивления, где наблюдается отрицательный температурный коэффициент сопротивления.

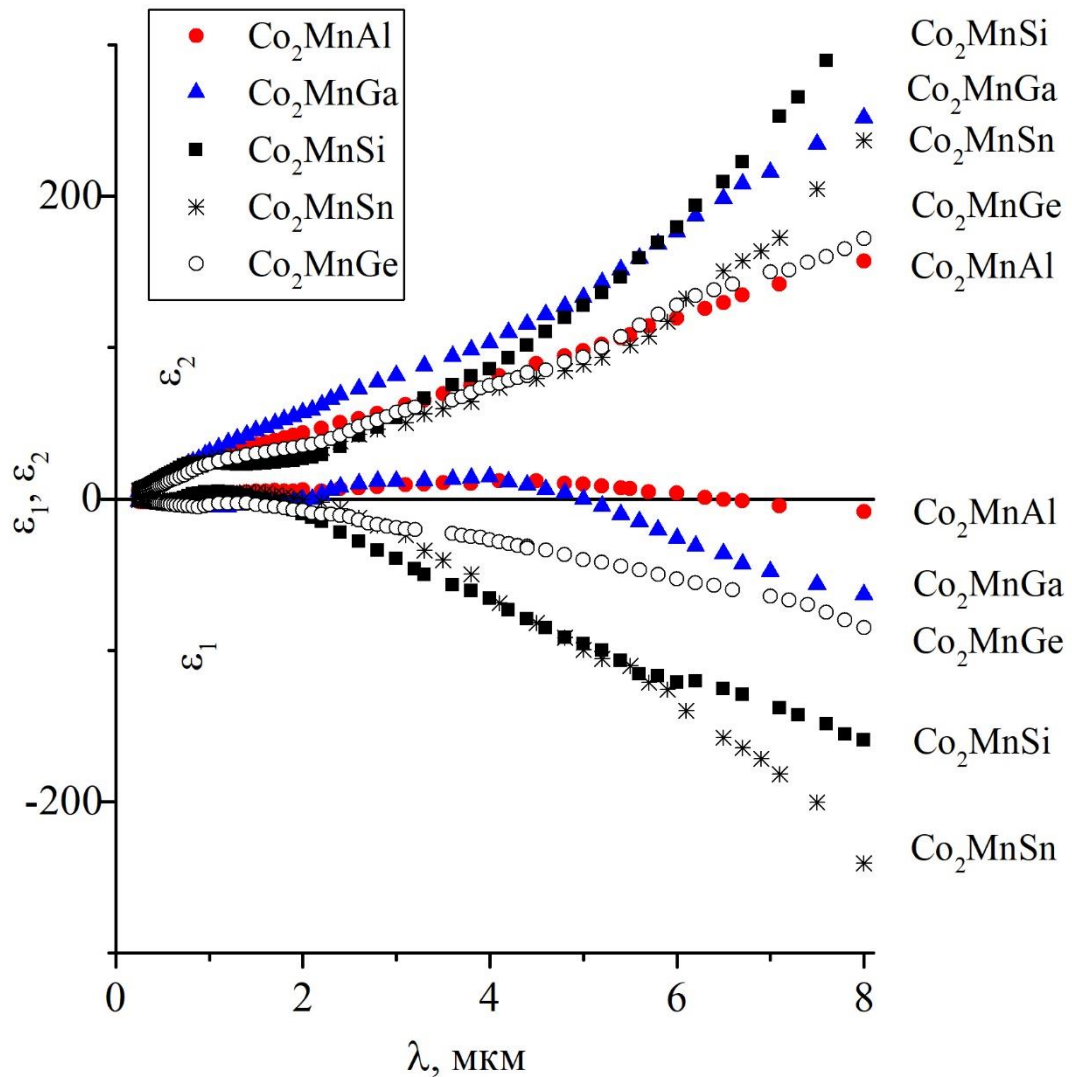


Рисунок 4.6 – Дисперсия реальной  $\varepsilon_1(\omega)$  (ниже нуля по оси ординат) и мнимой  $\varepsilon_2(\omega)$  (выше нуля на оси ординат) частей диэлектрической постоянной сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$

На рисунке 4.7 показана отражательная способность  $R(\lambda)$ . Для «хороших» металлов в инфракрасной области отражательная способность близка к 1 и резко снижается при появлении интенсивного межзонного поглощения.

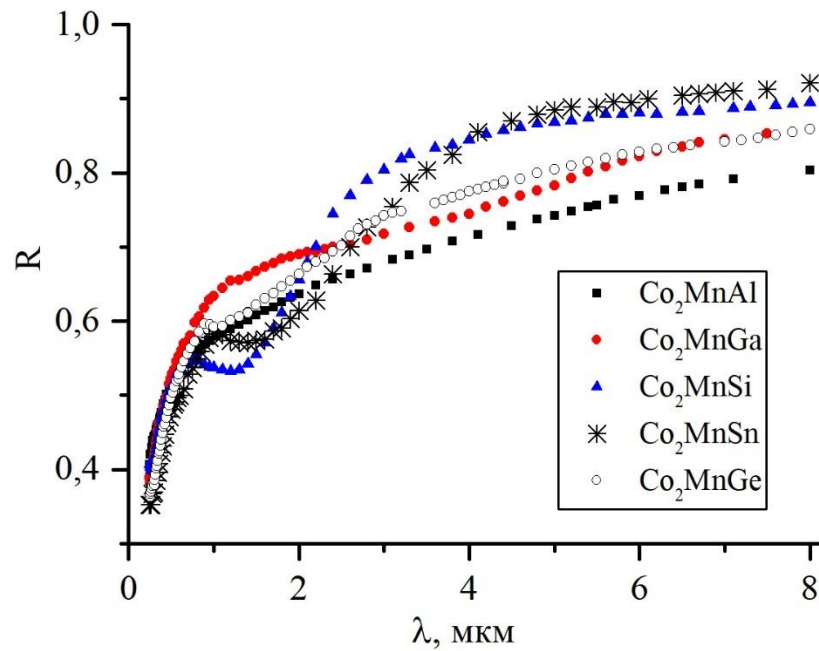


Рисунок 4.7 – Отражательная способность сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$

В длинноволновой части спектра значения  $R(\lambda)$  изменяются плавно, такое поведение характерно для области, где преобладает внутризонное поглощение света. Наиболее резкий спад  $R(\lambda)$  наблюдается для сплавов  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  и происходит в области длин волн  $\lambda < 4$  мкм. Для  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  уменьшение  $R(\lambda)$  из-за включения межзонных переходов более плавное и начинается примерно при  $\lambda < 7$  мкм. В сплаве  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  в инфракрасной области значения  $R(\lambda)$  самые низкие среди всех сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ .

На рисунке 4.8 представлен спектр оптической проводимости для соединений  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ . В инфракрасной области спектра имеется участок друдевского поглощения для всех соединений, за исключением  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  и  $\text{Co}_2\text{MnGa}$ . При энергии  $E \sim 0.6$  эВ для сплавов  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  начинается интенсивное межзонное поглощение.  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  также проявляет хорошие металлические свойства: в инфракрасной области наблюдается межзонное поглощение на фоне друдевского подъема. Оптическая проводимость  $\sigma(\omega)$  сплава  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  показывает аномальное поведение: она не имеет друдевского поглощения вплоть до границы исследованного спектрального интервала  $\lambda=18$  мкм.

Статическая проводимость, полученная из измерений электросопротивления при комнатной температуре, равна  $30,9 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$  для  $\text{Co}_2\text{MnGa}$ ;  $36,7 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$  для  $\text{Co}_2\text{MnAl}$ ;  $301 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$  для  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ ;  $195 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$  для  $\text{Co}_2\text{MnGe}$ ;  $275 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$  для  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ .

Анализ зависимости  $1/\varepsilon_1=f(\omega^2)$ , согласно формуле (1.4) дает оценку квадрата плазменной частоты электронов проводимости  $\Omega^2$ :  $\sim 22 \cdot 10^{30} \text{ c}^{-2}$  для  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\sim 14 \cdot 10^{30} \text{ c}^{-2}$  для  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ .

Оценки частоты релаксации, которая характеризует различные механизмы поглощения световой волны, дают значения  $\gamma = 0,7 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$  для сплава  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  и  $\gamma = 2 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$  для сплава  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Для остальных сплавов  $\gamma$  не определялась, поскольку существенный вклад в проводимость вносит межзонное поглощение.

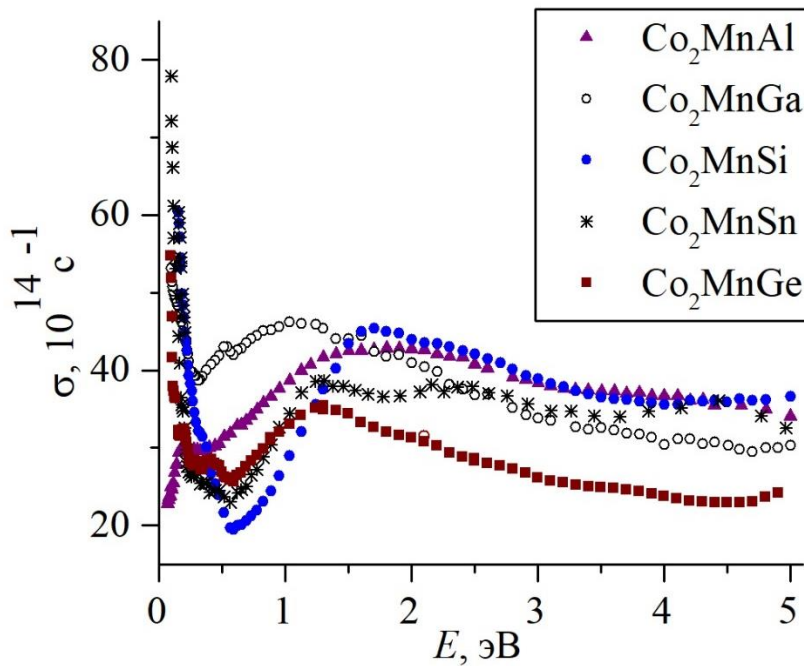


Рисунок 4.8 – Дисперсия оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$

Из соотношения  $N_{\text{эфф}} = \frac{\Omega^2 \cdot m}{4\pi \cdot e^2}$  ( $e$  и  $m$  – заряд и масса свободного электрона, соответственно) были получены оценки эффективной концентрации носителей заряда, типичные для металлов:  $N_{\text{эфф}} \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$  для всех сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ . Сравнивая полученные значения эффективной концентрации с данными раздела



4.2, нужно отметить, что данная оценка дает результат, согласующийся с данными таблицы 4.3 только для «хороших» металлов  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ .

#### 4.4 Взаимосвязь электронных и магнитных свойств

Ранее в работах [12, 26] на основании ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии со спиновым разрешением для  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (НАХПЕС) для  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  был сделан вывод о реализации ПМФ-состояния в этих материалах. При этом в данных сплавах реализуются высокие значения спиновой поляризации (см. таблицу 4.2).

Для выяснения роли особенностей плотности состояний на уровне Ферми в формировании электронных свойств и магнитного состояния исследуемых соединений Гейслера  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  при изменении  $Z$ -компоненты обратимся к расчетам электронной зонной структуры<sup>3</sup>. На рисунке 4.9 продемонстрирована плотность электронных состояний  $N$ , рассчитанная на основе полученных в данной работе экспериментальных данных о структуре и параметрах решетки. Уровень Ферми расположен в нуле энергий и показан вертикальной пунктирной линией.

Электронная структура сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) рассчитана с помощью теории функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом в обобщенном градиентном приближении (GGA) версии Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [38]. Использовалось программное обеспечение Quantum Espresso [39].

В таблице 4.4 приведены магнитные моменты, плотности электронных состояний и степень спиновой поляризации рассматриваемых соединений  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ . Видно, что в сплавах  $\text{Co}_2\text{YSi}$  полный магнитный момент  $M_{\text{total}}$  различается значительно от 0 до 5  $\mu_{\text{B}}/\text{ф.е.}$  при изменении компоненты  $Y$ , а в сплавах  $\text{Co}_2\text{MnZ}$   $M_{\text{total}}$  имеет близкие величины 4 – 5  $\mu_{\text{B}}/\text{ф.е.}$  для всех соединений при изменении компоненты  $Z$ .

---

<sup>3</sup> Готовится в печать [А.А. Семянникова, А.В. Лукоянов, В.В. Марченков и др.]

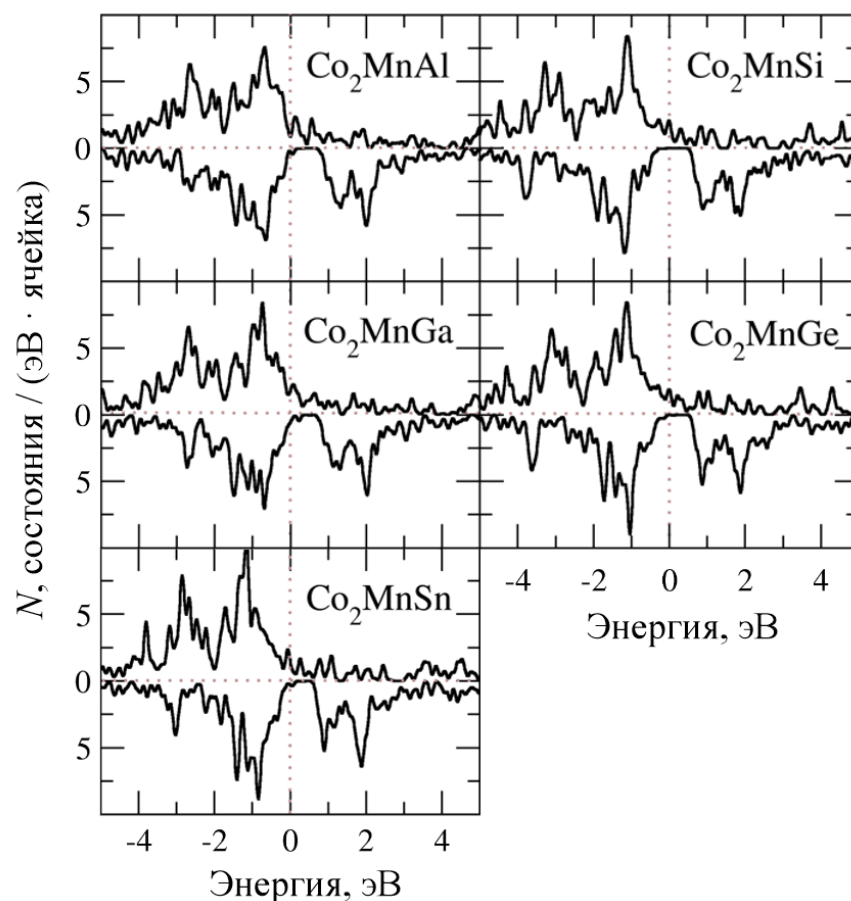


Рисунок 4.9 – Плотность электронных состояний  $N(E)$  для обеих проекций спина сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{MnZ}$

Таблица 4.4 – Магнитный момент, плотность электронных состояний на уровне Ферми и степень спиновой поляризации  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )

Состав	$M_{\text{Co}}$ , $\mu_B$	$M_{\text{Mn}}$ , $\mu_B$	$M_Z$ , $\mu_B$	$M_{\text{total}}$ , $\mu_B/\text{ф.е.}$	$N$ , состояния / ( $\text{эВ} \cdot$ ячейка)			Степень спиновой поляризации
					вверх	вниз	общее	
$\text{Co}_2\text{MnAl}$	0,74	2,86	-0,22	4,12	0,88	0,27	1,15	0,53
$\text{Co}_2\text{MnSi}$	1,02	3,05	-0,09	5,00	2,02	0,00	2,02	1,00
$\text{Co}_2\text{MnGa}$	0,73	2,91	-0,15	4,22	1,80	0,57	2,37	0,52
$\text{Co}_2\text{MnGe}$	0,98	3,13	-0,08	5,01	1,89	0,00	1,89	1,00
$\text{Co}_2\text{MnSn}$	0,97	3,30	-0,14	5,10	1,49	0,29	1,78	0,67

В связи с тем, что электронные свойства металлов определяются электронными состояниями вблизи уровня Ферми, интересно проследить как изменяются плотности электронных состояний при изменении  $Z$ -компоненты в соединениях  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ .

На рисунке 4.9 видно, что для электронных состояний со спином «вниз» в этих соединениях  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  существует щель. Кроме того,  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  имеют высокие значения полного магнитного момента, металлический тип поведения температурной зависимости электросопротивления, друдевский подъем на кривой оптической проводимости, как показано в разделах 4.1 – 4.3, т.е. данные соединения обладают металлическими свойствами. Полученные результаты согласуются с тем, что данные материалы являются ПМФ [12, 26].

В главе 3 рассматривалось влияние изменения валентных  $3d$ -электронов на плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми. Можно предположить, что при изменении числа  $p$ -электронов в сплавах Гейслера  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) 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  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  и  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  число валентных электронов равно 28, а для сплавов  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  и  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  – 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  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) 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 (рисунки 4.10 – 4.14) соответствует конкретное соединение  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ , но для удобства указаны только названия элементов  $Z$  каждого из сплавов.

На рисунке 4.10 показана зависимость плотности электронных состояний  $N$  на уровне Ферми в зависимости от атомного номера элемента  $Z$  для соединений  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ , согласно данным таблицы 4.4.

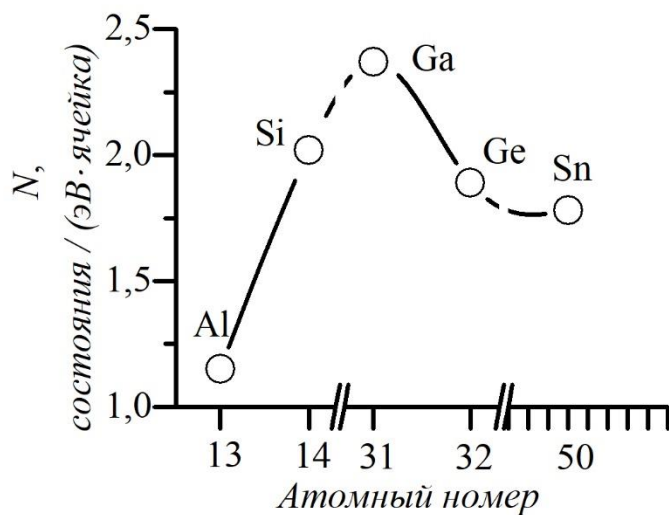


Рисунок 4.10 – Плотности электронных состояний на  $E_F$  для сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  в зависимости от атомного номера  $Z$ -компоненты

На рисунке 4.11 приведена зависимость коэффициентов нормального эффекта Холла  $R_0$  от атомного номера элемента  $Z$ . Видно, что поведение обеих зависимостей (рисунки 4.10 и 4.11) взаимосвязано. В обоих случаях максимум наблюдается для соединения  $\text{Co}_2\text{MnGa}$ ; Ga имеет атомный номер 31. Стоит отметить, что  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  «выбивается» из этой зависимости, так как при низкой плотности электронных состояний он имеет большое значение нормального коэффициента Холла.

На рисунке 4.12 показаны графики остаточного сопротивления и коэффициента аномального эффекта Холла  $R_s$  в зависимости от атомного номера элемента  $Z$ , которые согласуются с данными на рисунке 4.11.

Видно, что  $\rho_0$  и  $R_s$  подобны друг другу. Интересно отметить, что для исследованных сплавов  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  зависимости от атомного номера коэффициентов  $R_0$  и  $R_s$  ведут себя похожим образом, что отличается от соединений  $\text{Co}_2\text{YSi}$  (см. раздел 3.4),

где поведение коэффициентов нормального и аномального эффекта Холла в зависимости от числа валентных электронов прямо противоположно (см. рисунки 3.11 и 3.12).

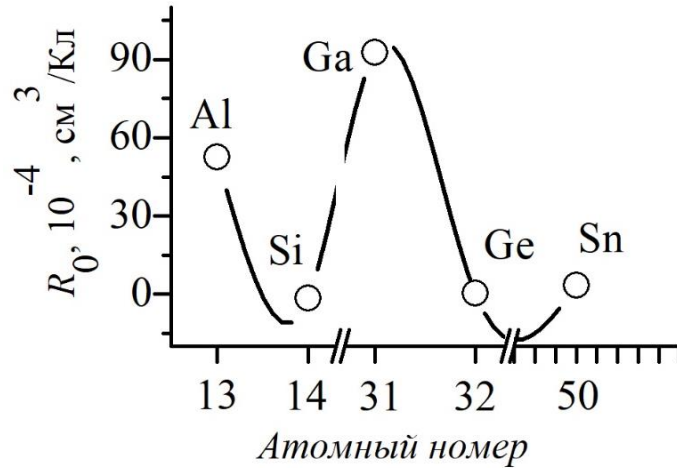


Рисунок 4.11 – Коэффициенты нормального эффекта Холла  $R_0$  в зависимости от атомного номера элемента  $Z$

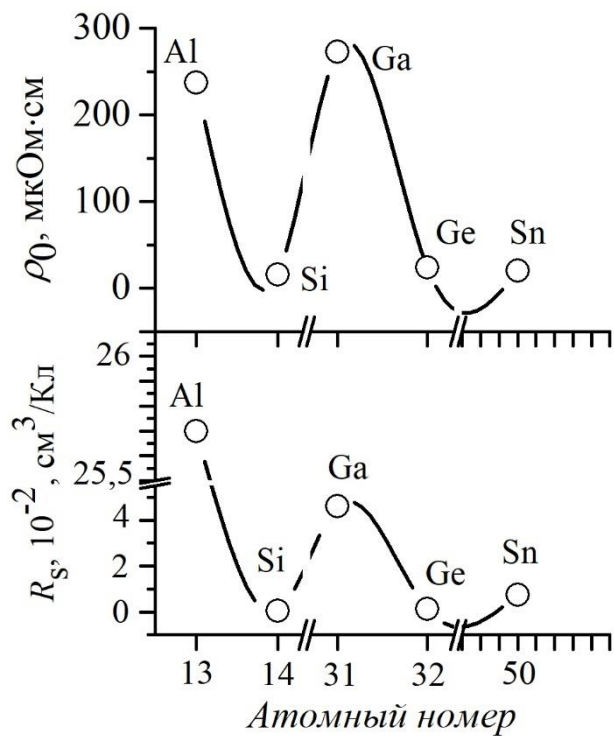


Рисунок 4.12 – Остаточное сопротивление  $\rho_0$  и коэффициенты аномального эффекта Холла  $R_s$  в зависимости от атомного номера элемента  $Z$

Рассмотрим, каким образом ведут себя другие электронные свойства, например, оптические, при изменении  $Z$ -компоненты в ряду от Al до Sn, т.е. с возрастанием их атомного номера. На рисунке 4.13 показана оптическая проводимость  $\sigma$  при энергии  $E = 0,155$  эВ и проводимости  $1/\rho_{RT}$  при комнатной температуре в зависимости от атомного номера элемента  $Z$ .

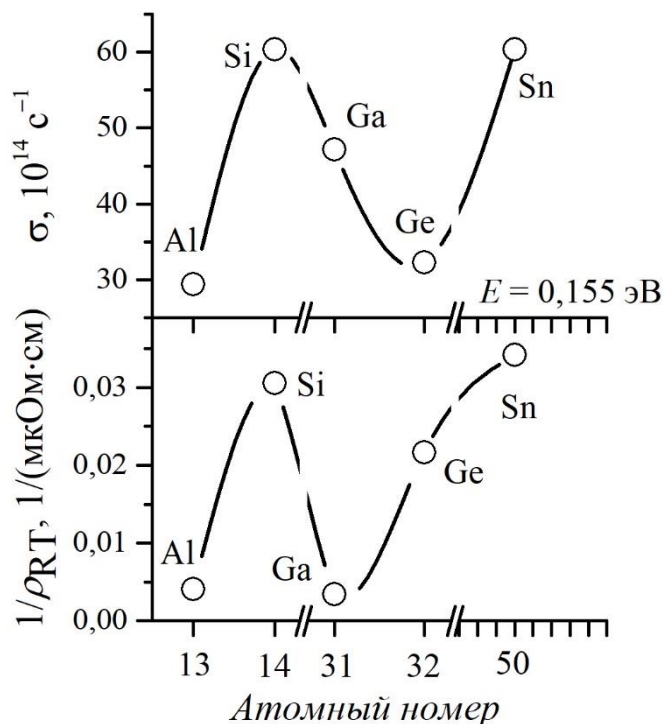


Рисунок 4.13 – Проводимость  $1/\rho_{RT}$  при комнатной температуре и оптическая проводимость  $\sigma$  в зависимости от атомного номера элемента  $Z$

В целом поведение электропроводности и оптической проводимости согласуется между собой. Однако стоит отметить интересную особенность оптической проводимости  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  (см. рисунок 4.8). Резкий друдевский спад начинается при достаточно низких энергиях падающего света для этого соединения. Поэтому уже при  $E = 0,155$  эВ для соединения  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  получается заниженная оценка оптической проводимости.

Обратимся к магнитным характеристикам. Как видно на рисунке 4.14, существует определенная корреляция между спонтанной намагниченностью  $M_{s \text{ exp}}$ , коэффициентами аномального эффекта Холла  $R_s$  и степенью спиновой поляризации

$P$  [12, 37, 72] в зависимости от атомного номера элемента  $Z$  исследованных соединений. Степени спиновой поляризации были взяты из литературы. Методы определения степени спиновой поляризации:  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) – расчеты на основе теории функционала плотности,  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  – ультрафиолетовая фотоэмиссионная спектроскопия со спиновым разрешением (см. таблицу 4.2).

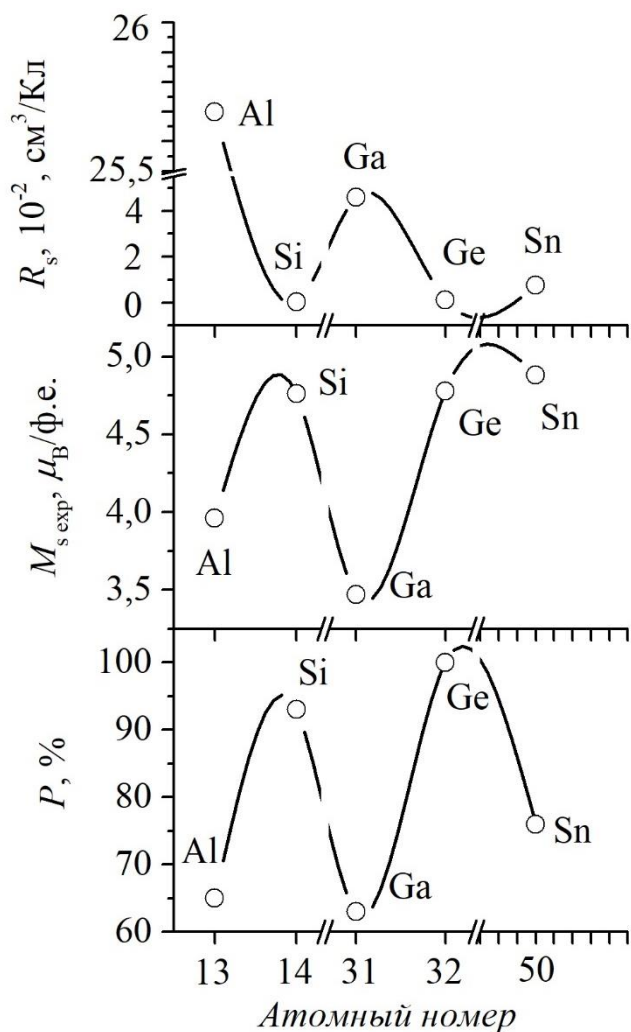


Рисунок 4.14 – Спонтанная намагниченность  $M_{s \text{ exp}}$ , коэффициенты аномального эффекта Холла  $R_s$  и степень спиновой поляризации  $P$  [12, 37, 72] в зависимости от атомного номера элемента  $Z$

Сравнивая поведение спонтанной намагниченности  $M_{s \text{ exp}}$  со степенью спиновой поляризации  $P$  (рисунок 4.14), видим, что зависимости этих величин от атомного номера элемента  $Z$  аналогичны.

С другой стороны, спонтанная намагниченность и аномальный коэффициент Холла имеют «обратную» зависимость: для  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  наблюдается минимум  $R_s$ , а для  $M_{s \text{ exp}}$  – максимум для этих соединений. Минимумы на зависимости аномальных коэффициентов Холла соответствуют максимумам на кривых для спонтанной намагниченности и коэффициента спиновой поляризации.

Особый интерес представляют два соединения:  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnGe}$ , которые являются ПМФ-материалами [12, 26] с близкой к 100 % спиновой поляризацией носителей тока. Видно, что значения электросопротивления для них относительно малы:  $\rho_0 = 16$  и  $24$  мкОм·см, соответственно. В то же время, величины намагниченности этих соединений, напротив, достаточно большие:  $M_{s \text{ exp}} = 4,76$  и  $4,78$   $\mu\text{B}/\text{f.e.}$  Именно так и должно быть, когда в проводимости участвуют только «металлические» носители тока, которые дают большой вклад в намагниченность, что, по-видимому, и может приводить к высокой спиновой поляризации носителей, как и показано на рисунке 4.14, степень спиновой поляризации носителей заряда составляет 93 и 100 %, соответственно.

Стоит отметить, что большое значение коэффициента аномального эффекта Холла в соединениях  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  и  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  и высокое остаточное сопротивление могут свидетельствовать, согласно [5], о проявлении состояний топологического полуметалла, но этот вопрос требует дополнительных исследований. Об аномальном поведении  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  также свидетельствует отсутствие друдевского подъема на кривой оптической проводимости. Данное поведение характеризует  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  как плохой металл и согласуется с аномальным поведением электросопротивления (отрицательный ТКС при низких температурах). Соединение  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  также обладает отрицательным ТКС.

Таким образом, в зависимости от атомного номера компоненты  $Z$  наблюдаются корреляции поведения электросопротивления, намагниченности, эффекта Холла и степени спиновой поляризации.



#### 4.5 Выводы по главе 4

В результате проведенных исследований электронных и магнитных свойств соединений Гейслера  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn}$ ), экспериментально выявлена взаимосвязь между электрическими, магнитными и оптическими свойствами в зависимости от атомного номера элемента  $Z$  при вариации  $p$ -элементов в сплавах  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga, Ge, Si, Sn}$ ).

В полуметаллических ферромагнетиках  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  с атомным номером  $Z$ -элемента равным 14 и 32, соответственно, наблюдаются относительно малые значения электросопротивления  $\rho_0 = 16$  и  $24$  мкОм·см, а величины спонтанной намагниченности, напротив, достаточно большие:  $M_{s \text{ exp}} = 4,76$  и  $4,78$   $\mu_B/\text{ф.е.}$ , что соответствует известным из литературы высоким значениям степени спиновой поляризации. Результаты измерений оптических свойств и электросопротивления также подтверждают хорошие металлические свойства  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnGe}$ .

Установлено, что зависимости остаточного сопротивления, коэффициентов нормального и аномального эффекта Холла, оптической проводимости, электропроводности при комнатной температуре, спонтанной намагниченности от атомного номера элемента  $Z$  подобны друг другу. Корреляция с изменением плотности электронных состояний на уровне Ферми существует, но не так сильно выражена по сравнению с таковой при изменении  $3d$ -элементов, как показано в главе 3.

Основные результаты, изложенные в данной главе, опубликованы в работах [A2, A3].

## Заключение

В диссертационной работе получены следующие основные результаты и сделаны выводы:

1. Синтезированы соединения Гейслера  $\text{Co}_2\text{YSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ ;  $Z = \text{Al, Ga, Ge, Si, Sn}$ ), 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  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ ), то есть при изменении числа валентных  $3d$ -электронов. Обнаружена связь спонтанной намагниченности 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 К до 300 К, т.е. для сплавов  $\text{Co}_2\text{VSi}$  и  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  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  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga, Ge, Si, Sn}$ ).

Таким образом, экспериментально установлены закономерности поведения и взаимосвязь между электронными транспортными, оптическими и магнитными свойствами сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{YSi}$  и  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ ;  $Z = \text{Al, Ga, Ge, Si, Sn}$ ) при изменении их  $Y$ - и/или  $Z$ -компоненты.

## Благодарности

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю В.В. Марченкову за открытие научного мира, бесконечный энтузиазм, а также за внимательное прочтение рукописи и ценные замечания во время подготовки диссертации.

Автор также благодарит к.ф.-м.н. А.В. Лукоянова, к.ф.-м.н. Е.И. Шредер, к.ф.-м.н. Е.Б. Марченкову, д.ф.-м.н. В.Ю. Ирхина, д.ф.-м.н. В.Н. Неверова и к.ф.-м.н. А.В. Королева за плодотворное сотрудничество и предоставленную возможность провести комплексные и всесторонние исследования, а также за обсуждение полученных результатов.

Автор выражает глубокую благодарность коллегам из лаборатории низких температур за дружескую атмосферу, отзывчивость и интересную совместную работу.

Особую благодарность автор выражает своей семье за поддержку и терпение в период обучения в аспирантуре и написания диссертации.

**Публикации автора по теме диссертации**

A1. Electronic properties and electronic structure of  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) 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  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn}$ ) / А.А. Семянникова, Ю.А. Перевозчикова, П.С. Коренистов, Е.Б. Марченкова, В.В. Марченков // ФММ. – 2022. – Т. 123, № 7. – С. 753.

A4. 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  $\text{Co}_2\text{MeSi}$  Heusler alloys / V.V. Marchenkov, Yu.A. Perevozchikova, A.A. Semiannikova, P.S. Korenistov, E.B. Marchenkova, A.N. Domozhirova // ФНТ. – 2021. – Vol. 47. – P. 683.

A6. Strong changes in electronic transport and magnetic properties of  $\text{Co}_2\text{YSi}$  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  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) 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.

### Публикации в трудах всероссийских и международных конференций:

A8. Electronic properties and electronic structure of  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) Heusler alloys / A.A. Semiannikova, Yu.A. Perevozchikova, A.V. Lukoyanov, E.I. Shreder, A.A. Makhnev, P.S. Korenistov, V.V. Marchenkov // IEEE International Magnetism Virtual Conference (INTERMAG21), Digest book, 26-30 апреля 2021 г., Лион, Франция. – 2021. – P. 651.

A9. Electronic, magnetic and galvanomagnetic properties of Co-based Heusler alloys in the states of half-metallic ferromagnet and spin gapless semiconductor / A.A. Semiannikova, Yu.A. Perevozchikova, P.B. Terentyev, P.S. Korenistov, V.V. Marchenkov // The 65th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM 2020), Abstracts, 2-6 ноября 2020 г., США. – 2020. – P. 232.

A10. Electronic properties of the half-metallic ferromagnet  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge}$ ) Heusler compounds / A.A. Semiannikova, Yu.A. Perevozchikova, E.B. Marchenkova, V.V. Marchenkov // International Conference Functional Materials (ICFM 2021), Book of abstracts, 4-8 октября 2021 г., Крым. – 2021. – P. 27.

A11. Strong changes in electronic transport and magnetic properties of  $\text{Co}_2\text{YSi}$  Heusler alloys at  $Y$ -component variation / Yu.A. Perevozchikova, A.A. Semiannikova, P.B. Terentyev, M. Eisterer, P.S. Korenistov, V.V. Marchenkov // VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» EASTMAG-2019, Book of abstracts, 08-13 сентября 2019 г., Екатеринбург. – 2019. – Vol. I. – P. 80.

A12. Особенности кинетических и магнитных свойств сплавов Гейслера  $\text{Mn}_2\text{YA1}$  и  $\text{Co}_2\text{FeZ}$  / А.А. Семянникова, В.Ю. Ирхин, А.Н. Доможирова, Ю.А. Перевозчикова, П.С. Коренистов, В.В. Марченков // Современные проблемы физики и технологий. VIII-я Международная молодежная научная школа-конференция, Сборник тезисов докладов. Часть 2. 15-20 апреля 2019 г. М.: НИЯУ МИФИ. – 2019. – С. 280.

A13. Семянникова, А.А. Особенности магнитных и гальваномагнитных свойств сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{YSi}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) / А.А. Семянникова, Ю.А. Перевозчикова, В.В. Марченков // Сборник тезисов, материалы Двадцать

пятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-25), 19-26 апреля 2019 г., Крым: тезисы докладов, издательство АСФ России. – 2019. – Т.1. – С. 113.

A14. Электрические, магнитные и гальваномагнитные свойства сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{YSi}$  при изменении переходных элементов / А.А. Семянникова, Ю.А. Перевозчикова, П.Б. Терентьев, А.Н. Доможирова, В.В. Марченков // Тезисы докладов XX Юбилейной Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества, 21-28 ноября 2019 г., Екатеринбург. – 2019. – С. 126.

A15. Магнитные и электронные транспортные свойства полуметаллических ферромагнитных сплавов Гейслера на основе  $\text{Co}$  / Ю.А. Перевозчикова, А.А. Семянникова, А.Н. Доможирова, В.В. Чистяков, П.Б. Терентьев, В.В. Марченков // Тезисы докладов XIX Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества 15-22 ноября 2018 г., Екатеринбург. – 2018. – С. 110.

**Список литературы**

1. New class of materials: half-metallic ferromagnets / R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, and K.H.J. Buschow // *Phys. Rev. Lett.* – 1983. – Vol. 50. – P. 2024.
2. Ирхин, В.Ю. Полуметаллические ферромагнетики / В.Ю. Ирхин, М.И. Кацнельсон // *УФН.* – 1994. – Vol. 164. – P. 705.
3. 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.
6. 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.
7. Wang, X.L. Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors / Wang, X.L. // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 100. – P. 156404.
8. Spin-gapless semiconductors / Z. Yue, Z. Li, L. Sang, X. Wang // *Small.* – 2020. – P. 1905155.
9. Realization of spin gapless semiconductors: the Heusler compound  $Mn_2CoAl$  / S. Ouardi, G.H. Fecher, C. Felser, J. Kubler // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – Vol. 110. – P. 100401.
10. Transport properties of Heusler compounds and alloys / S. Chatterjee, S. Chatterjee, S. Giri, S. Majumdar // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2022. – Vol. 34. – P. 013001.
11. Spin gapless semiconducting behavior in equiatomic quaternary  $CoFeMnSi$  Heusler alloy / L. Bainsla, A.I. Mallick, M.M. Raja, A.K. Nigam, B.S.D.Ch.S. Varaprasad, Y.K. Takahashi, Aftab Alam, K. G. Suresh, K. Hono // *Phys. Rev. B.* – 2015. – Vol. 91. – P. 104408.
12. Direct observation of half-metallicity in the Heusler compound  $Co_2MnSi$  / 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.
13. Marchenkov, V.V. Half-metallic ferromagnets and spin gapless semiconductors / V.V. Marchenkov, N.I. Kourov, V.Y. Irkhin // Phys. Met. Metallogr. – 2018. – Vol. 119. – P. 1321.
14. On the half-metallicity of  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  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.
15. Peculiarities of the electronic transport in half-metallic Co-based Heusler alloys / V.V. Marchenkov, Yu.A. Perevozchikova, N.I. Kourov, V.Yu. Irkhin, M. Eisterer, T. Gao // J. Magn. Magn. Mat. – 2018. – Vol. 459. – P. 211.
16. Possible spin gapless semiconductor type behaviour in  $\text{CoFeMnSi}$  epitaxial thin films / V.K. Kushwaha, J. Rani, A. Tulapurkar, C.V. Tomy // Appl. Phys. Lett. – 2017. – Vol. 111. – P. 152407.
17. Heusler, F. // Verh. Dtsch. Phys. Ges. – 1903. – Vol. 12. – P. 219.
18. Tavares, S. Heusler alloys: Past, properties, new alloys, and prospects / S. Tavares, K. Yang, M.A. Meyers // Prog. Mater. Sci. – 2023. – Vol. 132. – P. 101017.
19. Band theory of  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  and  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  / S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo, J. Ishida // J. Phys. F: Met. Phys. – 1982. – Vol. 12. – P. 1111.
20. Kübler, J. Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys / J. Kübler, A.R. William, C.B. Sommers // Phys. Rev. B. – 1983. – Vol. 28. – P. 1745.
21. Galanakis I. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys / I. Galanakis, P. H. Dederichs, N. Papanikolaou // Phys. Rev. B – 2002. – Vol. 66. – P. 174429.
22. Galanakis, I. Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles / I. Galanakis, P. Mavropoulos, P. H. Dederichs // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – Vol. 39. – P. 765.
23. Graf, T. Heusler compounds – a material class with exceptional properties / T. Graf, S.S.P. Parkin, C. Felser // IEEE Trans. Magn. – 2011. – Vol. 47. – P. 367.



24. Half-metallic ferromagnetism with unexpectedly small spin splitting in the Heusler compound  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  / D. Bombor, C.G.F. Blum, O. Volkonskiy, S. Rodan, S. Wurmehl, C. Hess, B. Buchner // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – Vol. 110. – P. 066601.
25. Webster, P. Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese / P. Webster // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1971. – Vol. 32. – P. 1221.
26. Electronic and crystallographic structure, hard X-ray photoemission, and mechanical and transport properties of the half-metallic Heusler compound  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  / S. Ouardi, G.H. Fecher, B. Balke, A. Beleanu, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 84. – P. 155122.
27. Ирхин, В.Ю. Электронная структура, корреляционные эффекты и физические свойства d- и f- переходных металлов и их соединений // В.Ю. Ирхин, Ю.П. Ирхин. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 472 с.
28. Marchenkov, V.V. Peculiarities of electronic transport and magnetic state in half-metallic ferromagnetic and spin gapless semiconducting Heusler alloys / V.V. Marchenkov, V.Yu. Irkhin, Yu.A. Perevozchikova // *Phys. Met. Metallogr.* – 2019. – Vol. 120. – P. 1325.
29. Ирхин, В.Ю. Современное модельное описание магнетизма. Статья / В.Ю. Ирхин: [Б.и.], 2010. – 83 с. – URL: <https://rucont.ru/efd/13083> (дата обращения: 28.07.2022).
30. Irkhin, V.Yu. Temperature dependences of resistivity and magnetoresistivity for half-metallic ferromagnets / V.Yu. Irkhin, M.I. Katsnelson // *Eur. Phys. J. B.* – 2002. – Vol. 30. – P. 481.
31. Half-metallic ferromagnets: from band structure to many-body effects / M.I. Katsnelson, V.Y. Irkhin, L. Chioncel, A.I. Lichtenstein, R.A. De Groot // *Rev. Mod. Phys.* – 2008. – Vol. 80. – P. 315.
32. Марченков, В.В. Полуметаллические ферромагнетики, спиновые бесщелевые полупроводники и топологические полуметаллы на основе сплавов Гейслера: теория и эксперимент / Марченков В.В., Ирхин В.Ю. // *ФММ.* – 2021. – Т. 122. – С. 1221.

33. Recent advances in the Heusler based spin-gapless semiconductors / X. Wang, Z. Cheng, J. Wang, X. Wang, G. Liu // *J. Mater. Chem. C.* – 2016. – Vol. 4. – P. 7176.
34. Erratum: Realization of spin gapless semiconductors: the Heusler compound  $Mn_2CoAl$  / S. Ouardi, G.H. Fecher, C. Felser, J. Kubler // *J.: Phys. Rev. Lett.* – 2019. – Vol. 122. – P. 059901(E).
35. Nawa, K. Exploring half-metallic Co-based full Heusler alloys using a DFT+U method combined with linear response approach / K. Nawa, Y. Miura // *RSC Adv.* – 2019. – Vol. 9. – P. 30462.
36. Chen, X.-Q. Ab initio prediction of half-metallic properties for the ferromagnetic Heusler alloys  $Co_2MSi$  ( $M=Ti, V, Cr$ ) // X.-Q. Chen, R. Podloucky, P. Rogl // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 100. – P. 113901.
37. 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. Ellialtioglu // *J. Alloys Compd.* – 2013. – Vol. 560. – P. 215.
38. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple // J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – P. 3865.
39. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – Vol. 21. – P. 395502.
40. Galanakis, I. Heusler alloy. Theory of Heusler and full-Heusler compounds / I. Galanakis, by editorial A. Hirohata and C. Felser. – Springer International Publishing Switzerland, 2016. – 486 p.
41. Structural stability and magnetic properties of  $Mn_2FeAl$  alloy with a  $\beta$ -Mn structure / S. Dash, A.V. Lukoyanov, Nancy, D. Mishra, U.P.M. Rasi, R.B.

Gangineni, M. Vasundhara, A.K. Patra // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2020. – Vol. 513. – P. 167205.

42. Коуров, Н.И. Особенности электросопротивления полуметаллических ферромагнитных сплавов  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  и  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  / Н.И. Коуров, А.В. Лукоянов, В.В. Марченков // *ФТТ.* – 2013. – Т. 55. – С. 2366.

43. Beattie, J.R. Optical constants of metals in the infra-red – experimental methods / J.R. Beattie, G.K.T. Conn // *Phil. Magaz.* – 1955. – Vol. 46. – P. 235.

44. Beattie, J.R. Optical constants of metals in the infra-red – principles of measurement / J.R. Beattie, G.K.T. Conn // *Phil. Magaz.* – 1955. – Vol. 46. – P. 222.

45. Соколов, А.В. Оптические свойства металлов / А.В. Соколов. – Москва: Физматгиз, 1961. – 464 с.

46. Shreder, E.I. Optical and electrical properties and electronic structure of  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga, Si, Sn, Sb}$ ) / E.I. Shreder, M.M. Kirillova, V.P. Dyakina // *Phys. Met. Metallogr.* – 1996. – Vol. 81 – P. 406.

47. Electrical and optical properties of  $X_2YZ$  ( $X = \text{Co, Fe}$ ;  $Y = \text{Cr, Mn, Ti}$ ;  $Z = \text{Ga, Al, Si}$ ) Heusler alloys / К.А. Фомина, V.V. Marchenkov, E.I. Shreder, H.W. Weber // *Solid State Phenom.* – 2011. – Vol. 168. – P. 545.

48. Уэрт, Ч.А. Физика твердого тела / Ч. А. Уэрт, Р. М. Томсон; Пер. с англ. А. С. Пахомова и Б. Д. Сумма; под ред. С. В. Тябликова. - 2-е изд. - Москва: Мир, 1969. – 558 с.

49. Zagrebin, M.A. Electronic and magnetic properties of the  $\text{Co}_2$ -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.

50. Гальваномагнитные свойства сплавов Гейслера  $\text{Co}_2Y\text{Al}$  ( $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni}$ ) / Н.И. Коуров, В.В. Марченков, Ю.А. Перевозчикова, H.W. Weber // *ФТТ.* – 2017. – Т. 59. – С. 63.

51. Особенности электросопротивления полуметаллических ферромагнетиков  $\text{Co}_2Me\text{Al}$  ( $Me = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$ ) / Н.И. Коуров, Ю.А. Перевозчикова, H.W. Weber, В.В. Марченков // *ФТТ.* – 2016. – Т. 58. – С. 1311.

52. Features of electronic properties of band ferromagnets  $\text{Co}_2\text{MeAl}$  and  $\text{Fe}_2\text{MeAl}$  ( $\text{Me}=\text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni}$ ) / N.I. Kourov, V.V. Marchenkov, A.V. Korolev, A.V. Lukoyanov, A.A. Shirokov, Yu. A. Perevozchikova // *Mater. Res. Express.* – 2017. – Vol. 4. – P. 116102.
53. Вонсовский, С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара, ферро-, антиферро-, и ферримагнетиков / С.В. Вонсовский. – М.: Наука, гл. ред. физ.-матем. лит., 1971. – 1032 с.
54. Определение коэффициентов нормального и аномального эффектов Холла в ферромагнитных сплавах Гейслера  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15-x}\text{Si}_x$  при мартенситном превращении / А.Б. Грановский, В.Н. Прудников, А.П. Казаков, А.П. Жуков, И.С. Дубенко // *ЖЭТФ.* – 2012. – Т. 142. – С. 916.
55. Takahashi, Y.K. Heusler alloy. Spin polarization in Heusler alloy films / Y.K. Takahashi, K. Hono, by editorial A. Hirohata and C. Felser. – Springer International Publishing Switzerland, 2016. – 486 p.
56. Observation of Electron Polarization in Photoemission / G. Busch, M. Campagna, P. Cotti, and H.C. Siegmann // *Phys. Rev. Lett.* – 1969. – Vol. 22. – P. 597.
57. Magnetic properties and phase stability of  $\text{Co}_2\text{Cr}(\text{Ga},\text{Si})$  Heusler alloys / R.Y. Umetsu, A. Okubo, X. Xu, R. Kainuma // *J. Alloys Compd.* – 2014. – Vol. 588. – P. 153.
58. Temperature dependence of a resonance frequency of  $^{59}\text{Co}$  NMR in a ferromagnetic Heusler alloy  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  / H. Nishihara, N. Okui, A. Okubo, T. Kanomata, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, T. Sakon // *J. Alloys Compd.* – 2013. – Vol. 551. – P. 208.
59. Tailoring the electronic structure of half-metallic Heusler alloys / P. Klaer, M. Kallmayer, C.G.F. Blum, T. Graf, J. Barth, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, H.J. Elmers // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 80. – P. 144405.
60. Kandpal, H.C. Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds / H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – Vol.40. – P. 1507.
61. Uhl, E. The ferromagnetic and paramagnetic properties of Heusler alloys  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$  / E. Uhl // *J. Solid State Chem.* – 1982. – Vol. 43. – P. 354.

62. Temperature breakdown phenomenon in tungsten single crystals at high magnetic fields / V.V. Marchenkov, A.N. Cherepanov, V.E. Startsev, C. Czurda, H.W. Weber // *J. Low Temp. Phys.* – 1995. – Vol. 98. – P. 425.
63. Experimental verification and quantitative analysis of the temperature (phonon) breakdown phenomenon in the high-field magnetoresistivity of compensated metals // V.V. Marchenkov, H.W. Weber, A.N. Cherepanov, V.E. Startsev // *J. Low Temp. Phys.* – 1996. – Vol. 102. – P. 133.
64. Эффект Холла при статическом скин-эффекте / Н.В. Волкенштейн, В.В. Марченков, В.Е. Старцев, А.Н. Черепанов, М. Глиньски // *Письма в ЖЭТФ.* – 1985. – Т. 41. – С. 376.
65. Characteristics of galvanomagnetic properties of compensated metals under static skin effect conditions in strong magnetic fields (tungsten) / N.V. Volkenshtein, M. Glinski, V.V. Marchenkov, V.E. Startsev, and A. N. Cherepanov // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* – 1989. – Vol. 95. – P. 2103.
66. Гальваномагнитные свойства сплавов Гейслера  $Fe_2YZ$  ( $Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni$ ;  $Z = Al, Si$ ) / Н.И. Коуров, В.В. Марченков, К.А. Белозерова, Н.W. Weber // *ЖЭТФ.* – 2015. – Т. 148. – С. 966.
67. Шредер, Е.И. Оптические свойства и электронные характеристики сплавов Гейслера и полуметаллических ферромагнетиков на основе переходных d-металлов: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Шредер Елена Ивановна. – Екатеринбург, 1998. – 152 с.
68. Гантмахер, В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах / В.Ф. Гантмахер. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 232 с.
69. Особенности электрических свойств ферромагнитных сплавов Гейслера  $Ni_2MnGa$  и  $Co_2CrGa$  / Н.И. Коуров, В.В. Марченков, В.Г. Пушин, К.А. Белозерова // *ЖЭТФ.* – 2013. – Т. 144. – С. 141.
70. Mooij, J.H. Electrical conduction in concentrated disordered transition metal alloys / Mooij, J.H. // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1973. – Vol. 17. – P. 521.

71. Kostenko, M.G. Structural disorder and short-range order in full Heusler alloys  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  and  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  from first principles calculations / M.G. Kostenko, A.V. Lukoyanov // Mater. Chem. Phys. – 2020. – Vol. 239. – P. 122100.
72. Enhancement of spin polarization via Fermi level tuning in  $\text{Co}_2\text{MnSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) Heusler alloys / M. Singh, H.S. Saini, J. Thakur, M.K. Kashyap // AIP Conf. Proc. – 2014. – Vol. 1591. – P. 1606.