ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.25'74'71:537.622;537.311.3

МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ГЕЙСЛЕРА Со₂MnZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn)

© 2022 г. А. А. Семянникова^{*a*, *}, Ю. А. Перевозчикова^{*a*}, П. С. Коренистов^{*a*}, Е. Б. Марченкова^{*a*}, А. В. Королев^{*a*}, В. В. Марченков^{*a*, *b*, **}

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия ^bУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

> *e-mail: semiannikova@imp.uran.ru **e-mail: march@imp.uran.ru Поступила в редакцию 16.12.2021 г. После доработки 26.12.2021 г. Принята к публикации 03.01.2022 г.

Измерены температурные зависимости электросопротивления сплавов Гейслера Co_2MnZ (Z = AI, Si, Ga, Ge, Sn) от 78 до 300 K, а также их намагниченность при 5 K и 300 K в полях до 30 кЭ. Обнаружено, что в сплавах Co_2MnAI и Co_2MnGa правило Муиджи [Mooij J.H. Phys. Stat.Sol. (a). 1973. V. 17. P. 521] не выполняется. Обнаружена корреляция между электронными и магнитными характеристиками и атомным номером элемента Z в сплавах Co_2MnZ .

Ключевые слова: сплавы Гейслера, полуметаллические ферромагнетики, спиновые бесщелевые полупроводники, электрические свойства, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0015323022070166

введение

Одним из направлений в физике конденсированного состояния и материаловедения является поиск и получение новых функциональных материалов с необычными физическими свойствами. К таким материалам относятся и соелинения Гейслера, спектр функциональных характеристик которых необычайно широк [1-3]. Известны сплавы Гейслера с эффектом памяти формы и магнитокалорическим эффектом [4-6], необычными полупроводниковыми [7], сверхпроводящими [8] и топологическими [9, 10] свойствами (см. также обзоры [1-3] и ссылки в них). Однако особое место среди Гейслеровых сплавов занимают соединения, в которых реализуются состояния полуметаллического ферромагнетика (ПМФ) [11–14] или спинового бесщелевого полупроводника (СБП) [13-16]. В таких материалах может наблюдаться высокая, близкая к 100%, степень спиновой поляризации носителей тока, что может быть использовано в спинтронике.

Во многом это обусловлено тем, что в ПМФ и СБП вблизи уровня Ферми для электронных состояний со спином "вниз" имеется широкая щель ($\Delta E \sim 1$ эВ), тогда как для состояний с противоположной проекцией спина щель отсутствует в полуметаллических ферромагнетиках, а в СБП щель нулевая. Поэтому ПМФ и СБП перспективны для устройств спинтроники, поскольку они могут быть использованы в качестве эффективных инжекторов спин-поляризованных носителей, например, в системах "ПМФ-соединение/полупроводник" [17, 18].

Стоит отметить, что щель для носителей тока со спином "вниз" при повышении температуры будет сохраняться только в приближении среднего поля: она будет "размываться" за счет некогерентных состояний [12] и исчезать при температурах, близких к температуре Кюри $T_{\rm C}$. Таким образом, большие значения коэффициента спиновой поляризации P в таких соединениях можно реализовать при температурах $T \ll T_{\rm C}$. Как правило, интерес представляют спинтронные устройства, работающие вблизи комнатных температур, поэтому необходимы ПМФ и СБП — соединения Гейслера с высокими значениями температуры Кюри [19].

Известно [20–22], что электронная структура и, следовательно, электронные транспортные свойства меняются довольно сильно при изменении компонентов в соединениях Гейслера X_2YZ . Состояния, близкие к ПМФ, наблюдали в системе Co₂FeZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn, Sb) [20, 22]. По-видимому, подобная картина может наблюдаться и в других соединениях Гейслера на основе Со, в частности, в системе Co₂MnZ с изменением Z-компоненты, что должно проявляться в элек-

-			
Сплав	Тип структуры	Параметры решетки	
Co ₂ MnAl	<i>L</i> 2 ₁	5.765	
Co ₂ MnSi	$L2_1$	5.660	
Co ₂ MnGa	$L2_1$	5.760	
Co ₂ MnGe	$L2_1$	5.760	
Co ₂ MnSn	$L2_1$	6.000	

Таблица 1. Тип структуры и параметры решетки сплавов Co_2MnZ

трических и магнитных свойствах этих соединений. Отметим, что о возникновении ПМФ-состояния и почти 100%-ной спиновой поляризации в тонких пленках Co₂MnSi при комнатной температуре сообщали в работе [23]. Новая информация об электронных и магнитных свойствах ПМФ- и СБП-соединений Гейслера, а также о величине спиновой поляризации представляет несомненный фундаментальный и практический интерес. В связи с этим в настоящей работе изучаются магнитные и электрические свойства системы соединений Гейслера Co₂MnZ (Z = AI, Si, Ga, Ge, Sn) и закономерности их поведения при изменении Z-компоненты.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы Гейслера Co_2MnZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn) синтезированы методом дуговой плавки в ат-



Рис. 1. Рентгенограммы сплавов Co_2MnZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn).

мосфере очищенного аргона с последующим отжигом при 800 К в течение 48 ч. Атомное содержание элементов в поликристаллическом сплаве контролировали с помощью растрового электронного микроскопа FEI Company Quanta 200, оборудованного устройством рентгеновского микроанализа EDAX. Элементный состав определяли, как минимум, в трех разных точках каждого из исследованных образцов. Отклонение от стехиометрического состава во всех образцах оказалось незначительным.

Все соединения кристаллизовались в кубическую структуру $L2_1$. Соответствующие данные о типе структуры и параметрах решетки представлены в табл. 1. Рентгенограммы продемонстрированы на рис. 1.

Намагниченность *М* измеряли на СКВИДмагнитометре MPMS-XL-5 фирмы Quantum Design. Электросопротивление измеряли стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе с коммутацией электрического тока, протекающего через образец. Исследования структуры и магнитных свойств выполнены в Центре коллективного пользования "Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов" ИФМ УрО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены температурные зависимости удельного электрического сопротивления $\rho(T)$ исследованных сплавов. Видно, что $\rho(T)$ всех сплавов имеет металлический вид, т.е. электросопротивление возрастает с ростом температуры. По величине удельного сопротивления это либо хорошие металлы (Co₂MnSi, Co₂MnGe, Co₂MnSn), либо высокорезистивные металлические соединения (Co₂MnAl, Co₂MnGa).

Необходимо отметить следующее. Несмотря на достаточно высокие значения р ~ 240-290 мкОм см сплавов Со₂MnAl и Со₂MnGa, что можно было бы объяснить наличием в них беспорядка, их температурный коэффициент сопротивления (ТКС) положителен. С другой стороны, известно так называемое правило Муиджи (Mooij rule) [24], согласно которому в металлических системах с небольшим статическим беспорядком, т.е. с удельным сопротивлением $\rho >$ > 150-200 мкОм см, обычно наблюдается отрицательный ТКС. Возможно, что в случае соединений Гейслера Со₂MnAl и Со₂MnGa правило Муилжи не выполняется из-за особенностей их электронной структуры, что требует дополнительных исследований.

На рис. 3 и 4 приведены полевые зависимости намагниченности изученных сплавов при T = 5 К и T = 300 К, соответственно. Видно, что в полях свыше 3-5 к \Im намагниченность всех сплавов вы-



Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления сплавов $Co_2 MnZ(Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn).$

ходит на насыщение. Были определены значения намагниченности насыщения $M_{S \exp}$, которые определяли как значения M в поле 30 кЭ при T = 5 К (см. табл. 2). Для сравнения в таблице представлены данные расчетов намагниченности насыщения $M_{S \text{ cale}}$, взятые из работ [25, 26].

Как видно из табл. 2, экспериментальные и расчетные значения M_s хорошо согласуются, за исключением сплава Co₂MnGa, для которого различие между экспериментальными и расчетными данными составляет около 17%.

В табл. 2 также представлены данные об электросопротивлении при комнатной температуре, расчетные значения коэффициента спиновой поляризации носителей тока, рассчитанные с использованием данных [25, 26], и температуры Кюри [27] системы сплавов Co_2MnZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn).



Рис. 3. Кривые намагничивания сплавов Co_2MnZ (*Z* = Al, Si, Ga, Ge, Sn) при *T* = 5 K.

Ранее в работах [20–22, 28, 29] было продемонстрировано, что при изменении одной из компонент в ПМФ- и СБП-сплавах Гейслера $X_2 YZ$, т.е. при варьировании числа валентных электронов,



Рис.4. Кривые намагничивания сплавов Co_2MnZ (*Z* = = Al, Si, Ga, Ge, Sn) при *T* = 300 K.

имеют место изменения их электронных и магнитных характеристик. Для исследованных нами сплавов Co_2MnAl и Co_2MnGa число валентных электронов равно 28, а для сплавов Co_2MnSi ,



Рис. 5. Зависимость электросопротивления при комнатной температуре ρ_{RT} , намагниченности насыщения $M_{\text{S exp}}$ и $M_{\text{S calc}}$ [25, 26], коэффициента спиновой поляризации *P* [25, 26] и температуры Кюри T_{C} [27] от атомного номера элемента *Z* сплавов Co₂Mn*Z* (*Z* = Al, Si, Ga, Ge, Sn). Каждой точке на графиках соответствует конкретное соединение системы Co₂Mn*Z*, но для удобства указаны лишь элементы *Z*.

Соединение	At. no. (Al, Si, Ga, Ge, Sn)	$M_{\rm S exp}, \mu_{\rm B}/{\rm f.u.}$ T = 5 K	ρ _{RT} , мкОм см	$M_{ m S\ calc},\ \mu_{ m B}/{ m f.u.}$	P, %	<i>T</i> _C , K [27]
Co ₂ MnAl	13	3.96	245	4.06 [25]	65 [25]	693
Co ₂ MnSi	14	4.76	33	5.00 [25]	100 [25]	985
Co ₂ MnGa	31	3.47	291	4.16 [25]	63 [25]	694
Co ₂ MnGe	32	4.78	46	5.01 [25]	100 [25]	905
Co ₂ MnSn	50	4.88	29	4.95 [26]	76 [26]	829

Таблица 2. Электрическое сопротивление при комнатной температуре ρ_{RT} , экспериментальное и расчетное значение намагниченности насыщения $M_{S exp}$ и $M_{S calc}$, коэффициент спиновой поляризации P и температура Кюри T_C системы сплавов Co₂MnZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn)

 Co_2MnGe и Co_2MnSn это число равно 29, следовательно, заметные изменения электронных и магнитных свойств (см. табл. 2) нельзя объяснить разницей в числе валентных электронов.

На рис. 5 показаны зависимости электросопротивления при комнатной температуре $\rho_{\rm RT}$, намагниченности насыщения $M_{\rm S\ exp}$ и $M_{\rm S\ calc}$, коэффициента спиновой поляризации *P* и температуры Кюри $T_{\rm C}$ от атомного номера компоненты *Z* сплавов Co₂Mn*Z*. Видно, что существует определенная корреляция между электронными и магнитными параметрами исследованных соединений. Так минимумы на кривых электросопротивления соответствуют максимумам на кривых намагниченности насыщения, коэффициента спиновой поляризации и температуры Кюри, а максимальным значениям $\rho_{\rm RT}$ сплавов Co₂Mn*Z* соответствуют минимальные значения $M_{\rm S\ exp}$, $M_{\rm S\ calc}$, *P* и $T_{\rm C}$.

Особый интерес представляют два соединения из этой системы: Co_2MnSi и Co_2MnGe . Согласно работам [23, 25, 30], эти соединения являются ПМФ-материалами с близкой к 100% спиновой поляризацией носителей тока.

Как видно из рис. 5, значения электросопротивления для них относительно малы, а значения намагниченности, напротив, достаточно большие. Именно так и должно быть, когда в проводимости участвуют только "металлические" носители тока, которые дают большой вклад в намагниченность, что, по-видимому, и приводит к высокой спиновой поляризации носителей. В области комнатных температур такое возможно в сплавах Гейслера с относительно высокими значениями температуры Кюри (рис. 5).

Представленные на рис. 5 результаты демонстрируют связь между электронными и магнитными характеристиками исследованных соединений Гейслера Co₂MnZ и атомным номером элемента Z, что, по-видимому, указывает на изменения электронной зонной структуры, возникающей при варьировании Z-компоненты. Подобные корреляции должны иметь место как между другими электронными и магнитными параметрами этих соединений, так и в других сплавах Гейслера $X_2 YZ$. Это может быть использовано при подборе материалов с оптимальными характеристиками для устройств спинтроники.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований магнитных и электрических характеристик соединений Гейслера Co_2MnZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn) установлено, что в сплавах Co_2MnAl и Co_2MnGa электросопротивление $\rho \sim 240-290$ мкОм см, а температурный коэффициент сопротивления является положительным, в то время, как согласно работам Муиджи, при таких высоких значениях ρ этот коэффициент должен быть отрицательным.

Установлена корреляция между электронными и магнитными характеристиками исследованных соединений и атомным номером элемента Z, что указывает на изменения электронной зонной структуры в сплавах Co₂MnZ. По-видимому, подобная взаимосвязь должна иметь место и в других сплавах Гейслера X_2YZ .

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема "Спин" № АААА-А18-118020290104-2), при частичной поддержке РФФИ № 20-32-90065 и Правительства Российской Федерации (постановление № 211, контракт № 02.А03.21.0006). Авторы выражают благодарность Н.Г. Бебенину за полезное обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Graf T., Felser C., Parkin S.S.P.* Simple rules for the understanding of Heusler compounds // Prog. Solid. State Ch. 2011. V. 39. P. 1.
- Manna K., Sun Y., Muechler L., Kübler J., Felser C. Heusler, Weyl, and Berry // Nat. Rev. Mater. 2018. V. 3. P. 244.
- 3. Elphick K., Frost W., Samiepour M., Kubota T., Takanashi K., Sukegawa H., Mitani S., Hirohata A. Heusler alloys for spintronic devices: review on recent develop-

ment and future perspectivesm // Sci. Technol. Adv. Mater. 2021. V. 22. P. 235.

- Buchel'nikov V.D., Sokolovskiy V.V. Magnetocaloric Effect in Ni–Mn–X (X = Ga, In, Sn, Sb) Heusler Alloys // Phys. Met. Metal. 2011. V. 112. P. 633.
- Wang R.L., Yan J.B., Xu L.S., Marchenkov V.V., Chen S.S., Tang S.L., Yang C.P. Effect of Al doping on the martensitic transition and magnetic entropy change in Ni– Mn–Sn alloys // Sol. State Comm. 2011. V. 151. P. 1196.
- Pushin V., Kuranova N., Marchenkova E., Pushin A. Design and Development of Ti–Ni, Ni–Mn–Ga and Cu–Al–Ni-Based Alloys with High and Low Temperature Shape Memory Effects // Materials. 2019. V. 12. P. 2616.
- Klimczuk T., Wang C.H., Gofryk K., Ronning F., Winterlik J., Fecher G.H., Griveau J.-C., Colineau E., Felser C., Thompson J.D., Safarik D.J., Cava R.J. Superconductivity in the Heusler family of intermetallics // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 174505.
- Nishino Y., Kato M., Asano S., Soda K., Hayasaki M., Mizutani U. Semiconductorlike Behavior of Electrical Resistivity in Heusler-type Fe₂VAl Compound // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 1909.
- Chadov S., Qi X., Kübler J., Fecher G.H., Felser C., Zhang S.C. Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds // Nature Mater. 2010. V. 9. P. 541.
- Yan B., de Visser A. Half-Heusler topological insulators // MRS Bull. 2014. V. 39, P. 859.
- 11. *Ирхин В.Ю., Кацнельсон М.И*. Полуметаллические ферромагнетики // УФН. 1994. Т. 164. С. 705.
- Katsnelson M.I., Irkhin V.Yu., Chioncel L., Lichtenstein A.I., De Groot R.A. Half-metallic ferromagnets: from band structure to many-body effects // Rev. Mod. Phys. 2008. V. 80. P. 315.
- Marchenkov V.V., Kourov N.I., Irkhin V.Yu. Half-metallic ferromagnets and spin gapless semiconductors // Phys. Met. Metallog. 2018. V. 119. P. 64.
- Марченков В.В., Ирхин В.Ю. Полуметаллические ферромагнетики, спиновые бесщелевые полупроводники и топологические полуметаллы на основе сплавов Гейслера: теория и эксперимент // ФММ. 2021. Т. 122. С. 1133.
- Wang X.L. Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 156404.
- Wang X. T., Cheng Z.X., Wang J.L., Wang X.L., Liu G.D. Recent advances in the Heusler based spin-gapless semiconductors // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 7176.
- Viglin N.A., Ustinov V.V., Demokritov S.O., Shorikov A.O., Bebenin N.G., Tsvelikhovskaya V.M., Pavlov T.N., Patrakov E.I. Electric measurement and magnetic control of spin transport in InSb-based lateral spin devices // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 235303.

- Osipov V.V., Bratkovsky A.M. A class of spin injectionprecession ultrafast nanodevices // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 2118.
- Fecher G.H., Felser C. Substituting the main group element in cobalt—iron based Heusler alloys: Co₂FeAl_{1 – x}Si_x // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 1582.
- Marchenkov V.V., Perevozchikova Yu.A., Kourov N.I., Irkhin V.Yu., Eisterer M., Gao T. Peculiarities of the electronic transport in half-metallic Co-based Heusler alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 459. P. 211.
- Марченков В.В., Ирхин В.Ю., Перевозчикова Ю.А., Терентьев П.Б., Семянникова А.А., Марченкова Е.Б., Eisterer М. Кинетические свойства и полуметаллический магнетизм в сплавах Гейслера Mn₂YAl // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. С. 1083.
- Перевозчикова Ю.А., Семянникова А.А., Доможирова А.Н., Терентьев П.Б., Марченкова Е.Б., Патраков Е.И., Eisterer М., Коренистов П.С., Марченков В.В. Экспериментальное наблюдение аномалий электрических, магнитных и гальваномагнитных свойств сплавов Гейслера на основе кобальта при изменении содержания переходных элементов // ФНТ. 2019. Т. 45. С. 921.
- Jourdan M., Minar J., Braun J., Kronenberg A., Chadov S., Balke B., Gloskovskii A., Kolbe M., Elmers H.J., Schoenhense G., Ebert H., Felser C., Klaeui M. Direct observation of half-metallicity in the Heusler compound Co₂MnSi // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 3974.
- Mooij J.H. Electrical conduction in concentrated disordered transition metal alloys // Phys. Stat. Sol. (a). 1973. V. 17. P. 521.
- 25. Candan A., Ugur G., Charifi Z., Baaziz H., Ellialtoglu M.R. Electronic structure and vibrational properties in cobalt-based full-Heusler compounds: A first principle study of Co_2MnX (X = Si, Ge, Al, Ga) // J. Alloys Compd. 2013. V. 560. P. 215.
- 26. Singh M., Saini H.S., Thakur J., Kashyap M.K. Enhancement of spin polarization via Fermi level tuning in Co₂MnSn_{1-x}Sb_x (x = 0, 0.25. 0.5, 0.75, 1) Heusler alloys // AIP Conf. Proc. 2014. V. 1591. P. 1606.
- Webster P.J., Ziebeck K.R.A. in Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements, Part 2, Edited by H.R.J. Wijn, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol. 19/c. Springer. Berlin. 1988. P. 75.
- Buschow K.H.J., van Engen P.G. Magnetic and magneto-optical properties of Heusler alloys based on aluminium and gallium // J. Magn. Magn. Mater. 1981. V. 25. P. 90.
- 29. Коуров Н.И., Марченков В.В., Белозерова К.А., Вебер Х.В. Гальваномагнитные свойства сплавов Гейслера Fe₂YZ (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni; Z = Al, Si) // ЖЭТФ. 2015. V. 148. Р. 966.
- Ouardi S., Fecher G.H., Balke B., Beleanu A., Kozina X., Stryganyuk G., Felser C. Electronic and crystallographic structure, hard x-ray photoemission, and mechanical and transport properties of the half-metallic Heusler compound Co₂MnGe // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 155122.