В. В. Марченков ^{а,b*}, В. Ю. Ирхин^а, Ю. А. Перевозчикова ^{а**}, П. Б. Терентьев ^{а,b},

А. А. Семянникова^a, Е. Б. Марченкова^a, М. Эйстерер^{c***}

^а Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук 620108, Екатеринбург, Россия

> ^b Уральский федеральный университет 620002, Екатеринбург, Россия

^c Atominstitut, TU Wien Austria, 1020, Vienna

Поступила в редакцию 14 января 2019 г., после переработки 30 января 2019 г. Принята к публикации 1 февраля 2019 г.

Экспериментально исследованы электрические, магнитные и гальваномагнитные свойства сплавов Гейслера Mn_2YAl (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). Получены температурные зависимости электросопротивления в широком интервале температур 4.2–1000 К. При T = 4.2 К измерены полевые зависимости магнитосопротивления и эффекта Холла в магнитных полях до 100 кЭ, а намагниченности — в полях до 70 кЭ. Рассматриваемые системы демонстрируют сильный ферромагнетизм либо скомпенсированный ферримагнетизм, причем возможны фазовые переходы с изменением магнитной структуры. Обсуждается вариативность электронной структуры в рядах данных сплавов, включающая состояния полуметаллического ферромагнетика и спинового бесщелевого полупроводника.

DOI: 10.1134/S0044451019060129

1. ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные и теоретические исследования полуметаллических ферромагнетиков ($\Pi M \Phi$) и спиновых бесщелевых полупроводников (СБП) представляют большой научный интерес, поскольку в таких материалах можно реализовать высокую степень спиновой поляризации носителей заряда, что может быть использовано в устройствах спинтроники [1].

Главной особенностью ПМФ является наличие щели на уровне Ферми для электронных состояний со спином вниз и отсутствие щели для носителей тока со спином вверх [2–4]. В простом приближении среднего поля это означает 100-процентную спиновую поляризацию носителей тока. Однако при учете квантовых эффектов электрон-магнонного взаимодействия возникает деполяризация [3]; этот факт недавно был экспериментально подтвержден для классического ПМФ — двуокиси хрома CrO₂ [5]. Указанные эффекты играют определяющую роль и в температурных зависимостях кинетических свойств [6].

К настоящему времени известно множество работ по экспериментальному изучению сплавов Гейслера, в которых сообщается о наблюдении ПМФ-состояния (см., например, [7]). При этом следует отметить недостатки ПМФ на основе сплавов Гейслера как материалов для спинтроники: как правило, они обладают металлической проводимостью, поэтому важны разработка и исследование подобных систем, но близких по свойствам к классическим полупроводникам. Недавно появились сообщения о получении ПМФ на основе вырожденного легированного полупроводника HgCr₂Se₄ [8].

В 2008 г. был предсказан новый класс материалов — спиновые бесщелевые полупроводники, которые должны обладать рядом уникальных свойств, связанных с их необычной зонной структурой [9]. В СБП присутствует широкая ($\Delta E \sim 1$ эВ) щель

^{*} E-mail: march@imp.uran.ru

 $^{^{\}ast\ast}$ E-mail: yu.perevozchikova@imp.uran.ru

^{***} M. Eisterer

Сплав	Состав по данным EDAX	Mn, %	Υ, %	Al, %	Тип
					структуры
					[17]
Mn_2TiAl	$\rm Mn_{2.04}Ti_{0.88}Al_{1.08}$	51	22	27	$L2_1$
Mn_2VAl	$Mn_{1.95}V_{1.04}Al_{1.01}$	48.75	26	25.25	$L2_1$
Mn_2CrAl	$Mn_{1.93}Cr_{1.04}Al_{1.03}$	48.25	26	25.75	$L2_1$
Mn_2MnAl	$\mathrm{Mn}_{2.92}\mathrm{Al}_{1.08}$	73	_	27	X_a
Mn_2FeAl	$Mn_{1.99}Fe_{0.94}Al_{1.07}$	49.75	23.5	26.75	X_a
Mn_2CoAl	$Mn_{1.99}Co_{0.96}Al_{1.05}$	49.75	24	26.25	X_a
Mn ₂ NiAl	$Mn_{1.89}Ni_{1.05}Al_{1.06}$	47.25	26.25	26.5	X_a

Таблица 1. Состав сплавов, содержание в них отдельных элементов по данным элементного анализа и тип структуры [17]

вблизи энергии Ферми для одной проекции спина носителей тока, а для носителей с противоположным направлением спина имеется нулевая энергетическая щель, характерная для классических бесщелевых полупроводников. Такие материалы позволяют совместить свойства ПМФ с полупроводниковыми характеристиками с возможностью тонкого регулирования величины энергетической щели, а следовательно, и управления электронными свойствами.

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 (см., например, [10–12]). В работе [10] говорится о реализации ПМФ-состояния и почти 100-процентной поляризации по спину в тонких пленках сплава Гейслера Co₂MnSi. Имеются также свидетельства о реализации СБП-состояния в соединениях Mn₂CoAl [11] и CoFeMnSi [12]. Известно [13–16], что особенности электронной структуры (плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми E_F), а следовательно, и физических свойств, очень сильно изменяются при варьировании компонентов У и Z в соединениях Гейслера X₂YZ. При этом могут наблюдаться переходы от обычного (магнитного и немагнитного) металлического и полупроводникового состояний в состояние полуметаллического ферромагнетика, затем в состояние спинового бесщелевого полупроводника и обратно. Поскольку обычно У — это переходные 3*d*-металлы, а Z — элементы III–V групп таблицы Менделеева, изменения в плотности электронных состояний вблизи E_F , а следовательно, и

в физических свойствах, проявляются по-разному при варьировании компонента *Y* либо Z.

Таким образом, цель данной работы — проследить за изменением кинетических и магнитных свойств в сплавах Гейслера Mn_2YAl (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). Мы представим результаты экспериментальных исследований электрических, магнитных и гальваномагнитных свойств этих сплавов, свидетельствующие об изменении их электронных и магнитных характеристик при варьировании компонента Y. Комплексное экспериментальное изучение кинетических и магнитных характеристик для широкой совокупности сплавов этой системы, насколько известно авторам, до настоящего времени отсутствовало.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы Гейслера Mn_2YAl были выплавлены в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона. Затем они отжигались в течение 72 ч при T == 650 °C в атмосфере аргона с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100 град/ч.

Атомное содержание элементов в сплаве контролировалось с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Company Quanta 200, оснащенного приставкой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа EDAX. В табл. 1 представлены данные элементного анализа исследованных сплавов и тип кристаллической структуры [17]. Методики измерения электро- и магнитосопротивления, намагниченности и эффекта Холла подробно описаны в работах [13–16].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Электросопротивление

На рис. 1 представлены температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ сплавов Mn₂YAl. Видно, что при изменении компонента У для большинства сплавов системы Mn₂YAl (при вариации 3*d*-металлов) наблюдаются аномалии. Прежде всего, это относительно большая величина остаточного сопротивления, которая для Mn₂TiAl, Mn₂CrAl, Mn₃Al, Mn₂FeAl, Mn₂CoAl варьируется от 242 до 305 мкОм · см, а также наличие участков с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС). Исключение составляют сплавы Mn₂VAl и Mn₂NiAl, остаточное сопротивление которых сравнительно невелико и равно соответственно 84 и 120 мкОм · см, а $\rho(T)$ монотонно возрастает с температурой. Это может указывать на близость соединений Mn₂TiAl, Mn₂CrAl, Mn₃Al, Mn₂FeAl, Mn₂CoAl к состоянию СБП с малой щелью и низкой энергией активации.

Для сравнения укажем на результаты, полученные в работе [18] для соединения Co₂TiSn, которое, по-видимому, является ПМФ со сравнительно низкой температурой Кюри, $T_C \approx 350$ K, что удобно с точки зрения исследования изменения кинетических свойств при магнитном превращении. Оно демонстрирует переход из обычного металлического в состояние с отрицательным ТКС (которое интерпретируется как полупроводниковое), когда система претерпевает превращение из ферромагнитного в парамагнитное состояние с ростом температуры. Кинетические свойства ферромагнитного сплава Гейслера CoFeTiSn с $T_C \approx 300$ K демонстрируют ту же особенность [19]; расчеты ab initio [20] дают для этой системы почти полуметаллическую электронную структуру с очень малым числом носителей заряда для одной из проекций спина. Такая неопределенность указывает на возможное формирование состояния, близкого к СБП.

Можно ожидать, что наличие щели на E_F для одной либо двух проекций спина должно проявляться и в других транспортных, а также магнитных свойствах. Особенно это должно быть заметным при температурах много меньших T_C . Поэтому были изучены полевые зависимости магнитных и гальваномагнитных свойств при температуре жид-



Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления сплавов Mn_2YAl (Y = Ti (квадрат), V (кружок), Cr (треугольник), Mn (звездочка), Fe (ромб), Co (пятиугольник), Ni (перевернутый треугольник))



Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности в сплавах Гейслера Mn_2YAl (Y = Ti (квадрат), V (кружок), Cr (треугольник), Mn (звездочка), Fe (ромб), Co (пятиугольник), Ni (перевернутый треугольник))

кого гелия T = 4.2 K, а также температурные зависимости намагниченности.

3.2. Магнитные свойства

На рис. 2 приведены результаты измерений полевых зависимостей намагниченности M(H) системы сплавов Mn_2YAl при T = 4.2 К. Видно, что для сплавов Mn_2VAl и Mn_2CoAl в пределе сильных магнитных полей зависимости M(H) становятся линейными функциями и могут быть описаны выражением

$$M = M_s + 4\pi\chi H,\tag{1}$$

где M_s — спонтанная намагниченность, а χ восприимчивость парапроцесса. При этом гистерезис наблюдается для сплавов Mn₂TiAl, Mn₂VAl, Mn₂CoAl и Mn₂NiAl (см. табл. 2, где представлены значения коэрцитивной силы H_c).

Величины спонтанной намагниченности M_s и восприимчивость парапроцесса χ , полученные при обработке экспериментальных данных M(H)согласно выражению (1), приведены в табл. 2. Для всех исследованных сплавов величины $\chi \sim$ \sim (1.5–3.5) · 10⁻⁶ см³/г. Кривые намагничивания M(H) имеют вид, свойственный обычным ферромагнетикам только для сплавов Mn₂VAl и Mn₂CoAl. Определенная при этом величина спонтанной намагниченности образца Mn₂VAl близка к значению $M_s = 1.97 \, \mu_B / \phi$ орм. ед., полученному для данного сплава [21]. Однако для сплава Mn₂CoAl значение $M_s = 0.62 \, \mu_B / \phi$ орм. ед., определенное нами, значительно меньше величины $2\,\mu_B/$ форм.ед., полученной в расчетах *ab initio* (см., например, [22]). Возможно, это связано с тем, что в исследованном образце Mn₂CoAl присутствовала дополнительная фаза типа DO_3 , характерная для Mn_3Al .

Кривые намагничивания сплавов Mn₂TiAl и Mn₂NiAl свидетельствуют о более сложном типе их магнитного упорядочения. Для точного определения вида магнитного порядка рассматриваемых сплавов требуются нейтронографические исследования. Поведение M(H) свидетельствует о близком к нулю полном моменте для сплавов Mn₃Al, Mn₂CrAl и Mn₂FeAl; для двух последних систем это противоречит результатам расчета [22]. Согласно работе [23], Mn₃Al может быть охарактеризован как компенсированный ферримагнетик, сохраняющий природу полуметаллического состояния. Аналогична ситуация в $Mn_{1.5}FeV_{0.5}Al$ [24]. Ранее подобное состояние было получено в расчетах [25] и названо полуметаллическим антиферромагнетиком. Оно может быть перспективным для спинтроники, поскольку в нем имеется высокая спиновая поляризация носителей тока. Вероятно, такое состояние реализуется и в сплавах Mn₂CrAl и Mn₂FeAl.

Сплав	$M_s,$ ед. СГСМ/г	$\chi \cdot 10^{6}, \ { m cm}^{3}/{ m r}$	$R_0 \cdot 10^4, \ { m cm}^3/{ m K\pi}$	$R_s, \ { m cm}^3/{ m K\pi}$	<i>ρ</i> 0, мкОм · см	$n \cdot 10^{-21},$ cm^{-3}	$\mu, \ { m cm}^2/({ m c}\cdot{ m B})$	H_c, \Im
Mn ₂ TiAl	0.2	1.4	14.2	9.67	305.5	4.4	4.6	240
Mn_2VAl	58.9	1.5	1.76	0.24	122.3	35.4	1.4	15
Mn_2CrAl	_	1.5	4	_	250.4	15.6	1.6	_
Mn_2MnAl	_	1.2	1.71	_	250.6	36.5	0.7	_
Mn_2FeAl	_	3.3	4.06	_	242.1	15.4	1.7	_
Mn_2CoAl	17.8	1.1	4.46	3.02	254.3	14	1.8	90
Mn ₂ NiAl	1.2	3.5	0.18	0	84.1	34.7	0.2	350

Таблица 2. Спонтанная намагниченность M_s при T = 4.2 К, парамагнитная восприимчивость χ , коэффициенты нормального R_0 и аномального R_s эффектов Холла, остаточное сопротивление ρ_0 , концентрация n и подвижность μ носителей заряда, коэрцитивная сила H_c , определенные из измерений намагниченности, эффекта Холла и электросопротивления в сплавах Mn_2YAl

На рис. 3 представлены температурные зависимости намагниченности M(T) сплавов системы Mn_2YAl в поле 100 Э.

Из сравнения рис. 1 и 3 видно, что имеется совпадение особенностей на температурных зависимостях сопротивления и намагниченности для сплавов Mn_2FeAl в области T = 100 К и Mn_2NiAl вблизи T = 150 К (в последнем случае особенность в сопротивлении более слабая — сравнительно плавное изменение наклона). Это может указывать на влияние фазовых переходов с изменением магнитной структуры. Однако для однозначного вывода о наличии фазовых переходов вблизи этих температур нужны дополнительные эксперименты, например, рентгеновские исследования в широкой области температур, что является предметом отдельного изучения. Особенность сопротивления в системе Mn_2CoAl вблизи T = 350 K (рис. 1) совпадает с температурой Кюри для этого соединения (рис. 3).

3.3. Эффект Холла

Результаты измерений полевых зависимостей холловского сопротивления $\rho_H(H)$ в сплавах Mn_2YAl приведены на рис. 4. Были также определены величины коэффициентов нормального (НЭХ) R_0 и аномального (АЭХ) R_s эффектов Холла по методике, подробно описанной в работах [14, 16].

Согласно теории кинетических явлений в металлах [26–28], коэффициент R_0 определяется не только числом холловских носителей. Важную роль в формировании НЭХ играет подвижность носителей заряда, которая определяется как

$$\mu = R_0 / \rho_0. \tag{2}$$

Здесь ρ_0 — удельное электросопротивление; оно было измерено в рассматриваемых системах сплавов при T = 4.2 К и приводится в табл. 2.

Как известно, [26–28], коэффициент АЭХ ферромагнитных соединений R_s связан с их удельным сопротивлением ρ_0 и спонтанной намагниченностью M_s соотношением

$$R_s \propto \lambda_{eff} \frac{\rho_0^k}{M_s},\tag{3}$$

где λ_{eff} — эффективный параметр спин-орбитального взаимодействия, k — показатель степени, величина которого (обычно 1 или 2) зависит от механизма рассеяния носителей заряда. Если сравнить значения коэффициента R_s с величинами остаточного сопротивления ρ_0 и спонтанной намагниченности M_s , которые приведены в таблице, то можно увидеть справедливость выражения (3) для исследованных сплавов.

Зависимость аномального коэффициента Холла от остаточного сопротивления $R_s = f(\rho_0)$ для $\operatorname{Mn}_2 Y$ Al приведена на рис. 5. Видно, что в данном случае показатель степени k в зависимости $R_s \propto \rho_0^k$ больше трех, т.е. он существенно отличается от 1 и 2. Поэтому можно предположить, что существующие модели, которые обычно используются при анализе аномального эффекта Холла, не описывают поведение АЭХ в данных сплавах. Следу-



Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности M(T) сплавов системы ${\rm Mn}_2Y{\rm Al}$ в поле 100 Э. Квадратами обозначены кривые FC, а треугольниками — ZFC



Рис. 4. Полевые зависимости холловского сопротивления в сплавах Гейслера Mn_2YAl (Y = Ti (квадрат), V (кружок), Cr (треугольник), Mn (звездочка), Fe (ромб), Co (пятиугольник), Ni (перевернутый треугольник))



Рис. 5. Зависимость $R_s = f(
ho_0)$ для системы сплавов ${
m Mn}_2 Y {
m Al}$

ет отметить, что зависимость $R_s \propto \rho_0^k$ с показателем степени k > 3 наблюдалась в сплавах Гейслера Fe₂YAl в работе [14]. По-видимому, АЭХ рассматриваемых сплавов во многом определяется перестройкой электронной зонной структуры вблизи уровня Ферми E_F , сопровождаемой изменением числа носителей тока с разными проекциями спина.

3.4. Магнитосопротивление

На рис. 6 представлены полевые зависимости магнитосопротивления сплавов при T = 4.2 К. Видно, что наблюдается как положительное, так и отри-



Рис. 6. Полевые зависимости магнитосопротивления системы сплавов Mn_2YAl (Y = Ti (квадрат), V (кружок), Cr (треугольник), Mn (звездочка), Fe (ромб), Co (пятиугольник), Ni (перевернутый треугольник)) при T = 4.2 K

цательное магнитосопротивление, линейное по магнитному полю и с более сильной зависимостью, близкой к квадратичной.

Согласно работе [6], двухмагнонные процессы рассеяния в ПМФ приводят, наряду с аномальными температурными зависимостями магнитного сопротивления, к отрицательному линейному магнитосопротивлению. Отметим, что в ПМФ-сплаве Co₂FeSi [16, 29], а также ПМФ-системе Co₂TiSn [18] наблюдалось отрицательное магнитосопротивление. Можно предположить, что в сплавах с Y = V, Mn, Fe, Co, Ni наблюдаемые полевые зависимости с отрицательным линейным и/или близким к линейному магнитосопротивлением могут быть косвенным подтверждением проявления двухмагнонных процессов рассеяния.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментальных исследований обнаружен ряд аномалий электронных и магнитных свойств сплавов Гейслера Mn₂YAl. Эти аномалии могут быть проявлением особенностей электронного энергетического спектра, проявляющихся в возникновении состояний полуметаллического ферромагнетика или спинового бесщелевого полупроводника. Имеющиеся экспериментальные методики не позволяют в ряде случаев однозначно различить эти ситуации.

На температурных зависимостях сопротивления исследованных сплавов имеются участки с отрица-

тельным температурным коэффициентом сопротивления, что может указывать на близость к состоянию СБП с исчезающе малой энергетической щелью. Вопреки расчетам электронной структуры [22], магнитные измерения для систем Mn_2YAl (Y = Cr, Mn, Fe) дают нулевую полную намагниченность и могут указывать на скомпенсированный ферримагнетизм. Особый интерес представляют обнаруженные аномалии в температурной зависимости намагниченности сплавов Mn_2FeAl и Mn_2NiAl , которые коррелируют с аномалиями электросопротивления. Это может быть проявлением фазовых переходов с изменением магнитной структуры.

Полученные результаты могут представлять интерес для разработки новых материалов, применимых в устройствах спинтроники.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (темы «Спин», № АААА-А18-118020290104-2 и «Квант», № АААА-А18-118020190095-4) при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 18-02-00739, 18-32-00686), комплексной программы Уральского отделения РАН (проект № 18-10-2-37) и Правительства Российской Федерации (постановление № 211, контракт № 02.А03.21.0006).

Работа подготовлена по итогам XXXVIII Совещания по физике низких температур (HT-38).

ЛИТЕРАТУРА

- K. Inomata, N. Ikeda, N. Tezuka et al., Sci. Tech. Adv. Mater. 9, 014101 (2008).
- В. Ю. Ирхин, М. И. Кацнельсон, УФН 164, 705 (1994).
- M. I. Katsnelson, V. Yu. Irkhin, L. Chioncel et al., Rev. Mod. Phys. 80, 315 (2008).
- V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, J. Phys.: Cond. Mat. 19, 315201 (2007).
- H. Fujiwara, K. Terashima, M. Sunagawa et al., Phys. Rev. Lett. **121**, 257201 (2018).
- V. Yu. Irkhin and M. I. Katsnelson, Eur. Phys. J. B 30, 481 (2002).
- T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, Prog. Solid State Chem. 39, 1 (2011).
- T. Guan, C. Lin, C. Yang et al., Phys. Rev. Lett. 115, 087002 (2015).

- 9. X. L. Wang, Phys. Rev. Lett. 100, 156404 (2008).
- M. Jourdan, J. Minar, J. Braun et al., Nature Comm. 5, 3974 (2014).
- S. Ouardi, G. H. Fecher, C. Felser et al., Phys. Rev. Lett. 110, 100401 (2013).
- 12. L. Bainsla, A. I. Mallick, M. M. Raja et al., Phys. Rev. B 91, 104408 (2015).
- **13**. Н. И. Коуров, В. В. Марченков, К. А. Белозерова и др., ЖЭТФ **145**, 491 (2014).
- 14. Н. И. Коуров, В. В. Марченков, К. А. Белозерова и др., ЖЭТФ 148, 966 (2015).
- N. I. Kourov, V. V. Marchenkov, A. V. Korolev et al., Mater. Res. Express 4, 116102 (2017).
- V. V. Marchenkov, Yu. A. Perevozchikova, N. I. Kourov et al., J. Magn. Magn. Mat. 459, 211 (2018).
- L. Wollmann, S. Chadov, J. Kubler et al., Phys. Rev. B 90, 214420 (2014).
- 18. S. Majumdar, M. K. Chattopadhyay, V. K. Sharma et al., Phys. Rev. B 72, 012417 (2005).
- 19. Sn. Chatterjee, S. Das, S. Pramanick et al., arXiv: 1810.04865.

- 20. Y. J. Zhang, Z. H. Liu, G. T. Li et al., J. Alloys Compd. 616, 449453 (2014).
- 21. C. Jiang, M. Venkatesan, and J. M. D. Coey, Solid State Comm. 118, 513 (2001).
- 22. H. Luo, Z. Zhu, L. Ma et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 055010 (2008).
- M. E. Jamer, Y. J. Wang, G. M. Stephen et al., Phys. Rev. Appl. 7, 064036 (2017).
- 24. R. Stinshoff, A. K. Nayak, G. H. Fecher et al., Phys. Rev. B 95, 060410(R) (2017).
- H. van Leuken and R. A. de Groot, Phys. Rev. Lett. 74, 1171 (1995).
- 26. В. Ю. Ирхин, Ю. П. Ирхин, Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты d- и f-металлах и их соединениях, УрО РАН, Екатеринбург (2004).
- **27**. А. Б. Грановский, В. Н. Прудников, А. П. Казаков и др., ЖЭТФ **142**, 916 (2012).
- 28. Дж. Займан, Электроны и фононы, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
- 29. V. V. Marchenkov, N. I. Kourov, and V. Yu. Irkhin, Phys. Met. Metallogr. 119, 64 (2018).