

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.255:538.958

### ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА $\text{Co}_2\text{NiAl}$

© 2019 г. Е. И. Шредер<sup>a, \*</sup>, А. В. Лукоянов<sup>a, b</sup>, А. А. Махнев<sup>a</sup>, Е. Д. Багласов<sup>b</sup>, К. Г. Суреш<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>c</sup>Indian Institute of Technology, Bombay, Department of Physics, Mumbai, India

\*e-mail: shreder@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 28.02.2019 г.

После доработки 18.03.2019 г.

Принята к публикации 19.03.2019 г.

Изучена частотная зависимость действительной  $\epsilon_1(\omega)$  и мнимой  $\epsilon_2(\omega)$  частей комплексной диэлектрической проницаемости сплава Гейслера  $\text{Co}_2\text{NiAl}$  в спектральном диапазоне 0.08–5 эВ. Установлено, что характер изменения спектральных параметров сплава  $\text{Co}_2\text{NiAl}$  типичен для сред с металлической проводимостью. В ИК-области доминирует механизм внутризонного ускорения электронов полем световой волны. Вклад от межзонных переходов электронов заметен уже при энергиях  $E \geq 0.13$  эВ. Результаты исследований обсуждаются на основе выполненных расчетов электронной структуры. Показано, что основной вклад в результирующую кривую оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  обеспечивается межзонными переходами электронов в зоне со спинами против направления намагниченности.

*Ключевые слова:* сплавы Гейслера, электронная структура, оптические свойства

DOI: 10.1134/S0015323019080151

#### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Гейслера  $X_2\text{MeZ}$  ( $X$ ,  $\text{Me}$  – переходные металлы,  $Z$  –  $s$ -,  $p$ -элемент) – интерметаллические соединения со структурой  $L2_1$ . В последние десятилетия сплавы Гейслера на основе кобальта интенсивно исследуются в связи с развитием спиновой электроники и поиском материалов с высокой степенью спиновой поляризации носителей заряда. Некоторые из них, согласно зонным расчетам, можно отнести к полуметаллическим ферромагнетикам (ПМФ) [1] – уровень Ферми для одной из проекций спина находится в энергетической щели [2–9]. Исследования магнитных, тепловых свойств  $\text{Co}_2\text{NiAl}$  показали, что сплав является зонным ферромагнетиком, его высокополевая намагниченность описывается в классической модели Стонера [10–12]. Кроме того, сплав рассматривают возможным кандидатом в материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ) [13, 14].

Целью работы является получение информации об электронной структуре сплава  $\text{Co}_2\text{NiAl}$  из экспериментального исследования оптических свойств и их интерпретация на основе выполненных в данной работе зонных расчетов. Основное внимание уделено изучению частотной зависимости действительной  $\epsilon_1$  и мнимой  $\epsilon_2$  частей ди-

электрической проницаемости сплавов в спектральной области 0.08–5 эВ эллипсометрическим методом.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образец сплава  $\text{Co}_2\text{NiAl}$  выплавлен в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона с трехкратным переплавом для получения лучшей однородности по составу. Рентгенографические данные, полученные в  $\text{CrK}_\alpha$ -излучении на дифрактометре ДРОН-6, подтвердили формирование  $L2_1$ -структуры.

Зеркальные поверхности для оптических исследований были получены шлифованием образца на микропорошках карбида бора разной дисперсности и полированием на окиси хрома. Измерения показателей преломления  $n$  и поглощения  $k$  выполнены эллипсометрическим методом Битти. Точность измерений составляла (2–5)% во всех областях спектра. Значения оптических постоянных  $n$  и  $k$  использованы для вычисления действительной  $\epsilon_1(\omega)$  и мнимой  $\epsilon_2(\omega)$  частей диэлектрической проницаемости, отражательной способности  $R$ , оптической проводимости  $\sigma(\omega) = \epsilon_2\omega/4\pi$  ( $\omega$  – циклическая частота световой волны).

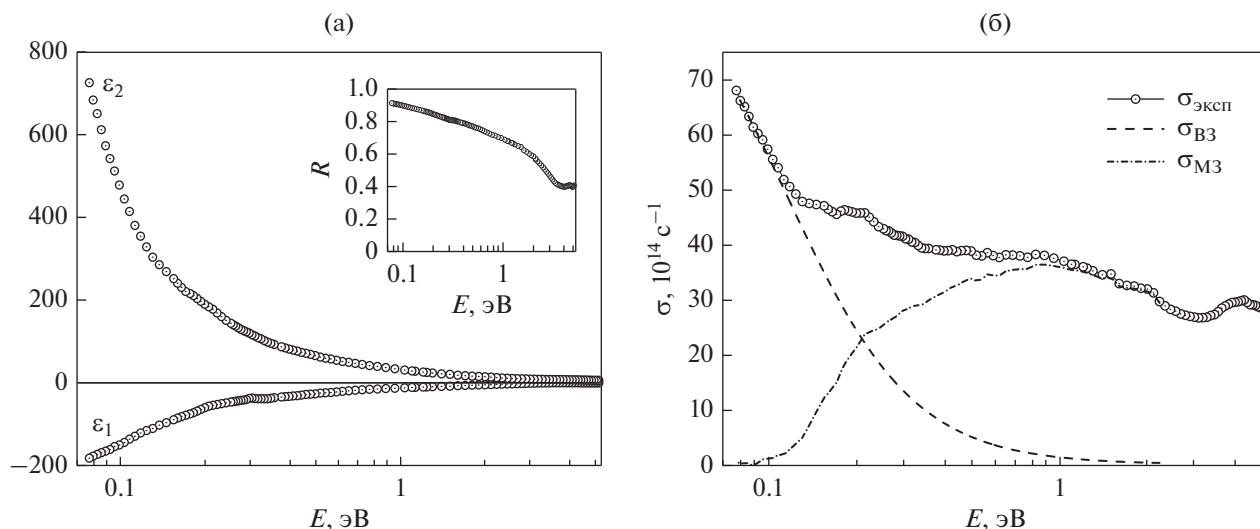


Рис. 1. Дисперсия действительной  $\varepsilon_1$  и мнимой  $\varepsilon_2$  частей диэлектрической проницаемости, отражательной способности  $R$  (на вставке) (а) и оптической проводимости  $\sigma$  (б) сплава  $\text{Co}_2\text{NiAl}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведены графики дисперсии оптических характеристик сплава  $\text{Co}_2\text{NiAl}$ . В инфракрасной области спектра наблюдается монотонный рост действительной  $|\varepsilon_1|$  и мнимой  $\varepsilon_2$  частей диэлектрической проницаемости с уменьшением энергии падающего света  $E$  (рис. 1а). Отражательная способность  $R$  также растет с уменьшением  $E$ , приближаясь к 1 (вставка на рис. 1а). Такой характер изменения спектральных параметров сплава  $\text{Co}_2\text{NiAl}$  в ИК-области типичен для сред с металлической проводимостью и свидетельствует о том, что в данной области основную роль в формировании оптических свойств играет механизм внутризонного ускорения электронов полем световой волны. Его вклад определяется параметрами электронов проводимости – плазменной частотой  $\Omega$  и частотой релаксации  $\gamma$ , и уменьшается пропорционально квадрату частоты падающего света  $\omega^2$ . Параметр  $\gamma$  аддитивно учитывает все виды рассеяния электронов при их взаимодействии с полем световой волны. Плазменная частота характеризует коллективные осцилляции валентных электронов.

Из анализа дисперсии  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  в области внутризонного поглощения по соотношениям Друде [15]

$$1 - \varepsilon_1^{\text{вз}} = \frac{\Omega^2}{\omega^2 + \gamma^2}; \quad \varepsilon_2^{\text{вз}} \omega = \frac{\Omega^2 \gamma}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (1)$$

получены оценки квадрата плазменной частоты  $\Omega^2 \sim 20 \times 10^{30} \text{ с}^{-2}$  и частоты релаксации  $\gamma \sim 1.8 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$ . Квадрат плазменной частоты связан с плотностью состояний на уровне Ферми и пропорционален потоку скорости электронов через

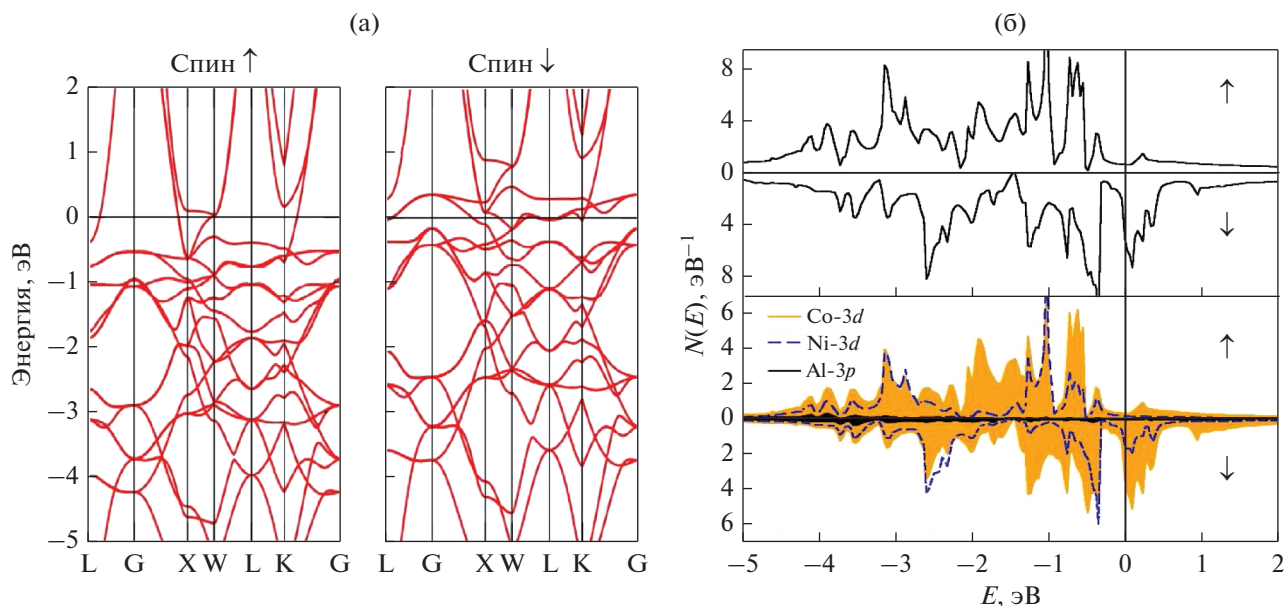
поверхность Ферми [15]. Из соотношения  $N_{\text{эф}} = \Omega^2 m / 4\pi e^2$  ( $m$ ,  $e$  – масса и заряд свободного электрона) получаем оценки эффективной концентрации носителей заряда  $N_{\text{эф}} \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$  – значение, характерное для интерметаллических соединений.

По мере увеличения частоты падающего света включается, а затем начинает доминировать механизм квантового возбуждения электронов. В оптической проводимости появляется вклад от межзонного поглощения, дающего информацию об электронном энергетическом спектре. Комплексная диэлектрическая проницаемость представляет собой сумму вкладов от внутризонного и межзонного поглощения, которые могут сосуществовать в некоторой области энергий.

На рис. 1б приведена кривая оптической проводимости  $\sigma(E)$  сплава  $\text{Co}_2\text{NiAl}$  и разложение на вклады от внутризонного  $\sigma_{\text{вз}}$  и межзонного  $\sigma_{\text{мз}}$  поглощения. Используя оценки параметров электронов проводимости – плазменной частоты  $\Omega$  и частоты релаксации  $\gamma$ , вклад в оптическую проводимость от внутризонного поглощения можно вычислить по формуле [15]:

$$\sigma_{\text{вз}} = \frac{\Omega^2 \gamma}{(\omega^2 + \gamma^2) \times 4\pi}. \quad (2)$$

Вычтем эти значения из экспериментальных данных и получим вклад от межзонного поглощения  $\sigma_{\text{мз}}$ . Из рисунка видно, что при энергиях  $E < 0.13 \text{ эВ}$  на кривой оптической проводимости  $\sigma(E)$  наблюдается резкий рост поглощения (друдевский подъем), поведение  $\sigma(E)$  описывается формулой (2) для  $\sigma_{\text{вз}}$ . Уже при энергиях  $E > 0.13 \text{ эВ}$



**Рис. 2.** Зонный спектр  $E(k)$  (а) и кривые плотности состояний  $N(E)$  — полная (верхняя панель) и парциальные (нижняя панель) (б) сплава  $\text{Co}_2\text{NiAl}$  для зон со спином по ( $\uparrow$ ) и против ( $\downarrow$ ) направления намагниченности.

появляется и становится все более интенсивным вклад от межзонного поглощения  $\sigma_{\text{МЗ}}$ , о чем свидетельствует отклонение кривой от зависимости (2). Оптическая проводимость на участке спектра 0.13–0.9 эВ представляет сумму вкладов  $\sigma_{\text{ВЗ}} + \sigma_{\text{МЗ}}$ . При  $E > 0.9$  эВ вклад от внутризонного поглощения становится исчезающе малым. Следует отметить отсутствие характерного для металлов и сплавов минимума на кривой  $\sigma$ , соответствующего границе между областями, где внутризонное поглощение уже слабое, а межзонное поглощение еще слабое [15]. Полоса поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра не имеет ярко выраженных особенностей, ее интенсивность невысокая.

### ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА $\text{Co}_2\text{NiAl}$

Расчеты электронной структуры сплава Гейслера  $\text{Co}_2\text{NiAl}$  выполнены в приближении локальной электронной спиновой плотности в рамках пакета программ ТВ-LMTO-ASA [16]. В базис линейризованных маффин-тин орбиталей были включены 4s-, 4p-, 3d-состояния переходных металлов кобальта, никеля, а также 3s-, 3p- и 3d-состояния алюминия. Интегрирование в обратном пространстве осуществляли по 47 неприводимым  $k$ -точкам сетки с полным числом  $10 \times 10 \times 10 = 1000$ . Расчеты проведены для структуры  $L2_1$  типа — пространственная группа симметрии  $Fm-3m$  (номер груп-

пы 225) для постоянной решетки  $\text{Co}_2\text{NiAl}$   $a = 5.6 \text{ \AA}$  [11]. В данном типе структуры атомы Co располагаются в позициях с точечной группой симметрии  $8c (1/4, 1/4, 1/4)$ , атомы Ni —  $4a (0, 0, 0)$ , атомы Al занимают позиции  $4b (1/2, 1/2, 1/2)$ . Полученный полный момент  $\text{Co}_2\text{NiAl}$  составил  $2.17 \mu_B$ , при этом магнитный момент Co —  $0.88 \mu_B$ , Ni —  $0.48 \mu_B$ , Al —  $-0.07 \mu_B$ .

Согласно [10], экспериментальное значение магнитного момента  $\text{Co}_2\text{NiAl}$  при  $4.2 \text{ K} \mu = 3.3 \mu_B$ . В нашей статье были проведены дополнительные расчеты электронной структуры  $\text{Co}_2\text{NiAl}$  с замещением Ni или Al избыточным атомом Co, что соответствовало бы формированию в данном сплаве Гейслера локальных кобальтовых кластеров в кубической решетке сплава. Для  $\text{Co}_3\text{Ni}$  рассчитанный полный момент составил  $5.60 \mu_B$ , для  $\text{Co}_3\text{Al}$  —  $3.43 \mu_B$  на формульную единицу, объясняя экспериментальную величину полного момента [10]. Увеличению экспериментального магнитного момента могут способствовать включения тетрагональной фазы, как это было показано в [17, 18].

На рис. 2 приведены зонный спектр  $E(k)$  и кривые плотности состояний  $N(E)$  сплава  $\text{Co}_2\text{NiAl}$ . Заселенность подзон со спинами по ( $\uparrow$ ) и против ( $\downarrow$ ) направления намагниченности сильно различается, что хорошо демонстрируют графики. В системе зон со спинами ( $\uparrow$ )  $d$ -состоя-

ния Co и Ni формируют общую  $d$ -зону, практически заполненную. Уровень Ферми пересекают  $s$ -,  $p$ -состояния, обеспечивая хорошую проводимость и вклад в оптическое поглощение от свободных носителей (вклад Друде). В системе зон со спинами ( $\downarrow$ ) области высокой плотности  $d$ -состояний Co и Ni разделены глубоким минимумом шириной 0.3–0.7 эВ, уровень Ферми лежит на крутом склоне пика  $N(E)$ . Плотность состояний  $p$ -электронов низкая и распределена равномерно по всей области энергий.

Полученная картина зонного спектра позволяет дать качественное описание спектра оптической проводимости. Отметим, что в спектре  $E(k)$  имеются участки, где в точках симметрии разности зонных скоростей  $|\bar{v}_s - \bar{v}_{s'}|$ ,  $\left(\bar{v}_s = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_s}{\partial k}\right)$ , постоянны или равны нулю. Межзонные переходы в таких точках вносят заметный вклад в оптическую проводимость [15]. Как известно, оптическая проводимость является суммой вкладов от электронных возбуждений в обеих спиновых подсистемах  $\sigma = \sigma^\downarrow + \sigma^\uparrow$ . Исходя из данных  $E(k)$ , можно заключить, что в зоне со спинами ( $\uparrow$ ) условий для межзонных переходов немного, они вносят незначительный вклад в оптическую проводимость из-за ограниченного фазового объема для электронных возбуждений. В окрестности точки W могут начинаться переходы при энергии  $E > 0.4$  эВ, при  $E > 0.6$  эВ – в точках X и K. Основной вклад в результирующую кривую  $\sigma(\omega)$  обеспечивается межзонными переходами электронов в зоне со спинами ( $\downarrow$ ), которые ожидаются практически с нулевой энергии. Таким образом, мы видим хорошее качественное согласие теоретических и экспериментальных результатов. Пики поглощения в ИК-области спектра на экспериментальных кривых подтверждают предположения теории о структуре энергетических зон вблизи уровня Ферми.

## ВЫВОДЫ

Изучена частотная зависимость действительной  $\epsilon_1(\omega)$  и мнимой  $\epsilon_2(\omega)$  частей комплексной диэлектрической проницаемости сплава Гейслера  $\text{Co}_2\text{NiAl}$  в спектральном диапазоне 0.08–5 эВ. Установлено, что характер изменения спектральных параметров сплава  $\text{Co}_2\text{NiAl}$  типичен для сред с металлической проводимостью. В ИК-области доминирует механизм внутризонного ускорения электронов полем световой волны. Обнаружен вклад от межзонных переходов электронов уже при энергиях  $E \geq 0.13$  эВ, что указывает на существование энергетических щелей в зонном спектре в окрестности  $E_F$ .

Полученная картина зонного спектра позволяет объяснить особенности оптического спектра поглощения сплава  $\text{Co}_2\text{NiAl}$ . Показано, что основной вклад в результирующую кривую оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  обеспечивается межзонными переходами электронов в зоне со спинами против направления намагниченности.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Электрон”, № АААА-А18-118020190098-5) при частичной поддержке РФФИ (проект № 16-52-48012).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Groot R.A., Mueller F.M., Van Engen P.G., Buschow K.H.J. New class of materials half-metallic ferromagnets // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 2024–2027.
2. Bainsla L., Suresh K.G. Spin polarization studies in halfmetallic  $\text{Co}_2\text{TiX}$  (X = Ge and Sn) Heusler alloys // Current Applied Physics. 2016. V. 16. P. 68–72.
3. Шредер Е.И., Махнев А.А., Лукоянов А.В., Суреш К.Г. Оптические свойства и электронная структура сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{TiGe}$  и  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  // ФММ. 2017. Т. 118. С. 1012–1016.
4. Шредер Е.И., Лукоянов А.В., Марченков В.В. Оптические свойства и электронная структура сплавов  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$  ( $x = 0, 0.4, 0.6, 1$ ) // ФТТ. 2016. Т. 58. С. 158–162.
5. Lee S.C., Lee T.D., Blaha P., Schwarz K. Magnetic and half-metallic properties of the full-Heusler alloys  $\text{Co}_2\text{TiX}$  (X = Al, Ga, Si, Ge, Sn, Sb) // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. 10c307.
6. Bainsla L., Suresh K.G., Nigam A.K., Raja M.M., Varaprasad B.S.D.Ch.S., Takahashi Y.K., Hono K. High spin polarization in  $\text{CoFeMnGe}$  equiatomic quaternary Heusler alloy // J. Appl. Phys. 2014. V. 116(20). № 203902.
7. Nakatani T.M., Rajanikanth A., Gercsi Z., Takahashi Y.K., Inomata K., Hono K. Structure, magnetic property, and spin polarization of  $\text{Co}_2\text{FeAl}_x\text{Si}_{1-x}$  Heusler alloys // J. Appl. Phys. 2007. V. 102(3). P. 033916.
8. Kandpal H.C., Fecher G.H., Felser C. Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 1507–1523.
9. Umetsu R.Y., Kobayashi K., Fujita A., Kainuma R., Ishida K. Magnetic properties and stability of  $L2_1$  and  $B2$  phases in the  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  Heusler alloy // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 07D718.
10. Коуров Н.И., Марченков В.В., Перевозчикова Ю.А., Королев А.В., Вебер Н.В. Высокополевая намагниченность зонных ферромагнетиков  $\text{Co}_2\text{YAl}$  (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni) // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 12. С. 2346–2349.
11. Kourov N.I., Marchenkov V.V., Korolev A.V., Lukoyanov A.V., Shirokov A.A., Perevozchikova Yu.A. Features of electronic properties of band ferromagnets  $\text{Co}_2\text{MeAl}$  and  $\text{Fe}_2\text{MeAl}$  (Me = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni) // Mater. Res. Express. 2017. V. 4. 116102.

12. Коуров Н.И., Марченков В.В., Казанцев В.А., Перевозчикова Ю.А. Тепловое расширение зонных ферромагнетиков  $\text{Co}_2\text{MeAl}$  (Me =Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni) // ФТТ. 2018. Т. 60. Вып. 3. С. 614–617.
13. Karaca H.E., Karaman I., Chumlyakov Y.I., Lagoudas D.C., Zhang X. Compressive response of a single crystalline CoNiAl shape memory alloy // Scripta Materialia. 2004. V. 51. P. 261–266.
14. Oikawa K., Ota T., Gejima F., Ohmori T., Kainuma R., Ishida K. Phase Equilibria and Phase Transformations in New B2-type Ferromagnetic Shape Memory Alloys of Co-Ni-Ga and Co-Ni-Al Systems // Materials Transactions. 2001. V. 42. P. 2472–2475.
15. Соколов А.В. Оптические свойства металлов. М.: ГИФМЛ, 1961. 464 с.
16. Shorikov A.O., Lukoyanov A.V., Korotin M.A., Anisimov V.I. Magnetic state and electronic structure of the  $\delta$  and  $\alpha$  phases of metallic Pu and its compounds // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 024458.
17. Faleev S.V., Ferrante Y., Jeong J., Samant M.G., Jones B., Parkin S.S.P. Heusler compounds with perpendicular magnetic anisotropy and large tunneling magnetoresistance // Phys. Rev. Materials. 2017. V. 1. P. 024402(9).
18. Matsushita Y.-I., Madjarova G., Dewhurst J.K., Shallcross S., Felser C., Sharma S., Gross E.K.U. Large magnetocrystalline anisotropy in tetragonally distorted Heuslers: a systematic study // J. of Physics D: Applied Physics. 2017. V. 50. № 9. P. 095002.