

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Середина Марина Андреевна

Влияние легирования на магнитные и транспортные свойства сплавов Гейслера Mn_2CoZ
($Z = Al, Ga$)

Шифр и наименование научной специальности

1.3.8 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д.ф.-м.н., доцент

Ховайло Владимир Васильевич

Содержание

Введение	4
Глава 1. Аналитический обзор литературы	9
1.1 Краткая историческая справка	9
1.2 Общие свойства сплавов Гейслера.....	11
1.2.1 Кристаллическая структура	11
1.2.2 Магнитные свойства	13
1.2.3 Полуметаллические сплавы Гейслера	15
1.2.4 Транспортные свойства	18
1.3 Происхождение правила Слейтера-Полинга.....	23
1.4 Свойства системы Mn_2CoZ	26
1.5 Четырехкомпонентные сплавы Гейслера	27
1.6 Скомпенсированные ферромагнетики.....	29
1.7 Постановка задачи исследования	32
Глава 2. Методики и исследования.....	33
2.1 Исходные материалы и получение слитков	33
2.2 Получение быстрозакаленных лент методом спиннингования	34
2.3 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия	36
2.4 Рентгенофазовый анализ образцов.....	37
2.5 Просвечивающая электронная микроскопия	37
2.6 Исследование транспортных и гальваномагнитных свойств	38
2.7 Исследование магнитных свойств образцов	41
2.8 Теоретический расчет при помощи VASP	43
Глава 3. Свойства сплавов Гейслера Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga$)	44
3.1 Химический состав и структура образцов	44
3.2 Магнитные свойства системы Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga$)	47
3.3 Транспортные свойства системы Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga$)	50
Выводы к главе 3	56
Глава 4. Влияние замещения Co ванадием на свойства сплавов Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga$). Теоретический расчет	58
4.1 Влияние на структурные свойства	58
4.2 Влияние на магнитные свойства	63
4.3 Влияние на электронные свойства	65
Выводы к главе 4	68

Глава 5. Влияние одновременного замещения Мп кобальтом и ванадием на магнитные и транспортные свойства сплавов Mn-Co-V-Ga и Mn-Co-V-Al.....	69
5.1 Исследование структурных свойств образцов.....	69
5.1.1 Mn-Co-V-Ga.....	69
5.1.2 $Mn_{1,5}Co_{0,75}V_{0,75}Al$	72
5.2 Исследование магнитных свойств образцов	73
5.2.1 Mn-Co-V-Ga.....	73
5.2.2 $Mn_{1,5}Co_{0,75}V_{0,75}Al$	78
5.3 Исследование удельного электросопротивления	80
5.3.1 Mn-Co-V-Ga.....	80
5.3.2 $Mn_{1,5}Co_{0,75}V_{0,75}Al$	82
5.4 Эффект Холла в скомпенсированных ферромагнетиках.....	84
5.4.1 Mn-Co-V-Ga.....	84
5.4.2 $Mn_{1,5}Co_{0,75}V_{0,75}Al$	86
5.5 Электронная структура сплавов $Mn_{2-2x}Co_{0,5+x}V_{0,5+x}Ga$ ($x = 0; 0,25; 0,5$)	86
Выводы по главе 5	88
Заключение.....	89
Список использованных источников.....	90

Введение

Актуальность работы

История одного из самых интересных как по своим свойствам, так и по сферам применения класса среди металлических материалов началась в 1901 году после открытия Ф. Гейслером ферромагнитного поведения у сплава Cu_2MnAl , несмотря на то, что составляющие его элементы по отдельности такого поведения не демонстрируют [1]. На данный момент существует более 1000 соединений, называемых сплавами Гейслера, и их число регулярно растет. Возрастающий интерес к данным сплавам объясняется тем, что свойства этих материалов можно сильно изменять путем варьирования их химического состава и/или заменой одного элемента другим [2, 3].

Многие сплавы Гейслера показывают все виды магнитного поведения и обладают многофункциональными магнитными свойствами, такими как магнитооптические [4, 5], магнитокалорические [6] и магнитоструктурные [7], среди сплавов Гейслера встречаются сплавы с памятью формы, которые демонстрируют такие уникальные свойства как сверхупругость, одно- и двухсторонний эффект памяти формы [8, 9], а обнаруженное у них полуметаллическое ферромагнитное поведение позволяет использовать их в таком развивающемся направлении, как спинтроника [10, 11].

Инверсные сплавы полного Гейслера на основе Mn с общей формулой Mn_2YZ , где Y – переходный металл с валентностью, превышающей валентность Mn, а Z – элемент III–V групп таблицы Менделеева, обладают ферримагнитными свойствами. Это связано с тем, что два атома Mn при такой структурной конфигурации являются ближайшими соседями и обладают противоположно направленными спиновыми магнитными моментами, что приводит к появлению двух магнитных подрешеток.

Среди данных сплавов особое внимание уделяют полуметаллическим ферро- и ферримагнетикам, которые могут демонстрировать высокую спиновую поляризацию (достигающую 100 %) вблизи уровня Ферми [12]. Такие материалы являются перспективными для использования в спинтронных устройствах, например в датчиках магнитной записи с высокой плотностью. Вместе с этим использование полуметаллических ферримагнетиков позволяет снижать размеры устройств.

Наряду с полуметаллическими соединениями перспективными для практического применения в качестве материалов для спинтронных устройств являются бесщелевые полупроводниковые соединения, имеющие нулевую ширину запрещенной зоны для электронов со спином «вверх» и щель для электронов со спином «вниз» на уровне Ферми.

В этом случае достаточно небольшого количества энергии, чтобы возбудить электроны для перехода из валентной зоны в зону проводимости.

На данный момент ведется поиск и исследование новых соединений Гейслера, представляющих собой полностью скомпенсированные ферромагнетики и содержащих четыре элемента, три из которых – переходные металлы, а четвертый – немагнитный элемент главной группы. Синтез данных соединений происходит путем замещения того или иного элемента другим в тройных полуметаллических сплавах или спинбесщелевых полупроводниках или путем комбинирования двух известных тройных полуметаллических сплавов в пропорции 1:1. Факт полностью скомпенсированного состояния отражается в правиле Слейтера-Полинга, согласно которому суммарный магнитный момент в полуметаллических полных сплавах Гейслера, в которых $X = \text{Cr}, \text{Mn}$, можно найти по формуле $m_t = Z_t - 24$, где Z_t – общее количество валентных электронов на элементарную ячейку. Благодаря устойчивости к внешним магнитным полям использование в устройствах подобных материалов может привести к значительному снижению энергопотерь [13].

Цель работы

Целью работы является установление влияния одновременного замещения марганца кобальтом и ванадием на магнитные и транспортные свойства ферромагнитных сплавов Гейслера Mn_2CoZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$).

Задачи, решаемые в рамках поставленной цели:

1. Синтезировать соединения Mn_2CoZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$) в виде массивных образцов и быстрозакаленных лент, исследовать их структурные, магнитные, транспортные и электронные свойства.
2. Теоретически исследовать влияние замещения атомов Co атомами V на структурные, электронные и магнитные свойства сплавов Mn_2CoZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$).
3. Синтезировать соединения $\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{0,5+x}\text{V}_{0,5+x}\text{Ga}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5$) и $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$ в виде массивных образцов и быстрозакаленных лент.
4. Экспериментально исследовать влияние замещения Mn равным количеством кобальта и ванадия на свойства сплавов Mn-Co-V-Ga и Mn-Co-V-Al.

Научная новизна

1. Теоретические расчеты показали, что замена Co на V разрушает спин-бесщелевое полупроводниковое состояние Mn_2CoAl , а в соединении Mn_2CoGa приводит к исчезновению запрещенной зоны для электронных состояний со спином «вниз» и образованию псевдощелевого состояния.
2. Обнаружено полностью скомпенсированное состояние в быстрозакаленных лентах $Mn_{2-2x}Co_{0,5+x}V_{0,5+x}Ga$ ($x = 0,2; 0,4$) и $Mn_{1,5}Co_{0,75}V_{0,75}Al$, что подтверждено измерениями гальваномагнитных свойств.
3. Экспериментально установлено, что уменьшение содержания Mn в сплавах $Mn_{2-2x}Co_{0,5+x}V_{0,5+x}Ga$ приводит к уменьшению температуры Кюри и смене характера удельного электросопротивления с металлического на полупроводниковый.

Практическая значимость работы

Результаты, полученные в рамках настоящей работы, с одной стороны, вносят вклад в решение фундаментальной проблемы в области спинтроники, связанной с установлением зависимости магнитных, транспортных и электронных свойств ферромагнитных сплавов Гейслера от их состава. С другой стороны, они могут быть использованы при выборе и создании материалов для спинтронных устройств, являющихся перспективными для практических применений. Результаты позволят использовать выявленные закономерности между свойствами не только для понимания природы сплавов Mn-Co-V-Ga(Al), но и других сплавов Гейслера.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (код проекта 0718-2020-0037), гранта РНФ «Магнитные, транспортные и гальваномагнитные свойства тонких пленок и лент новых сплавов Гейслера для магнитных применений» (№16-42-02035, соглашение №16-42-02035).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Теоретический расчеты показали, что замещение атомов Co на V в сплавах Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga$) приводит к изменению их электронной структуры. Для Mn_2CoAl спин-бесщелевое полупроводниковое состояние меняется на полуметаллическое. Для соединения Mn_2CoGa происходит исчезновение запрещенной зоны для состояний со спином «вниз», формируется псевдощелевое состояние с плотностью электронных состояний на 2 порядка меньшей, чем такое же значение для состояний со спином «вверх».

2. Изменение характера удельного электросопротивления Mn_2CoGa с металлического на полупроводниковый связано с образованием псевдощели.

3. Одновременное замещение марганца кобальтом и ванадием в образцах $\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{0,5+x}\text{V}_{0,5+x}\text{Ga}$ приводит к снижению температуры Кюри и абсолютных значений намагниченности вследствие сокращения числа обменных взаимодействий $\text{Mn(I)}\text{--Mn(II)}$, $\text{Mn(II)}\text{--Co}$ и V--Mn(II) .

4. В образцах состава $\text{Mn}_{1,6}\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,7}\text{Ga}$, $\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{0,9}\text{V}_{0,9}\text{Ga}$ и $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$ реализовано полностью скомпенсированное ферромагнитное состояние.

Достоверность полученных результатов

Достоверность определяется воспроизводимостью экспериментальных результатов, использованием сертифицированного оборудования при проведении экспериментов и согласием экспериментальных результатов с теоретическими расчетами.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены на следующих научных мероприятиях:

1. International Baltic Conference on Magnetism (IBCM-2017) (20-24 августа, 2017, Светлогорск, Россия).

2. Международная конференция со школами и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов» (30 ноября – 1 декабря, 2017, Москва, Россия).

3. VI Междисциплинарный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (23-27 ноября, 2020, Москва, Россия).

4. Summit of Materials Science 2022 and GIMRT User Meeting 2022 (2-3 марта, 2022, Сендай, Япония).

5. IEEE Around-the-Clock Around-the-Globe Magnetic Conference (31 августа, 2022, виртуальная конференция).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах, проиндексированных в базе данных Web of Science, и 5 тезисов докладов в сборниках научных мероприятий.

Личный вклад

Постановка задач, обсуждение результатов проводились совместно с научным руководителем. Синтез образцов, исследование структурных свойств проводились при непосредственном участии автора, исследование транспортных и гальваномагнитных свойств, обработка результатов всех остальных экспериментов проводились автором лично. Подготовка материалов к публикациям проводилась совместно с научным руководителем.

Структура и объем работы

Материалы диссертации изложены на 102 страницах машинописного текста, содержат 63 рисунка, 15 таблиц. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы, содержащего 170 источников.

Методология и методы диссертационного исследования

Работа проводилась с использованием следующих методов исследований: метод энергодисперсионной спектроскопии, дифракционные методы исследования, электронно-микроскопические исследования, измерение температурных и полевых кривых намагниченности, а также исследование намагниченности в режиме ZFC-FC, измерение температурной зависимости удельного электросопротивления, измерение полевых зависимостей холловского сопротивления, теоретический расчет с использованием пакета VASP при помощи теории функционала плотности.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю Ховайло Владимиру Васильевичу за курирование на всех этапах работы, Карпенкову Дмитрию Юрьевичу, Колесникову Евгению Александровичу, Таскаеву Сергею Валерьевичу, Горшенкову Михаилу Владимировичу, Богач Алексею Викторовичу за проведение совместных экспериментов, а также Инербаеву Талгату Муратовичу за помощь в теоретических расчетах.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Краткая историческая справка

В 1901 году Фридрих Гейслер в своем лабораторном журнале отметил, что ему удалось обнаружить уникальные свойства некоторых сплавов марганца. В отличие от немагнитных (слабوماгнитных) свойств чистого марганца, а также от сплава марганца с медью некоторые другие сплавы с марганцем сильно намагничиваются. Был составлен список металлов и металлоидов, которые без использования железа образуют более или менее сильный намагничивающийся марганцевый сплав: олово, алюминий, мышьяк, сурьма, висмут, бор. Гейслер писал, что теперь «технически возможно производство магнитных бронз с явно низким гистерезисом», которые будут иметь намагниченность, равную примерно двум третям от величины намагниченности чугуна [1].

В процессе своих исследований ученый исключил возможность наличия магнитных свойств в марганцевой меди в связи с загрязнением ее железом (для своих экспериментов он использовал промышленную марганцевую медь с содержанием железа, нередко достигающим до 0,4 %). Поскольку марганцевая медь всегда содержит следы железа, то сначала было установлено, что даже намеренно загрязненная значительным количеством железа марганцевая медь не намагничивается [14]. Кроме того, на результаты не может повлиять и собственный чрезвычайно минимальный ферромагнетизм марганца. Он изготовил и исследовал образцы с марганцем, алюминием и медью, пытался по-разному влиять на магнитные свойства с помощью температуры, добивался оптимального состава. В этом ему помогали ученые В. Старк и Э. Хаупт, которые сформировали первое количественное исследование в этом направлении [15]. Было определено оптимальное соотношение марганца, меди и алюминия, отвечающее химической формуле Cu_2MnAl , при котором проявлялись наилучшие магнитные свойства. Совсем скоро и других ученых стал интересовать вопрос: что же является тем самым мощным фактором, который приводит к высокому магнетизму в данных сплавах?

Французский металлург Шарль-Эдуард Гийом предложил использовать гипотезу Фарадея для объяснения явления магнетизма в сплавах Гейслера. Фарадей пытался объяснить тот исключительный факт, что два металла из группы железа, хром и марганец, не являются ферромагнитными. Было выдвинуто предположение, что температура их магнитного превращения была очень низкой. Однако гипотеза никогда не получала реальной экспериментальной поддержки. Согласно Фарадею при обычной температуре марганец существует в слабой магнитной модификации; но критическая точка магнитного

превращения марганца могла бы быть так сильно поднята добавлением Al, Sn и другими элементами, что сильная магнитная модификация могла бы проявиться при обычной температуре. К такому предположению Гийома привел известный факт, что у алюминия и олова при легировании другими металлами повышается температура плавления. Однако данное предположение просто бы учитывало магнетизм сплавов Al и Sn. Более общий вопрос, как объяснить высокую магнитную восприимчивость других сплавов Гейслера, содержащих мышьяк, сурьму, висмут или бор, остался бы без ответа. Был еще один момент, косвенно препятствующий возможности применения данной гипотезы. Сам Гейслер с первых дней своего открытия высказывал мнение, что «марганец вступил в соединение со всеми рассматриваемыми металлами, и сильный магнетизм был конституционно присущ этим соединениям» [14].

Постепенно различные ученые стали приходить к выводу, что ферромагнетизм – это не свойство, присущее отдельным молекулам, условием для его появления является особая структура (пространственная решетка). Развитие теории ферромагнетизма в 1907 году [16] позволило сделать предположение, что циркуляции элементарных квантов или управляемости вращающихся элементарных квантов в атоме марганца должен препятствовать соседний элементарный квант, поскольку он заряжен в противоположном направлении, и что это препятствие будет устранено в сплавах Гейслера за счет присутствия связи между атомом марганца и атомами алюминия и меди.

Пьер Вейсс говорил, что «для магнитного тела можно представить себе два способа не быть ферромагнитным: или молекулярное поле не существует, и тело парамагнитно; или же в этом существующем поле молекулы блокируются другими силами, которые препятствуют их вращению. Можно задаться вопросом, не происходит ли это в случае с марганцем, молекулам которого посторонние металлы, алюминий и медь, будут возвращать подвижность, нейтрализовав эти силы» [14, 16]. Такое, казалось бы, незначительное замечание Вейсса впоследствии послужило ответом на вопрос о природе ферромагнетизма сплавов Гейслера.

В последующие годы рентгеноспектроскопические и другие исследования показали, что эти сплавы имеют своеобразную решетчатую сверхструктуру ГЦК [17 – 21] и в качестве носителя ферромагнитных свойств следует учитывать некоторые интерметаллические соединения, схожие с ними. Определение зависимости конкретных атомных констант от типа химической связи имело большое значение как для структурных исследований, так и для атомной и молекулярной физики.

Стремительное развитие теоретической физики и математического моделирования в XX веке дало мощный толчок для создания и исследования многих других сплавов Гейслера.

1.2 Общие свойства сплавов Гейслера

1.2.1 Кристаллическая структура

Тройные сплавы Гейслера X_2YZ могут кристаллизоваться в структуры типа Cu_2MnAl ($L2_1$) и Hg_2CuTi (XA). В случае структуры $L2_1$ ($Fm\bar{3}m$, пространственная группа 225) атомы X занимают позиции A (0; 0; 0) и C (0,5; 0,5; 0,5), а атомы Y и Z – B (0,25; 0,25; 0,25) и D (0,75; 0,75; 0,75) соответственно, формула выглядит как X–Y–X–Z. Стоит заметить, что, если бы все атомы были идентичны друг другу, решетка была бы объемно-центрированной. Обычно атомы X и Y – переходные металлы, Z – немагнитный элемент из групп IIIA – VA. В случае инверсной структуры XA ($F\bar{4}3m$, пространственная группа 216), которая является прототипом Cu_2MnAl , атомы X (0,5; 0,5; 0,5) меняются местами с атомами Y и встают на позиции (0,25; 0,25; 0,25), формула выглядит как X–X–Y–Z (рисунок 1.1). Атомы X становятся ближайшими соседями, что делает возможным наличие двух магнитных подрешеток в структуре и, следовательно, приводит к ферромагнитным свойствам соединений [22, 23].

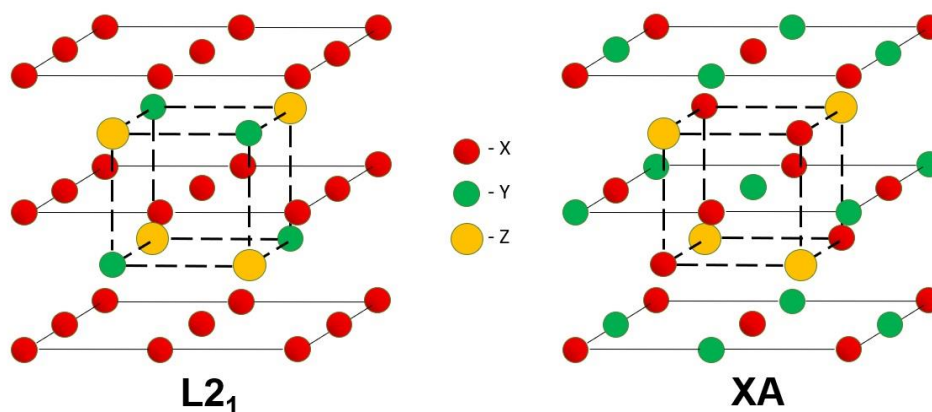


Рисунок 1.1 – Типы кристаллических структур сплавов Гейслера X_2YZ

На рисунке 1.2 представлены возможные комбинации элементов, формирующих сплавы Гейслера [3]. Традиционно в названиях сплавов Гейслера дважды встречающийся элемент помещается в начало формулы, в то время как элемент главной группы помещается в конец. Исключения составляют те соединения, в которых один элемент может однозначно

быть определен как самый электроположительный, в таком случае он помещается в начало формулы в соответствии с номенклатурой IUPAC.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sb	Bh	Hs	Mt									

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

 - X
 - Y
 - Z

Рисунок 1.2 – Периодическая таблица с выделенными элементами, входящими в соединения полного Гейслера X_2YZ

Свойства данных сплавов в значительной степени зависят от химического упорядочения. В сплавах Гейслера в общем случае наблюдается несколько типов беспорядка (таблица 1.1). На рисунке 1.3 наглядно продемонстрированы типы A2, B2, DO₃ и B32a. Полный беспорядок (X, X', Y и Z расположены беспорядочно) – результат уменьшения симметрии структуры A2. Случайное расположение X и Y приводит структуре DO₃. B2 – структура, в которой положения Y и Z становятся эквивалентными, т.е. беспорядок наблюдается только на этих позициях (структура CsCl). В свою очередь, идентичность X и Z на одних позициях и X и Y на других демонстрирует редкий NaTl–тип разупорядочения [2, 3].

Таблица 1.1 – Различные формы «порядок–беспорядок», встречающиеся в сплавах Гейслера [2]

Окупируемые позиции	Общая формула	Структурный тип ICSD	Обозначение	Пространственная группа	Символ Пирсона
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	F $\bar{4}3m$ (216)	cF16
X = X, Y, Z'	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	Fm $\bar{3}m$ (225)	cF16
X, X' = Y, Z	XX' ₂ Z	CuHg ₂ Ti	X	F $\bar{4}3m$ (216)	cF16
X = X' = Y, Z	X ₃ Z	BiF ₃	DO ₃	Fm $\bar{3}m$ (225)	cF16
X = X', Y = Z	X ₂ Y ₂	CsCl	B2	Pm $\bar{3}m$ (221)	cP2
X = Y, X' = Z	X ₂ X' ₂	NaTl	B32a	Fd $\bar{3}m$ (227)	cF16
X = X' = Y = Z	X ₄	W	A2	Im $\bar{3}m$ (229)	cI2

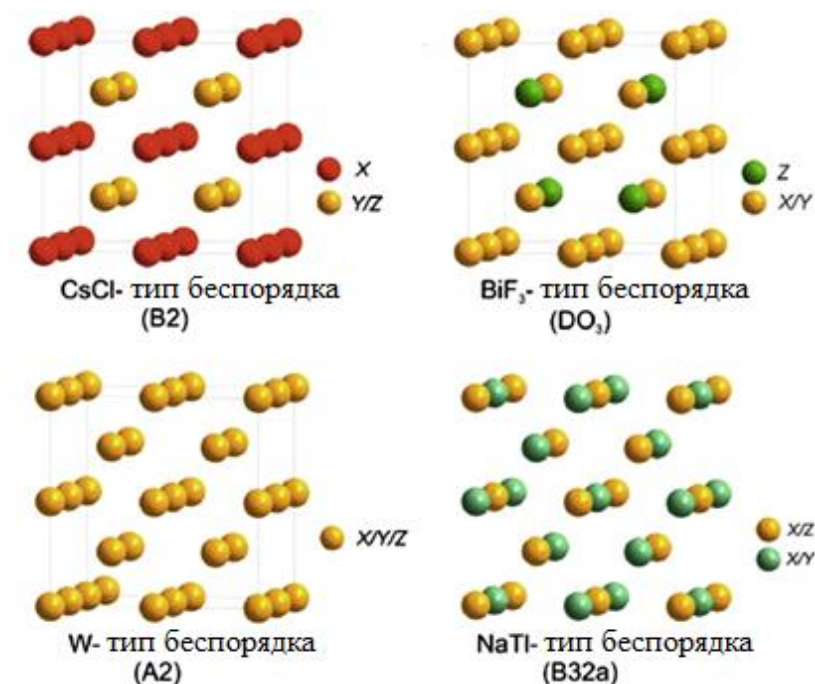


Рисунок 1.3 – Типы беспорядка в сплавах Гейслера [3]

1.2.2 Магнитные свойства

В отличие от сплавов полу-Гейслера (общая формула XYZ) в соединениях X_2YZ два атома X, занимающих тетраэдральные области в кристалле (рисунок 1.4). Данное положение атомов позволяет существовать магнитному взаимодействию между ними и обеспечивает формирование второй более делокализованной магнитной подрешетки. Данное взаимодействие обеспечивает ферромагнитные, ферримагнитные и другие магнитные свойства в полных сплавах Гейслера [24].

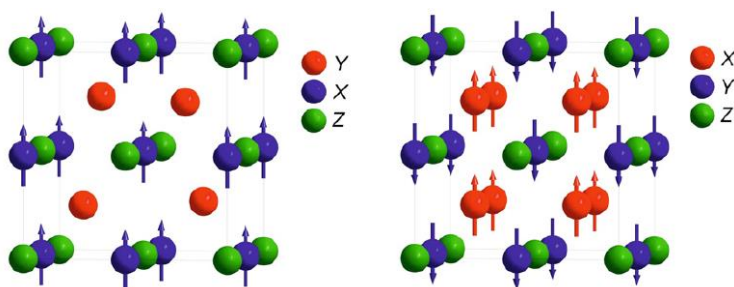


Рисунок 1.4 – Сравнение магнитных подрешеток полу-Гейслеров XYZ (слева) и полных Гейслеров X_2YZ (справа) [3]

Большинство сплавов Гейслера – ферромагнетики, которые насыщаются в магнитных полях меньше чем 5 кЭ (СГС) при низких температурах, но есть также антиферромагнетики, главным образом среди сплавов, содержащих Mn на местах Y.

Среди сплавов Гейслера встречаются соединения как с низкой, так и с высокой температурой Кюри T_C (рисунок 1.5) [22, 25 – 37]. Температура Кюри в некоторых из них (как правило, в полуметаллических ферромагнетиках) коррелирует с числом валентных электронов, а равно и с величиной магнитного момента (рисунок 1.6) [38 – 40]. Таким образом, допирование тем или иным элементом может как повышать, так и понижать температуру Кюри.

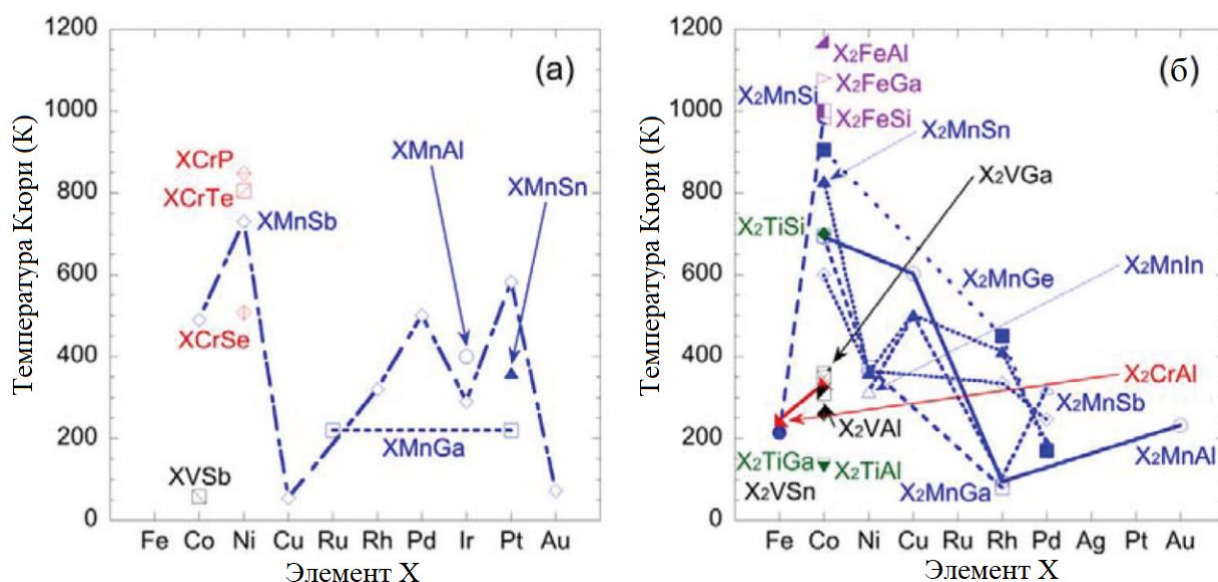


Рисунок 1.5 – Температура Кюри T_C различных сплавов Гейслера [26]

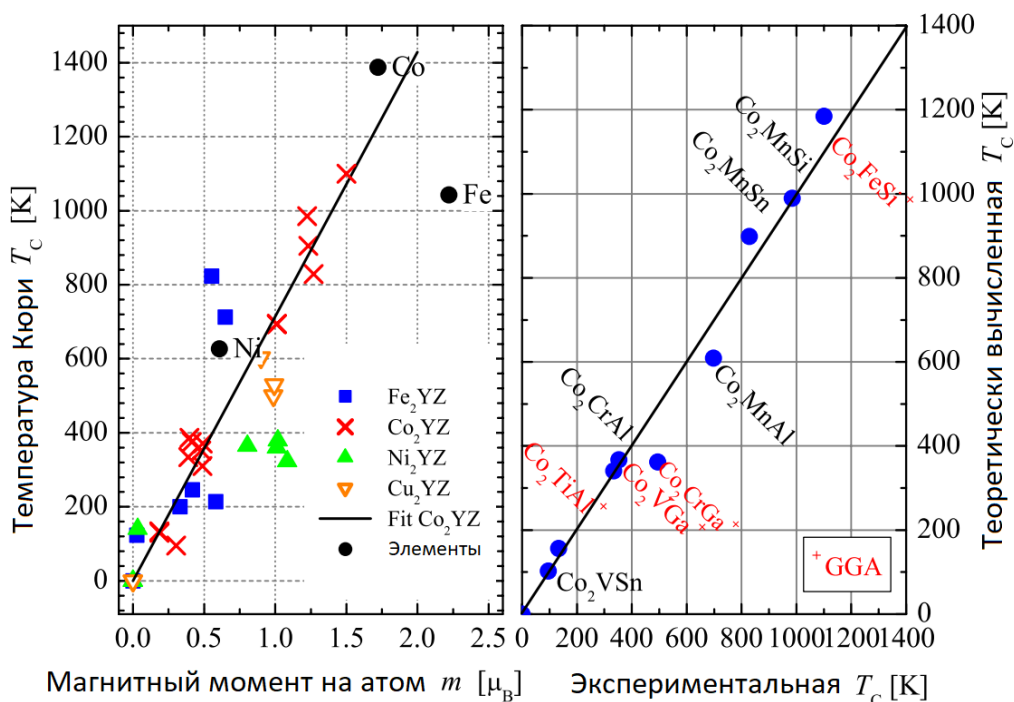


Рисунок 1.6 – Зависимость температуры Кюри от величины магнитного момента (слева) и для некоторых сплавов Гейслера [39]

1.2.3 Полуметаллические сплавы Гейслера

В 1980-х годах обнаружение необычных магнитооптических свойств в нескольких сплавах Гейслера привело к масштабным исследованиям их электронной структуры, которые привели к неожиданному результату: в зависимости от направления спина определенные соединения Гейслера показывают как металлические, так и изолирующие свойства, данная особенность получила название полуметаллический ферромагнетизм [5, 41]. В 1983 году де Кюблер с коллегами произвели первопринципные расчеты плотности электронных состояний для ферромагнетиков Co_2MnSn и Co_2MnAl и показали, что они практически исчезают для одного направления спина в области энергии Ферми E_F , таким образом, создается высокая спиновая поляризация, и это приводит к необычным транспортным свойствам [41]. В этом же году де Грут показал, что и NiMnSn имеет особенную зонную структуру: полупроводник для спинов вниз и металл для спинов вверх [5]. Затем данные результаты подтвердились со многими сплавами Гейслера, базирующимися на Co_2 , V_2 и др. [42 – 44], началось их масштабное изучение. Была построена классификационная схема, согласно которой существует три различных типа полуметаллического ферромагнетизма [45], каждый из которых отличается от других шириной запрещенной зоны: полуметаллы с ковалентной запрещенной зоной, с переносозарядной запрещенной зоной и d-d запрещенной зоной.

Полуметаллический ферромагнетик ведет себя как металл для электронов со спином « $\uparrow$ » и как изолятор для электронов со спином « $\downarrow$ » (рисунок 1.7(в)). Не так давно появился новый класс в семействе полуметаллических материалов, именуемый спиновыми бесщелевыми полупроводниками [46, 47], обладающими нулевой запрещенной зоной для одного направления спина, в то время как для другого направления спина имеется ненулевая запрещенная зона (рисунок 1.7(г)).

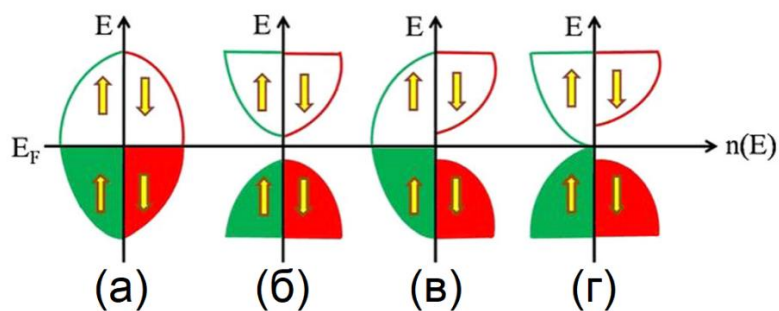


Рисунок 1.7 – Схема плотности электронных состояний для типичного (а) немагнитного металла, (б) полупроводника, (в) полуметаллического ферромагнетика и (г) спинового бесщелевого полупроводника [48]

Формально полная спиновая поляризация носителей заряда в ПМФ достижима в случае нулевых температур и при исчезновении спин-орбитального взаимодействия. Сейчас большинство сплавов Гейслера, содержащих только 3-d элементы, не показывают спин-орбитальное взаимодействие, в связи с чем являются идеальными кандидатами для полуметаллических ферромагнетиков.

Появление полуметаллических свойств ассоциируется с правилом Слейтера-Полинга относительно суммарного спинового магнитного момента [49, 50]. Впервые это было показано для инверсных сплавов Гейслера, где $X = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn}$, Y – элемент от Ti до Zn, $Z = \text{Al, Si, As}$.

Когда X это Sc или Ti, суммарный спиновый магнитный момент на формульную единицу можно найти по формуле $M_t = Z_t - 18$, где Z_t – суммарное число валентных электронов на формульную единицу.

Когда $X = \text{Cr- или Mn}$, правило выглядит как $M_t = Z_t - 24$ [3, 22, 51].

Когда $X = \text{Cr или Mn}$, $Y = \text{Cu или Zn}$, полуметаллические сплавы следуют правилу $M_t = Z_t - 28$ (рисунок 1.8).

Правилу Слейтера-Полинга подчиняются также четырехкомпонентные сплавы Гейслера $(XX')YZ$, где X, X' и Y – атомы переходных металлов. Валентность атома X' ниже, чем валентность атома X , а атом Y , в свою очередь, имеет валентность ниже атомов X и X' . Данные сплавы (за некоторым исключением) подчиняются правилу $M_t = Z_t - 24$ [3, 52, 53].

Данное правило объясняется с использованием простых аргументов о гибридизации d-орбиталей переходных металлов. Корреляция между магнитными моментами и валентностью атомов возникает из-за того, что магнитный момент определяется ковалентностью связи [51, 54 – 56].

К примеру, сплав Fe_2VAl является немагнитным полупроводником с немагнитным железом (рисунок 1.9(а)). Если число валентных электронов отличается от 24, то материал является магнитным. Обменное взаимодействие между атомами кобальта и железа приводят к ферромагнитному соединению (рисунок 1.9(б)). Для этих ферромагнитных полуметаллических сплавов Гейслера температура Кюри пропорциональна числу валентных электронов на формульную единицу и возрастает примерно на 175 К за один дополнительный электрон [22, 57, 58].

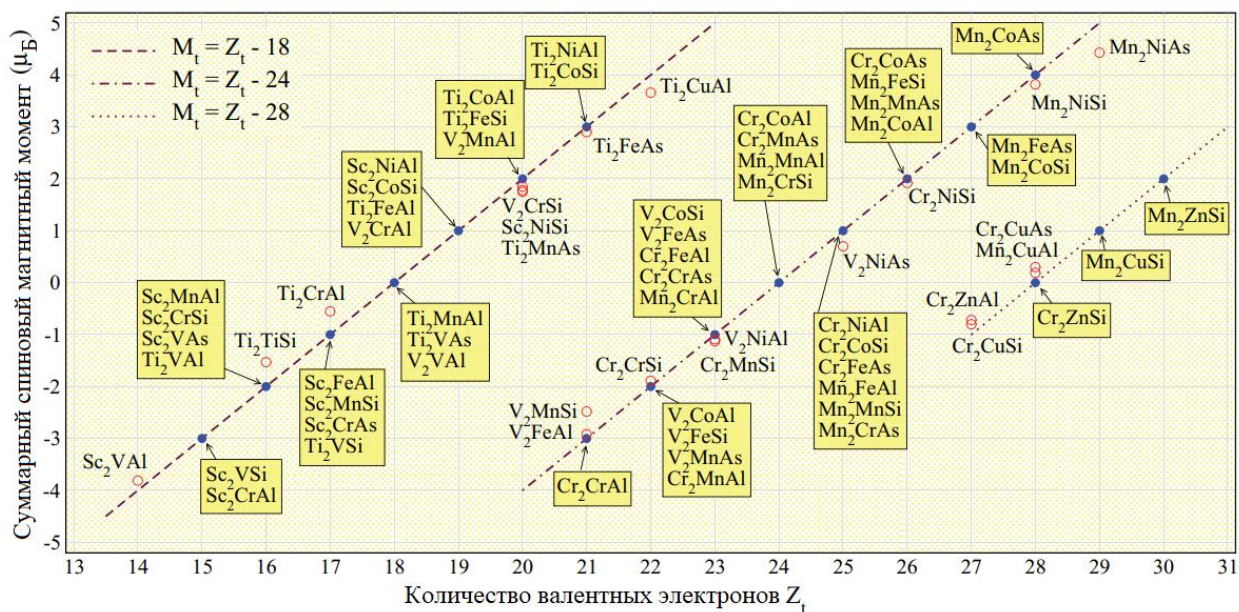


Рисунок 1.8 – Наглядное представление правила Слейтера-Полинга [56]

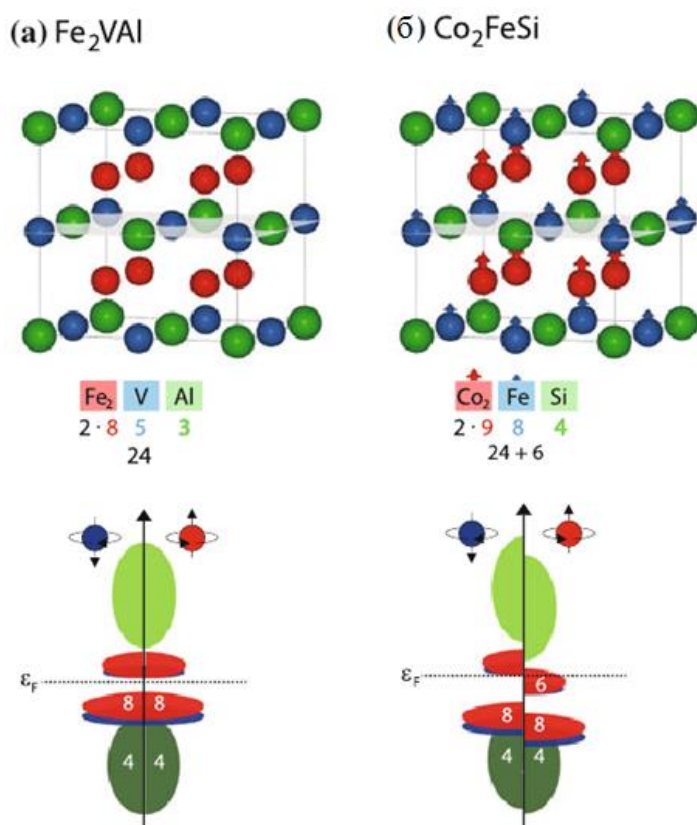


Рисунок 1.9 – Кристаллическая структура сплавов Гейслера Fe₂VAl и Co₂FeSi и схематическое изображение их плотностей электронных состояний [22]

Полуметаллические материалы могут проявлять ферромагнитные, антиферромагнитные и ферримагнитные свойства. Последние заключаются в малом значении коэрцитивной силы и малом суммарном магнитном моменте, что позволяет

снизить энергопотери устройств или применять данные сплавы для изготовления энергонезависимых устройств.

Большинство сплавов Mn_2YZ отличаются от Co_2YZ и кристаллизуются в такую инверсную структуру, в которой магнитные моменты марганца локализованы на двух разных позициях и расположены антипараллельно друг другу [59, 60]. Такие сплавы называют полуметаллическими ферримагнетиками. Практически все из них подчиняются правилу Слейтера-Полинга. Все такие кубические соединения относятся к магнито-мягким материалам благодаря исчезающе малой энергии магнитокристаллической анизотропии. В то время как величины намагниченности ферромагнитных Fe_2 - и Co_2 -Гейслеров велики, для сплавов Mn_2 - они являются довольно низкими [3].

1.2.4 Транспортные свойства

Исследования транспортных свойств сплавов Гейслера начались с конца 70-х годов 20 века [61, 62]. Было обнаружено, что общее удельное электросопротивление магнитных сплавов в общем случае подчиняется правилу Матиссена [63]:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) + \rho_{mag}(T), \quad (1.1)$$

где ρ_0 – остаточное удельное сопротивление, которое не зависит от температуры и возникает из-за рассеяния электронов проводимости на дефектах кристаллической решетки, примесях и т.д.;

ρ_{ph} и ρ_{mag} – удельное сопротивление, зависящее от температуры и возникающее за счет рассеяния на фононах и магнонах соответственно.

Слагаемое в формуле удельного сопротивления, связанное с фононным процессом рассеяния можно описать соотношением Блоха-Грюнайзена [64]:

$$\rho_{ph} = 4R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5}{(1-e^{-x})(e^x-1)} dx, \quad (1.2)$$

где R – множитель, определяющий специфику конкретного сплава, включающий константу электрон-фононного взаимодействия и атомные массы атомов разного типа;

Θ_D – температура Дебая.

В пределах высоких температур, т.е. при $T > \Theta_D$, ρ_{ph} линейно зависит от температуры.

В пределах низких температур, т.е. при $T < \Theta_D$, ρ_{ph} демонстрирует зависимость от температуры T^5 .

При низких температурах удельное электрическое сопротивление материала возникает из-за:

- 1) электрон-электронного рассеяния [65];
- 2) электрон-магнонного рассеяния [66];
- 3) электрон-фононного рассеяния [65].

Электрон-фононный вклад сравнительно небольшой при низких температурах, и, таким образом, в сопротивление наибольший вклад вносят электрон-электронное и электрон-магнонное рассеяния. В случае идеальных полуметаллических ферромагнетиков вклад от электрон-магнонного рассеяния отсутствует ввиду недоступности носителей заряда со спином «вниз» вблизи уровня Ферми, в которые может рассеяться электрон [67]. По этой же причине ожидается отсутствие рассеяния с переворотом спина [68].

С повышением температуры полуметаллический характер снижается и появляется электрон-магнонный вклад. Однако в полуметаллических ферромагнетиках возможен двухмагнонный процесс. Таким образом, основной вклад в удельное сопротивление вносит электрон-электронное рассеяние (зависимость T^2) [65], электрон-фононное рассеяние (зависимость T) [65] и магнон-магнонное, так называемое двойное магнонное рассеяние (зависимость $T^{9/2}$ при низких температурах и $T^{7/2}$ при высоких температурах) [69, 70]. Зависимость T^2 может относиться и к электрон-магнонному рассеянию [67]. Двойное магнонное рассеяние при этом считается признаком полуметаллического ферромагнетизма, оно является первым доступным процессом магнитного рассеяния для полуметаллических ферромагнетиков [65].

На примере полиномиальной зависимости можно заключить, что величина коэффициента A измеряет интенсивность электрон-фононного рассеяния (1.3).

$$\rho = AT + BT^2 \quad (1.3)$$

Промежуточный член BT^2 может указывать на рассеяние на разупорядоченных спинах.

В дополнение к вкладам, упомянутым выше, может также присутствовать составляющая $T^{1/2}$, отвечающая за структурный беспорядок в системах с пренебрежимо малым беспорядком, иначе говоря, обусловленная эффектом электрон-электронного взаимодействия в присутствии беспорядка [71].

У многих хорошо изученных полных сплавов Гейслера, таких как Ni_2MnSn и Pd_2MnSn , кривая $\rho(T)$ имеет форму, характерную для ферромагнетиков: удельное сопротивление постоянно увеличивается до температуры T , где есть точка перегиба, и для $T > T_C$ наклон кривой значительно ниже, что отражает изменение в рассеянии на разупорядоченных спинах с температурой [62].

Небольшой «горб» в кривой удельного электросопротивления сплава полу-Гейслера NiMnSb отражает фазовый переход от полуметаллического ферромагнетизма к обычному ферромагнетизму (рисунок 1.10) [72].

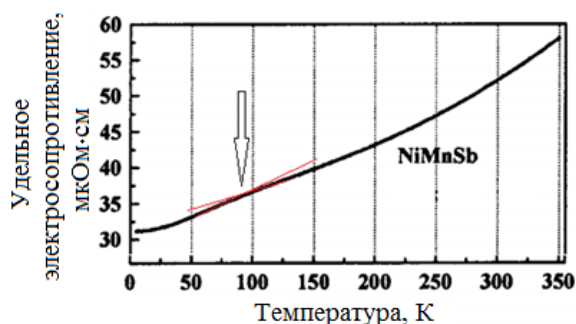


Рисунок 1.10 – Температурная зависимость удельного электросопротивления для NiMnSb [72]

Иногда с температурой Кюри для полуметаллических ферромагнетиков происходит смена металлического хода удельного сопротивления на полупроводниковый [73], как, например, для сплавов Co_2TiSi , Co_2TiGe и Co_2TiSn [74]. Подобные аномалии с резкой сменой хода сопротивления наблюдались у магнитов, имеющих большое отрицательное магнитосопротивление в районе температуры Кюри [75, 76]. Среди таких сплавов Гейслера встречаются и составы с полупроводниковым ходом удельного электросопротивления на всем температурном интервале [77].

Различные виды изломов и наличие гистерезиса могут указывать на структурные превращения в сплавах, например, мартенситный переход [78]. Наблюдаемое различное поведение электросопротивления может зависеть как от самого материала, так и от параметров изготовления образцов – поведение может различаться даже для одного и того же состава в зависимости от кристаллографии и микроструктуры.

Отличительной чертой полуметаллических сплавов являются высокие значения удельного сопротивления по сравнению с обычными интерметаллидами, и, как правило, слабая зависимость сопротивления от температуры.

Высокое сопротивление интерметаллидов, состоящих из 3d-металлов, можно объяснить на примере Ni, Pd, и Pt [79]. Теория для объяснения высокого сопротивления Ni, Pd, Pt, состоит в следующем. В классической теории Лоренца проводимость металла равна:

$$\sigma = \frac{ne^2}{\mu} \tau, \quad (1.4)$$

где n – число электронов в единице объема,

μ – масса электрона,

τ – половина времени между столкновениями или «время релаксации».

В квантовой теории проводимости, разработанной для одновалентных щелочных и благородных металлов [80], эта формула остается верной со следующими изменениями: μ мы должны понимать как «эффективную массу» электрона в кристаллической решетке, которая, в общем, будет больше фактической массы μ_0 свободного электрона. Во-вторых, τ должно быть рассчитано методами квантовой механики, так что $1/\tau$ пропорционально (при $T > \Theta_D$):

1) среднеквадратичному смещению атомов из-за теплового движения относительно их среднего положения. Оно пропорционально $T/M\Theta_D^2$, где M – масса атома, Θ_D – характерная температура;

2) плотности состояний $N(E)$ на поверхности распределения Ферми, т.е. для занятых состояний наивысшей энергии.

Согласно теории, вклад в электрический ток могут вносить электроны во всех состояниях, принадлежащих зонам, которые не полностью заняты; поэтому d-, так же как и s-электроны, должны быть классифицированы как электроны проводимости. Однако эффективные массы будут сильно отличаться. Были исследованы электроны проводимости Cu и Ag [81, 82]; было найдено, что они ведут себя приблизительно как свободные электроны. То же самое должно быть верно и для аналогичных электронов Ni и Pd; таким образом для s-электронов:

$$\mu_s \simeq \mu_0, \quad (1.5)$$

где μ_0 – действительная масса свободного электрона.

Для d-электронов, с другой стороны, из-за малого перекрытия одной d-волной функции с другой, необходимо принять:

$$\mu_d \gg \mu_0. \quad (1.6)$$

Другими словами, d-электрону требуется больше времени для перемещения от атома к атому под действием приложенного поля, чем s-электрону.

Следовательно, проводимость переходного металла будет:

$$\sigma = \frac{n_s e^2}{\mu_s} \tau_s + \frac{n_d e^2}{\mu_d} \tau_d, \quad (1.7)$$

где τ_s, τ_d – время релаксации для s и d-электронов,

μ_s, μ_d – эффективные массы,

n_s – количество s-электронов на единицу объема.

n_d – следует понимать как число положительных дырок в d-зоне, а не число электронов.

Низкая электропроводность щелочно-земельных металлов обычно объясняется небольшим перекрытием первой зоны Бриллюэна на вторую и, следовательно, малыми значениями n_s и n_d в формуле типа (1.7). Для Ni и Pd из множества свидетельств [83] $n_s = n_d \simeq 0.6 N_A$, где N_A – число атомов в единице объема; таким образом, высокое сопротивление этих металлов должно быть обусловлено малой величиной τ_s . τ_s и τ_d одного порядка, и, следовательно, проводимость почти полностью обусловлена s-электронами.

Для теории высокого парамагнетизма Pd и ферромагнетизма Ni [79, 84, 85] существенно, чтобы d-зона была узкой по сравнению с s-зоной, величиной порядка одного электрон-вольта или меньше. Поскольку к тому же число электронных состояний в d-зоне равно 10 на атом, то плотность состояний на единицу энергетического интервала в d-зоне значительно больше, чем для свободных электронов.

Большая плотность состояний связана, конечно, с большой эффективной массой; при определенных предположениях можно записать

$$N(E)dE = 4\pi \frac{\sqrt{(2\mu^3)}}{h^3} \sqrt{E} dE. \quad (1.8)$$

Теперь время релаксации τ_s для s-электронов определяется выражением

$$1/\tau_s = P, \quad (1.9)$$

где P – вероятность рассеяния.

s-электрон может рассеиваться двумя способами: либо в чужое s-состояние, либо в d-состояние. Переход вероятности пропорционален квадратам матричных элементов типа

$$\int \psi_2^* \Delta V \psi_1 d\tau, \quad (1.10)$$

где ΔV – возмущающий потенциал волн решетки,

ψ_1 и ψ_2 – начальное и конечное состояния электрона.

Нет оснований полагать, что эти матричные элементы намного меньше, когда конечное состояние лежит в d-зоне, чем когда оно находится в s-зоне. С другой стороны, переходные вероятности для двух процессов, как уже говорилось, пропорциональны плотностям состояний $N_s(E)$ и $N_d(E)$ для двух рассматриваемых конечных состояний; N_d много больше, чем N_s , и отсюда можно заключить, что для определения τ_s важны переходы из s-зоны в d-зону, и что τ_s будет много меньше, чем для благородных металлов, где d-зона заполнена, и возможны только s–s переходы [41].

1.3 Происхождение правила Слейтера-Полинга

Слейтер и Полинг в двух своих работах показали, что в случае бинарных магнитных соединений при добавлении в соединение одного валентного электрона он занимает только состояния со спином «вниз», а общий спиновый магнитный момент уменьшается примерно на 1 μ_B [49, 86]. Впоследствии с помощью первопринципных расчетов (*ab-initio*) электронной структуры было обнаружено, что подобное правило справедливо и для полуметаллических магнитных материалов. В полуметаллических сплавах зонная структура со спином «вниз» фиксирована, количество занятых состояний со спином «вниз» и их характер не меняются среди полуметаллических членов одного и того же семейства соединений. Дополнительный валентный электрон теперь занимает исключительно состояния со спином «вверх», увеличивая общий спиновый магнитный момент примерно на 1 μ_B . Было показано, что в случае соединений полу-Гейслера, таких как NiMnSb, суммарный магнитный момент в элементарной ячейке M_t зависит от общего числа валентных электронов Z_t в соответствии с соотношением $M_t = Z_t - 18$ [87], а в случае полных сплавов Гейслера L2₁ это соотношение принимает вид $M_t = Z_t - 24$ [50]. Правило Слейтера-Полинга связывает электронные свойства непосредственно с магнитными свойствами (суммарный спиновый магнитный момент) и, таким образом, предлагают мощный инструмент для изучения полуметаллических соединений, поскольку магнитные измерения могут использоваться для подтверждения полуметаллического характера соединения и

простой подсчет валентных электронов может предопределить магнитные свойства полуметалла.

Впервые предсказанным полуметаллом был сплав полу-Гейслера NiMnSb [5]. Роль *sp*-элемента здесь состоит в обеспечении в электронной зонной структуре со спином «вниз» одиночной *s*- и тройной вырожденной *p*-зоны в глубине энергии; они располагаются ниже *d*-состояний и аккумулируют *d*-заряд от атомов переходных металлов. На рисунке 1.11 схематически представлен характер зон и их вырождение в зонной структуре со спином «вниз». Зоны ниже уровня Ферми заняты, а выше – пусты. *d*-орбитали двух атомов переходных металлов сильно гибридизуются, создавая пять занятых связывающих и пять незанятых разрыхляющих *d*-состояний в зонной структуре со спином «вниз» [87]. Каждый набор из пяти занятых (незанятых) *d*-гибридов содержит двойные вырожденные состояния e_g и тройные вырожденные t_{2g} -состояния. Заметим, что обозначения e_g и t_{2g} , строго говоря, справедливы только для состояний в центре зоны Бриллюэна, однако образуемые ими энергетические зоны достаточно энергетически разделены, и поэтому это обозначение может быть использовано для описания разных зон. В результате всего имеется ровно девять занятых состояний со спином «вниз» [88], а правило Слейтера-Полинга имеет вид $M_t = Z_t - 18$, где M_t — полный спиновый магнитный момент в μ_B , а Z_t — общее число валентных электронов [87].

Число занятых состояний со спином «вниз» всегда сохраняется равным девяти для всех полуметаллических соединений полу-Гейслера (уровень Ферми фиксируется внутри энергетической щели со спином «вниз») и не зависит от химического состава составляющих атомов. Таким образом, общий спиновый магнитный момент зависит только от числа валентных электронов, а не от конкретного химического состава полуметалла, например FeMnSb и CoCrSb имеют по 20 валентных электронов и общий спиновый магнитный момент 2 μ_B . Когда общий спиновый магнитный момент положителен и, таким образом, в элементарной ячейке находится более 18 валентных электронов, в зонной структуре со спином «вверх» заняты все девять связывающих *s*-, *p*- и *d*-состояний, как и в зонной структуре со спином «вниз», а дополнительный заряд занимает разрыхляющие состояния со спином «вверх» [87]. Особым случаем является соединение MnCrSb, который имеет нулевой суммарный спиновый магнитный момент, но атомы Mn и Cr обладают большими антипараллельными спиновыми магнитными моментами [89]. Эти соединения известны как полуметаллические антиферромагнетики, они имеют технологическое значение, поскольку не создают внешние поля и, следовательно, благодаря им возможны минимальные потери энергии в устройствах.



Рисунок 1.11 – Схематическое представление энергетических уровней электронов со спинов «вниз» в зонной структуре для сплавов полу-Гейслера и полных сплавов Гейслера.

Ниже уровня Ферми расположены занятые состояния. Цифры перед орбиталями обозначают соответствующее вырождение [88]

В случае полуметаллических полных сплавов Гейслера $L2_1$ происхождение правила Слейтера-Полинга более сложно из-за более сложных эффектов гибридизации между d-орбиталями [50]. sp-элемент обеспечивает в электронной зонной структуре со спином «вниз» одиночную s-зону и тройную вырожденную p-зону, глубокую по энергии, как и для соединений полу-Гейслера. Что касается d-орбиталей, то сначала нужно рассмотреть взаимодействие между элементами X. Хотя симметрия решетки $L2_1$ тетраэдрическая, сами элементы X, если пренебречь атомами Y и Z, образуют простую кубическую решетку и располагаются в узлах октаэдрической симметрии [50]. d-орбитали соседних атомов X гибридизуются, создавая пять связывающих d-состояний, которые после гибридизации с d-орбиталями атомов Y создают пять занятых и пять незанятых d-гибридов, а также пять несвязывающих d-гибридов октаэдрической симметрии (тройное вырождение t_{1u} и двойное вырожденное состояние e_u) [88]. Эти несвязывающие гибриды не могут соединяться с орбиталями соседних атомов, поскольку они не подчиняются тетраэдрической симметрии, и занятыми оказываются только t_{1u} , что приводит в общей сложности к 12 занятым состояниям со спином «вниз», и правило Слейтера-Полинга теперь $M_t = Z_t - 24$ [50]. В случае полных сплавов Гейслера при $Z_t > 24$ несвязывающие состояния e_u со спином «вверх» заполняются первыми, за ними следуют разрыхляющие состояния, а при $Z_t < 24$

уровень Ферми пересекает либо несвязывающие состояния t_{1u} со спином «вверх», либо связывающие d-состояния со спином «вверх» [50]. На рисунке 1.12 представлены теоретически рассчитанные величины суммарных магнитных моментов для некоторых полуметаллических полных сплавов Гейслера. Суммарный спиновый магнитный момент может быть: (i) нулевым, как для Cr_3Se , который является полуметаллическим антиферромагнетиком [90], (ii) положительным при $Z_t > 24$, достигая максимального значения 5 μ_B для Co_2MnSi [91], или (iii) отрицательным, как для полуметаллических ферромагнитных соединений Mn_2VGe и Mn_2VAl , где спиновый момент V антипараллелен спиновому моменту атомов Mn [92].

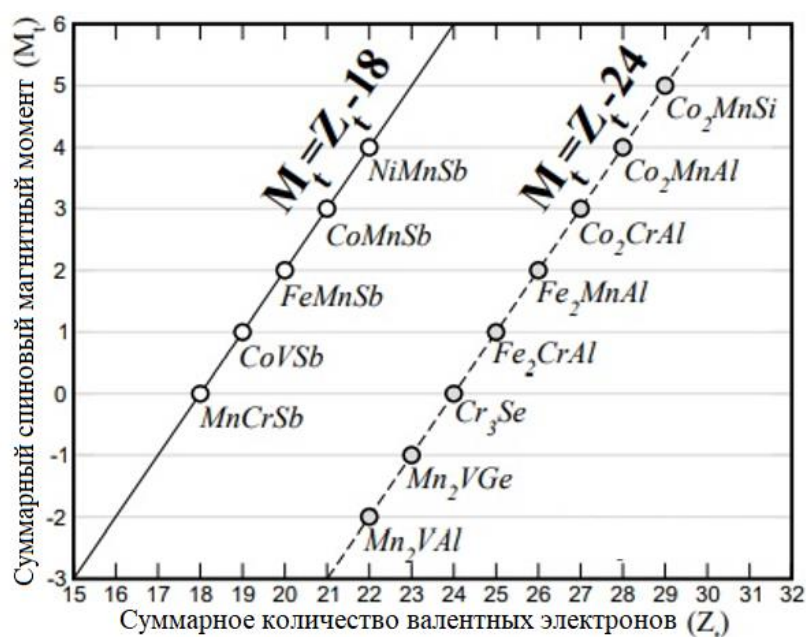


Рисунок 1.12 – Вычисленные суммарные магнитные моменты M_t в единицах μ_B как функции от суммарного количества валентных электронов Z_t для элементарных ячеек представленных сплавов полу- и полного Гейслера [88]

1.4 Свойства системы Mn_2CoZ

Большинство Mn_2Y -сплавов (Y – переходный элемент с валентностью, превышающей валентность Mn) кристаллизуются в такую инверсную структуру ХА, в которой магнитные моменты атомов марганца локализованы на двух разных позициях и распложены антипараллельно друг другу [93], что приводит к магнитному взаимодействию между ними и образованию второй делокализованной магнитной подрешетки. Кроме того, электронная структура этих сплавов характеризуется высокой спиновой поляризацией

носителей заряда на уровне Ферми [60, 93, 94]. Такие сплавы называются полуметаллическими ферримагнетиками. Практически все из них подчиняются правилу Слейтера-Полинга [49, 86], что является признаком их полуметаллических свойств, и относятся к магнито-мягким материалам, что позволяет использовать их в качестве материалов для энергонезависимых устройств и в таком развивающемся направлении, как спинтроника [3, 10, 11, 95, 96].

Среди семейства сплавов на основе Mn можно выделить состав Mn_2CoSn , обладающий высокой температурой Кюри, по литературным данным она находится в диапазоне от 580 до 610 K [95, 97 – 100], разница в величинах температуры Кюри у авторов может быть связана с различием в стехиометрии составов. Однако авторы отмечают трудность в теоретической интерпретации результатов измерений как для Mn_2CoSn , так и для Mn_2 -сплавов [97]. Это связывают, в первую очередь, с магнитной связью и электронными корреляциями, роль которых повышается из-за сильно локализованных магнитных моментов Mn на октаэдральных позициях [101]. Предпочтение атомов Mn оккупировать октаэдральные позиции хорошо рассмотрено на примере сплавов Гейслера Ni_2MnSn и Mn_2NiSn [102]. Теоретические и экспериментальные работы говорят о полуметаллической природе сплава Mn_2CoSn с высокой степенью спиновой поляризации на уровне Ферми [97, 103, 104]. Теоретические исследования ряда авторов говорят о том, что и некоторые другие сплавы, основанные на Mn, например, Mn_2CoAl и Mn_2CoGa обладают всеми вышеперечисленными свойствами [103]. Интересным для исследователей является сплав Mn_2CoGa , исследованию его структурных, электронных и магнитных свойств посвящено немало работ, в большинстве своем теоретических [59, 60, 93, 94, 96, 103, 105 – 110]. Были теоретически и экспериментально исследованы массивные поликристаллические образцы Mn_2CoAl , было обнаружено, что Mn_2CoAl является спиновым бесщелевым полупроводником [111], в котором вклад в перенос заряда вносит только один спиновый канал, тогда как другой спиновый канал позволяет регулировать концентрацию носителей заряда. Это свойство открывает новые возможности для физических явлений и устройств на основе спинового транспорта.

1.5 Четырехкомпонентные сплавы Гейслера

Как было показано выше, полные сплавы Гейслера (не инверсные) представляют собой тройные интерметаллические соединения со стехиометрическим составом X_2YZ , где X и Y – переходные металлы, а Z – sp-элемент, имеющие кубическую структуру L_{21} (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, 225) с четырьмя взаимопроникающими подрешетками

ГЦК. Когда каждая из этих подрешеток занята разными атомами ($XX'YZ$), получается четырехкомпонентная структура Гейслера с другой структурной симметрией (пространственная группа $F\bar{4}3m$, 216). Полученная структура называется структурой LiMgPdSn-типа (или так называемой структурой Y-типа согласно базе данных Strukturberichte), и среди сплавов с данной структурой встречаются такие, которые могут проявлять полуметаллические свойства и подчиняются правилу Слейтера-Полинга [52]. В зависимости от заполнения различных узлов решетки возможны три различных типа структурных конфигураций для структуры Y-типа [112, 113]. Простой метод представить себе четырехкомпонентный сплав Гейслера, такой как ABCD, со стехиометрией 1:1:1:1, состоит в том, чтобы рассматривать его как комбинацию двух тройных полных сплавов Гейслера A_2BD и A_2CD [114]. Из-за стехиометрии 1:1:1:1 четырехкомпонентные сплавы называются эквиатомными четырехкомпонентными сплавами Гейслера.

Полуметаллическими свойствами обладают четырехкомпонентные сплавы Гейслера со структурой, которую можно описать формулой $X-X'-Y-Z$, где атом X обладает максимальной валентностью, атом X' обладает валентностью поменьше, атом Y обладает самой низкой валентностью среди них, Z – s-p элемент [52]. Полуметаллические четырехкомпонентные сплавы Гейслера также следуют правилу Слейтера-Полинга (рисунок 1.13) [115]. В этих сплавах Гейслера также может наблюдаться структурное разупорядочение. В зависимости от позиций, на которых произошло атомное разупорядочение в решетке, разделяют несколько типов разупорядочения [2, 112, 113].

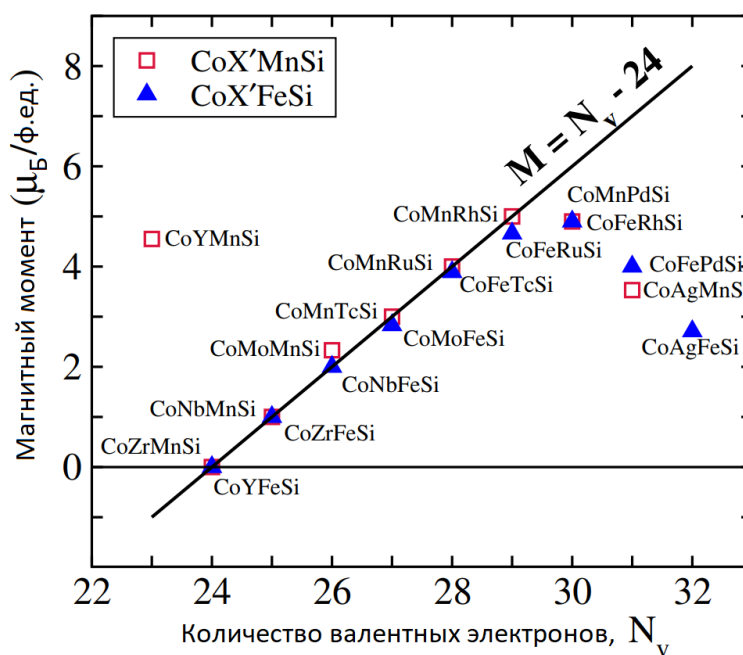


Рисунок 1.13 – Зависимость величины суммарного магнитного момента от количества валентных электронов для $CoX'Y'Si$ сплавов [115]

С прикладной точки зрения они имеют некоторые преимущества перед псевдотройными сплавами типа $X_2Y_{1-a}Y'_aZ$, поскольку случайное распределение атомов Y и Y' приводит к дополнительному рассеянию на беспорядке и, таким образом, длина спиновой диффузии становится очень короткой [116]. Поскольку такое рассеяние отсутствует в эквивалентных четырехкомпонентных сплавах Гейслера, следует ожидать, что устройства на их основе будут иметь малое рассеивание мощности.

1.6 Скомпенсированные ферримагнетики

Среди полных сплавов Гейслера скомпенсированные ферримагнетики представляют собой новый класс материалов, которые находят применение в области спинтроники. Благодаря устойчивости к внешним магнитным полям их использование в устройствах может значительно снижать энергопотери [13].

Полный скомпенсированный ферримагнетизм в полуметаллах имеет особый характер, плотности состояний для электронов с разнонаправленными спинами не одинаковы, как в обычных ферримагнетиках, но при этом материал имеет нулевой средний магнитный момент. Данный факт отражается в правиле Слейтера-Полинга [49, 50], согласно которому суммарный магнитный момент в полуметаллических полных сплавах Гейслера, в которых $X = Cr, Mn$, можно найти по формуле $M_t = Z_t - 24$, где Z_t – общее количество валентных электронов на элементарную ячейку [3, 14, 40].

В настоящий момент проводится поиск и исследование новых сплавов Гейслера, представляющих собой полностью скомпенсированные ферримагнетики и содержащих четыре элемента, три из которых относятся к переходным металлам, а четвертый относится к главной группе. Синтез данных соединений происходит путем замещения того или иного элемента другим в тройных полуметаллических сплавах [117 – 120] или путем комбинирования двух известных тройных полуметаллических сплавов в пропорции 1:1 [114].

Полностью скомпенсированный ферримагнетизм был теоретически предсказан в сплавах систем $Mn-Co-V-Al$, $Mn-Co-V-Si$ и $Mn-Co-V-Ga$ [117, 118, 121], а в ряде случаев возможен только при наличии некоторой степени беспорядка [118, 121]. Были предприняты попытки синтеза некоторых из предсказанных полуметаллических полностью скомпенсированных. Основными недостатками синтезированных соединений являются низкие температуры Кюри и температуры компенсации или низкая спиновая поляризация [117, 119, 120, 122], что является препятствием для применения сплавов в области спинтроники.

В настоящее время достигнуты самые высокие температуры Кюри в системах Mn-Co-V-Ga(Al) [123 –125]. Кроме того, в лентах $\text{Mn}_2\text{Co}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ga}$ было обнаружено практически полностью скомпенсированное состояние при температурах выше комнатной [123, 124]. Отсутствие полностью скомпенсированного состояния авторы объяснили возможным атомным беспорядком. Состав $\text{Mn}_2\text{Co}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ga}$ является промежуточным вариантом между соединениями Mn_2CoGa и Mn_2VGa . Другими словами, он может быть представлен как результат совместного синтеза этих соединений в пропорции 1:1. Оба состава имеют высокие температуры Кюри $T_C > 700$ К [126, 127]. В случае соединения Mn_2VGa этому могут способствовать сильные антиферромагнитные взаимодействия ближайших соседей Mn(I)-V в структуре $L2_1$ [128]. В случае соединения Mn_2CoGa высокая температура Кюри обусловлена сильными взаимодействиями ближайших соседей Mn(I)-Mn(II) и Mn(II)-Co, по некоторым данным также взаимодействиями вторых ближайших соседей Mn(I)-Co в структуре XA [129].

Замена V на Co в соединениях $\text{Mn}_2\text{V}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$) приводит к снижению температуры Кюри на 60 К до $x = 0,5$. При этом часть атомов Mn, согласно правилу заполнения, перемещается в позиции V и магнитное взаимодействие Mn-V ослабевает, появляются взаимодействия Mn(I)-Co. При $x = 0,5$ происходит структурный переход $L2_1$ -XA, и при дальнейшем замещении V на Co до $x = 1$ T_C увеличивается на 50 К, число пар Mn(I)-Mn(II) растет [124, 130]. Таким образом, можно сказать, что суммарная сила обменного магнитного взаимодействия в сплавах различается незначительно. Наоборот, при замещении Mn на Co в составах $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{VGa}$ ($x = 0,5, 0,75, 1$) температура Кюри снижается и коррелирует со значением полного магнитного момента [131]. В то же время для Co_2VGa $T_C \sim 350$ К [132, 133] соответственно ферромагнитное взаимодействие Co-V слабее антиферромагнитного взаимодействия Mn-V.

Свойства данных сплавов зависят от степени структурного упорядочения и распределения атомов в кристаллической решетке. Например, эпитаксиальные пленки $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{VAl}$ ($Z_t = 23$) демонстрировали величину суммарного магнитного момента 0,10 $\mu_B/\text{форм.ед.}$ при $T = 20$ К, в то время как величина суммарного магнитного момента для пленок с составом MnCoVAl ($Z_t = 24$) при такой же температуре составляла 1,09 $\mu_B/\text{форм.ед.}$ [134], что противоречит правилу Слейтера-Полинга [50], которому подчиняются также четырехкомпонентные сплавы Гейслера [52]. Практически полная компенсация в пленках наблюдалась из-за структурного беспорядка. Структурное упорядочение является необходимым требованием для высокой спиновой поляризации. Однако в некоторых случаях даже беспорядок $D0_3$ не может помешать сплавам Гейслера проявлять полуметаллическое поведение и обладать скомпенсированным состоянием [114].

Одним из способов получения скомпенсированного ферримагнетика является синтез состава, представляющего собой комбинацию двух сплавов Гейслера с одинаковым s -элементом в пропорции 1:1. На рисунке 1.14 представлены составы соединений, полученных таким способом [114].

Соединение	N_V	m_{tot}	m_X	m_Y
Mn_3Al	24	0.00	-1.42	2.84
Mn_3Ga	24	-0.01	-1.54	3.03
Mn_2VSi	23	0.97	-0.70	0.39
Mn_3Si	25	1.00	-0.88	2.69
$Mn_2(Mn_{0.5}V_{0.5})Si$	24	0.00	MnII: -0.88	MnI: 2.84; V: 0.52
Mn_2VAl	22	2.00	-1.52	0.95
Fe_2MnAl	26	2.00	-0.31	2.62
$(MnFe)(Mn_{0.5}V_{0.5})Al$	24	0.00	MnII: -1.53; Fe: -0.18	MnI: 2.79; V: 0.56

Рисунок 1.14 – Расчет составов скомпенсированных ферримагнетиков путем комбинирования полных сплавов Гейслера в пропорции 1:1. На рисунке представлены величины общего количества валентных электронов N_V , величины суммарных магнитных моментов m_{tot} , магнитных моментов атомов X m_X и магнитных моментов атомов Y m_Y [114]

Скомпенсированный ферримагнетик на основе Mn из двух соединений полного Гейслера можно получить при выполнении двух правил:

- 1) правило Слейтера-Полинга: суммарное количество валентных электронов в конечном составе должно быть равным 24 [49, 50];
- 2) правило Кюблера: атомы марганца в соединениях Гейслера всегда стремятся иметь высокий локализованный магнитный момент на позиции Y (4B), этот магнитный момент должны компенсировать магнитные моменты других атомов [41, 114].

Таким образом, выбираются два соединения с $N_V \neq 24$ и одинаковым элементом Z, чтобы при смешении их в соотношении 1:1 получить соединение с $N_V = 24$.

Авторы также установили, что даже частичного заполнения позиций Y атомами марганца достаточно для усиления локального магнитного момента на этой позиции [114].

Аналогично можно синтезировать соединения скомпенсированных ферримагнетиков путем замещения в разумных пределах одного элемента сплава полного Гейслера другим таким образом, чтобы привести величину суммарного количества валентных электронов к 24.

1.7 Постановка задачи исследования

С учетом вышеизложенного можно заключить, что исследования, направленные на поиск оптимальных составов сплавов Гейслера, обладающих высокой температурой Кюри, полуметаллическим поведением, а также скомпенсированным состоянием, являются в настоящий момент актуальной задачей.

Выбор ванадия в качестве легирующего элемента обусловлен его электронной структурой. Добавление ванадия позволяет снижать суммарное количество валентных электронов в сплавах Mn_2CoZ , что является необходимым условием для возможности достижения полностью скомпенсированного состояния. Свойства соединений сильно зависят от легирующих элементов. Различные научные группы исследовали влияние замещения того или иного элемента другим, однако к настоящему времени не были исследованы или синтезированы составы с одновременным замещением марганца на ванадий и кобальт. С одной стороны, антиферромагнитное взаимодействие Mn-V является наиболее сильным в сплавах Mn-V-Ga и отвечает за высокие значения температуры Кюри в то время, как наибольшей силой в сплавах Mn-Co-Ga обладают обменные взаимодействия Mn(I)-Mn(II) и Mn(II)-Co. С другой стороны, замещение марганца на кобальт приводит к ослаблению магнитных взаимодействий и снижению величины точки Кюри в сплавах Mn-Co-V-Ga(Al), вместе с этим замена ванадия на кобальт не ослабляет магнитного взаимодействия в этих сплавах.

В настоящей работе мы синтезировали составы Mn_2CoGa и Mn_2CoAl в виде массивных образцов и быстрозакаленных лент. Исследовали их магнитные, структурные и транспортные свойства. Затем теоретически было исследовано влияние замещения Co на V в соединениях Mn_2CoGa и Mn_2CoAl на структурные, магнитные и электронные свойства. На основе составов с теоретически предсказанным практически полностью скомпенсированным состоянием были синтезированы образцы $Mn_{2-2x}Co_{0,5+x}V_{0,5+x}Ga$ ($x = 0; 0,1; 0,20; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5$) и $Mn_{1,5}Co_{0,75}V_{0,75}Al$, исследованы их магнитные и транспортные свойства с целью определения влияния одновременного замещения марганца кобальтом и ванадием на них.

Глава 2. Методики и исследования

2.1 Исходные материалы и получение слитков

Для изготовления образцов использовались куски чистых металлов Mn (99,95 массовых долей, %), Co (99,9 массовых долей, %), Al (99,9 массовых долей, %), Ga (99,999 массовых долей, %) и V (99,7, массовых долей, %).

Слитки с номинальным составом Mn_2CoGa были получены методом индукционной плавки с использованием индукционной печи MC 100 V (Indutherm, Германия) с последующим медленным охлаждением. Приготовленные навески были помещены в конусный корундовый высокоплотный тигель с добавкой двуокиси титана ТК-349-Л, а затем тигель был помещен в камеру индукционной печи MC 100 V Indutherm. На рисунке 2.1 представлена схема процесса индукционного нагрева.

При пропускании через индуктор переменного тока вокруг индуктора возникает переменное магнитное поле. Это магнитное поле пронизывает заготовки в тигле и приводит к появлению в них индуцированного тока, причем плотность тока зависит от частоты магнитного потока, а также от геометрических размеров и параметров материала (магнитная проницаемость, удельное электрическое сопротивление). С увеличением удельного электросопротивления и уменьшением магнитной проницаемости глубина проникновения тока становится выше (магнитная проницаемость ферромагнетиков резко уменьшается и становится равной единице при пересечении температуры Кюри). Разогрев заготовок индуцированными токами происходит в соответствии с законом Джоуля-Ленца, согласно которому в участке цепи выделяемое в единицу времени количество теплоты пропорционально произведению квадрата силы тока на участок на сопротивление этого участка.

Индукционная плавка была произведена в инертной атмосфере аргона при максимальной температуре $\sim 1500^\circ\text{C}$ в течение 5 минут.

Слитки с номинальным составом Mn_2CoAl , а также $Mn_{2-2x}Co_{0,5+x}V_{0,5+x}Ga$ ($x = 0; 0,1; 0,20; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5$) были получены методом индукционной плавки в атмосфере аргона с последующей закалкой в медную изложницу, навески помещались в керамический тигель, плавка производилась также в течение 5 минут.

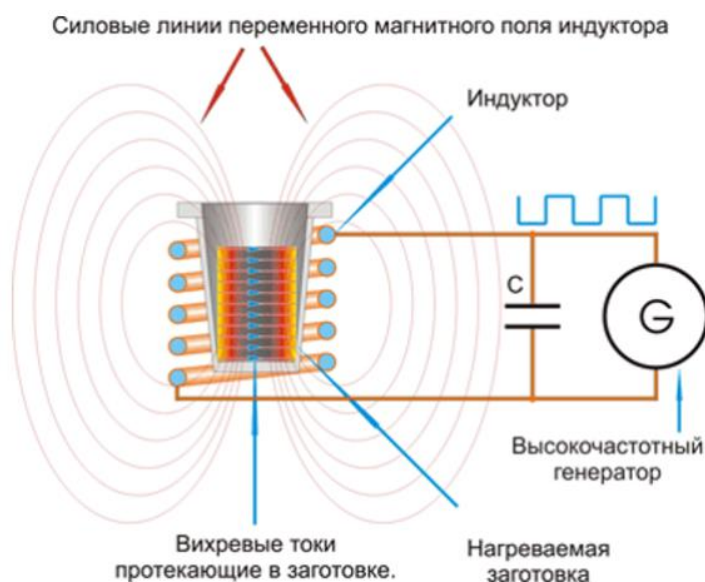


Рисунок 2.1 – Схема процесса индукционного нагрева

Слитки с номинальным составом $Mn_{1,5}Co_{0,75}V_{0,75}Al$ были получены методом дуговой плавки с использованием сварочного аппарата Gold Star 402 (Miller Electric, США) в атмосфере аргона. При дуговой плавке используется тепловой эффект электрической дуги, возникающей при достаточной разности потенциалов между двумя разнополярными электродами при наличии воздушного мостика (диэлектрической газовой прослойки).

С целью достижения требуемой стехиометрии, в связи с тем, что каждый чистый элемент имеет разное сродство к кислороду, и зачастую подготовка рабочей камеры печи не позволяет устранить кислород полностью, для каждого состава экспериментальным путем были подобраны массы чистых элементов в навесках (избыток или недостаток).

2.2 Получение быстрозакаленных лент методом спиннингования

Часть слитков была использована для спиннингования быстрозакаленных лент на установке Melt Spinner SC (Edmund Buhler GmbH, Германия). Основные параметры спиннингования были следующими: диаметр барабана – 22 см, ширина зазора между барабаном и соплом кварцевой ампулы – 200 мкм, давление в рабочей зоне – 0,5 атм (недостаток), давление в кварцевой ампуле – 0,7 атм (избыток), температура разливки для Mn_2CoGa составляла ~ 1500 °C, для Mn_2CoAl ~ 1450 °C, для $Mn_{2-2x}Co_{0,5+x}V_{0,5+x}Ga$ ~ 1250 – 1300 °C и для $Mn_{1,5}Co_{0,75}V_{0,75}Al$ – 1420 °C, скорость вращения медного барабана выбиралась в зависимости от состава слитков и варьировалась в диапазоне от 12 до 25 м/с.

Куски полученных сплавов загружались в кварцевую ампулу и помещались в рабочую камеру Melt Spinner SC. Спиннингование происходило в атмосфере аргона, под

разницей давлений расплавленный с помощью индуктора металл выливался на вращающийся барабан. Вращение охлаждаемого изнутри барабана обеспечивало уход готовой ленты из зоны формирования, а также теплоотвод через постоянно сменяющуюся охлаждаемую подложку. Состав сплава, скорость охлаждения, характер теплоотвода, разница температур в тигле и на поверхности барабана – все эти параметры влияют на структуру и свойства получаемых лент. При этом чем выше скорость охлаждения, тем больше подавляется рост и зарождение кристаллов ($10^5 - 10^6$ К/с) [135]. На рисунке 2.2 приведена схема процесса спиннингования.

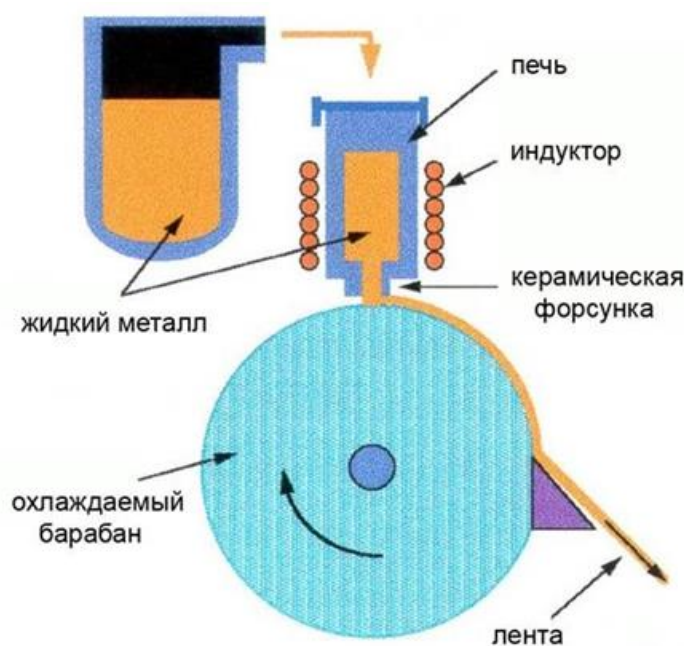


Рисунок 2.2 – Схема процесса спиннингования

При изготовлении лент $Mn_{2-2x}Co_{0,5+x}V_{0,5+x}Ga$ скорость вращения барабана уменьшалась по мере уменьшения содержания Mn в образцах. Опытным путем было обнаружено, что добавление ванадия увеличивает хрупкость полученных лент, вместе с тем уменьшается вязкость расплава. Таким образом, для получения лент такой толщины, при которой их удобно использовать для дальнейших исследований, для каждого состава индивидуально выбиралась скорость вращения барабана при сохранении постоянства остальных параметров спиннингования.

Скорость вращения медного барабана и толщина полученных лент представлены в таблице 2.1. Ширина полученных лент была около 2 мм.

Таблица 2.1 – Скорость вращения барабана и толщина полученных лент

Номинальный состав образца	Скорость вращения медного барабана, м/с	Толщина ленты, мкм
Mn_2CoGa	25	35
Mn_2CoAl	20	35
$\text{Mn}_2\text{Co}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ga}$	25	27
$\text{Mn}_{1,8}\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,6}\text{Ga}$	25	30
$\text{Mn}_{1,6}\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,7}\text{Ga}$	25	20
$\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Ga}$	20	34
$\text{Mn}_{1,4}\text{Co}_{0,8}\text{V}_{0,8}\text{Ga}$	20	30
$\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{0,9}\text{V}_{0,9}\text{Ga}$	12	25
MnCoVGa	12	36
$\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$	20	20

Внешний вид образцов в виде лент представлен на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Внешний вид лент Mn_2CoGa (слева) и Mn_2CoAl (справа)

2.3 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия

Исследование микроструктуры проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega 3 (Tescan GmbH, Германия) с использованием отраженных и вторичных электронов и ускоряющим напряжением 20 кВ, термокатод из вольфрама. Микроскоп оборудован дополнительной приставкой, позволяющей проводить EDX–анализ (INCA SDD X-MAX, Oxford Instruments). Погрешность определения содержания химических элементов около 1%.

Основное геометрическое условие – образцы для исследований должны быть не выше 145 мм.

Программное обеспечение позволяет сохранять микрофотографии с высоким разрешением во многих форматах, архивировать их в системе для последующего просмотра и обработки, а также проводить геометрические измерения на полученном снимке [136].

2.4 Рентгенофазовый анализ образцов

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометрах MiniFlex 600 (Rigaku, Япония) и ДРОН-4 (ЛНПО «Буревестник», Россия) с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ излучения при комнатной температуре. Образцы предварительно были измельчены в порошок в керамической ступке.

С помощью дифрактометра MiniFlex 600 методами рентгеновской дифрактометрии можно получить информацию о качественном и количественном фазовом составе кристаллических образцов, наилучшая чувствительность высокоскоростного детектора D/teX обеспечивается, если образцы имеют порошкообразную форму. Мощность источника рентгеновского излучения дифрактометра составляет 600 Вт, в наличии функция автоматической загрузки образцов в камеру [137].

Рентгеновский дифрактометр ДРОН-4 также предназначен для проведения рентгеноструктурных исследований поликристаллических материалов. В дифрактометре используется фокусировка по Бреггу-Брентано, которая допускает вращение образца в собственной плоскости. Регистрация дифракционной картины осуществляется с помощью различных счетчиков квантов рентгеновского излучения.

Из полученных дифрактограмм по закону Брэгга вычислялись параметры решетки образцов. Центры тяжести рефлексов определялись с использованием функции псевдо-Войта. Точность определения параметра составляет 0,001 Å.

2.5 Просвечивающая электронная микроскопия

Часть исследований микроструктуры проводилось на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) высокого разрешения JEOL JEM-2100 (JEOL Ltd., Япония). Ускоряющее напряжение – до 200 кВ, катод – LaB₆, увеличение от X50 до X1500000, предельное разрешение – 0,19 нм. Микроскоп оснащен гониометром с большими углами наклона, цифровой камерой высокого разрешения, а также аналоговой камерой для регистрации изображений на фотопленку [138].

Образцы для исследования предварительно должны подвергаться пробоподготовке, в качестве которой выступает травление ионами аргона (ионная полировка).

2.6 Исследование транспортных и гальваномагнитных свойств

Удельное электросопротивление образцов исследовалось на установке для измерения гальваномагнитных свойств (CRYOTEL, Россия). Установка дает возможность получать температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ в температурном диапазоне от 80 до 375 К. Верхний предел температурного диапазона связан с рабочими температурами датчика Холла, закрепленного с обратной стороны экспериментальной вставки. Через образец могут пропускаться токи от 1 мкА до 100 мА. Точность измерения встроенных вольтметров – $100 \text{ нВ} \pm 0,05\%$.

Установка состоит из криостата (охлаждающим компонентом является азот), измерительной вставки, электромагнита и электроприборов, с помощью которых можно регистрировать сигнал и управлять экспериментом.

Азотный криостат (рисунок 2.4) позволяет поддерживать низкую температуру в рабочей камере.

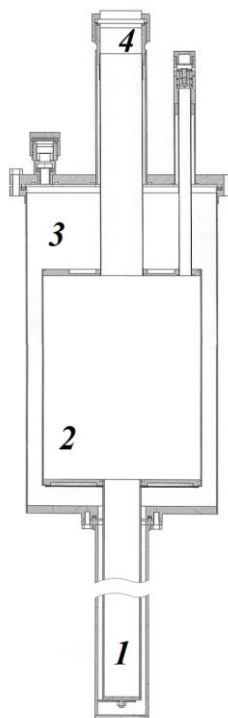


Рисунок 2.4 – Схема криостата установки для измерения гальваномагнитных свойств

Шахта с образцом 1 располагается между полюсами электромагнита. Подача азота в нее происходит через капилляр из азотного резервуара 2, находящемся внутри вакуумного резервуара 3. Измерительная ячейка расположена на конце вставки, что позволяет ей всегда находиться в потоке криогенной жидкости. Изменение потока криогенной жидкости

позволяет регулировать температуру образца, регулировка температуры происходит также с помощью резистивного нагревателя на теплообменнике. Фланец шахты 4 предназначен для замены образцов.

При монтаже к брускам подводятся пять контактов (рисунок 2.5): через два контакта, приставленных сверху к поверхности образца, пропускается ток, с помощью трех торцевых снимаются значения удельного электросопротивления и сопротивления Холла. Наилучший крепеж контактов осуществляется с помощью точечной сварки и последующем нанесении серебряной пасты для улучшения фиксации. Данные операции позволяют минимизировать сопротивление контактов до 0,5 Ом.

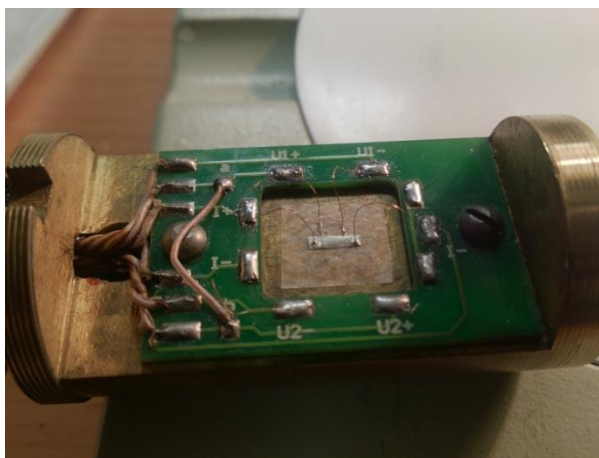


Рисунок 2.5 – Измерительная вставка и образец с подключенными контактами

Данная установка предназначена также для исследования эффекта Холла в полях, достигающих 10 кЭ. Эффект Холла впервые был обнаружен Эдвином Холлом [139], его физический смысл состоит в возникновении благодаря действию силы Лоренца ЭДС, поперечной протеканию тока, при приложении магнитного поля при условии ортогональности всех трех компонентов (рисунок 2.6). Данный эффект впоследствии был назван нормальным эффектом Холла. В зависимости от типа носителей заряда (электрона или дырки) возникающая ЭДС Холла может быть отрицательной и положительной.

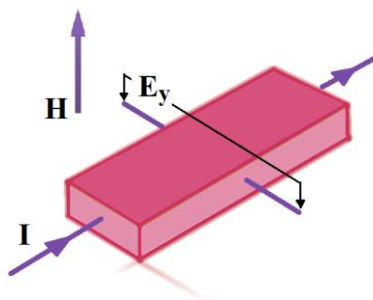


Рисунок 2.6 – Схема возникновения ЭДС Холла

Сопротивление Холла ферромагнитных материалов помимо нормального вклада содержит также аномальный, связанный со спин-орбитальным взаимодействием. В этом случае формула холловского сопротивления принимает вид:

$$r_H = R_0 \cdot B_z + 4 \cdot \pi \cdot R_s \cdot M_z \quad (2.1)$$

где R_0 – нормальный коэффициент Холла, $\text{см}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$,

B_z – магнитная индукция, Гс;

R_s – аномальный коэффициент Холла, $\text{см}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$

M_z – компонента намагниченности, Гс

Нормальный коэффициент Холла можно определить при высоких полях (выше полей насыщения), зная удельное сопротивление Холла и величину магнитной индукции:

$$R_0 = r_H / B_z \quad (2.2)$$

В присутствии высоких полей слагаемое, относящееся к аномальному эффекту, становится константой (не зависит от магнитного поля). В области слабых полей сопротивление в общем случае наоборот пропорционально намагниченности и нормальная составляющая намного меньше аномальной.

Определение нормального коэффициента Холла позволяет вычислить концентрацию носителей заряда:

$$n = 1 / (q \cdot R_0) \quad (2.3)$$

где q – электрический заряд, Кл.

Концентрацию носителей заряда на элементарную ячейку можно вычислить, умножив n на объем элементарной ячейки. Зная концентрацию носителей, можно определить их холловскую подвижность:

$$\mu_H = R_0 \cdot \sigma = R_0 / \rho \quad (2.4)$$

Для получения температурных зависимостей удельного электросопротивления выше 375 К использовалась установка для измерения сопротивления и коэффициента термоЭДС (CRYOTEL, Россия) с высокотемпературной вставкой. Установка также использовалась для измерения коэффициента термоЭДС от температуры 80 К. В установке

реализована четырехконтактная методика измерения на постоянном токе в режиме с коммутацией тока через образец. Установка включает в себя измерительную вставку, набор электронных приборов, обеспечивающих регистрацию сигналов и управление экспериментом, компьютер. Для измерения удельного электросопротивления к образцу подпружинены медные контакты I_1 и I_2 , при помощи которых через образец пропускается электрический ток I . Величина тока варьируется в пределах от 1 мкА до 100 мА. Расстояние между соседними спаями термопар и токовыми контактами определяется геометрией ячейки и равно 3 мм. При расчете удельного сопротивления образца используются значения напряжений U_4 и U_5 , измеряемых между платиновыми проводами термопар s_1-s_3 и s_1-s_2 , расположенных на расстояниях $l = 9$ и 3 мм соответственно (рисунок 2.7). Нагрев измерительной ячейки осуществляется посредством ее помещения в камеру трубчатой печи и последующего нагрева последней. Установка включает в себя измерительную вставку, набор электронных приборов, обеспечивающих регистрацию сигналов и управление экспериментом, и компьютер. Диапазон измеряемых сопротивлений образца 0 – 200 кОм. Точность измерения коэффициента термоЭДС для канала 1 (9 мм) – $\pm(0.5 \text{ мкВ/К} + 4\%)$, для канала 2 (3 мм) – $\pm(0.5 \text{ мкВ/К} + 10\%)$. Точность измерения удельного сопротивления – 15 %.

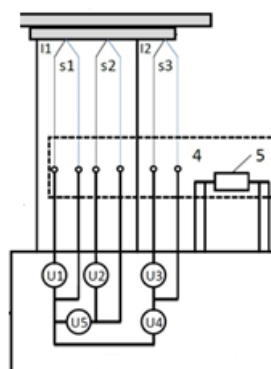


Рисунок 2.7 – Блок-схема измерительной вставки установки для измерения сопротивления и коэффициента термоЭДС

2.7 Исследование магнитных свойств образцов

Измерение магнитных свойств при низких температурах в температурном диапазоне 5 – 400 К проводились на установке для измерения физических свойств Physical Property Measurement System PPMS-9 (Quantum Design, США) и на установке для измерения магнитных свойств Magnetic Property Measurement System MPMS-5S (Quantum Design, США) (от 4,2 до 350 К). Экспериментальные поля достигали 50 кЭ.

PPMS-9 позволяет исследовать физические свойства образцов в широких температурных пределах. Гелиевый рефрижератор обеспечивает автономность работы оборудования от заливки криогенной жидкости. Вращательный механизм позволяет проводить измерения образцов в магнитном поле с поворотом по горизонтали на 360° . Геометрические размеры образцов не должны превышать $(2 \times 2) \text{ мм}^2$. С помощью установки можно получить информацию о транспортных и магнитных свойствах, теплопроводности, теплоемкости и др. Программное обеспечение установки имеет возможность описывать сложные физические процессы по данным, полученным из измерений [140]. Погрешность определения напряженности магнитного поля составляет около 0,02%.

Установка MPMS-5S предназначена для проведения измерений в постоянном магнитном поле и воспроизведения напряженности постоянного магнитного поля в центре сверхпроводящего соленоида. Принцип действия установки основан на детектировании сквидом магнитного момента образца. Установка состоит из двух частей: сосуда Дьюара, в котором находится система измерительных датчиков, исполнительных механизмов, и системы автоматического контроля измерительного процесса. Образец, укрепленный на штоке транспорта, приводится в возвратно-поступательное шаговое движение в сверхпроводящем градиентометре второго порядка. Ось движения образца параллельна оси градиентометра, а вектор магнитного момента, индуцируемый внешним магнитным полем, ориентирован перпендикулярно плоскости катушек градиентометра. При движении образца, в градиентометре индуцируется сверхпроводящий ток, передающийся через разделительный трансформатор на сигнальную катушку. Сквид детектирует магнитное поле сигнальной катушки. Намагничивание образца происходит в сверхпроводящем соленоиде. Магнитное поле создается сверхпроводящим соленоидом в его геометрическом центре. Напряженность магнитного поля определяется по силе сверхпроводящего электрического тока. Управление процессом измерений, сбор и представление измерительной информации осуществляется с помощью персонального компьютера со специализированным программным обеспечением. Управление газом и другими вспомогательными функциями происходит автоматически. Результаты измерений записываются в виде специализированных файлов на персональном компьютере.

Измерение магнитных свойств в температурном диапазоне от 300 до 773 К проводились на вибрационном магнитометре Lakeshore VSM-7400 (Lake Shore Cryotronics, Inc., США).

В установке VSM магнитный образец помещается внутрь однородного магнитного поля для намагничивания образца. Затем образец физически вибрирует синусоидально, как правило, с помощью пьезоэлектрического материала. Индуцированное напряжение в

измерительной катушке пропорционально магнитному моменту образца, но не зависит от силы приложенного магнитного поля. Скорость на нагрев составляет 5 К/мин.

2.8 Теоретический расчет при помощи VASP

Теоретические вычисления были проведены в рамках теории функционала плотности (DFT – density functional theory) с расчетами периодических граничных условий с использованием метода присоединенных плоских волн (PAW – projector augmented wave) [141] и функционала Пердю–Бурке–Эрнзерхофа (PBE – Perdew-Burke-Ernzerhof) [142] с помощью *ab initio* программы полной энергии и молекулярной динамики VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [143 – 145]. Все расчеты проводились с выборкой k-точек Монкхорста-Пака $4 \times 4 \times 4$ и энергией отсечки 500 эВ. Допуск сходимости для расчетов был выбран как разница полной энергии в пределах 10^{-6} эВ/атом. Для псевдопотенциалов использовали следующие электронные конфигурации: Mn ($3p^6 3d^5 4s^2$), Co ($3d^7 4s^2$), V ($3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$), Ga ($3s^2 3p^1 3d^{10}$), Al ($3s^2 3p^1$). Все расчеты проводились с использованием суперячеек $2 \times 2 \times 2$ структур ХА и L2₁, состоящих из 128 атомов. Магнитные моменты рассчитывались с использованием формализма DDEC6 [146, 147].

Глава 3. Свойства сплавов Гейслера Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga$)

3.1 Химический состав и структура образцов

В рамках работы были изготовлены образцы с номинальным составом Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga$) в форме массивных образцов и быстрозакаленных лент. Методом энергодисперсионной спектроскопии был определен реальный химический состав образцов, представленный в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав образцов Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga$)

Номинальный состав образца	Химический состав слитка	Химический состав быстрозакаленной ленты
Mn_2CoAl	$Mn_{2,04}Co_{0,94}Al_{1,02}$	$Mn_{2,01}Co_{1,03}Al_{0,96}$
Mn_2CoGa	$Mn_{1,99}Co_{1,01}Ga_{1,00}$	$Mn_{2,07}Co_{1,00}Ga_{0,93}$

На рисунках 3.1 и 3.2 представлены результаты рентгенофазового анализа образцов.

Рентгенофазовый анализ показал, что массивные образцы имеют незначительное количество примесной фазы. В случае с Mn_2CoGa гомогенизирующий отжиг решает проблему, после отжига образцы становятся преимущественно однофазными. Отжиг не приводит к гомогенизации состава Mn_2CoAl , а наоборот способствует еще большему выделению второй фазы, что может быть связано с наличием двухфазной области вплоть до высоких температур в фазовой диаграмме [148]. Закалка из жидкого состояния максимально предотвращает выделение второй фазы, но даже в этом случае количество требуемой фазы не достигает 100 %. Фазовые составляющие и их количество в образцах указаны в таблице 3.2.

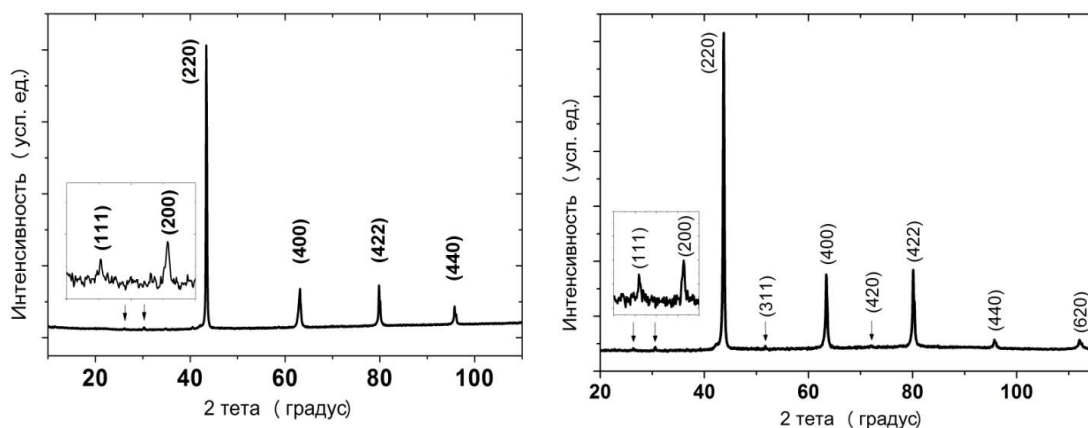


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы слитков (слева) и быстрозакаленных лент (справа) состава Mn_2CoGa

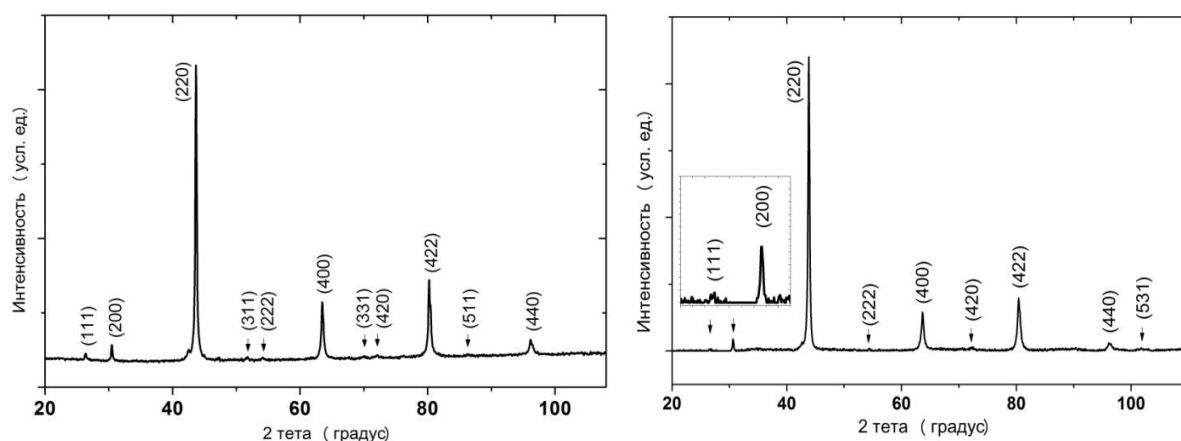


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы слитков (слева) и быстрозакаленных лент (справа) состава Mn_2CoAl

Таблица 3.2 – Фазовый состав образцов системы Mn_2CoZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$)

Образец	Фазовые составляющие	Количество требуемой фазы
Mn_2CoGa (слитки)	Mn_2CoGa , $\beta\text{-Mn}$	95 %
Mn_2CoAl (слитки)	Mn_2CoAl , $\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{0,25}$	93 %
Mn_2CoGa (ленты)	Mn_2CoGa , $\beta\text{-Mn}$	97 %
Mn_2CoAl (ленты)	Mn_2CoAl , $\beta\text{-Mn}$	97 %

Индексирование пиков выявило, что все составы имеют ГЦК решетку (пространственная группа 216: $F\bar{4}3m$).

Касаемо кристаллической структуры сплава Mn_2CoGa авторы придерживаются двух взглядов. Одни считают, что сплав имеет структуру $L2_{1b}$, мотивируя это тем, что исследований, проведенных с помощью рентгенофазового анализа недостаточно для точного определения атомного расположения, потому что в таком случае не учесть коэффициент рассеяния переходных 3d-элементов, помимо этого, результаты структурного исследования методом высокоугловой сканирующей трансмиссионной микроскопии (STEM-HAADF) [109] указывают на упорядочение по $L2_{1b}$ -типу. Другие считают, что структура принадлежит к Hg_2CuTi -типу, основываясь на рентгенофазовом анализе, методе Ритвельда и первопринципных расчетах, показывающих, что Hg_2CuTi -тип энергетически более выгоден, чем $L2_1$ [96]. Считается, что если атомный номер $Z(Y) > Z(X)$ (в нашем случае $Z(\text{Co}) > Z(\text{Mn})$), то формируется структура Гейслера инверсного типа. К тому же, как известно, данный сплав именно в такой структурной конфигурации следует правилу Слейтера-Полинга, что подтверждается как теоретически, так и экспериментально. Интенсивность рефлексов (111) и (200) сопоставима с их интенсивностью в отоженных

образцах, таким образом, сверхструктурное упорядочение может наблюдаться и в неотожженных образцах Mn_2CoGa . Те же самые рассуждения касаются и образцов в виде лент. По данным рентгенофазового анализа были определены параметры решетки, равные $a = 5,871 \text{ \AA}$ и $a = 5,868 \text{ \AA}$ для массивных образцов и быстрозакаленных лент Mn_2CoGa соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными [107].

Параметры решетки для образцов Mn_2CoAl равнялись $a = 5,862 \text{ \AA}$ и $a = 5,858 \text{ \AA}$ для балок и лент соответственно. Для понимания типа упорядочения и разупорядочения в сплавах Гейслера исследуется соотношение интенсивностей пиков (111)/(200) и (200)/(220). По соотношению пиков для Mn_2CoAl можно судить о частичном разупорядочении по типу B2, причем степень разупорядочения для образцов в виде лент выше, чем для массивных образцов, что может быть связано с заниженным содержанием элемента главной группы.

Стоит заметить, что для обоих сплавов данной системы параметры решетки у массивных образцов и быстрозакаленных лент равнозначного состава практически одинаковые.

Результаты сканирующей электронной микроскопии также демонстрируют наличие вторичных фаз в образцах. Для образцов Mn_2CoGa вторичная фаза равномерно распределена по объему образцов (рисунок 3.3), в таком количестве она не оказывает заметного влияния на свойства материала. В образцах Mn_2CoAl вторичная фаза распределена преимущественно вдоль границ зерен, что наиболее заметно у быстрозакаленных лент (рисунок 3.4).

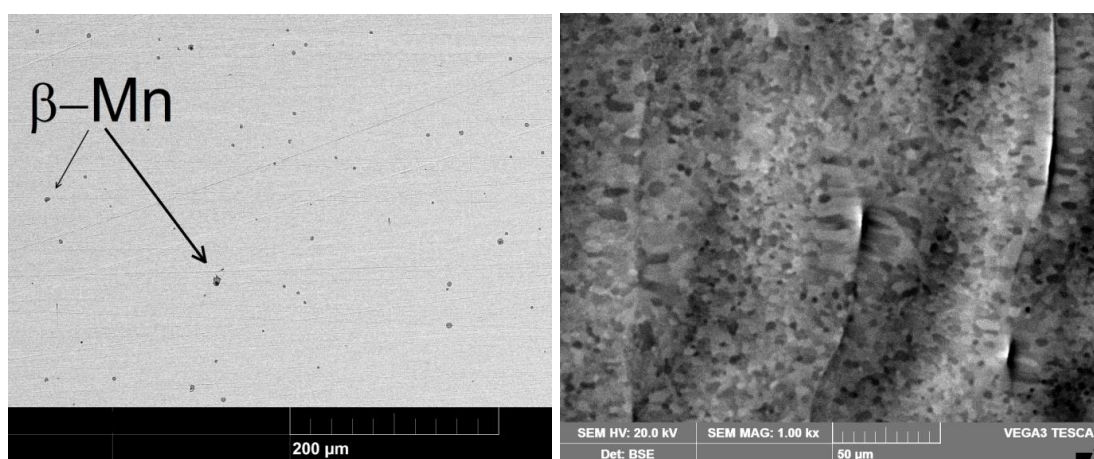


Рисунок 3.3 – Микрофотографии слитков (слева) и быстрозакаленных лент (справа) состава Mn_2CoGa

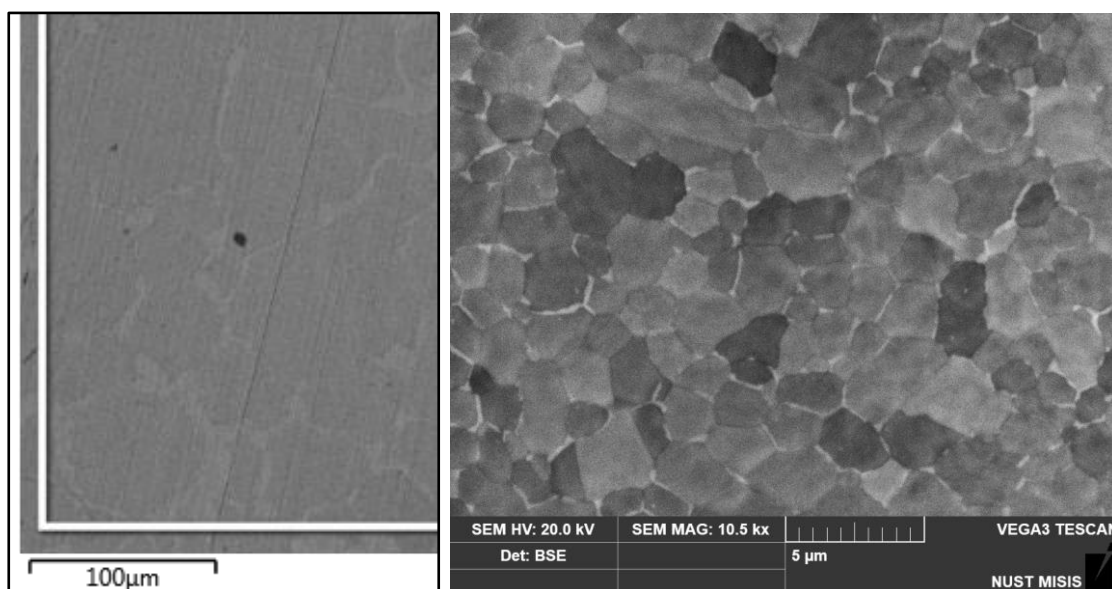


Рисунок 3.4 – Микрофотографии слитков (слева) и быстрозакаленных лент (справа) состава Mn_2CoAl

3.2 Магнитные свойства системы Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga$)

На рисунке 3.5 представлены температурные зависимости намагниченности для образцов Mn_2CoGa и Mn_2CoAl в виде быстрозакаленных лент при приложении магнитного поля напряженностью 10 кЭ. При $T < 300$ К (до $0,41T_C$) экспериментальная кривая намагниченности для Mn_2CoGa может быть хорошо описана законом Блоха (вставка на рисунке 3.5):

$$M(T) = M(0)[1 - \alpha T^{3/2}], \quad (3.1)$$

где $M(T)$ – самопроизвольная намагниченность,

$M(0)$ – намагниченность насыщения (при $T = 0$ К),

α – постоянная, характерная для данного вещества,

T – температура.

Температурная зависимость намагниченности для Mn_2CoAl закону Блоха не подчиняется. Закон Блоха выполняется для низких температур в том случае, когда снижение намагниченности связано с ростом числа магнонов, имеющих квадратичную зависимость энергии от волнового вектора $\varepsilon(k) \sim k^2$. Рост числа магнонов при этом пропорционален $T^{3/2}$. Расхождение эксперимента с законом Блоха при повышении температуры может быть связано со взаимодействием магнонов между собой, а также

возбуждением магнонов, имеющих большие значения волновых векторов и неквадратичную зависимость $\varepsilon(k)$.

При температуре $T > 300$ К намагниченность Mn_2CoGa демонстрирует аномалию при $T \approx 500$ К. Эта аномалия может возникать из-за взаимосвязи между двумя магнитными подрешетками ферримагнетика. При определенных условиях эта связь может привести к появлению точки компенсации в так называемых ферримагнетиках N-типа [122, 149]. Кривая намагниченности $M(T)$ для состава Mn_2CoAl такого поведения не проявляет. Измерения температурных зависимостей намагниченности позволили определить температуру Кюри T_C , которая оказалась равной $T_C = 728$ К для соединения с Ga в качестве третьего элемента и $T_C = 736$ К для соединения с Al. T_C была определена как локальный минимум частной производной намагниченности M по температуре T , $\partial M/\partial T$. Полученные значения достаточно хорошо согласуются с литературными данными для отоженных образцов Mn_2CoGa [93, 96, 106] и превышают аналогичные значения для массивных образцов и пленок Mn_2CoAl [107, 111, 150]. Причиной высокой температуры Кюри в этих соединениях являются сильные обменные взаимодействия между парами атомов $\text{Mn(A)}-\text{Mn(B)}$ и $\text{M(B)}-\text{Co(C)}$ [93].

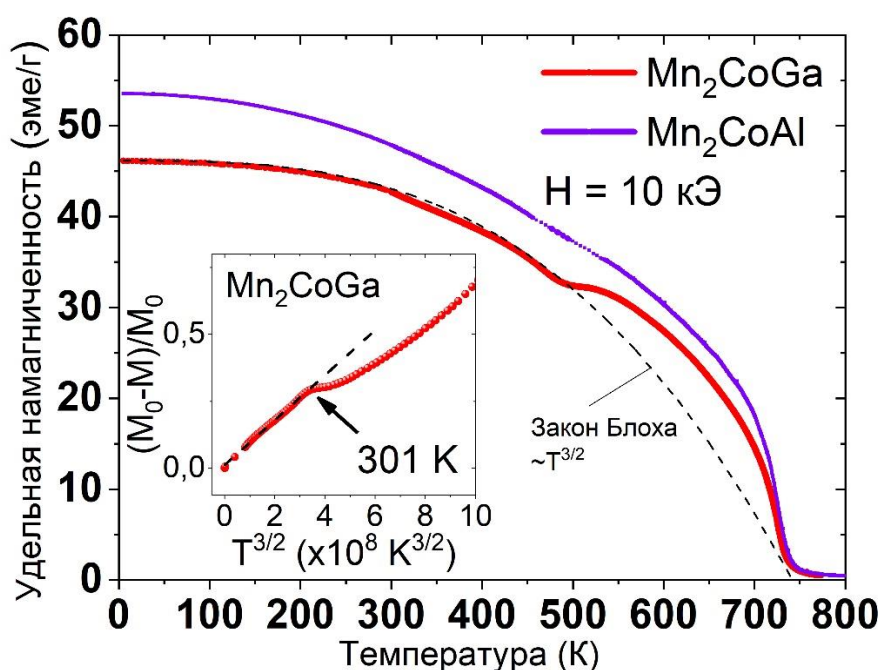


Рисунок 3.5 – Температурные зависимости удельной намагниченности M для Mn_2CoGa и Mn_2CoAl . На вставке показана зависимость $(M_0 - M)/M_0 - T^{3/2}$ для Mn_2CoGa

Согласно теоретическим расчетам [60, 103, 151] в данных сплавах магнитный момент атома Mn(A) мал и ориентирован антипараллельно магнитным моментам Mn(B) и

Co(C), поэтому магнитный момент Mn(A) частично компенсирует магнитный момент Mn(B), что приводит к ферримагнитным свойствам составов. Полевые зависимости удельной намагниченности при $T = 5$ К представлены на рисунке 3.6. Значения намагниченности насыщения составляют $47,6 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ для Mn_2CoGa и $52,1 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ для Mn_2CoAl . Были рассчитаны величины суммарного магнитного момента на формульную единицу, они составляли $m_t = 2,03 \text{ мБ/ф.е.}$ и $m_t = 1,83 \text{ мБ/ф.е.}$ для Mn_2CoGa и Mn_2CoAl соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными [93, 103, 106]. Кроме того, это соответствует правилу Слейтера-Полинга для сплавов Гейслера Mn_2YZ :

$$m_t = Z_t - 24, \quad (3.2)$$

где m_t – суммарный магнитный момент,

Z_t – количество валентных электронов [151].

Наличие данного обстоятельства может служить признаком полуметаллического поведения соединений. Отклонения в $0,17 \text{ мБ/ф.е.}$ для Mn_2CoAl могут быть связаны с наличием примесных фаз в образцах.

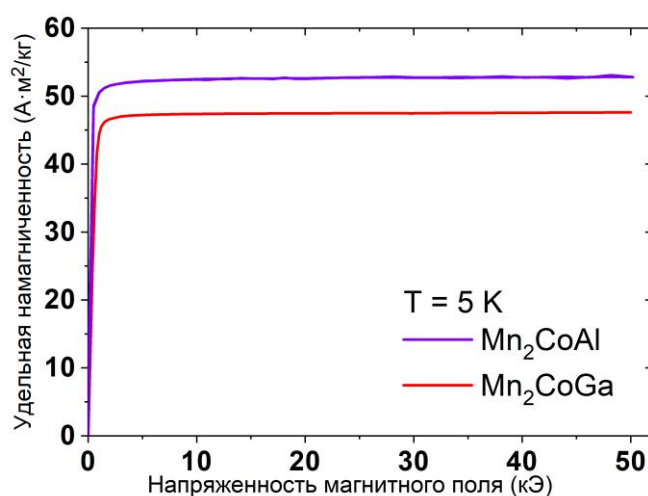


Рисунок 3.6 – Полевые зависимости удельной намагниченности для Mn_2CoGa и Mn_2CoAl при $T = 5$ К

Полевые зависимости удельной намагниченности образцов имеют вид, типичный для ферромагнитных материалов. В качестве примера на рисунке 3.7 представлены зависимости $M(H)$ для образца Mn_2CoGa в температурном диапазоне $5 - 300$ К. Видно, что абсолютные значения намагниченности уменьшаются с ростом температуры, что соответствует кривой $M(T)$ (рисунок 3.5)

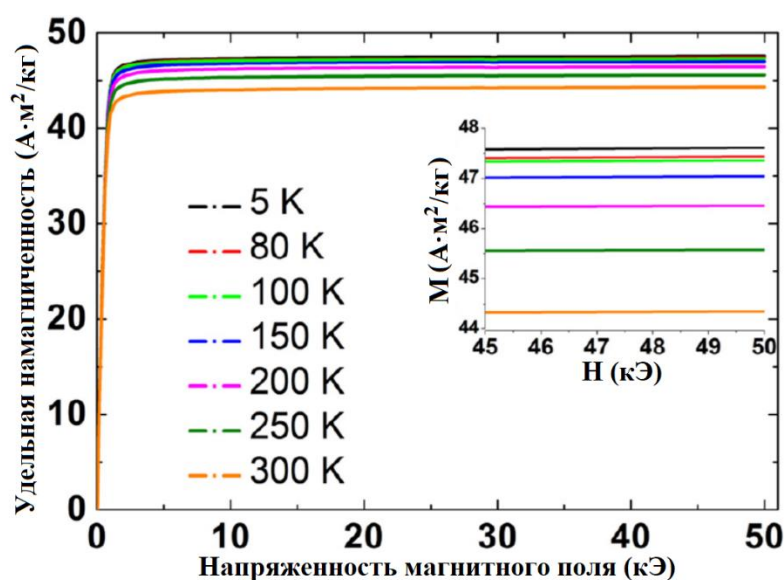


Рисунок 3.7 – Полевые зависимости удельной намагниченности для Mn_2CoGa

3.3 Транспортные свойства системы Mn_2CoZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$)

Рисунок 3.8 показывает температурную зависимость удельного электросопротивления для образца Mn_2CoGa в диапазоне от 2 К до 950 К. Значения сопротивления образцов Mn_2CoGa нетипично высокие для металлов, при комнатной температуре они достигают ~ 250 мкОм·см.

Результирующее сопротивление складывается из сопротивлений, связанных по отдельности с каждым типом рассеяния. По виду кривой можно судить о преобладающей роли того или иного вклада. Измерение удельного сопротивления также является способом косвенного определения полуметаллического характера соединений.

Кривая $\rho(T)$ Mn_2CoGa имеет металлический характер в температурном интервале от 2 до 450 К. При температурах выше 450 К кривая сопротивления приобретает полупроводниковый характер. Так как температура Кюри намного выше 450 К, данное поведение противоречит простой картине механизмов рассеяния носителей заряда в магнитоупорядоченных металлах, при которой вклад в общее сопротивление от рассеяния на магнонах возрастает вплоть до температуры Кюри. Отрицательный температурный коэффициент сопротивления выше 450 К может объясняться образованием псевдощели, как это было обнаружено для $\text{Fe}_{1,98}\text{V}_{1,02}\text{Al}$ [152].

Более детальное рассмотрение кривой $\rho(T)$ позволяет предположить, что имеет место изменение механизмов рассеяния при $T \sim 200$ К. В низкотемпературной области при $T < 200$ К кривая аппроксимируется как $\rho(T) = A + BT^{1/2} + CT^2 + DT^{9/2}$. При этом основной

вклад до температуры $T = 19$ К в сопротивление вносит слагаемое $BT^{1/2}$, связанное с электрон-электронным взаимодействием в присутствии беспорядка, затем до $T = 200$ К доминирует коэффициент при T^2 . Зависимость T^2 достаточно распространена для $\rho(T)$ ферромагнитных металлов и может быть связана как с электрон-электронным, так и с электрон-магнонным рассеянием. Поскольку для полностью поляризованных полуметаллов зависимость $\rho(T) \sim T^2$, связанная с электрон-магнонным рассеянием, должна отсутствовать в электрическом сопротивлении [153], то можно заключить, что если Mn_2CoGa является полуметаллом, зависимость $\rho(T) \sim T^2$ может быть связана с электрон-электронным рассеянием. Однако при этом вклад от магнон-магнонного рассеяния, который считается признаком полуметаллических свойств, является самым слабым из всех (отрицательный коэффициент D). Таким образом, из наших данных не следует, что Mn_2CoGa – классический полуметалл.

В температурном диапазоне 200 – 300К доминирующий вклад вносит слагаемое, отвечающее за электрон-фононное рассеяние. Кривая сопротивления аппроксимируется как $\rho(T) = A - BT + CT^2 + DT^{7/2}$. Вклад от двойного магнонного рассеяния также, как и в низкотемпературной области, является самым слабым. В таблице 3.3 и 3.4 указаны величины коэффициентов аппроксимированных кривых удельного электросопротивления.

Перегиб в кривой удельного электросопротивления около 740 К может указывать на температуру Кюри. Согласно магнитным измерениям она составляет 728 К.

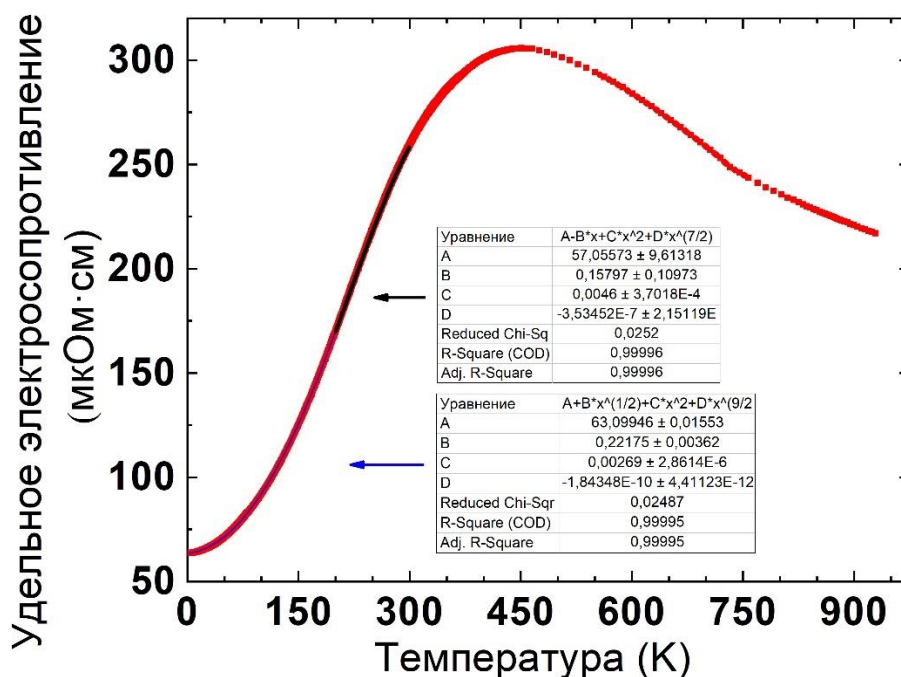


Рисунок 3.8 – Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ для образцов Mn_2CoGa . Цветами обозначены температурные диапазоны

Таблица 3.3 – Параметры аппроксимирующей кривой удельного электросопротивления для Mn_2CoGa в температурном диапазоне 2 – 200 К

$\rho = A + BT^{1/2} + CT^2 + DT^{9/2}$			
A (мкОм·см)	B (мкОм·см·К ^{-1/2})·10 ⁻¹	C (мкОм·см·К ⁻²)·10 ⁻³	D (мкОм·см·К ^{-9/2})·10 ⁻¹⁰
63,1	2,21	2,7	-1,86

Таблица 3.4 – Параметры аппроксимирующей кривой удельного электросопротивления для Mn_2CoGa в температурном диапазоне 200 – 300 К

$\rho = A - BT + CT^2 + DT^{7/2}$			
A (мкОм·см)	B (мкОм·см·К ⁻¹)	C (мкОм·см·К ⁻²)·10 ⁻³	D (мкОм·см·К ^{-7/2})·10 ⁻⁷
57,1	1,58	4,6	-3,53

В отличие от Mn_2CoGa сплав Mn_2CoAl имеет полупроводниковый характер (рисунок 3.9) электросопротивления во всем температурном диапазоне измерений, вид кривой соответствует его природе спин-бесщелевого полупроводника, о чем будет сказано далее. Схожие зависимости удельного электросопротивления для данного состава наблюдались в работах [47, 111]. Значения электросопротивления достигают 510 мкОм·см при 80 К.

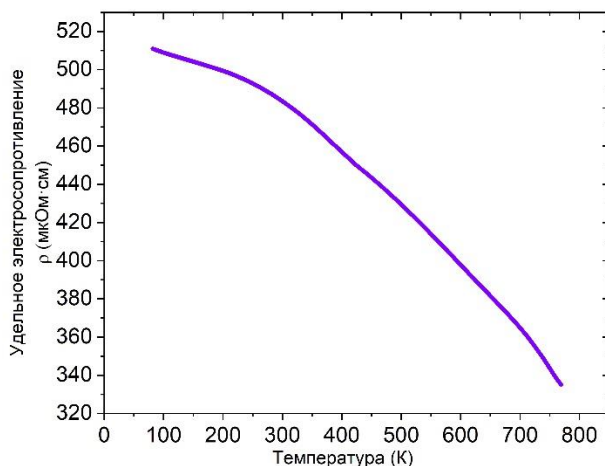


Рисунок 3.9 – Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ для быстрозакаленных лент Mn_2CoAl

3.4 Эффект Холла в образцах

Исследование гальваномагнитных свойств привело к необычным результатам. На рисунке 3.10 представлены изотермы холловского сопротивления $r_H(H)$ для массивных образцов Mn_2CoGa , говорящие о доминирующей роли дырочной проводимости и имеющие

нетипичный характер. Сопротивление Холла состоит из двух вкладов: нормальный и аномальный эффект Холла. Холловское сопротивление в области высоких полей уменьшается с повышением температуры, но вместе с тем начиная с температуры 250 К происходит увеличение аномального вклада, о чем можно судить по увеличению наклона кривых в области слабых полей. Совместно с измерением сопротивления Холла были проведены исследования магнитосопротивления в той же геометрии образца. Полученные результаты позволили исключить влияние магнитного поля, так как порядок магнитосопротивления был в 10^4 меньше, чем порядок абсолютного изменения холловского сопротивления. С использованием графического метода [154] были вычислены коэффициенты нормального и аномального эффектов Холла, их величина имела порядок $\sim 10^{-2}$. При этом температурная зависимость нормального коэффициента Холла (рисунок 3.11), является типичной для 3d-металлов.

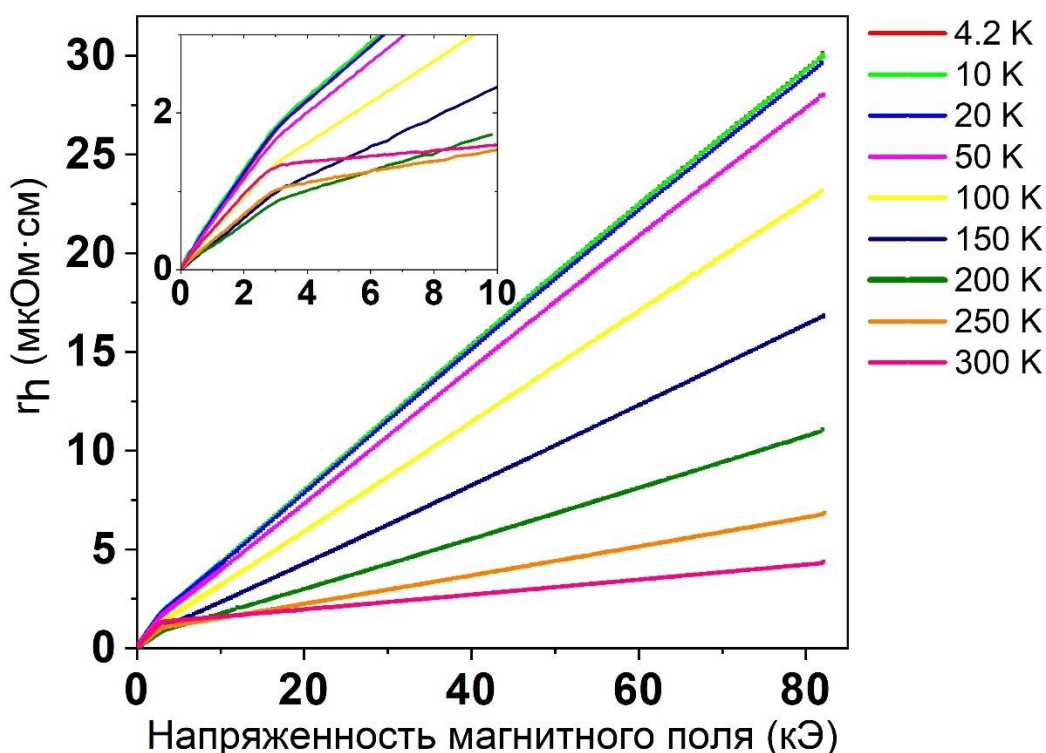


Рисунок 3.10 – Полевые зависимости холловского сопротивления массивных образцов Mn_2CoGa

В случае полуметаллов энергетическая щель между дырочной и электронной зонами отсутствует. Следовательно, дырки и электроны генерируются термически даже при низких температурах. Таким образом, даже при низких температурах в полуметаллах плотность носителей может постепенно увеличиваться с повышением T . При этом температурный

коэффициент будет зависеть от величины перекрытия между дырочной и электронной зонами [152]. Температурная зависимость плотности носителей будет несильной в случае большой величины перекрытия между зонами, так как количество термически активируемых носителей будет мало по сравнению с количеством носителей в основном состоянии. Результаты вычислений концентрации носителей заряда на элементарную ячейку для Mn_2CoGa могут позволить сделать косвенный вывод о том, что Mn_2CoGa является полуметаллом. Величины коэффициентов Холла и другие характеристики, вычисленные по результатам измерений эффекта Холла, указаны в таблице 3.5.

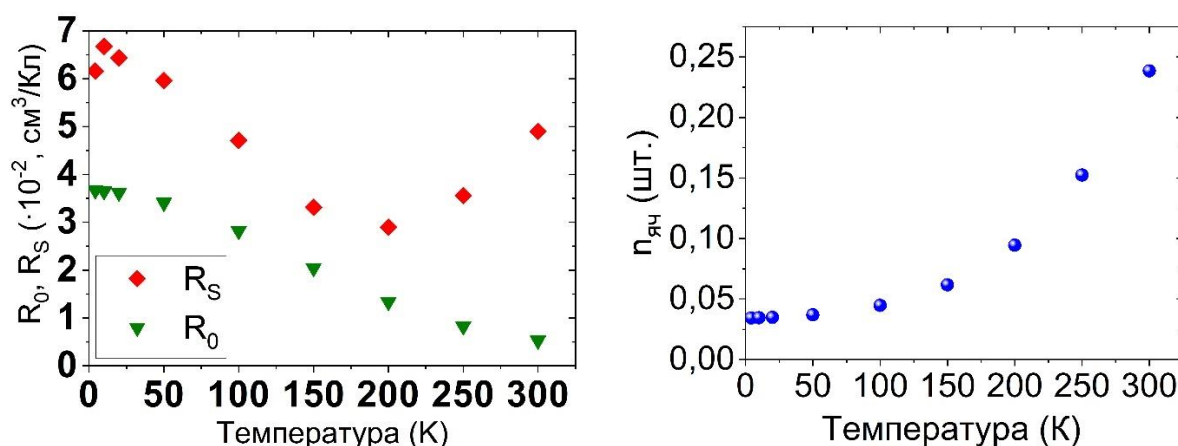


Рисунок 3.11 – Температурные зависимости нормального и аномального коэффициентов Холла (слева) и температурная зависимость концентрации носителей заряда на элементарную ячейку (справа) для массивных образцов Mn_2CoGa

Таблица 3.5 – Нормальный коэффициент Холла, концентрация носителей заряда, концентрация носителей заряда на элементарную ячейку, аномальный коэффициент Холла и холловская подвижность для массивных образцов Mn_2CoGa

Т, К	$R_0 \cdot 10^{-2}$, см ³ /Кл	n , см ⁻³	n_{yc} , шт.	$R_S \cdot 10^{-2}$, см ³ /Кл	μ , см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹
4,2	3,669	$1,701 \cdot 10^{20}$	0,0344	6,162	576,7
10	3,649	$1,711 \cdot 10^{20}$	0,0346	6,673	571,0
20	3,619	$1,725 \cdot 10^{20}$	0,0349	6,434	557,2
50	3,410	$1,830 \cdot 10^{20}$	0,0370	5,964	478,6
100	2,822	$2,212 \cdot 10^{20}$	0,0448	4,708	306,7
150	2,045	$3,052 \cdot 10^{20}$	0,0618	3,312	163,7
200	1,337	$4,669 \cdot 10^{20}$	0,0945	2,898	78,5
250	0,829	$7,533 \cdot 10^{20}$	0,1524	3,560	37,8
300	0,530	$1,179 \cdot 10^{21}$	0,2385	4,900	20,4

Прежде всего, нормальный эффект Холла (НЭХ) зависит от параметров электронной зонной структуры сплавов на уровне Ферми. Аномальный эффект Холла (АЭХ) определяется особенностями взаимодействия носителей с кристаллической решеткой ферромагнетика (примесей и фононов) и магнитных центров рассеяния [155, 156]. В магнитоупорядоченных материалах рассеяние носителей заряда магнитными центрами рассеяния имеет квантово-механическую природу и связано с наличием спин-орбитального взаимодействия в металлах, то есть связано со взаимодействием спинового момента электрона проводимости с орбитальным угловым моментом другого электрона проводимости.

Положительный знак нормальных коэффициентов Холла для Mn_2CoGa (рисунок 3.11) говорит о доминирующей роли дырочной проводимости в температурном диапазоне 4,2 – 300 К. Дополнительные эксперименты по измерению коэффициента термоЭДС позволило определить температуру $T = 410$ К, при которой происходит смена типа проводимости с дырочной на электронную (рисунок 3.12). Для переходных металлов положительная тепловая электродвижущая сила указывает на почти пустую d-зону, затем, когда d-зона заполнена, электродвижущая сила меняет знак и становится отрицательной. Форма кривой $S(T)$ для Mn_2CoGa характерна для переходных металлов.

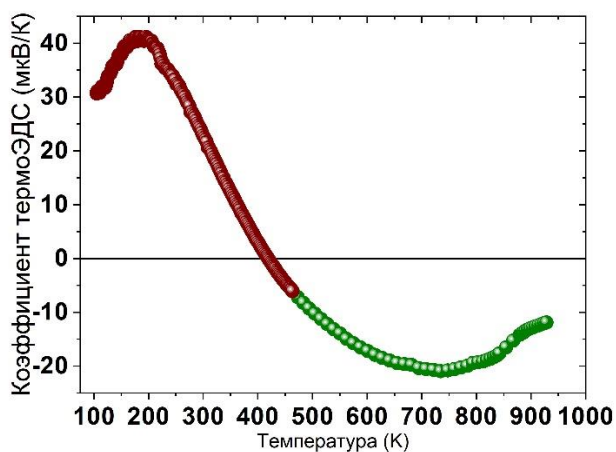


Рисунок 3.12 – Температурная зависимость коэффициента термоЭДС для образцов Mn_2CoGa . Разным цветом обозначены данные, полученные с использованием низкотемпературной (коричневый) и высокотемпературной (зеленый) вставок

Величины холловского сопротивления быстрозакаленных лент Mn_2CoAl увеличиваются с понижением температуры, достигая 55 мкОм·см при температуре 80 К (рисунок 3.13). Вид кривых позволяет сделать вывод о доминирующей роли дырочной

проводимости носителей заряда, однако недостаточная величина напряженности магнитного поля не позволяет определить численные значения коэффициентов нормального эффекта Холла. Коэффициенты аномального эффекта Холла, практически не зависят от температуры и колеблются в районе $1,28 \pm 0,04 \text{ см}^3/\text{Кл}$ (вставка на рисунке 3.13).

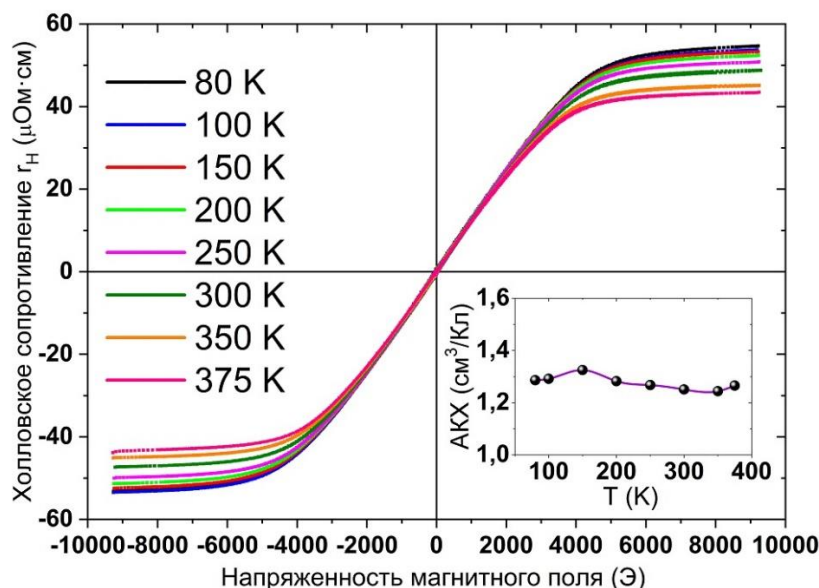


Рисунок 3.13 – Полевые зависимости холловского сопротивления и температурная зависимость аномального коэффициента Холла (на вставке) для быстрозакаленных лент Mn_2CoAl

Вычисленные из экспериментальных кривых холловского сопротивления величины аномальных коэффициентов Холла являются довольно высокими по сравнению с обычными металлами. Аномальный коэффициент Холла имеет внутренний вклад от зонной структуры. Считается, что в полуметаллах существует обратная зависимость между плотностью электронных состояний и аномальным коэффициентом Холла, снижение плотности состояний приводит к большим значениям этого коэффициента в отличие от малого коэффициента в обычных металлах.

Выводы к главе 3

Была синтезирована серия образцов номинального состава Mn_2CoZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$) в виде слитков и быстрозакаленных лент. Было обнаружено, что в образцах присутствует вторичная фаза в незначительном количестве, которую случае слитков Mn_2CoGa можно убрать с помощью гомогенизирующего отжига.

Вычисленные из полевых зависимостей величины суммарных магнитных моментов на элементарную ячейку m_t составов Mn_2CoGa и Mn_2CoAl находились в практически полном согласии с правилом Слейтера-Полинга, что может говорить о полуметаллическом характере данных сплавов Гейслера. Небольшие отклонения от целочисленных значений m_t могут говорить о присутствии небольшого количества примесных фаз или небольшом отклонении от стехиометрического состава.

Все исследуемые составы обладают высокой температурой Кюри. Причиной этого являются сильные обменные взаимодействия между парами атомов $\text{Mn(A)}\text{--Mn(B)}$ и $\text{M(B)}\text{--Co}$. При $T \approx 500$ К на температурной зависимости намагниченности для состава Mn_2CoGa наблюдался прогиб, который при определенных условиях может перейти в точку компенсации в так называемых ферримагнетиках N-типа по классификации Нееля.

Все сплавы данной системы демонстрируют нетипичные для металлов высокие значения удельного электросопротивления. Кривая ρ для Mn_2CoGa имеет металлический характер в температурном интервале от 2 до 450 К. При температурах выше 450 К кривая сопротивления приобретает полупроводниковый характер, что может объясняться образованием псевдощели. Сплав Mn_2CoAl имеет полупроводниковый характер удельного электросопротивления, вид кривой соответствует его природе спин-бесщелевого полупроводника.

Результаты вычислений концентрации носителей заряда на элементарную ячейку для Mn_2CoGa могут позволить сделать косвенный вывод о том, что Mn_2CoGa является полуметаллом. Коэффициенты аномального эффекта Холла для Mn_2CoAl являются высокими и практически не зависят от температуры, что так же может говорить о полуметаллической природе сплава.

Глава 4. Влияние замещения Со ванадием на свойства сплавов Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga$). Теоретический расчет

В настоящей главе представлены результаты теоретических расчетов для соединений Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga$) с замещением кобальта на ванадий.

4.1 Влияние на структурные свойства

Суммарно элементарная ячейка полного сплава Гейслера содержит четыре структурные единицы X_2YZ . В этом случае ячейка симметрии ХА содержит два симметрично неэквивалентных атома Х (Mn), которые далее будут обозначаться как Mn1 (на позиции А (0; 0; 0)) и Mn2 (на позиции В (0,25; 0,25; 0,25)). Эти атомы различаются своим ближайшим окружением. Атомы Mn1 окружены четырьмя атомами Mn2 и 4 атомами Z, а атомы Mn2 соседствуют с 4 атомами Mn1 и 4 атомами Y. Это различие в локальном окружении определяет различие физических свойств атомов Mn1 и Mn2. В решетке симметрии $L2_1$ атомы Х эквивалентны и окружены 4 атомами Y и 4 атомами Z (рисунок 4.1).

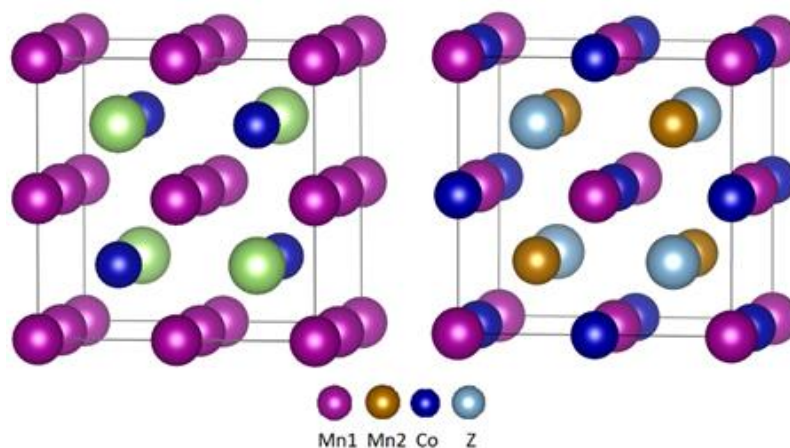


Рисунок 4.1 – Элементарные ячейки сплавов Гейслера Mn_2CoZ со структурой $L2_1$ (слева) и ХА (справа)

Были смоделированы свойства сплавов $Mn_2Co_{1-x}V_xZ$ ($Z = Al, Ga$; $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$). Предварительные расчеты показали, что при замене атомов Со на V энергетически выгоднее располагать атомы V на максимально удаленных друг от друга расстояниях. По этой причине замена атомов производилась случайным образом, чтобы среднее расстояние между замещающими атомами было максимальным.

Максимизация межатомного расстояния достигалась расположением атомов V так, чтобы они, по возможности, не занимали позиции, соответствующие минимальному расстоянию между парами атомов Co-Co при $x = 0$, равному примерно 4Å. Каждый атом Co был окружен 12 атомами того же типа на указанном расстоянии. Эти характеристики одинаковы для обоих рассматриваемых типов кристаллических решеток. Когда x не равно 0, количество пар V-V можно считать характеристикой локального порядка в замещении атомов Co. В случае равномерного замещения атомов Co атомами V можно ожидать, что число пар атомов V-V будет изменяться пропорционально их концентрации. При $x = 0,25$, 0,5 и 0,75 таких пар будет соответственно 3, 6 и 9. Однако в исследованных системах количество таких пар атомов составляло 1,5 ($x = 0,25$), 5,875 ($x = 0,5$) и 8,75 ($x = 0,75$). При этом среднее расстояние между всеми возможными парами атомов V-V варьировалось примерно от 6,4 Å ($x = 0,25$) до 5,9 Å ($x = 1$).

Сравнение энергий основного состояния $\Delta E = E(L2_1) - E(XA)$ рассматриваемых кристаллических модификаций соединений $Mn_2Co_{1-x}V_xZ$ (рисунок 4.2) показало наличие фазового перехода вблизи $x = 0,5$. При малых значениях x структура XA более энергетически выгодна, а структура $L2_1$ более стабильна при высоких концентрациях V. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными [130].

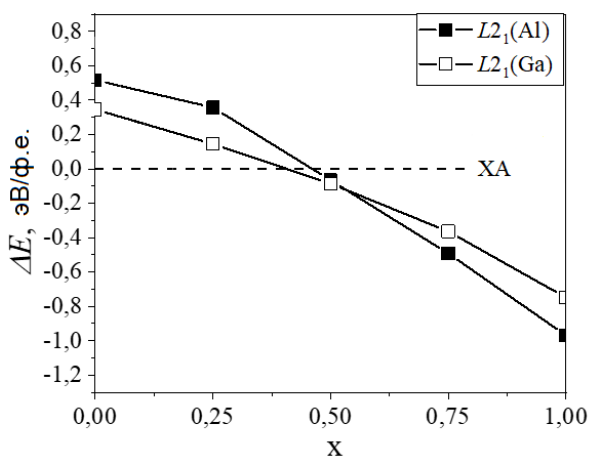


Рисунок 4.2 – Различие энергий основного состояния соединений $Mn_2Co_{1-x}V_xZ$ для структур XA и $L2_1$ в зависимости от концентрации V

Этот фазовый переход объясняется различием энергий кристаллообразования ($E_{обр}$) модификаций типа XA и $L2_1$ при точной стехиометрии. Значения $E_{обр}$ кристалла типа X_2YZ рассчитывали по формуле:

$$E_{обр}(X_2YZ) = E_{tot} - (2E(X) + E(Y) + E(Z)) \quad (4.1)$$

Данные, полученные для конечных случаев с $x = 0$ и $x = 1$, приведены в таблице 4.1. Видно, что Со-содержащие сплавы более устойчивы в кристаллической модификации типа ХА, а V-содержащие – в кристаллическая модификация типа L2₁.

Таблица 4.1 – Энергии кристаллообразования для соединений Mn₂YZ (Y = Co, V; Z = Al, Ga)

Соединение	$E_{обр}$, эВ/атом		Источник
	ХА	L2 ₁	
Mn ₂ CoGa	-0.211 -0.192	-0.127	Настоящая работа [157]
Mn ₂ CoAl	-0.319 -0.286	-0.190	Настоящая работа [157]
Mn ₂ VGa	-0.080	-0.267	Настоящая работа
Mn ₂ VAl	-0.117	-0.358	Настоящая работа

Чтобы объяснить этот эффект, была рассчитана функция электронной локализации (ФЭЛ) для изучения изменения характера химических связей при замене Со на V. Функция электронной локализации – это свойство основного состояния, которое полезно для визуализации и различения различных взаимодействий связей в твердых телах [158].

В областях с более высокими значениями ФЭЛ электроны имеют тенденцию к спариванию, что указывает на ковалентный характер связи между ближайшими соседними атомами в этом интерметаллиде [159, 160]. На рисунках 4.3 и 4.4 представлены проекции ФЭЛ на плоскость (110) для сплавов Гейслера Mn₂Co_{1-x}V_xZ (Z = Ga, Al) при $x = 0$ и $x = 1$ для структур ХА и L2₁.

Замена Со на V приводит к увеличению ФЭЛ, что означает усиление ковалентного характера химической связи между элементами. Укрепление ковалентной связи должно приводить к повышению стабильности соединений. Конкурирующим эффектом, приводящим к дестабилизации сплавов, является увеличение степени полярности ковалентной связи. Относительно высокие значения ФЭЛ вокруг атомов служат индикатором увеличения полярности ковалентной связи [160]. В нашем случае высокие значения ФЭЛ были обнаружены вблизи атомов V. Таким образом, с одной стороны, замена атомов Со на V приводит к увеличению степени ковалентности химических связей в сплавах Гейслера, стабилизируя кристаллические решетки. С другой стороны, сильная полярность ковалентной связи атомов V с соседними атомами приводит к дестабилизации кристаллической решетки. Реализованные кристаллические структуры являются результатом компромисса между этими двумя тенденциями.

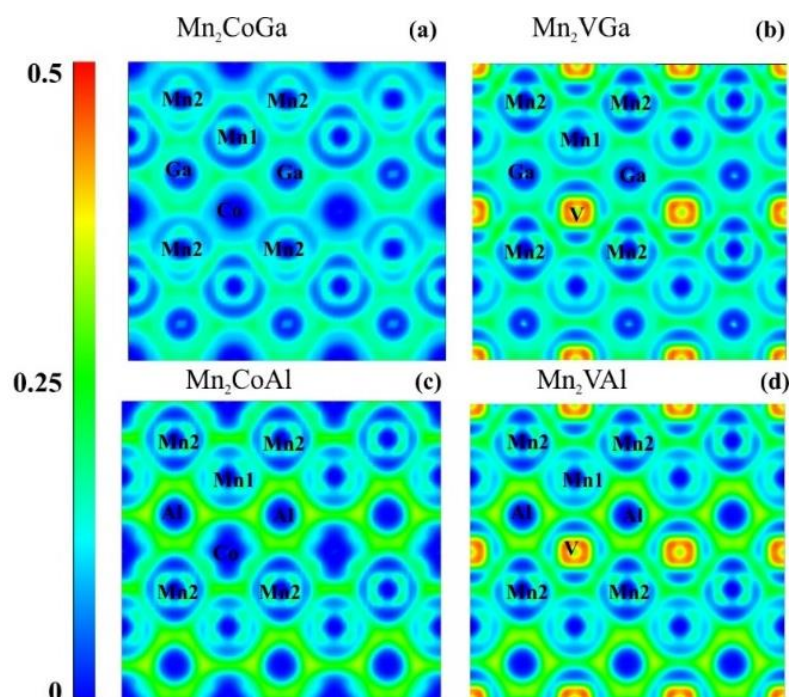


Рисунок 4.3 – Рассчитанная ФЭЛ в плоскости (110) для Mn_2CoGa , Mn_2VGa , Mn_2CoAl и Mn_2VAl для структуры ХА

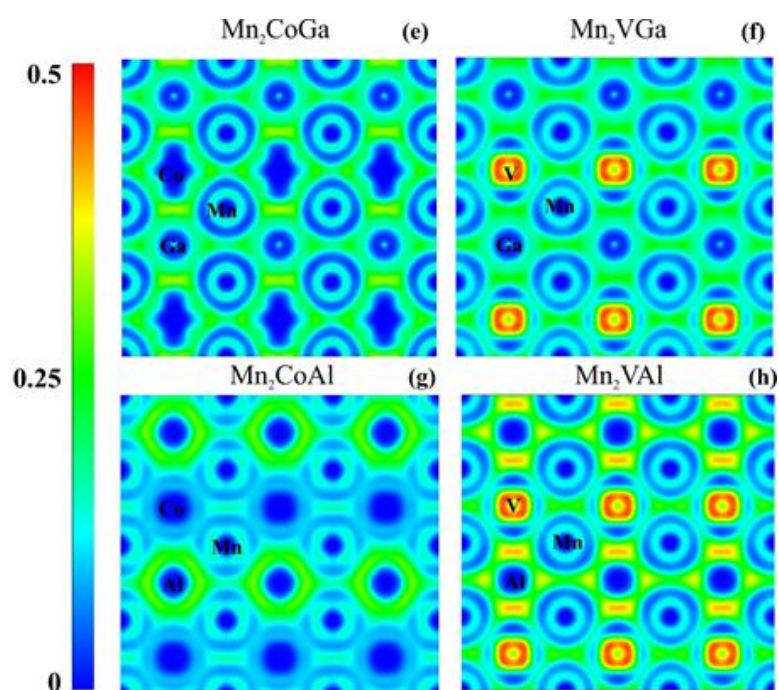


Рисунок 4.4 – Рассчитанная ФЭЛ в плоскости (110) для Mn_2CoGa , Mn_2VGa , Mn_2CoAl и Mn_2VAl для структуры L21

Параметры решетки в зависимости от концентрации V для структур L2₁ и ХА соединений $\text{Mn}_2\text{Co}_{1-x}\text{V}_x\text{Z}$ ведут себя по-разному. Результаты расчетов представлены на рисунке 4.5. Видно, что ХА-структура характеризуется линейным ростом постоянных решетки с ростом x. В структуре L2₁ увеличение концентрации V приводит к небольшому

снижению параметров решетки. Нелинейная зависимость постоянных решетки наблюдалась экспериментально [124]. Авторы работы [130] обнаружили структуру ХА при $x \geq 0,25$, они отмечали трудности в идентификации кристаллической структуры, связанные с определением расположения атомов в решетках. Кроме того, образцы представляли собой смесь структур $L2_1$ и ХА, одна из которых могла быть метастабильной. С точки зрения теории также необходимо учитывать возможность разупорядочения не только на позициях Co-V, но и другие типы разупорядочения.

Экспериментальные значения (рисунок 4.5) для составов Mn_2CoGa и Mn_2CoAl ближе всего соответствуют структуре $L2_1$, однако теоретический расчет не учитывает возможность частичного разупорядочения. Экспериментальное значение для состава $Mn_2Co_{0,5}V_{0,5}Ga$, о котором будет сказано позднее, находится выше теоретического вероятно по этой же причине. Величины параметров решетки представлены в таблице 4.2.

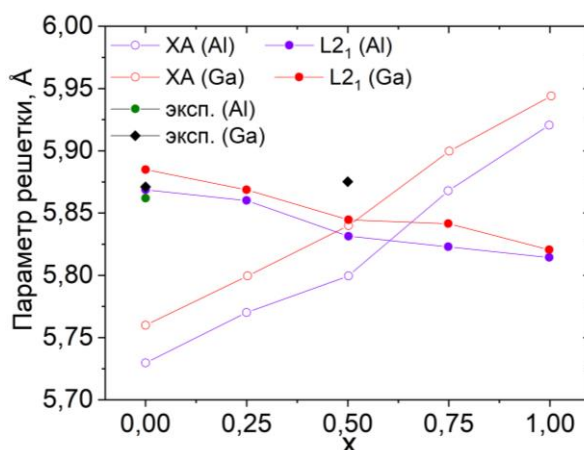


Рисунок 4.5 – Сравнение рассчитанных значений постоянных решетки для соединений $Mn_2Co_{1-x}V_xZ$ ($Z = Ga, Al$) для структур $L2_1$ и ХА

Таблица 4.2 – Рассчитанные значения постоянных решетки для соединений $Mn_2Co_{1-x}V_xZ$ ($Z = Ga, Al$) для структур $L2_1$ и ХА

x	Параметр решетки, Å			
	$Mn_2Co_{1-x}V_xAl$		$Mn_2Co_{1-x}V_xGa$	
	$L2_1$	ХА	$L2_1$	ХА
0	5,8687	5,7297	5,8849	5,7600
0,25	5,8601	5,7700	5,8687	5,7996
0,5	5,8314	5,7996	5,8446	5,8399
0,75	5,8229	5,8679	5,8415	5,8997
1	5,8143	5,9207	5,8205	5,9440

4.2 Влияние на магнитные свойства

Результаты расчета средних значений магнитных моментов на атомах различных типов в сплавах Гейслера $\text{Mn}_2\text{Co}_{1-x}\text{V}_x\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{Ga}, \text{Al}$) для структур L2_1 и ХА представлены на рисунке 4.6. Значения магнитных моментов при $x = 0, 0,25$ и 1 хорошо согласуются с известными литературными данными.

В случае упорядочения по типу L2_1 при замещении Co на V абсолютные значения магнитных моментов на атомах Mn и V уменьшаются, что сопровождается увеличением магнитных моментов на атомах Co (рисунки 4.6(а) и 4.6(б)). Значения магнитных моментов на атомах Mn при $x = 0$ почти в 2 раза превышают соответствующие значения при $x = 1$. На атомах Mn и Co направление магнитного моменты одинаковы, а моменты на атомах V имеют противоположное направление.

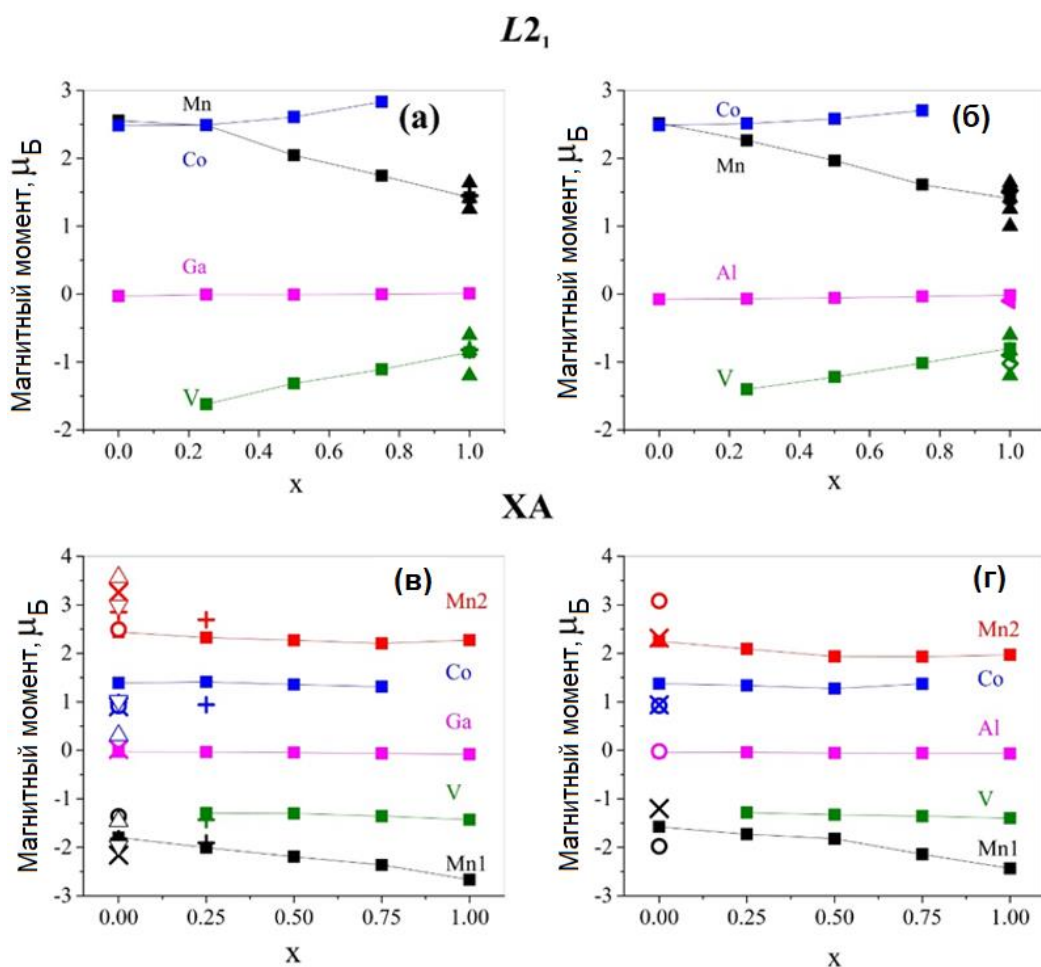


Рисунок 4.6 – Средние значения магнитных моментов на атомах, рассчитанные методом DDEC6 для атомов сплавов Гейслера $\text{Mn}_2\text{Co}_{1-x}\text{V}_x\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{Ga}, \text{Al}$): (а) $\text{Z} = \text{Ga}$ и (б) $\text{Z} = \text{Al}$ – для структуры L2_1 ; (в) $\text{Z} = \text{Ga}$ и (г) $\text{Z} = \text{Al}$ – для структуры ХА. Для равнения приведены литературные данные: $\times$ – [103], $\circ$ – [118], $+$ – [130], Δ – [126] (теория), ∇ – [126] (эксп.), $\blacktriangle$ – [50]

По сравнению со структурой $L2_1$ значения магнитных моментов на атомах в структуре ХА слабее изменяются с увеличением содержания V. Магнитные моменты атомов Mn1 претерпевают наиболее заметные изменения. Абсолютное значение магнитного момента увеличивается при $x = 1$ примерно на 0,8 μ_B по сравнению с соответствующим значением при $x = 0$. При этом магнитные моменты на атомах Mn1 и V параллельны, а магнитные моменты на атомах Mn2 и Co антипараллельны магнитным моментам на атомах Mn1 и V (рисунки 4.6(в) и 4.6(г)).

Наличие двух типов атомов Mn в решетке типа ХА, имеющих противоположное направление магнитного момента, определяет различие магнитных свойств этих кристаллических модификаций. Расчетные значения суммарных магнитных моментов для структур ХА и $L2_1$ приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Рассчитанные суммарные магнитные моменты для структур $L2_1$ и ХА для сплавов Гейслера $Mn_2Co_{1-x}V_xZ$ ($Z = Ga, Al$). (а) – настоящая работа; (б) – экспериментальные данные [157]; в – правило Слейтера-Полинга; (г) – теоретические данные [126]

Z	x	Суммарный магнитный момент на формульную единицу, $\mu_B/\text{ф.е.}$	
		Структура ХА	Структура $L2_1$
Ga	0	2,00 ^(а) , 2,05 ^(б) , 2 ^(в) , 1,99 ^(г)	7,71 ^(а) , 7,68 ^(г)
	0,25	1,00 ^(а) , 1,11 ^(б) , 1 ^(в)	6,43 ^(а)
	0,5	0,06 ^(а) , 0,1 ^(б) , 0 ^(в)	4,73 ^(а)
	0,75	1,05 ^(а) , 0,97 ^(б) , 1 ^(в)	3,36 ^(а)
	1	2,01 ^(а) , 1,8 ^(б) , 2 ^(в)	1,98 ^(а)
Al	0	2,00 ^(а) , 2,06 ^(б) , 2 ^(в)	7,44 ^(а)
	0,25	1,00 ^(а) , 1,09 ^(б) , 1 ^(в)	5,99 ^(а)
	0,5	0,06 ^(а) , 0,06 ^(б) , 0 ^(в)	4,56 ^(а)
	0,75	0,93 ^(а) , 0,99 ^(б) , 1 ^(в)	3,11 ^(а)
	1	1,94 ^(а) , 1,863 ^(б) , 2 ^(в)	2,00 ^(а)

Наиболее значительные изменения значений магнитных моментов наблюдаются для атомов Mn и V в случае сплавов Гейслера со структурой $L2_1$. При этом уменьшение абсолютных значений магнитных моментов атомов происходит с увеличением концентрации атомов V в первой координационной сфере атомов Mn. Для сплава Гейслера структуры ХА атомы Mn1 и V расположены в узлах второй координационной сферы относительно друг друга. При этом увеличение абсолютной величины магнитного момента на атомах Mn1 определяется числом атомов V, являющихся ближайшими соседями атомам Mn1.

Величина суммарного магнитного момента для структуры ХА подчиняется правилу Слейтера-Полинга [50, 151]. Значение полного магнитного момента для структур типа $L2_1$ не подчиняется этому правилу из-за ферромагнитной связи атомов Mn и Co, за исключением случая $x = 1$. Уменьшение значения полного магнитного момента с увеличением содержания V происходит за счет вклада антиферромагнитно связанных магнитных моментов атомов V. В отличие от структуры $L2_1$ магнитные моменты пар атомов Mn1-V и Mn2-Co в структуре ХА имеют противоположное направление. Для того чтобы составы $Mn_2Co_{1-x}V_xZ$ подчинялись правилу Слейтера-Полинга в структуре $L2_1$, необходимо учитывать разупорядочение пар атомов Mn-Co, т. е. рассматривать структуру $L2_{1b}$ [126]. Учет этого типа беспорядка выходит за рамки данной работы.

4.3 Влияние на электронные свойства

На рисунке 4.7 представлены рассчитанные плотности электронных состояний (ПЭС) для сплавов Гейслера $Mn_2Co_{1-x}V_xZ$ ($Z = Ga, Al$) для структуры типа ХА в зависимости от величины содержания V.

Поскольку предыдущие теоретические расчеты показали, что при структуре типа $L2_1$ сплавы не следуют правилу Слейтера-Полинга, а также в них отсутствует скомпенсированное состояние, электронная структуры этих соединений для типа $L2_1$ исследована не была. Электронная структура Mn_2VAl и Mn_2VGa для случая структуры типа $L2_1$ изучалась в работах [161, 162] соответственно.

Согласно расчетам (рисунки 4.7(а) и 4.7(б)) Mn_2CoGa – полуметалл, в то время как Mn_2CoAl – спиновый бесщелевой полупроводник (SGS), что согласуется с предыдущими исследованиями [111, 157, 163]. Как и в случае замены элемента Z на Fe или Cr [157], замена кобальта на ванадий разрушает SGS-состояние Mn_2CoAl и его электронная структура становится полуметаллической. При увеличении содержания V до 0,5 ПЭС со спином «вверх» вблизи уровня Ферми увеличивается и формируется за счет электронных состояний на атомах Mn1, Mn2 и V. При этом увеличивается доля состояний вблизи E_F на атомах V.

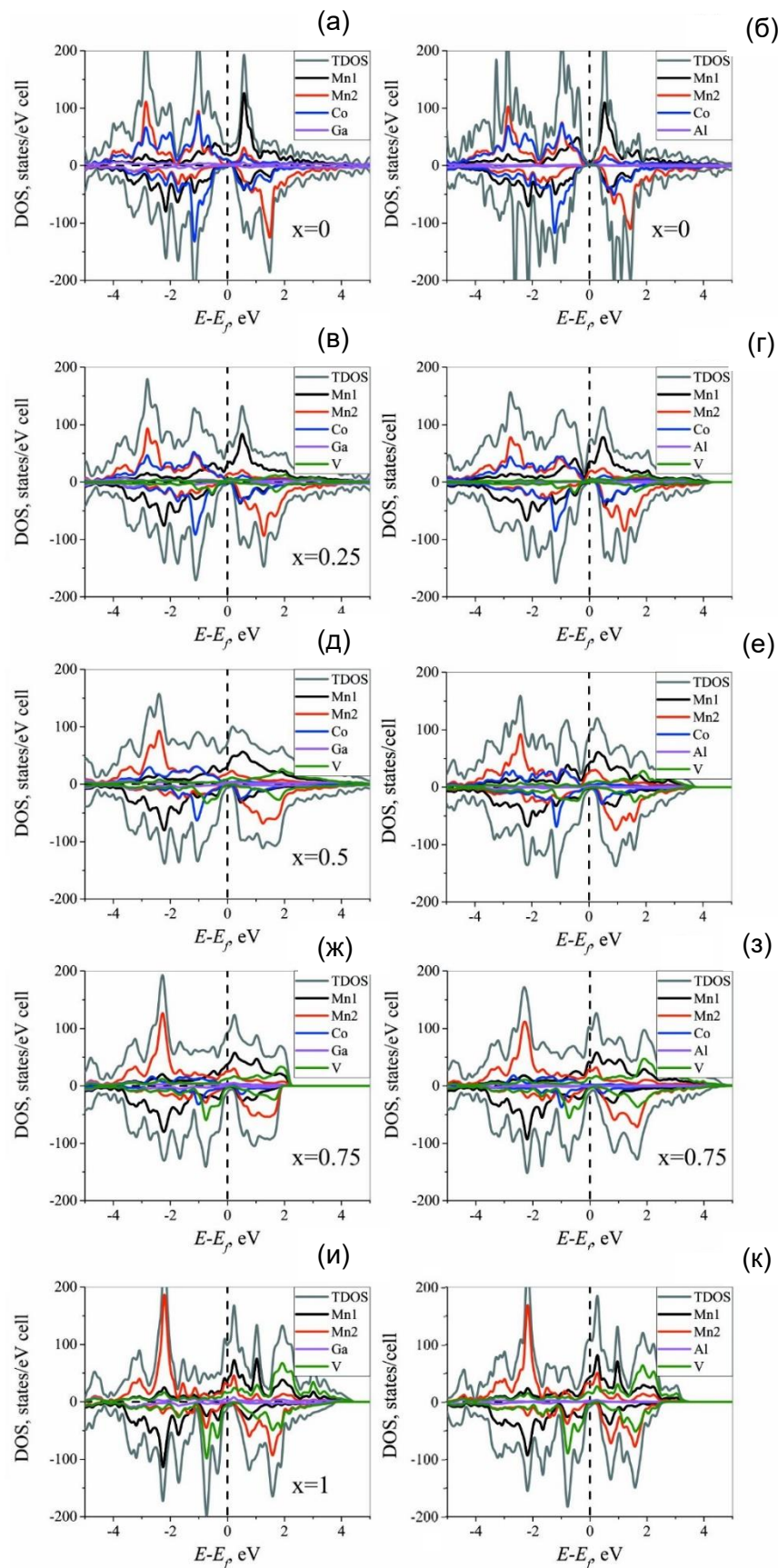


Рисунок 4.7 – Плотности электронных состояний сплавов Гейслера $\text{Mn}_2\text{Co}_{1-x}\text{V}_x\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{Ga}, \text{Al}$) для структуры типа ХА. Вставки (а, в, д, ж, и) соответствуют $\text{Z} = \text{Ga}$ при $x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ и 1 соответственно; вставки (б, г, е, з, к) соответствуют $\text{Z} = \text{Al}$ при $x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ и 1 соответственно

В соединении Mn_2CoGa замена Co на V приводит к изменению электронной структуры в сторону усиления полуметаллических свойств (увеличение ПЭС для спинов «вверх»). Однако полученная электронная структура не полностью соответствует стандартному определению полуметаллического ферримагнетика, где на уровне Ферми должна присутствовать энергетическая щель для электронных состояний со спином «вниз». Вместо этого электронные состояния со спином «вниз» проявляют свойства, скорее характерные для полуметаллов (металлоидов), таким образом, для состояний со спином «вниз» образуется псевдощель. В результате ПЭС в этом случае характеризуется высокой плотностью для состояний спин-«вверх» и низкой плотностью для состояний спин-«вниз» (примерно на два порядка ниже). С ростом x минимум ПЭС при $x = 0$ вблизи уровня Ферми постепенно сменяется пиком. ПЭС вблизи уровня Ферми для состояний со спином вверх, как и в случае Mn_2CoAl , формируются состояниями на атомах Mn1, Mn2 и V с увеличением доли состояний на атомах V с увеличением x .

Во всех рассмотренных случаях энергетическая щель для состояний со спином вниз при замене атомов Co на V заполняется d-состояниями на атомах Mn1 и V.

Чтобы изучить детали электронной структуры вблизи уровня Ферми, необходимо изучить зонную структуру вокруг E_F , поскольку пересечение зон не всегда легко различить в обычных расчетах ПЭС. Результаты, полученные для упорядоченных сплавов структуры ХА, представлены на рисунке 4.8. Для сплава Mn_2CoAl полученные данные полностью согласуются с результатами работы [157]. Остальные соединения проявляют псевдощелевое поведение. В этом случае уровни энергии для состояний со спином «вниз» пересекают уровень Ферми, что указывает на то, что их плотность состояний вблизи E_F не точно равна нулю [164].

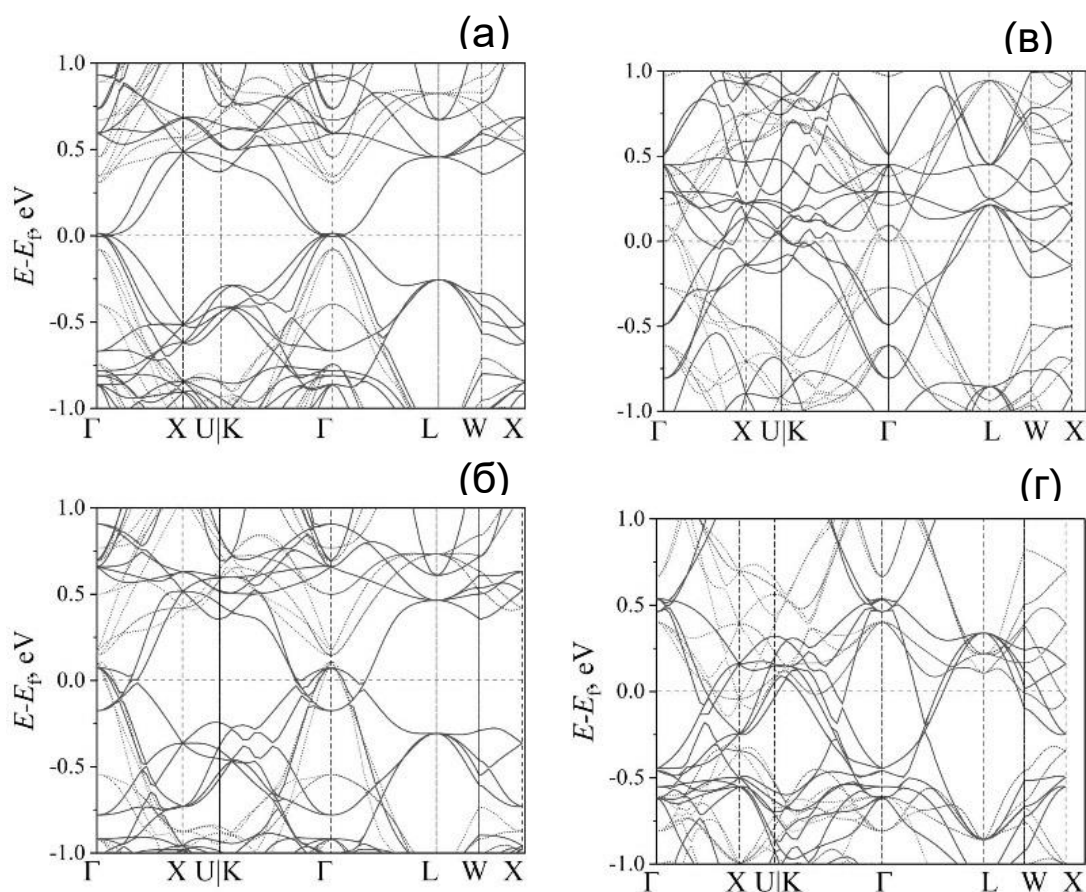


Рисунок 4.8 – Зонные структуры упорядоченных (а) Mn_2CoAl , (б) Mn_2CoGa , (в) Mn_2VAl , (г) Mn_2VGa сплавов Гейслера для случая структуры ХА (сплошные линии – состояния со спином «вверх», пунктирные линии – состояния со спином «вниз»)

Выводы к главе 4

Теоретические расчеты показали, что для сплавов Гейслера $\text{Mn}_2\text{Co}_{1-x}\text{V}_x\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{Ga}, \text{Al}$, $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$) при $x = 0$ более устойчивой является структура ХА, а при $x = 1$ – структура L2_1 . Переход от одного к другому типу упорядочения происходит вблизи $x = 0,5$.

Практически полная компенсация магнитного момента была достигнута в составах $\text{Mn}_2\text{Co}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{Al}, \text{Ga}$) для случая структуры ХА. Компенсированный магнитный момент для этих сплавов составляет $0,06 \mu_B/\text{ф.е.}$ Рассчитанные значения магнитных моментов для сплавов со структурой ХА соответствуют значениям, рассчитанным по правилу Слейтера-Полинга.

Замена атомов Co на V приводит к изменению электронной структуры сплавов. Для Mn_2CoAl спин-бесщелевое полупроводниковое состояние меняется к полуметаллическому. Для соединения Mn_2CoGa ширина запрещенной зоны для состояний со спином «вниз» исчезает, и формируется псевдощелевое состояние с ПЭС на 2 порядка меньшей, чем такое же значение для состояний со спином «вверх».

Глава 5. Влияние одновременного замещения Mn кобальтом и ванадием на магнитные и транспортные свойства сплавов Mn-Co-V-Ga и Mn-Co-V-Al

Взяв за основу составы $\text{Mn}_2\text{Co}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{Al}, \text{Ga}$), для которых теоретически было обнаружено практически полностью скомпенсированное состояние, мы синтезировали образцы с одновременным замещением атомов Mn атомами Co и V.

5.1 Исследование структурных свойств образцов

5.1.1 Mn-Co-V-Ga

Химический состав слитков и лент $\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{0,5+x}\text{V}_{0,5+x}\text{Ga}$ ($x = 0; 0,1; 0,20; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5$), определенные с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3, представлены в таблице 5.1. Для всех образцов в виде лент были рассчитаны суммарные значения количества валентных электронов, которые находятся в диапазоне 23,96 – 24,08. Таким образом, выполняется одно из условий возможности достижения скомпенсированного состояния для полуметаллических сплавов Гейслера с $X = \text{Mn}$, которое заключается в следовании правилу Слейтера-Полинга $m_t = Z_t - 24$ [22, 151].

Таблица 5.1 – Химический состав слитков и лент и суммарное количество валентных электронов Z_t для лент сплавов Гейслера $\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{0,5+x}\text{V}_{0,5+x}\text{Ga}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5$)

x	Номинальный состав слитка	Реальный химический состав слитка	Реальный химический состав ленты	Z_t для ленты
0	$\text{Mn}_2\text{Co}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ga}$	$\text{Mn}_{2,02}\text{Co}_{0,49}\text{V}_{0,50}\text{Ga}_{0,99}$	$\text{Mn}_{2,02}\text{Co}_{0,50}\text{V}_{0,47}\text{Ga}_{1,01}$	24,08
0,1	$\text{Mn}_{1,8}\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,6}\text{Ga}$	$\text{Mn}_{1,81}\text{Co}_{0,59}\text{V}_{0,59}\text{Ga}_{1,01}$	$\text{Mn}_{1,81}\text{Co}_{0,60}\text{V}_{0,58}\text{Ga}_{1,01}$	23,96
0,2	$\text{Mn}_{1,6}\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,7}\text{Ga}$	$\text{Mn}_{1,63}\text{Co}_{0,70}\text{V}_{0,68}\text{Ga}_{0,99}$	$\text{Mn}_{1,64}\text{Co}_{0,70}\text{V}_{0,66}\text{Ga}_{1,00}$	24,08
0,25	$\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Ga}$	$\text{Mn}_{1,50}\text{Co}_{0,71}\text{V}_{0,76}\text{Ga}_{1,03}$	$\text{Mn}_{1,49}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,76}\text{Ga}_{1,00}$	23,98
0,3	$\text{Mn}_{1,4}\text{Co}_{0,8}\text{V}_{0,8}\text{Ga}$	$\text{Mn}_{1,41}\text{Co}_{0,76}\text{V}_{0,80}\text{Ga}_{1,03}$	$\text{Mn}_{1,42}\text{Co}_{0,80}\text{V}_{0,78}\text{Ga}_{1,00}$	24,04
0,4	$\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{0,9}\text{V}_{0,9}\text{Ga}$	$\text{Mn}_{1,20}\text{Co}_{0,90}\text{V}_{0,89}\text{Ga}_{1,01}$	$\text{Mn}_{1,20}\text{Co}_{0,91}\text{V}_{0,90}\text{Ga}_{0,99}$	24,06
0,5	MnCoVGa	$\text{Mn}_{1,01}\text{Co}_{0,99}\text{V}_{1,02}\text{Ga}_{0,98}$	$\text{Mn}_{1,00}\text{Co}_{0,99}\text{V}_{1,02}\text{Ga}_{0,99}$	23,98

По дифрактограммам для быстрозакаленных лент $\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{0,5+x}\text{V}_{0,5+x}\text{Ga}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5$), снятым при комнатной температуре, представленным на рисунке 5.1, можно сделать вывод, что все образцы являются однофазными и имеют структуру Гейслера. На вставках для каждой из дифрактограмм показаны сверхструктурные пики (111) и (200), по которым можно судить о сверхструктурном упорядочении и степени

разупорядочения, однако из-за нахождения Ga в том же периоде, что и другие переходные металлы данных составов, нельзя сделать окончательный вывод об упорядочении и разупорядочении в образцах в связи со схожими амплитудами рассеяния атомов и, следовательно, некорректными величинами интенсивности пиков. В некоторых случаях более точное определение кристаллографической структуры может дать использование нейтронографического метода исследования, как в случае с соединениями $\text{Mn}_2\text{V}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$) [130]. Следует отметить, что величины сверхструктурных пиков (111) и (200) на дифрактограммах являются очень маленькими, а остальные сверхструктурные пики, такие как (311), (222), (331) и другие, либо отсутствуют, либо практически неразличимы, что так же может быть следствием нахождения всех элементов в одном периоде и не может с достоверностью говорить о степени структурного разупорядочения. Однако вместе с этим данные нейтронографического анализа для соединения $\text{Mn}_2\text{Co}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ga}$ говорят о том, что его кристаллическая структура может иметь как упорядочение по типу L_{21} ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, пространственная группа 225), так и по типу ХА ($\text{F}\bar{4}3\text{m}$, пространственная группа 216) с наличием атомного разупорядочения между Mn и Co, так как именно при этом соотношении элементов может происходить структурный переход от L_{21} к ХА между соединениями Mn_2VGa и Mn_2CoGa [130], что также было показано в предыдущей главе.

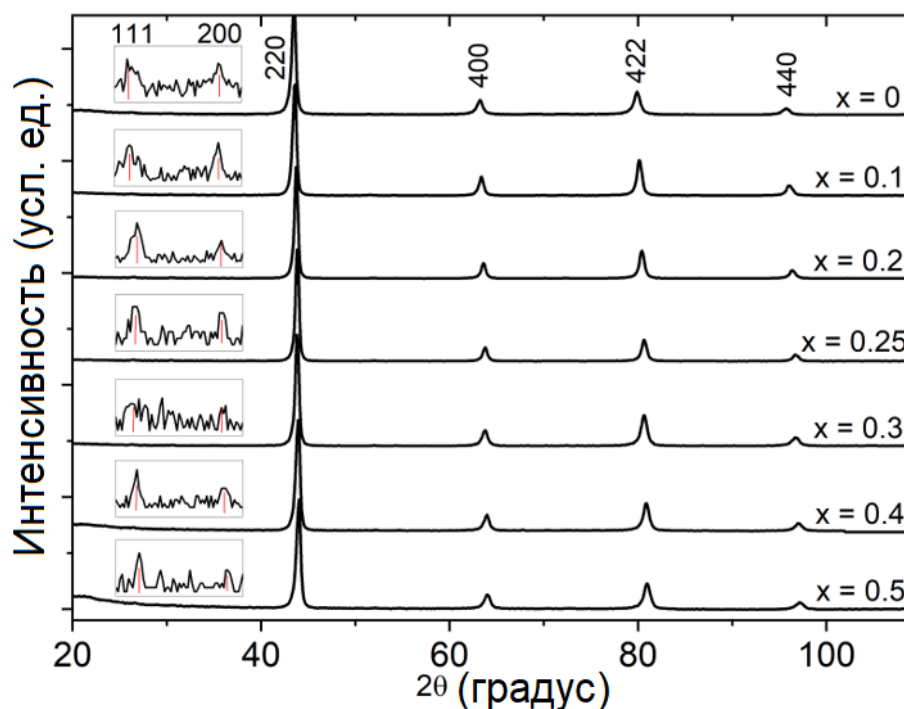


Рисунок 5.1 – Дифрактограммы быстрозакаленных лент сплавов Гейслера $\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{0,5+x}\text{V}_{0,5-x}\text{Ga}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5$) при комнатной температуре

Параметр решетки, вычисленный из дифрактограмм по формуле Вульфа-Брэгга, уменьшается с уменьшением содержания Mn (рисунок 5.2), т.е. уменьшается от $\text{Mn}_2\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Ga}$ до стехиометрического MnCoVGa . Величины параметров решетки для быстрозакаленных лент представлены в таблице 5.2. Значения параметров решетки для образцов $x = 0$ и $x = 0,5$ хорошо согласуются с литературными данными [96 – 98]. Четырехкомпонентные сплавы Гейслера кристаллизуются в структурный тип LiMgPdSn ($F\bar{4}3m$, пространственная группа 216) [3], таким образом, изменение стехиометрии приводит к постепенному упорядочению кристаллической структуры, что в совокупности с разницей в атомных радиусах приводит к уменьшению параметра решетки.

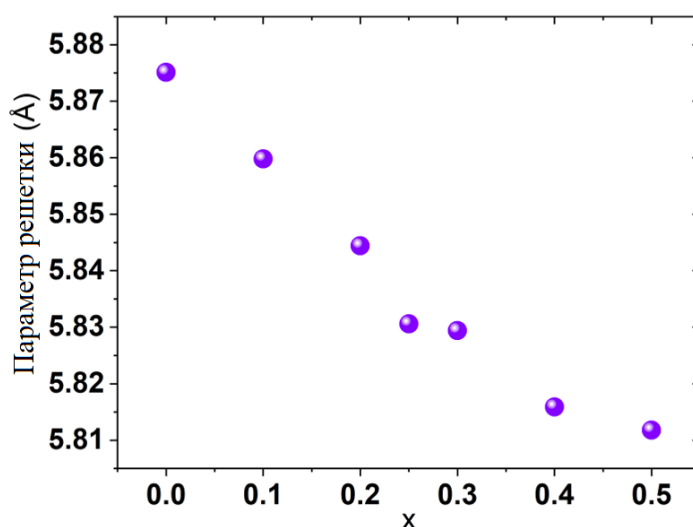


Рисунок 5.2 – Зависимость параметра решетки от содержания замещающих элементов для быстрозакаленных лент сплавов Гейслера $\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{0.5+x}\text{V}_{0.5+x}\text{Ga}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5$) при комнатной температуре

ПЭМ-изображения для лент $\text{Mn}_{1,8}\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,6}\text{Ga}$ (рисунок 5.3) демонстрируют наличие в образцах антифазных доменов, что также говорит о сверхструктурном упорядочении. Антифазные домены могут присутствовать не в каждой упорядоченной структуре, но если они присутствуют, значит структура упорядочена, так как их образование энергетически выгодно для системы, так как это связано с понижением симметрии.

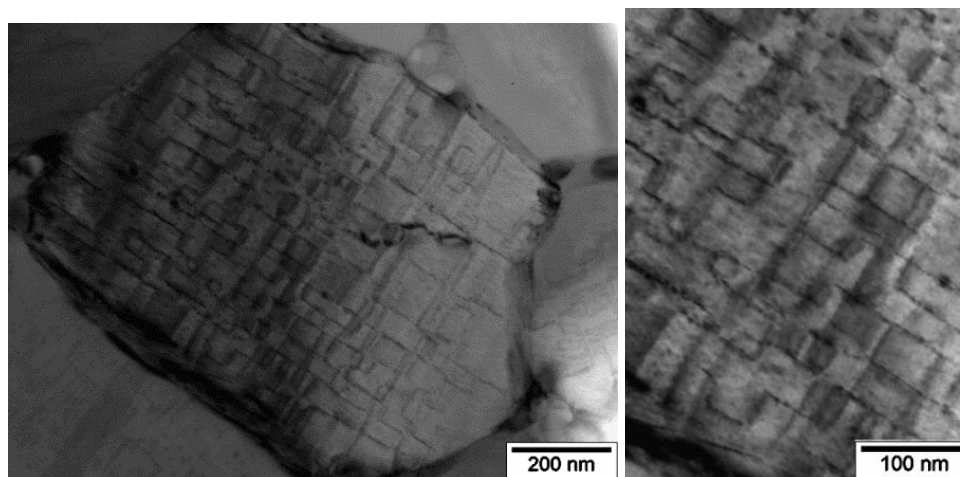


Рисунок 5.3 – ПЭМ-изображения для лент $\text{Mn}_{1,8}\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,6}\text{Ga}$

5.1.2 $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$

Химический состав слитков и быстрозакаленных лент $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$ составлял $\text{Mn}_{1,49}\text{Co}_{0,74}\text{V}_{0,67}\text{Al}_{1,10}$ и $\text{Mn}_{1,51}\text{Co}_{0,76}\text{V}_{0,69}\text{Al}_{1,04}$ соответственно. Суммарное количество валентных электронов было равно для слитков – 23,74, для лент – 23,98. Рентгенофазовый анализ (рисунок 5.4) показал, что образцы $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$ и в виде массивных образцов, и в виде быстрозакаленных лент являются однофазными с параметрами решеток 5,820 Å и 5,823 Å для массивных образцов и лент соответственно. Слабые интенсивности сверхструктурных пиков указывают на присутствие частичного атомного беспорядка.

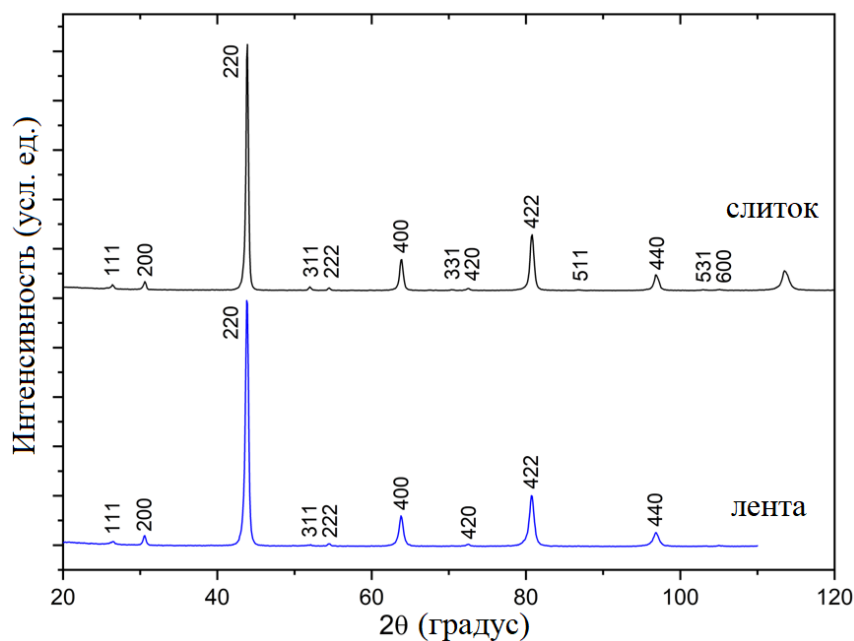


Рисунок 5.4 – Дифрактограммы для слитков и лент сплавов Гейслера $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$ при комнатной температуре

Результаты просвечивающей электронной микроскопии для лент $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$ показали наличие антифазных доменов в образцах (рисунок 5.5), так же как и в образцах системы Mn-Co-V-Ga, что говорит о сверхструктурном упорядочении. Формы доменов для систем Mn-Co-V-Ga и Mn-Co-V-Al отличаются. По электронограмме можно исключить единственность разупорядочения B2, так как помимо основной сетки индексов ((000), (202), (0-40) и другие) присутствуют сверхструктурные ((111), (-1-1-1), (1-11) и другие).

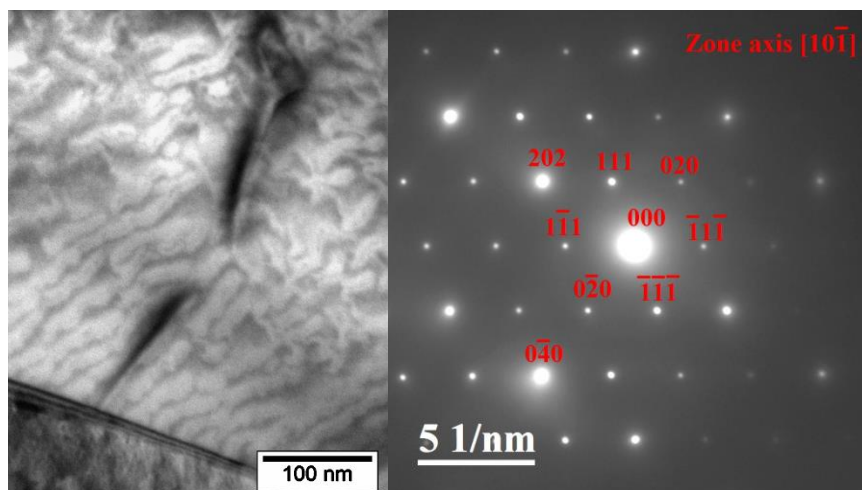


Рисунок 5.5 – ПЭМ-изображения для лент $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$ при комнатной температуре

5.2 Исследование магнитных свойств образцов

5.2.1 Mn-Co-V-Ga

На рисунке 5.6 представлены температурные зависимости намагниченности для лент $\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{0,5+x}\text{V}_{0,5+x}\text{Ga}$ в температурном диапазоне 5 – 750 К при приложении поля напряженностью 5 кЭ. Значения удельной намагниченности для наглядности и лучшего понимания были переведены в μ_B . Две неравные магнитные подрешетки в соединениях приводят к сложному виду кривых $M(T)$. Для соединений $x = 0,2$ и $x = 0,4$ обнаружены полностью скомпенсированные состояния с остаточными магнитными моментами 0,004 $\mu_B/\text{ф.е.}$ и 0,003 $\mu_B/\text{ф.е.}$ соответственно, наличие остаточной намагниченности может быть вызвано атомным беспорядком и/или наличием небольшого количества примеси.

Для соединения MnCoVGa ($x = 0,5$) достижение скомпенсированного состояния невозможно, теоретически данный сплав является немагнитным, в котором атомы Mn преимущественно занимают позиции C (0,5; 0,5; 0,5). В случае, если часть атомов Mn занимает позиции B (0,25; 0,25; 0,25) и D (0,75; 0,75; 0,75) структурного типа LiMgPdSn, то возникает незначительная остаточная величина магнитного момента. При увеличении

содержания Mn все большее число атомов Mn переходит в позиции В и/или D, которые становятся ближайшим соседом атома Co (0, 0, 0), что дает ненулевой магнитный момент [165]. В нашем случае слабо выраженное скомпенсированное состояние наблюдалось уже для состава $Mn_{1,2}Co_{0,9}V_{0,9}Ga$.

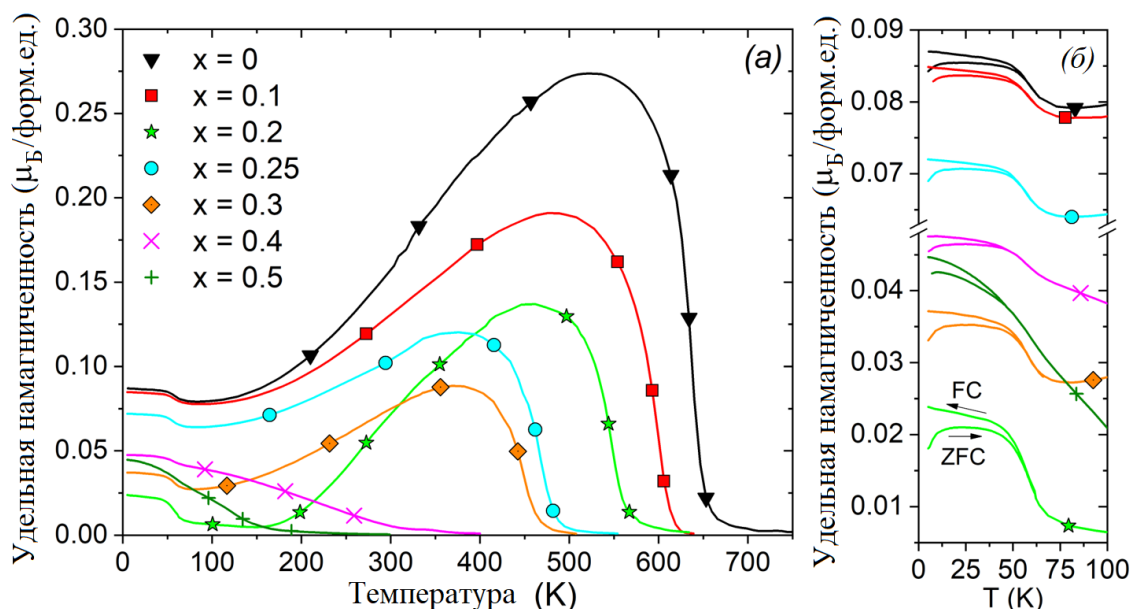


Рисунок 5.6 – Температурные зависимости намагниченности лент сплавов Гейслера $Mn_{2-2x}Co_{0,5+x}V_{0,5+x}Ga$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5$)

В соединениях $Mn_{1,2}Co_{0,9}V_{0,9}Ga$ ($x = 0,4$) и $MnCoVGa$ ($x = 0,5$) суммарный магнитный момент непрерывно уменьшается при нагреве от 5 К до температуры Кюри (рисунок 5.6(а)). В соединении $Mn_{1,2}Co_{0,9}V_{0,9}Ga$ намагниченность при 5 К равна 0,047 $\mu_B/f.u.$, затем происходит ее ускоренное уменьшение до 0,042 $\mu_B/f.u.$ при 67 К и последующее медленное уменьшение с увеличением температуры, достигая значения 0,003 $\mu_B/f.u.$ при температуре примерно 320 К, затем намагниченность уменьшается вплоть до температуры Кюри, равной 351 К.

Для скомпенсированного $Mn_{1,6}Co_{0,7}V_{0,7}Ga$ ($x = 0,2$) ситуация отличается. Суммарный магнитный момент при $T = 5$ К равен 0,024 $\mu_B/f.u.$, он быстро понижается до 0,008 $\mu_B/f.u.$ при 70 К, а затем медленно понижается до 0,004 $\mu_B/f.u.$ при 147 К, затем происходит рост магнитного момента до значения 0,137 $\mu_B/f.u.$ и дальнейшее снижение вплоть до температуры Кюри $T_C = 544$ К.

Общим для всех составов, за исключением $MnCoVGa$, является наличие низкотемпературной области, в которой происходит ускоренное снижение намагниченности примерно до 70 К (рисунок 5.6(б)), а затем либо постепенное снижение до температуры компенсации, как в образцах с $x = 0,2$ и $x = 0,4$, или же постепенный рост,

как в образцах с $x = 0, 0,1, 0,25, 0,3$. Наличие локального минимума в низкотемпературной области не позволяет отнести ферримагнетики с $x = 0 - 0,3$ к классическим ферримагнетикам Р-типа по классификации Нееля [166].

Отчетливое изменение наклона кривых намагниченности можно объяснить спин-переориентационным переходом. Такой эффект наблюдался в тетрагональных соединениях Mn_2PtSn [167] и Mn_2RhSn [168] с неколлинеарным магнитным упорядочением, а также в кубическом Ru_2MnSb с антиферромагнитным упорядочением [169]. К настоящему моменту не сообщалось о спин-переориентационном переходе в сплавах Гейслера на основе Mn_2 - с кубической симметрией.

Величина магнитного момента для соединений с $x = 0, 0,1, 0,25, 0,3$, при $T = 5$ К равна 0.087, 0.085, 0.072 и 0.037 $\mu_B/\text{ф.е.}$ соответственно. Стоит отметить уменьшение абсолютных значений намагниченности в образцах при уменьшении содержания марганца.

В низкотемпературной области наблюдается расщепление кривых $M(T)$, измеренных в режиме ZFC (нагрев образца, предварительно охлажденного в нулевом поле) и FC (охлаждение образца в поле). Наличие термомагнитной необратимости (рисунок 5.6(б)) указывает на наличие конкурирующих магнитных взаимодействий и возникновение явления замораживания спина при низких температурах. Температура бифуркации кривых ZFC-FC практически одинакова и составляет около 55 К для составов с $x = 0 - 0,3$, а для составов с $x = 0,4$ и $x = 0,5$ температура бифуркации снижается до 46 К.

Вычисленные по первой производной намагниченности по температуре значения точек Кюри представлены в таблице 5.2. Наблюдается отчетливое снижение температуры Кюри с уменьшением содержания марганца в образцах (рисунок 5.7).

В общем случае в тройных сплавах Гейслера по правилу заполнения атомы с наибольшей валентностью предпочитают занимать позиции C(0,5; 0,5; 0,5), атомы с меньшей валентностью – позиции A(0; 0; 0), затем B(0,25; 0,25; 0,25).), и, наконец, атомы элементов основной группы Z с наименьшей валентностью занимают позиции D(0,75; 0,75; 0,75). Таким образом, в случае соединения Mn_2CoGa реализуется структура XA (атомы Mn являются ближайшими соседями, а парные обменные взаимодействия Mn(I)–Mn(II) и Mn(II)–Co ответственны за высокие температуры Кюри). Для соединения Mn_2VGa реализуется структура $L2_1$, и среди возможных взаимодействий преобладает антиферромагнитное обменное взаимодействие Mn-V. Из общих соображений в соединении $\text{Mn}_2\text{Co}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ga}$ атомы занимают следующие позиции: MnI – 1,0A, MnII – 0,5C и 0,5B, Co – 0,5C, V – 0,5B и Ga – 1,0D. В идеальном случае могут реализовываться обменные взаимодействия, наиболее сильно влияющие на магнитные свойства: антиферромагнитные MnI(0,5A)-MnII(0,5B), ферромагнитные MnII(0,5B)-Co(0,5C) и

антиферромагнитные $V(0,5B)-MnII(0,5C)$ взаимодействия. В случае соединения $Mn_{1,8}Co_{0,6}V_{0,6}Ga$ число парных взаимодействий уменьшается и составляет 0,4 для $MnI-MnII$, 0,4 для $MnII-Co$ и 0,4 для $V-MnII$. В эксперименте температура Кюри, как и абсолютное значение намагниченности, уменьшается. Соединение $MnCoVGa$ согласно теоретическим расчетам кристаллизуется в структуру $LiMgPdSn$; при этом атомы Mn занимают позиции C , атомы Co занимают позиции A , атомы V – B и атомы Ga – D [45]. Ковалентная $p-d$ -гибридизация происходит между электронами на $3d$ -орбитали атомов Mn/Co и электронами на $4p$ -орбитали Ga , это приводит к тому, что соединение оказывается немагнитным. Если не учитывать структуру $LiMgPdSn$, то для соединения $Mn_{1,2}Co_{0,9}V_{0,9}Ga$ будут $MnI(0,1A)-MnII(0,1B)$, $MnII(0,1B)-Co(0,1C)$ и $V(0,1B)-MnII(0,1C)$ взаимодействия. Однако по мере уменьшения содержания Mn и приближения к стехиометрическому $MnCoVGa$ все большее число атомов Mn и Co переходят в положения A и C соответственно. Таким образом, количество указанных парных взаимодействий уменьшается интенсивнее. Этим можно попытаться объяснить ускоренное снижение магнитных свойств при каждом последующем уменьшении содержания Mn в образцах. Конечно, эти предположения не учитывают всех возможных типов беспорядка, а дают лишь поверхностное представление о взаимодействиях.

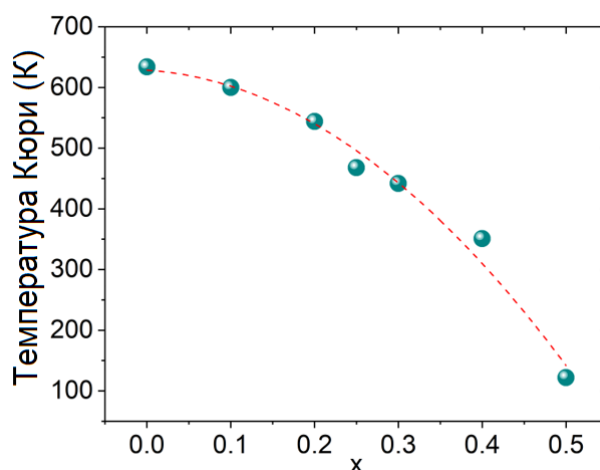


Рисунок 5.7 – Зависимость температуры Кюри от содержания замещающих элементов для лент сплавов Гейслера $Mn_{2-2x}Co_{0,5+x}V_{0,5+x}Ga$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5$)

Были измерены полевые кривые намагниченности при $T = 5$ К в полях до 50 кЭ (рисунок 5.8). Поведение полевых кривых намагниченности $M(H)$ хорошо согласуется с температурными кривыми $M(T)$ в низкотемпературной области. При величине приложенного магнитного поля 5 кЭ минимальное значение намагниченности относится к составу $Mn_{1,6}Co_{0,7}V_{0,7}Ga$, в котором наблюдается скомпенсированное состояние в

низкотемпературной области. Также этот состав имеет наибольшую величину коэрцитивной силы $H_C = 3350$ Э. Более того, $Mn_{1,6}Co_{0,7}V_{0,7}Ga$ не выходит на насыщение даже при 50 кЭ, что может говорить о большой магнитной анизотропии. В остальных составах, кроме $x = 0,3$, величина H_C , связанная с различной силой обменной связи для различных магнитных подрешеток, уменьшается с уменьшением содержания Mn. Значения H_C для всех исследованных составов $Mn_{2-2x}Co_{0,5+x}V_{0,5+x}Ga$, определенные из полевых зависимостей намагниченности, представлены в таблице 5.2.

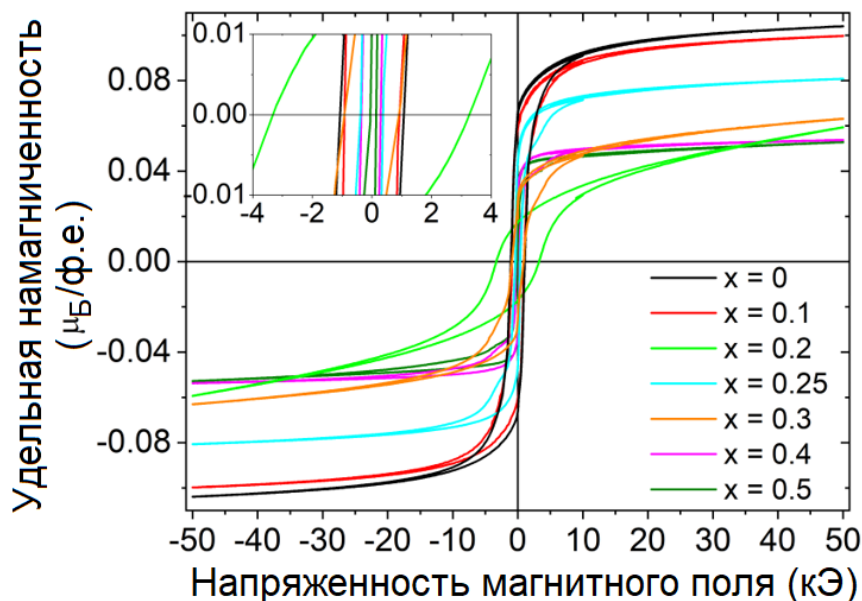


Рисунок 5.8 – Полевые зависимости намагниченности для $Mn_{2-2x}Co_{0,5+x}V_{0,5+x}Ga$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5$) при $T = 5$ К

Свойства данных материалов очень чувствительны к химическому составу. На рисунке 5.9 представлены полевые кривые для $T = 50$ К и $T = 300$ К для двух образцов с одинаковым номинальным химическим составом с $x = 0,5$ ($Mn_{2,02}Co_{0,50}V_{0,47}Ga_{1,01}$ и $Mn_{1,97}Co_{0,51}V_{0,50}Ga_{1,02}$). В случае заниженного содержания V абсолютные величины намагниченности ниже, таким образом выше вероятность скомпенсированного состояния, что подтверждается теоретическими расчетами, которые говорят о том, что варьируя химический состав таким образом, чтобы атомы Mn оккупировали позиции (0,25; 0,25; 0,25) (в $MnCoVGa$ позиция (0,25; 0,25; 0,25) занята V) и/или (0,75; 0,75; 0,75), можно добиться ближайшего соседства и параллельного связывания атомов Mn-Co [165]. Более сильную обменную связь подрешеток для состава с содержанием Mn = 2,02 наглядно демонстрирует величина H_C , для $T = 50$ К – 1220 Э, для $T = 300$ К – 500 Э, в то время как для состава с содержанием Mn = 1,97 она равна для $T = 50$ К – 550 Э и для $T = 300$ К – 340 Э.

Таблица 5.2 – Параметры решетки, температура Кюри и коэрцитивная сила для быстрозакаленных лент сплавов Гейслера $\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{0.5+x}\text{V}_{0.5-x}\text{Ga}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5$)

x	Параметр решетки, Å	T_C , К	H_C при 5 К, Э
0	5,8751	634	1080
0,1	5,8598	600	930
0,2	5,8444	544	3350
0,25	5,8306	468	390
0,3	5,8294	442	910
0,4	5,8159	351	310
0,5	5,8118	122	105

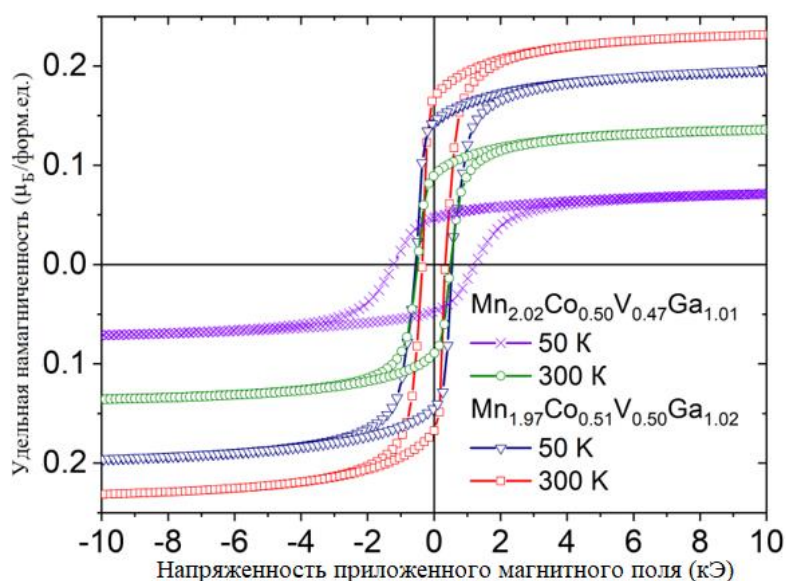


Рисунок 5.9 – Полевые зависимости намагниченности для быстрозакаленных лент сплавов Гейслера $\text{Mn}_2\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Ga}$ с различным химсоставом при $T = 50$ К и $T = 300$ К

5.2.2 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{0.75}\text{V}_{0.75}\text{Al}$

Скомпенсированное состояние было обнаружено для лент $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{0.75}\text{V}_{0.75}\text{Al}$ (рисунок 5.10). Температурная кривая намагниченности имеет вид, типичный для ферромагнетиков N-типа по классификации Нееля. Температура компенсации составляла $T_{\text{комп}} = 396$ К, что делает данный состав перспективным для практических применений. Так же, как и для образцов Mn-Co-V-Ga , остаточная намагниченность может быть вызвана атомным беспорядком и/или наличием небольшого количества примеси. Для массивных образцов скомпенсированное состояние отсутствовало.

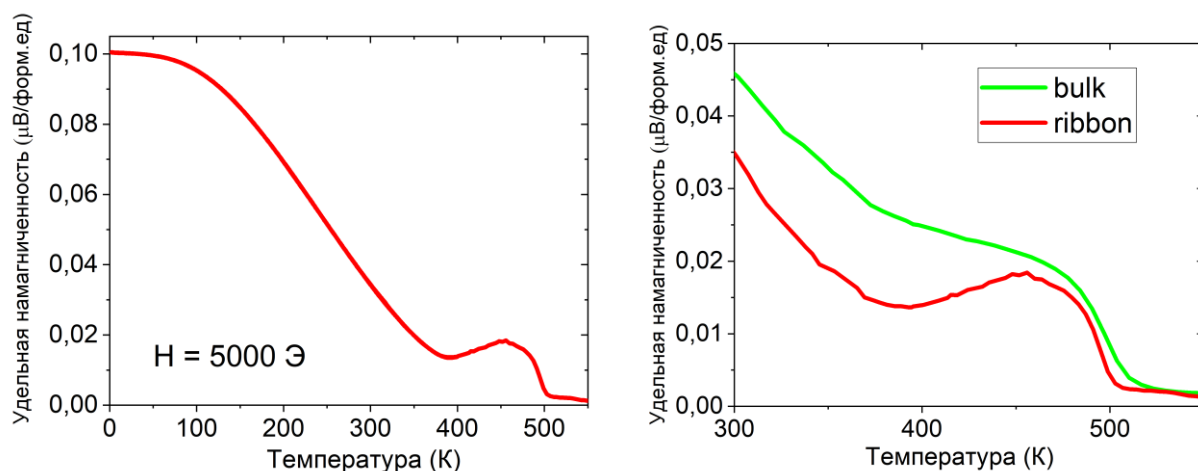


Рисунок 5.10 – Температурные зависимости намагниченности для массивных образцов и быстрозакаленных лент сплавов Гейслера $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$ при $H = 5 \text{ кЭ}$

Для всех скомпенсированных ферримагнетиков наблюдается схожая картина поведения коэрцитивной силы, до наступления температуры компенсации H_C растет, а после перехода через точку компенсации резко начинает падать, наглядно это можно видеть на рисунке 5.11, на котором видно, что для лент $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$ величина H_C уже при 400 К (всего на 4 градуса выше $T_{\text{ком}}$) ниже H_C при 250 К. Именно рост H_C экспериментально может указывать на приближение к точке компенсации в скомпенсированных ферримагнетиках, даже если в образцах присутствует остаточный магнитный момент из-за неточного химсостава или атомного беспорядка.

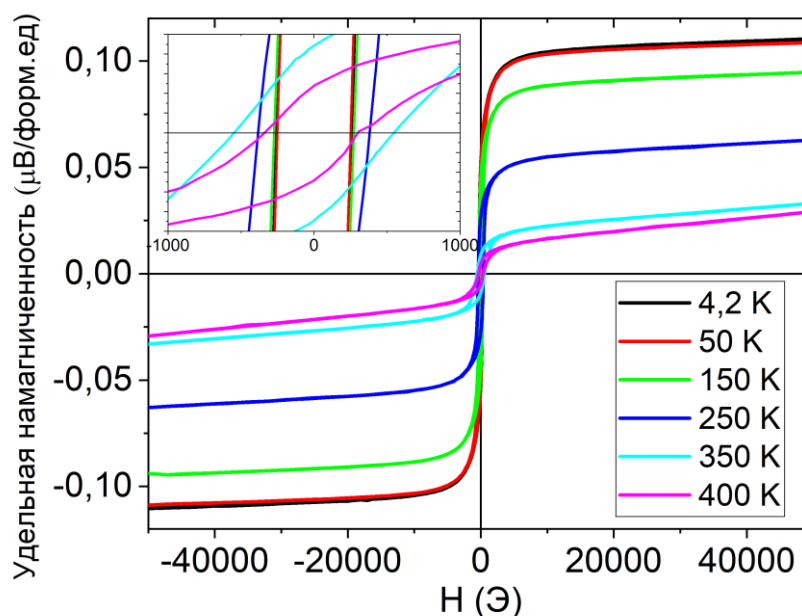


Рисунок 5.11 – Полевые зависимости намагниченности для быстрозакаленных лент сплава Гейслера $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$

5.3 Исследование удельного электросопротивления

5.3.1 Mn-Co-V-Ga

Для образцов были проведены измерения удельного электросопротивления в температурном диапазоне 80 – 415 К. На рисунке 5.12 представлены температурные зависимости электросопротивления для образцов $\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{0.5+x}\text{V}_{0.5+x}\text{Ga}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5$).

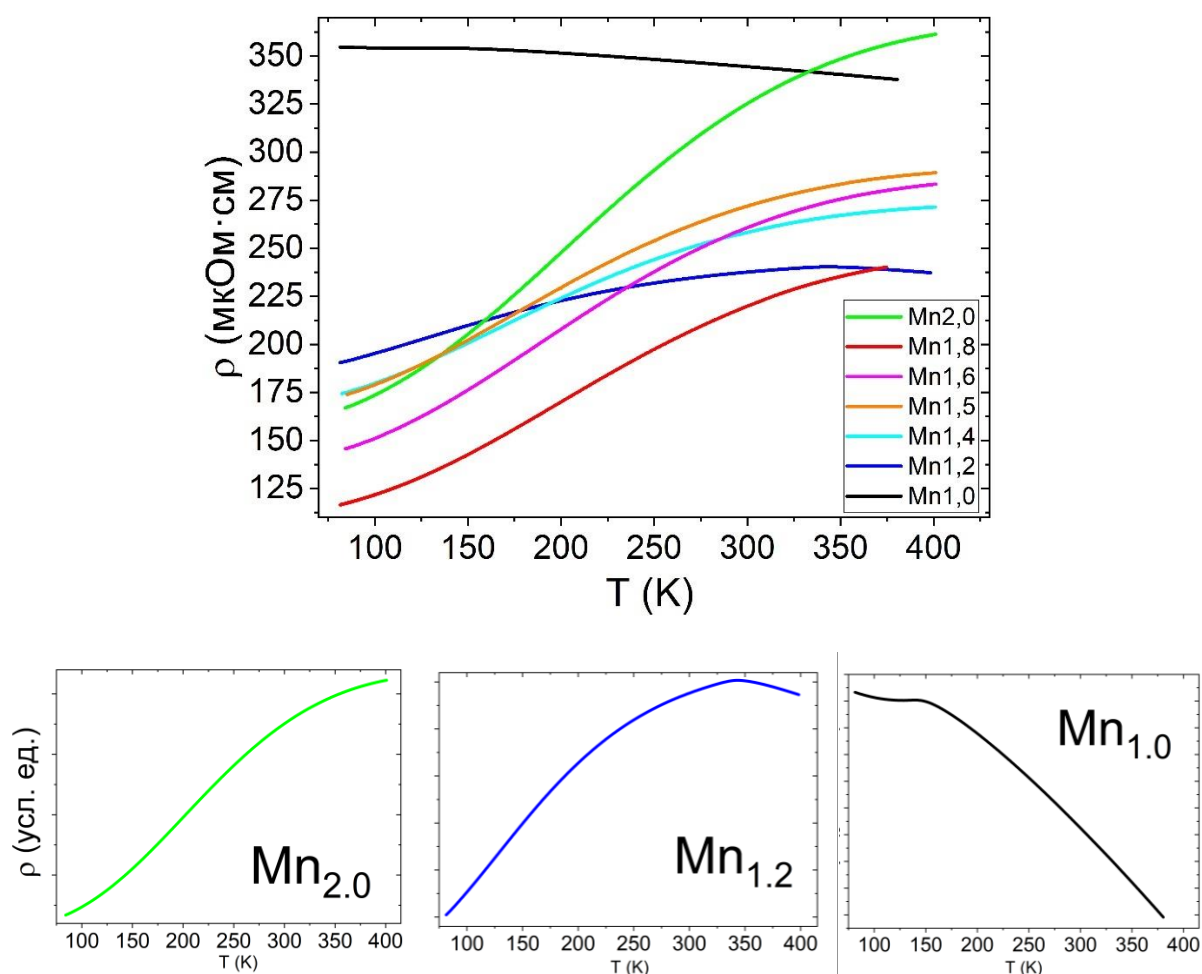


Рисунок 5.12 – Температурные зависимости удельного электросопротивления для быстрозакаленных лент сплавов Гейслера $\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{0.5+x}\text{V}_{0.5+x}\text{Ga}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5$). Отдельно построены графики для образцов $x = 0$, $x = 0,4$ и $x = 0,5$

Для образцов $x = 0 - 0,3$ во всем измеряемом температурном диапазоне наблюдается металлический ход удельного электросопротивления, причем чем ниже содержание Mn, тем ниже его температурный коэффициент. Можно заключить, что при уменьшении содержания Mn в образцах происходит постепенное снижение вклада в

электросопротивление от электрон-фононного рассеяния. При пересечении температуры Кюри в образце $x = 0,4$ сопротивление меняет ход на полупроводниковый. Аналогичная картина для теоретически немагнитного [165] MnCoVGa ($x = 0,5$), при котором полупроводниковый ход наблюдается после 150 К, в идеальном варианте при полном упорядочении структуры по LiMgPdSn -типу стоит ожидать полупроводникового хода на всем измеряемом диапазоне. Изменение температурного коэффициента с положительного на отрицательный при пересечении температуры Кюри для образца $x = 0,4$ предполагает возможность того, что причиной полупроводникового поведения является магнитное рассеяние. Величины удельного электросопротивления имеют порядок 10^2 мкОм·см для всех составов, максимальное значение электросопротивления наблюдается у MnCoVGa (355 мкОм·см при 80 К), кроме того, сопротивление данного состава слабо зависит от температуры.

Для состава $\text{Mn}_{1,8}\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,6}\text{Ga}$ сопротивление было дополнительно измерено в диапазоне 2 – 375 К (рисунок 5.13). Также, как и для состава Mn_2CoGa , в кривой сопротивления удалось выделить два температурных интервала аппроксимации. Параметры аппроксимации указаны в таблицах 5.3 и 5.4.

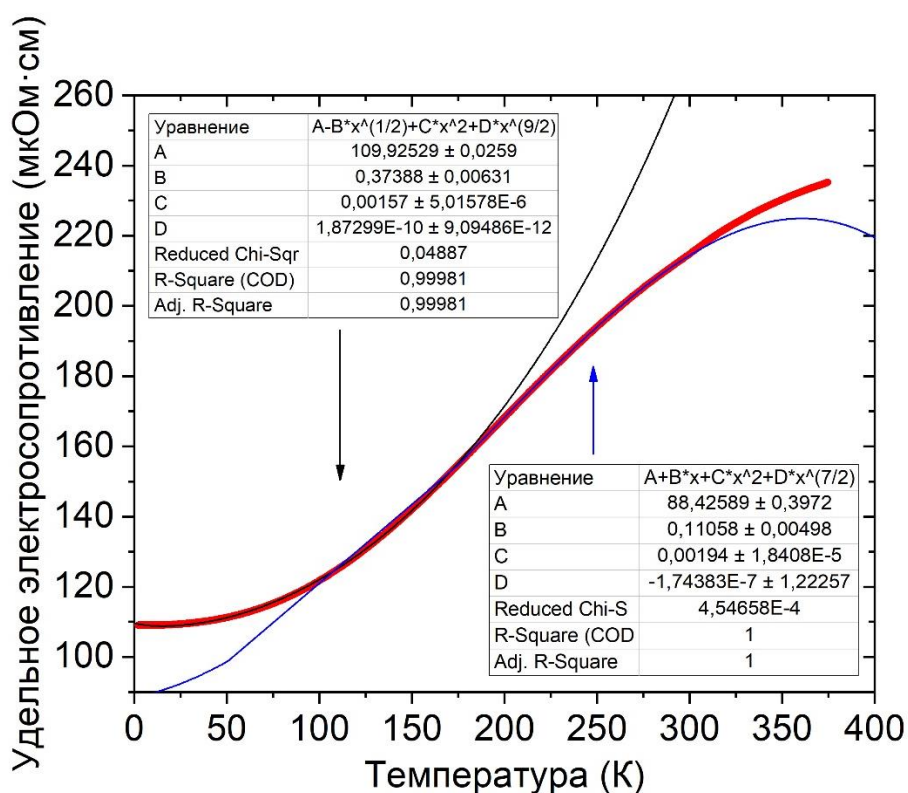


Рисунок 5.13 – Температурная зависимость удельного электросопротивления с аппроксимирующими кривыми для быстрозакаленных лент сплавов Гейслера $\text{Mn}_{1,8}\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,6}\text{Ga}$

С помощью аппроксимирующих кривых было определено, что электрон-электронное рассеяние в присутствии беспорядка доминирует до 39 К, а после до 290 К доминируют электрон-электронный или электрон-магнонный вклады.

Таблица 5.3 – Параметры аппроксимирующей кривой удельного электросопротивления для $\text{Mn}_{1,8}\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,6}\text{Ga}$ в температурном диапазоне 2 – 175 К

$\rho = A - BT^{1/2} + CT^2 + DT^{9/2}$			
A (мкОм·см)	B (мкОм·см·К ^{-1/2})·10 ⁻¹	C (мкОм·см·К ⁻²)·10 ⁻³	D (мкОм·см·К ^{-9/2})·10 ⁻¹⁰
109,9	3,74	1,57	1,87

Таблица 5.4 – Параметры аппроксимирующей кривой удельного электросопротивления для $\text{Mn}_{1,8}\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,6}\text{Ga}$ в температурном диапазоне 175 – 290 К

$\rho = A + BT + CT^2 + DT^{7/2}$			
A (мкОм·см)	B (мкОм·см·К ⁻¹)·10 ⁻¹	C (мкОм·см·К ⁻²)·10 ⁻³	D (мкОм·см·К ^{-7/2})·10 ⁻⁷
88,4	1,11	1,94	-1,74

5.3.2 $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$

На рисунке 5.14 представлены температурная зависимость удельного электросопротивления и полевые зависимости холловского сопротивления. В отличие от $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Ga}$ сопротивление для $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$ имеет полупроводниковый ход на всем измеряемом промежутке температур (от 5 до 415 К). Кривые холловского сопротивления говорят о доминирующей роли дырочной проводимости во всем измеряемом интервале температур.

Вычисленная концентрация носителей заряда на элементарную ячейку представлена на рисунке 5.15. Ее значение превышает реальную плотность носителей, т.к. в материале всегда присутствуют оба типа проводимости (дырочный и электронный). С учетом этого и ее выраженной прямо пропорциональной зависимости, начиная с низких Т, можно сделать вывод, что $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$ является полуметаллом. Таким образом, частичное замещение атомов Mn атомами Co и V не разрушает полуметаллическое поведение.

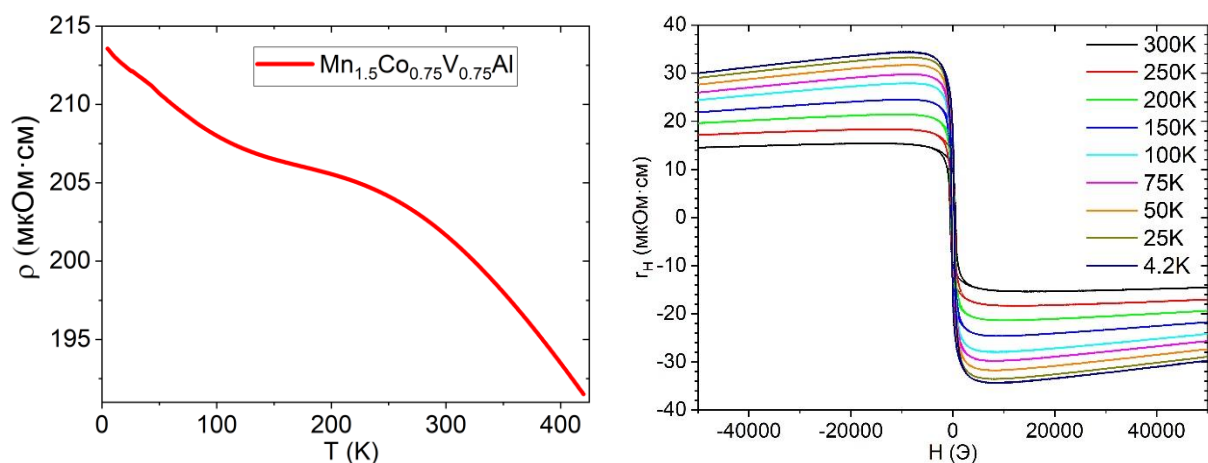


Рисунок 5.14 – Температурная зависимость удельного электросопротивления (слева) и полевые зависимости холловского сопротивления (справа) для быстрозакаленных лент сплавов Гейслера $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$

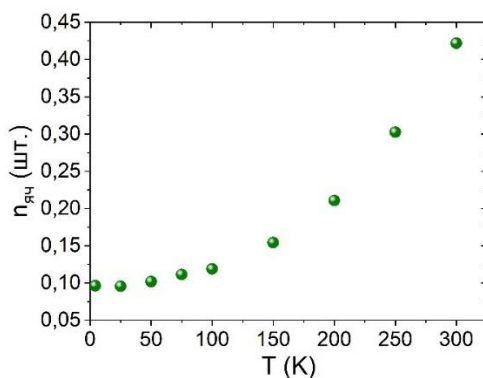


Рисунок 5.15 – Температурная зависимость концентрации носителей на элементарную ячейку для быстрозакаленных лент $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$

Таблица 5.5. – Нормальный коэффициент Холла, концентрация носителей заряда, концентрация носителей заряда на элементарную ячейку и холловская подвижность для быстрозакаленных лент сплавов Гейслера $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$

Т, К	$R_0 \cdot 10^{-2}$, см ³ /Кл	n , см ⁻³	$n_{\text{яч}}$, шт.	μ , см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹
4,2	1,278	$4,883 \cdot 10^{20}$	0,0964	59,84
25	1,287	$4,850 \cdot 10^{20}$	0,0957	60,66
50	1,208	$5,165 \cdot 10^{20}$	0,1020	57,35
75	1,105	$5,647 \cdot 10^{20}$	0,1115	52,83
100	1,036	$6,025 \cdot 10^{20}$	0,1190	49,80
150	0,799	$7,812 \cdot 10^{20}$	0,1543	38,69
200	0,585	$1,067 \cdot 10^{21}$	0,2108	28,45

250	0,408	$1,531 \cdot 10^{21}$	0,3024	19,96
300	0,292	$2,136 \cdot 10^{21}$	0,4218	14,49

5.4 Эффект Холла в скомпенсированных ферримагнетиках

5.4.1 Mn-Co-V-Ga

С целью подтверждения наличия температур компенсации в образцах были проведены измерения холловского сопротивления для всех образцов в интервале температур 85 – 400 К. Данные эксперименты позволяют судить о превалировании той или иной магнитной подрешетки и даже в случае остаточного магнитного момента в образцах более точно определить температуру компенсации. На рисунках 5.16 и 5.17 представлены данные измерений для образцов $Mn_{1,2}Co_{0,9}V_{0,9}Ga$ и $Mn_{1,6}Co_{0,7}V_{0,9}Ga$. При пересечении температуры компенсации происходит изменение аномального коэффициента Холла, на графике это выражается в перевороте холловской кривой (в случае вышеперечисленных составов из отрицательной области в положительную). Аномальный эффект Холла – внутреннее проявление кривизны Берри, которая изменяется вследствие изменения направления магнитных моментов подрешетки от направления спин-«вверх» к направлению спин-«вниз» [122]. По кривым были уточнены температуры компенсации, которые составляли $\sim 317,5$ К и ~ 130 К для $Mn_{1,2}Co_{0,9}V_{0,9}Ga$ и $Mn_{1,6}Co_{0,7}V_{0,9}Ga$ соответственно. Для остальных образцов в измеряемом интервале температур не наблюдалось изменение аномального коэффициента Холла. Данные эксперименты полностью коррелируют с магнитными измерениями, например, для образца $x = 0,2$, который обладает большой коэрцитивной силой, широкий гистерезис наблюдается и для холловских кривых (рисунок 5.17). При приближении к точке компенсации петля гистерезиса холловского сопротивления образцов уширяется (как было сказано выше, так же ведет себя и коэрцитивная сила H_C), а после перехода через точку компенсации снова сужается вплоть до температуры Кюри, после которой кривая переходит в прямую (вставка на рисунке 5.16).

Стоит также отметить, что исследование эффекта Холла при низких температурах для состава $Mn_{1,8}Co_{0,6}V_{0,6}Ga$ показало отсутствие переворота холловской кривой (рисунок 5.18). Это дает возможность заключить, что в данном составе в температурном диапазоне 50 – 150 К отсутствует температура компенсации. Стоит полагать, что это относится и к остальным составам данной системы со схожим поведением температурной зависимости намагниченности.

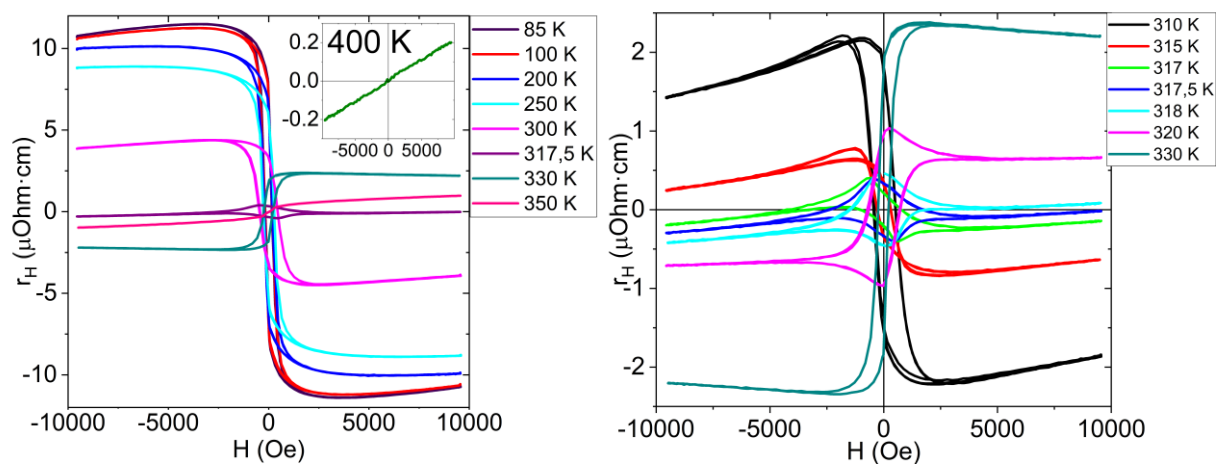


Рисунок 5.16 – Полевые зависимости сопротивления Холла для $\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{0,9}\text{V}_{0,9}\text{Ga}$

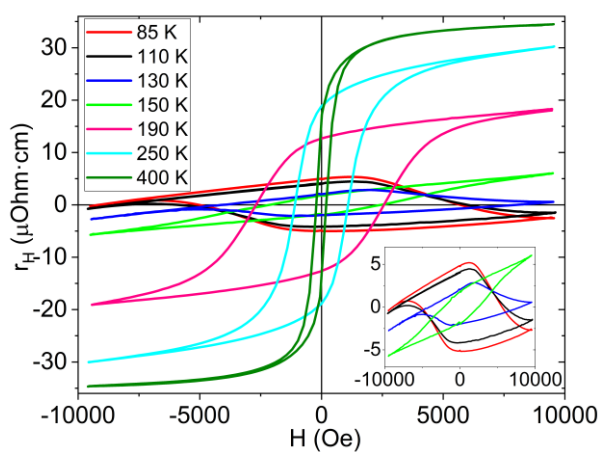


Рисунок 5.17 – Полевые зависимости сопротивления Холла для $\text{Mn}_{1,6}\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,7}\text{Ga}$

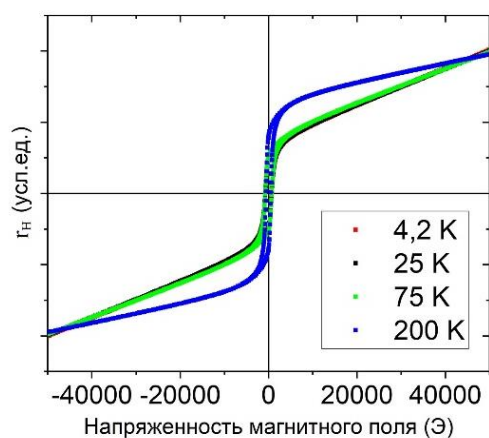


Рисунок 5.18 – Полевые зависимости сопротивления Холла для $\text{Mn}_{1,8}\text{Co}_{0,6}\text{V}_{0,6}\text{Ga}$

5.4.2 $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$

Аналогичные зависимости холловского сопротивления с переверотом кривой были получены для лент системы Mn-Co-V-Al (рисунок 5.18), проявляющих скомпенсированное поведение при $T = 396$ К.

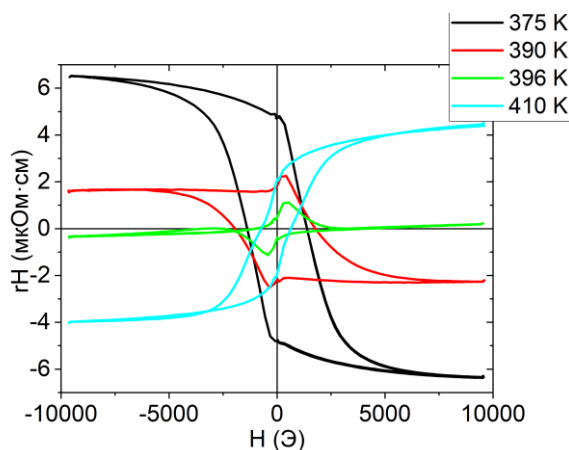


Рисунок 5.18 – Холловские кривые для лент $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$

5.5 Электронная структура сплавов $\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{0,5+x}\text{V}_{0,5+x}\text{Ga}$ ($x = 0; 0,25; 0,5$)

С использованием методики, описанной в главе 2 (п. 2.8) и в главе 4, были смоделированы свойства соединений $\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{0,5+x}\text{V}_{0,5+x}\text{Ga}$ для структуры ХА при $x = 0, 0,25$ и $0,5$. В качестве исходной использовалась ранее изученная решетка $\text{Mn}_2\text{Co}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ga}$, соответствующая $x = 0,5$ [164]. Как было описано выше, основное состояние этой структуры соответствует псевдощелевому состоянию. Это состояние характеризуется исчезновением запрещенной зоны для электронных состояний со спином «вниз» и образованием состояния с ПЭС примерно на 2 порядка меньшей, чем ПЭС для электронных состояний со спином «вверх» (рисунок 5.19).

При увеличении x в соединении $\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{0,5+x}\text{V}_{0,5+x}\text{Ga}$ атомы Mn1 и Mn2 случайным образом замещались атомами Co и V. Предварительные расчеты показали, что при замене атомов Co на V энергетически выгоднее располагать их на максимально удаленных друг от друга расстояниях. Замена атомов производилась случайным образом так, чтобы среднее расстояние между замещающими атомами было максимальным. Для этого с помощью программы VASPKIT [170] было сгенерировано 30 случайных структур, отбор осуществлялся путем выбора конфигураций с максимальным средним значением среднего межатомного расстояния между замещенными атомами.

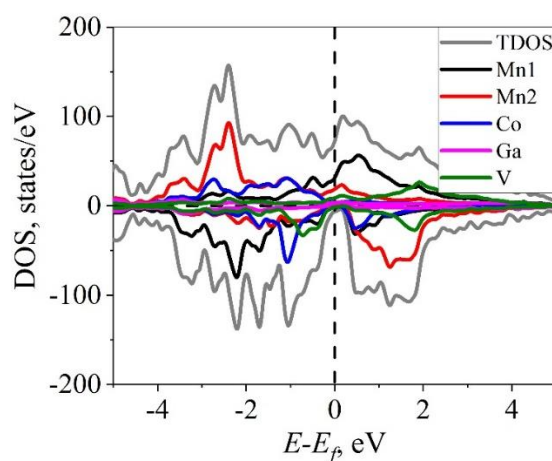


Рисунок 5.19 – ПЭС для соединения $\text{Mn}_2\text{Co}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Ga}$ для структуры ХА

Результаты моделирования для структуры ХА при $x = 0,25$ и $x = 0$ представлены на рисунке 5.20. Видно, что при замещении атомов Mn1 и Mn2 атомами Co и V система переходит из псевдощелевого состояния в металлическое. Более того, если магнитный момент системы в расчете на формульную единицу при $x = 0,5$ составлял $0,06 \mu_B$, при $x = 0,25$ и $x = 0$ это значение составляет $0,98 \mu_B$ и $0,92 \mu_B$ соответственно.

Стоит отметить, что данные теоретических расчетов не согласуются с полученными результатами магнитных измерений. Причиной этого может быть сложность в задании параметров расчета, так как в сплавах Гейслера оккупирование атомом той или иной позиции зачастую зависит от его валентности. В этом случае нельзя однозначно утверждать, что оба сорта атомов Mn в равной доле будут замещены атомами Co и V, ведь наиболее выгодное для себя положение в решетке в первую очередь занимает атом с наибольшей валентностью (в нашем случае это атом Co). К тому же стоит учесть и типы беспорядка, например, структуру типа $L2_{1b}$, как было сказано ранее.

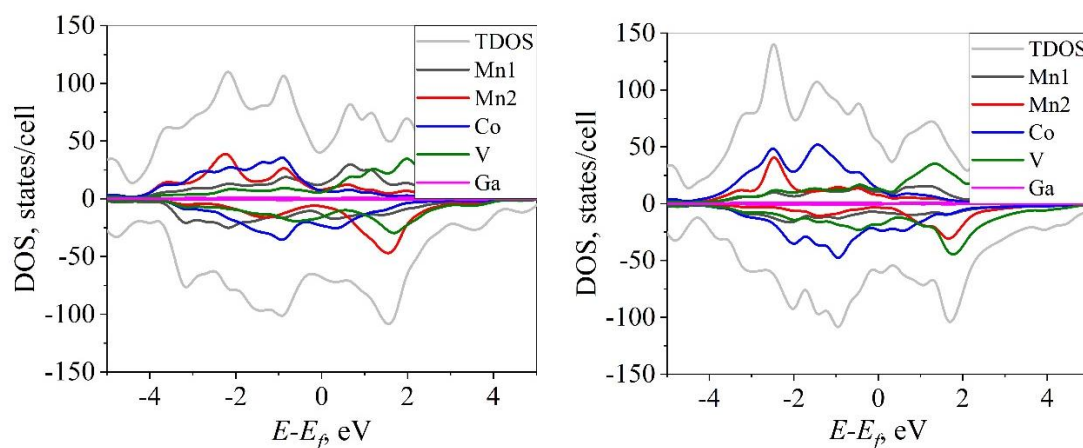


Рисунок 5.20 – ПЭС для соединений $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Ga}$ (слева) и MnCoVGa (справа) для структуры ХА

Выводы по главе 5

Были синтезированы образцы $\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{0,5+x}\text{V}_{0,5+x}\text{Ga}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5$) в виде быстрозакаленных лент и соединение $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$ в виде быстрозакаленных лент и массивных образцов, выбор составов производился с учетом правила Слейтера-Полинга. Присутствие антифазных доменов в образцах в виде лент говорит о наличии сверхструктурного упорядочения.

Для соединений $\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{0,5+x}\text{V}_{0,5+x}\text{Ga}$ $x = 0,2$ и $x = 0,4$ обнаружены полностью скомпенсированные состояния при температурах 130 К и 317,5 К с остаточными магнитными моментами 0,004 $\mu_B/\text{ф.е.}$ и 0,003 $\mu_B/\text{ф.е.}$ соответственно. Скомпенсированное состояние было обнаружено для лент $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$. Температура компенсации составляла 396 К. Для массивных образцов скомпенсированное состояние отсутствовало.

Температура Кюри и абсолютные значения намагниченности уменьшаются по мере снижения содержания марганца в образцах, что связано с уменьшением парных обменных взаимодействий: антиферромагнитных $\text{Mn(I)}\text{--Mn(II)}$ и $\text{Mn(II)}\text{--V}$ и ферромагнитных $\text{M(II)}\text{--Co}$.

При понижении содержания Mn в образцах Mn-Co-V-Ga удельное сопротивление меняет ход с металлического на полупроводниковый, при этом происходит уменьшение температурного коэффициента электросопротивления, снижается вклад электрон-фононного рассеяния. Сопротивление для $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$ сохраняет полупроводниковый ход на всем измеряемом промежутке температур.

Низкотемпературная аномалия в кривых намагниченности при $T = 70$ К не имеет скомпенсированной природы. Излом на кривых намагниченности предположительно обусловлен спин-переориентационным переходом.

Заключение

1. Была синтезирована серия образцов Mn_2CoZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$) в виде массивных образцов и быстрозакаленных лент. Экспериментально было обнаружено, что все исследуемые сплавы данной системы имеют нетипичные для металлов высокие значения удельного электросопротивления, обладают высокой температурой Кюри, а величины суммарных магнитных моментов на элементарную ячейку m_t находятся в практически полном согласии с правилом Слейтера-Полинга.

2. Теоретические расчеты показали, что при замещении кобальта ванадием для сплавов Гейслера $\text{Mn}_2\text{Co}_{1-x}\text{V}_x\text{Z}$ ($Z = \text{Ga}, \text{Al}$, $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$) при $x = 0$ более устойчивой является структура ХА, а при $x = 1$ – структура L2_1 . Переход от одного к другому типу упорядочения происходит вблизи $x = 0,5$. Расчет электронной структуры относит соединение Mn_2CoGa к полуметаллу, а Mn_2CoAl – к спин-бесщелевому проводнику. Замена атомов Со на V приводит к изменению электронной структуры сплавов. Для Mn_2CoAl спин-бесщелевое полупроводниковое состояние меняется к полуметаллическому. Для соединения Mn_2CoGa ширина запрещенной зоны для состояний со спином «вниз» исчезает, и формируется псевдощелевое состояние с ПЭС на 2 порядка меньшей, чем такое же значение для состояний со спином «вверх».

3. Были синтезированы образцы $\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{0,5+x}\text{V}_{0,5+x}\text{Ga}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5$) в виде быстрозакаленных лент и соединения $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$ в виде быстрозакаленных лент и массивных образцов. В быстрозакаленных лентах $\text{Mn}_{1,6}\text{Co}_{0,7}\text{V}_{0,7}\text{Ga}$, $\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{0,9}\text{V}_{0,9}\text{Ga}$ и $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$ было реализовано полностью скомпенсированное ферромагнитное состояние при температурах 130, 317,5 и 396 К соответственно.

4. Температура Кюри и абсолютные значения намагниченности понижались с уменьшением содержания марганца в образцах. Общим для всех исследуемых составов Мп-Со-V-Ga, за исключением MnCoVGa , являлось наличие излома в низкотемпературной области, не имеющего скомпенсированной природы и предположительно обусловленного спин-переориентационным переходом.

5. При понижении содержания Мп в образцах Мп-Со-V-Ga удельное сопротивление меняет ход с металлического на полупроводниковый, при этом происходит уменьшение температурного коэффициента сопротивления, что может говорить о снижении вклада электрон-фононного рассеяния в сопротивление. Для соединения $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,75}\text{Al}$ частичное замещение атомов Мп атомами Со и V не разрушает полуметаллическое поведение сплава.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Heusler F. Über magnetische Manganlegierungen // Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Manganlegierungen. – 1903. – V. 5.
- 2 Crystal structure of new Heusler Compounds / T. Graf, F. Casper, J. Winterlik e.a. // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 2009. – V. 635.
- 3 Graf T., Felser C., Parkin S.S.P. Simple rules for the understanding of Heusler compounds // Progress in Solid State Chemistry. – 2011. – V. 39. – P. 1 – 50.
- 4 Van Engen P.G., Buschow K.H.J., Erman M. Magnetic properties and magneto-optical spectroscopy of Heusler alloys based on transition metals and Sn // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1983. – V. 30.
- 5 New class of materials: half-metallic ferromagnets / R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen e.a. // Physical Review Letters. – 1983. – V. 50.
- 6 Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys / T. Krenke, E. Duman, M. Acet e.a. // Nature materials. – 2005. – V. 4.
- 7 Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation / R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito e.a. // Nature. – 2006. – V. 439.
- 8 Liu Y., Liu Y., Van Humbeeck J. Two-way shape memory effect developed by martensite deformation in NiTi // Acta Materialia. – 1998. – V. 47.
- 9 Training of the Ni–Mn–Fe–Ga ferromagnetic shape-memory alloys by cycling in a high magnetic field / A.A. Cherechukin, V.V. Khovailo, R.V. Kopusov e.a. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – V. 258–259.
- 10 Felser C., Fecher G.H., Balke B. Spintronics: a challenge for materials science and solid-state chemistry // Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – V. 46.
- 11 Hirohata A., Takanashi. Future perspectives for spintronic devices // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2014. – V. 47.
- 12 Palmstrøm C.J. Heusler compounds and spintronics // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2016. – V. 62(2).
- 13 Room-temperature antiferromagnetic memory resistor / X. Marti, I. Fina, C. Frontera e.a. // Nature Materials. – 2014. – V. 13.
- 14 Heusler F., Take E. The nature of the Heusler alloys // Transactions of the Faraday Society. – 1912. – V. 8. – P. 169 – 184.
- 15 Heusler F., Stark W., Haupt E. Magnetisch-chemische Studien // Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. – 1903. – V. 5. – P. 220 – 232.

- 16 Weiss P. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique // Journal de Physique Théorique et Appliquée. – 1907. – V. 6. – N. 1. – P. 661 – 690.
- 17 Young J.F.T. XXVIII. The crystal structure of various Heusler alloys by the use of X-rays // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1923. – V. 46. – P. 291 – 305.
- 18 Persson E. Röntgenanalyse der Heuslerschen legierungen // Naturwissenschaften. – 1928. – V. 16. – P. 613.
- 19 Potter H.H. The X-ray structure and magnetic properties of single crystals of Heusler alloy // Proceedings of the Physical Society. – 1928. – V. 41. – P. 135 – 142.
- 20 Persson E. Über den bau der Heuslerschen legierungen // Zeitschrift für Physik. – 1929. – V. 57. – I. 1 – 2. – P. 115 – 133.
- 21 Bradley A.J., Rodgers J.W. The crystal structure of the Heusler alloys / Proceedings of the Royal Society A. – 1934. – V. 144. – I. 852. – P. 340 – 359.
- 22 Felser C., Hirohata A. Heusler alloys: properties, growth, applications, Springer International Publishing, 2016, 486 p.
- 23 Galanakis I, Dederichs P.H. Half-metallic alloys: fundamentals and applications, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005, 312 p.
- 24 Блинов М.И. Магнитокалорические и магнитные свойства четверных сплавов Гейслера: дипломная работа бакалавра. – М., 2015. – 49 с.
- 25 Hasier J., Riolo M.A., Nash P. Curie temperature determination via thermogravimetric and continuous wavelet transformation analysis // EPJ Techniques and Instrumentation. – 2017. – V. 4(1).
- 26 Heusler alloys for spintronic devices: review on recent development and future perspectives / K. Elphick, W. Frost, M. Samiepour e.a. // Science and Technology of Advanced Materials. – 2021. – V. 22. N. 1. – P. 235 – 271.
- 27 Webster P.J., Ziebeck K.R.A. Alloys and compounds of d-elements with main group elements. Part 2, Springer Berlin, 1988, 306 p.
- 28 Palmstrøm C. Epitaxial Heusler alloys: new materials for semiconductor spintronics // MRS Bulletin. – 2003. – V. 28. I. 10. – P. 725 – 728.
- 29 Hyperfine field of the Co_2YZ Heusler alloy ($\text{Y} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ and Fe ; $\text{Z} = \text{Al}$ and Ga) / K. Yoshimura, A. Miyazaki, R. Vijayaraghavan e.a. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1985. – V. 53. I. 1 – 2. – P. 189 – 198.
- 30 Investigation of Co_2FeSi : the Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment / S. Wurmehl, G.H. Fecher, H. Chandra e.a. // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 88. – 032503.

- 31 Chen X.-Q., Podloucky R., Rogl P. Ab initio prediction of half-metallic properties for the ferromagnetic Heusler alloys Co_2MSi ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – V. 100. – 113901.
- 32 Spin polarization and Gilbert damping of $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x})$ Heusler alloys / B.S.D.Ch.S. Varaprasad, A. Srinivasan, Y.K. Takahashi e.a. // *Acta Materialia*. – 2012. – V. 60. – P. 6257 – 6265.
- 33 Magnetoresistance and thermal transformation arrest in $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$ Heusler alloys / X. Xu, H. Okada, Y. Chieda e.a. // *Materials*. – 2019. – V. 12. N. 14. – 2308.
- 34 Kübler J. Curie temperatures of zinc-blende half-metallic ferromagnets // *Physical Review B*. – 2003. – V. 67. – 220403(R).
- 35 An Dinh V., Sato K., Katayama-Yoshida H. New high- T_C half-Heusler ferromagnets NiMnZ ($\text{Z} = \text{Si}, \text{P}, \text{Ge}, \text{As}$) // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2008. – V. 77. N. 1. – 014705.
- 36 Şaşıoğlu E., Sandratskii L.M., Bruno P. Above-room-temperature ferromagnetism in half-metallic Heusler compounds NiCrP , NiCrSe , NiCrTe , and NiVAs : a first-principles study // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V. 98. N. 6. – 063523.
- 37 Phase separation and magnetic properties of half-metal-type $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ alloys / K. Kobayashi, R.Y. Umetsu, R. Kainuma e.a. // *Applied Physics Letters*. – V. 85. N. 20. – P. 4684 – 4686.
- 38 Kübler J., Fecher G.H., Felser C. Understanding the trend in the Curie temperature of Co_2 -based Heusler compounds: ab initio calculations // *Physical Review B*. – 2007. – V. 76.
- 39 Rational design of new materials for spintronics: Co_2FeZ ($\text{Z} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) / B. Balke, S. Wurmehl, G.H. Fecher e.a. // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2008. – V. 9. – 014102.
- 40 Slater-Pauling rule and Curie temperature of Co_2 -based Heusler compounds / G.H. Fecher, H.C. Kandpal, S. Wurmehl e.a. // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – V. 99. – 08J106.
- 41 Kübler J., William A.R., Sommers C.B. Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys // *Physical Review B*. – 1983. – V. 28.
- 42 Picozzi S., Continenza A., Freeman A.J. Role of structural defects on the half-metallic character of Co_2MnGe and Co_2MnSi Heusler alloys // *Physical Review B*. – 2004. – V. 69.
- 43 Large negative magnetoresistance effects in $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ / T. Block, C. Felser, G. Jakob e.a. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2003. – V. 176.
- 44 Electronic structure and magnetic exchange coupling in ferromagnetic full Heusler alloys / Y. Kurtulus, R. Dronskowski, G.D. Samolyuk // *Physical Review B*. – 2005. – V. 71.

- 45 Fang C.M., De Wijs G.A., De Groot R.A. Spin-polarization in half-metals // Journal of Applied Physics. – 2002. – V. 91.
- 46 Wang X.L. Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors // Physical Review Letters. – 2008. – V. 100. – 156404.
- 47 Ouardi S., Fecher G.H., Felser C. Realization of spin gapless semiconductors: the Heusler compound Mn_2CoAl / Physical Review Letters. – 2013. – V. 110. – 100401.
- 48 Bainsla L., Suresh K.G. Equiatomic quaternary Heusler alloys: a material perspective for spintronic applications // Applied Physics Reviews. – 2016. – V. 3. – 031101.
- 49 Pauling L. The nature of the interatomic forces in metals // Physical Review. – 1938. – V. 54.
- 50 Galanakis I., Dederichs P.H., Papanikolaou N. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys // Physical Review B. – 2002. – V. 66.
- 51 Kandpal H.C., Fecher G.H., Felser C. Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – V. 40.
- 52 Özdoğan K., Şaşıoğlu E., Galanakis I. Slater-Pauling behavior in LiMgPdSn -type multifunctional quaternary Heusler materials: half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors / Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 113.
- 53 Quaternary half-metallic Heusler ferromagnets for spintronics applications / V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher e.a. // Physical Review B. – 2011. – V. 83. – 184428.
- 54 Geometric, electronic, and magnetic structure of Co_2FeSi : Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations / S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal e.a. // Physical Review B. – 2005. – V. 72.
- 55 Highly ordered, half-metallic Co_2FeSi single crystals / C.G.F. Blum, C.A. Jenkins, J. Barth e.a. // Applied Physics Letters. – 2009. – V. 95.
- 56 Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds / S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu e.a. // Physical Review B. – 2013. – V. 87. – 024420.
- 57 Kübler J. Ab initio estimates of the Curie temperature for magnetic compounds // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – V. 18. – P. 9597 – 9807.
- 58 Kübler J., Fecher G.H., Felser C. Understanding the trend in the Curie temperatures of Co_2 -based Heusler compounds: Ab initio calculations // Physical Review B. – 2007. – V. 76. – 024414.
- 59 Meinert M., Schmalhorst J.-M., Reiss G. Exchange interactions and Curie temperatures of Mn_2CoZ compounds // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – V. 23.

60 First-principle prediction of half-metallic ferrimagnetism of the Heusler alloys Mn_2CoZ ($Z = \text{Al, Ga, Si, Ge}$) with a high-ordered structure / N. Xing, H. Li, J. Dong e.a. // Computational Materials Science. – 2008. – V. 42.

61 Electrical resistivity measurements on the Cu_2MnAl Heusler alloy / J.V. Kunzler, T.A. Grandi, W.H. Schreiner e.a. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1979. – V. 40.

62 Hamzic A., Asomoza R., Campbell I.A. The transport properties of Heusler alloys: «ideal» local moment ferromagnets // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1981. – V. 11.

63 Rossiter P.L. The electrical resistivity of metals and alloys, Cambridge University Press, 1987, 434 p.

64 Grüneisen E. Die abhängigkeit des elektrischen widerstandes reiner metalle von der temperature // Annalen der Physik. – 1933. – V. 408. I. 5. – P. 530 – 540.

65 Effect of Fe substitution for Co on structure, electrical resistivity, and magnetic properties of Heusler type $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{Si}$ alloys / K. Srinivas, T. Prasanna Kumari, M. Manivel Raja e.a. // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 114. I. 3. – 033911.

66 Half-metallic ferromagnetism with unexpectedly small spin splitting in the Heusler compound Co_2FeSi / D. Bombor, C.G.F. Blum, O. Volkonskiy e.a. // Physical Review Letters. – 2013. – V. 110. I. 6 – 8. – 066601.

67 Properties of the quaternary half-metal-type Heusler alloy $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ / B. Balke, G.H. Fecher, H.C. Kandpal e.a. // Physical Review B. – 2006. – V. 74. I. 10. – 104405.

68 Singh L.J., Barber Z.H. Structural and transport studies of stoichiometric and off-stoichiometric thin films of the full Heusler alloy Co_2MnSi // Journal of Applied Physics. – 2004. – V. 95. N. 11. – P. 7231 – 7233.

69 Half-metallic ferromagnets: from band structure to many-body effects / M.I. Katsnelson, V.Yu. Irkhin, L. Chioncel e.a. // Reviews of Modern Physics. – 2008. – V. 80. I. 2. – P. 315 – 378.

70 Irkhin V.Yu., Katsnelson M.I. Temperature dependences of resistivity and magnetoresistivity for half-metallic ferromagnets // The European Physical Journal B. – 2002. – V. 30. – P. 481 – 486.

71 Hall effect and the magnetotransport properties of $\text{Co}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Al}_x$ Heusler alloys / J.C. Prestigiacomo, D.P. Young, P.W. Adams e.a. // Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 115. – 043712.

72 Magnetic, structural, and transport properties of the alloys Co_2MnSi and NiMnSb / L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji e.a. // Physical Review B. – 2003. – V. 68.

73 Anomalous temperature dependence of the electrical resistivity in binary and pseudobinary alloys on Fe_3Si / Y. Nishino, S.-Y. Inoue, S. Asano e.a. // Physical Review B. – 1993. – V. 48.

- 74 Anomalous transport properties of the half-metallic ferromagnets Co_2TiSi , Co_2TiGe and Co_2TiSn / J. Barth, G.H. Fecher, B. Balke e.a. // Philosophical Transactions of the Royal Society. – 2011. – V. 369.
- 75 Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films / R. van Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel e.a. // Physical Review Letters. – 1993. – V. 71.
- 76 Low temperature magnetoresistance and the magnetic phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ / P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao e.a. // Physical Review Letters. – 1995. – V. 75.
- 77 Nishino Y., Deguchi S., Mizutani U. Thermal and transport properties of the Heusler-type $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1-z}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 0,20$) alloys: Effect of doping on lattice thermal conductivity, electrical resistivity, and Seebeck coefficient // Physical Review B. – 2006. – V. 74.
- 78 Magnetic and transport properties of the $\text{Ni}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}$ alloys / F. Zuo, X. Su, P. Zhang e.a. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1999. – V. 11.
- 79 Mott N.F., Wills H.H. The electrical conductivity of transition metals // Proceedings of the Royal Society A. – 1936. – V. 153. – P. 699 – 717.
- 80 Sommerfeld A., Bethe H. Aufbau der zusammenhängenden materie. Vol. 24(2). Elektronentheorie der metalle, Handbuch der Physik, Springer Berlin, Heidelberg, 1933, 290 p.
- 81 Fuchs K. A quantum mechanical investigation of the cohesive forces of metallic copper // Proceedings of the Royal Society A. – 1935. – V. 151. – P. 585 – 602.
- 82 Wigner E., Seitz F. On the constitution of metallic solidum // Physical Review. – 1933. – V. 43. – P. 804 – 810.
- 83 Mott N.F. A discussion of the transition metals on the basis of quantum mechanics // Proceedings of the Physical Society. – 1935. – V. 47. – P. 571 – 588.
- 84 Peierls R. Ergebnisse der exakten naturwissenschaften. Vol. 11. Elektronentheorie der matalle, Springer Berlin, Heidelberg, 1932, 59 p.
- 85 Slater J.C. Atomic shielding constants // Physical Review. – 1930. – V. 30. – P. 57 – 64.
- 86 Slater J.C. The ferromagnetism of Nickel. II. Temperature effects // Physical Review. – 1936. – V. 49.
- 87 Galanakis I., Dederichs P.H., Papanikolaou N. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys // Physical Review B. – 2002. – V. 66.
- 88 Galanakis I. Slater-Pauling behavior in half-metallic magnets // Journal of Surfaces and Interfaces of Materials. – 2014. – V. 2. I. 1. – P. 74 – 75.
- 89 Van Leuken H., de Groot R.A. Half-metallic antiferromagnets // Physical Review Letters. – 1995. – V. 74.

- 90 Galanakis I., Özdoğan K., Şaşıoğlu E. Half-metallic antiferromagnetism in Cr_{2+x}Se ($0 \leq x \leq 1$): a first-principles study // *Physical Review B*. – 2012. – V. 86.
- 91 Correlation in the transition-metal-based Heusler compounds Co_2MnSi and Co_2FeSi / H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser e.a. // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73.
- 92 Search for half-metallic ferrimagnetism in V-based Heusler alloys Mn_2VZ ($\text{Z} = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn}$) / K. Özdoğan, I. Galanakis, E. Şaşıoğlu e.a. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2006. – V. 18.
- 93 Unusual lattice constant changes and tunable magnetic moment compensation in $\text{Mn}_{50-x}\text{Co}_{25}\text{Ga}_{25+x}$ alloys / G.J. Li, E.K. Liu, H.G. Zhang e.a. // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V. 101.
- 94 Zhu X.F., Wang Y.X., Chen L.F. First-principle study of antisite defects effect on electronic and magnetic properties of $\text{Mn}_{2+x}\text{Co}_{1-x}\text{Ga}$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – V. 349.
- 95 Effect of Co substitution on the magnetic and electron-transport properties of Mn_2PtSn / Y. Huh, P. Kharel, A. Nelson e.a. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2015. – V. 27.
- 96 Umetsu R.Y., Kanomata T. Spin stiffness constant of half-metallic ferrimagnet in Mn-based Heusler alloys // *Physics Procedia*. – 2015. – V. 75.
- 97 Electronic, magnetic, and structural properties of the ferrimagnet Mn_2CoSn / J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke e.a. // *Physical Review B*. – 2011. – V. 83.
- 98 Surikov V.V., Zhordochkin V.N., Astakhova T.Yu. Hyperfine fields in a new Heusler alloy Mn_2CoSn // *Hyperfine Interactions*. – 1990. – V. 59.
- 99 Lakshmi N., Pandey A., Venugopalan K. Hyperfine field distributions in disordered Mn_2CoSn and Mn_2NiSn Heusler alloys // *Bulletin of Materials Science*. – 2002. – V. 25.
- 100 Lakshmi N., Sharma R.K., Venugopalan K. Evidence of clustering in Heusler like ferromagnetic alloys // *Hyperfine Interactions*. – 2005. – V. 160.
- 101 Electron correlations in $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ Heusler compounds / S. Chadov, G.H. Fecher, C. Felser e.a. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2009. – V. 42.
- 102 Helmholdt R.B., Buschow K.H.J. Crystallographic and magnetic structure of Ni_2MnSn and NiMn_2Sn // *Journal of the Less Common Metals*. – 1987. – V. 128.
- 103 Mn_2CoZ ($\text{Z} = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb}$) compounds: Structural, electronic, and magnetic properties / G.D. Liu, X.F. Dai, H.Y. Liu e.a. // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77.
- 104 Al-zyadi J.M.K., Gao G.Y., Yao K.-L. First-principles investigation of the structural and electronic properties of bulk full-Heusler alloy Mn_2CoZ and its (001) surface // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 565.

- 105 Competition of XA and L2_{1B} ordering in Heusler alloys Mn₂CoZ (Z = Al, Ga, Si, Ge and Sb) and its influence electronic structure / Y. Xin, H. Hao, Y. Ma e.a. // *Intermetallics*. – 2017. – V. 80.
- 106 Tuning the magnetism of the Heusler alloys Mn_{3-x}CoGa from soft and half-metallic to hard-magnetic for spin-transfer torque applications / V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher e.a. // *Applied Physics Letters*. – 2011. – V. 99.
- 107 Ferromagnetic structure in Mn₂CoGa and Mn₂CoAl doped by Co, Cu, V and Ti / Y.J. Zhang, G.J. Li, E.K. Liu e.a. // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 113.
- 108 Itinerant and localized magnetic moments in ferrimagnetic Mn₂CoGa thin films probed by X-Ray magnetic linear dichroism: experiment and *ab initio* theory / M. Meinert, J.-M. Schmalhorst, C. Klewe e.a. // *Physical Review B*. – 2011. – V. 84.
- 109 Phase equilibria and magnetic properties of Heusler-type ordered phases in the Co-Mn-Ga ternary system / K. Minakuchi, R.Y. Umetsu, K. Kobayashi e.a. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 645.
- 110 From colossal to zero: controlling the anomalous Hall effect in magnetic Heusler compounds via Berry curvature design / K. Manna, L. Muechler, T.-H. Kao e.a. // *Physical Review X*. – 2018. – V. 8.
- 111 Microstructure, magnetic and transport properties of Mn₂CoAl Heusler compound / X.D. Xu, Z.X. Chen, Y. Sakuraba e.a. // *Acta Materialia*. – 2019. – V. 176. – P. 33 – 42.
- 112 L. Fan, F. Chen, C.-mei Li, X. Hou, X. Zhu, J.-lei Luo, Z.-Q. Chen, Promising spintronics: Mn-based Heusler alloys Mn₃Ga, Mn₂YGa (Y = V, Nb, Ta), ScMnVGa / L. Fan, F. Chen, C.-mei Li e.a. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – V. 497.
- 113 Zhou H.-J., Huang H.-M., Luo S.-J. First-principles study of the physical properties of the new quaternary Heusler alloy CoMnVZ (Z = Sn and Sb) // *Physics of the Solid State*. – 2021. – V. 63 I. 2.
- 114 Valence electron rules for prediction of half-metallic compensated-ferrimagnetic behaviour of Heusler compounds with complete spin polarization / S. Wurmehl, H.C. Kandpal, G.H. Fecher e.a. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2006. – V. 18.
- 115 New quaternary half-metallic ferromagnets with large Curie temperatures / A. Kundu, S. Ghosh, R. Banerjee e.a. // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – 1803.
- 116 Current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance using Co₂Fe(Ga_{1-x}Ge_x) Heusler alloy / H. S. Goripati, T. Furubayashi, Y. K. Takahashi e.a. // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 113.

- 117 Li Q.F., Zhao H.F., Su J.L. Co doping effects on structural, electronic and magnetic properties in Mn_2VGa // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. – V. 324. – P. 1463 – 1467.
- 118 Doping of Mn_2VAl and Mn_2VSi Heusler alloys as a route to half-metallic antiferromagnetism / I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu e.a. // *Physical Review B*. – 2007. – V. 75. – 092407.
- 119 Effects of Co for Mn substitution on the electronic properties of $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{VAl}$ as probed by XPS / R. Gavrea, C. Leostean, M. Coldea e.a. // *Intermetallics*. – 2018. – V. 93. – P. 155 – 161.
- 120 Effect of Co substitution for Mn on spin polarization and magnetic properties of ferrimagnetic Mn_2VAl / B. Deka, A. Srinivasan, R.K. Singh e.a. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 662.
- 121 Antisite-induced half-metallicity and fully-compensated ferrimagnetism in Co-Mn-V-Al alloy / L.Y. Wang, X.F. Dai, X.T. Wang e.a. // *Materials Research Express*. – 2015. – V. 2. – 106101.
- 122 Completely compensated ferrimagnetism and sublattice spin crossing in the half-metallic Heusler compound $\text{Mn}_{1.5}\text{FeV}_{0.5}\text{Al}$ / R. Stinshoff, A.K. Nayak, G.H. Slater e.a. // *Physical Review B*. – 2017. – V. 95.
- 123 $\text{Mn}_2\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{Ga}, \text{Al}$) Heusler alloys: High T_C compensated P-type ferrimagnetism in arc melted bulk and N-type ferrimagnetism in melt-spun ribbons / P.V. Midhunlal, J.A. Chelvane, D. Prabhu e.a. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – V. 489. – 165298.
- 124 Near total magnetic moment compensation with high Curie temperature in $\text{Mn}_2\text{V}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{Ga}, \text{Al}$) Heusler alloys / P.V. Midhunlal, J. Arout Chelvane, U.M. Arjun Krishnan e.a. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2018. – V. 51. – 075002.
- 125 Half-metallic compensated ferrimagnetism in Mn-Co-V-Al / D. Benea, R. Gavrea, M. Coldea e.a. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – V. 475. – P. 229 – 233.
- 126 Atomic ordering, magnetic properties, and electronic structure of Mn_2CoGa Heusler alloy / R.Y. Umetsu, M. Tsujikawa, K. Saito e.a. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2019. – V. 31. – 065801.
- 127 Structural, magnetic and transport properties of half-metallic ferrimagnet Mn_2VGa / K. Ramesh Kumar, N. Harish Kumar, G. Markandeyulu e.a. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – V. 320. – P. 2737 – 2740.

- 128 Şaşıoğlu E, Sandratskii L.M., Bruno P. First-principles study of exchange interactions and Curie temperatures of half-metallic ferrimagnetic full Heusler alloys Mn_2VZ ($Z = Al, Ge$) // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2005. – V. 17. – P. 995 –1001.
- 129 Markus M., Schmalhorst J.-M., Reiss G. Exchange interactions and Curie temperatures of Mn_2CoZ compounds // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – V. 23. – 116005.
- 130 Neutron diffraction and ab initio studies on the fully compensated ferrimagnetic characteristics of $Mn_2V_{1-x}Co_xGa$ Heusler alloys / P.V. Midhunlal, C. Venkatesh, J. Arout Chelvane e.a. // arXiv preprint arXiv:2001.00707, 2020.
- 131 Effect of Co substitution on the magnetic and transport properties of the half-metal ferrimagnet Mn_2VGa / K. Ramesh Kumar, J. Arout Chelvane, G. Markandeyulu e.a. // Solid State Communications. – 2010. – V. 150. – P. 70 – 73.
- 132 Magnetization process near the Curie temperature of a ferromagnetic Heusler alloy Co_2VGa / H. Nishihara, Y. Futurani, T. Wada e.a. // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2011. – V. 24. – P. 679 – 681.
- 133 Investigation of the itinerant electron ferromagnetism of $Ni_{2+x}MnGa_{1-x}$ and Co_2VGa Heusler alloys / T. Sakon, Y. Hayashi, A. Fukuya e.a. // Materials. – 2019. – V. 12. I. 4. – 575.
- 134 Ferrimagnetism and disorder epitaxial $Mn_{2-x}Co_xVAl$ Heusler compound thin films / M. Meinert, J.-M. Schmalhorst, G. Reiss e.a. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2011. – V. 44.
- 135 Филонов М.Р., Аникин Ю.А., Левин Ю.Б. Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки. – М.: МИСИС, 2006.
- 136 VEGA3 XM // Tescan. – URL: <http://tescan.ru/products/vega-sem/vega-xm/> (дата обращения: 21.01.2022).
- 137 Настольный рентгеновский дифрактометр Rigaku // Rigaku. – URL: <https://www.rigaku.com/ru/products/xrd/miniflex> (дата обращения: 21.01.2022).
- 138 JEM-2100Plus Electron Microscope // JEOL. – URL: <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JEM-2100Plus.html> (дата обращения: 21.01.2022).
- 139 Hall E. On a new action of the magnet on electric currents // American Journal of Mathematics. – 1879. – V. 2. N. 3. – P. 287 – 292.
- 140 Physical Property Measurement System // Quantum Design. – URL: <https://www.qdusa.com/products/ppms.html> (дата обращения: 22.01.2022).
- 141 Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Physical Review B. – 1994. – V. 50 I 24.

- 142 Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77 I. 18.
- 143 Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Computational Materials Science. – 1996. – V. 6 I. 1.
- 144 Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // Physical Review B. – 1996. – V. 54 I. 16.
- 145 Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the project augmented-wave method // Physical Review B. – 1999. – V. 59 I. 3.
- 146 Manz T.A., Limas N.G. Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology // RSC Advances. – 2016. – V. 6 I. 53.
- 147 Manz T.A., Sholl D.S. Methods for computing accurate atomic spin moments for collinear and noncollinear magnetism in periodic and nonperiodic materials // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2011. – V. 7 I. 12.
- 148 Phase equilibria and stability of the B2 phase in the Ni–Mn–Al and Co–Mn–Al systems / R. Kainuma, M. Ise, K. Ishikawa e.a. // Journal of Alloys and Compounds. – 1998. – V. 269. – P. 173 – 180.
- 149 S. Chikazumi, Physics of Ferromagnetism, Oxford University Press, 1999.
- 150 Magneto-transport properties of oriented Mn₂CoAl films sputtered on thermally oxidized Si substrates / G.Z. Xu, Y. Du, X.M. Zhang e.a. // Appl. Phys. Lett. – 2014. – V. 104.
- 151 Wollmann L., Chadov S., Kübler J., Felser C. Magnetism in cubic manganese-rich Heusler compounds // Physical Review B. – 2014. – V. 90.
- 152 Pseudogap and transport properties in Fe_{3-x}V_xAl_y (x = 0,5–1,05; y = 0,95; 1,05) / A. Matsushita, T. Naka, Y. Takano e.a. // Physical Review B. – 2002. – V. 65. – 075204.
- 153 Half-metallic ferromagnets: II. Transport properties of NiMnSb and related inter-metallic compounds / M.J. Otto, R.A.M. van Woerden, P.J. van der Valk e.a. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1989. – V. 1.
- 154 Гальваномагнитные явления в ферромагнитных металлах и сплавах: Специальный физический практикум / В.Н. Прудников, А.Б. Грановский, А.П. Казаков и др.; Типография МГУ. – М., 2012.
- 155 Anomalous Hall effect / N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda e.a. // Reviews of Modern Physics. – 2010. – V. 82.
- 156 Galvanomagnetic properties of Fe₂YZ (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni; Z = Al, Si) Heusler Alloys / N.I. Kourov, V.V. Marchenkov, K.A. Belozerova e.a. // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2015. – V. 121.

- 157 Effect of doping on SGS and weak half-metallic properties of inverse Heusler alloys / R. Dhakal, S. Nepal, R.B. Ray e.a. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V. 503. – 166588.
- 158 ELF: The Electron Localization Function / A. Savin, R. Nesper, S. Wengert e.a. // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1997. – V. 36 I. 17. – P. 1808 – 1832.
- 159 Stable magnetostructural coupling with tunable magnetoresponsive effects in hexagonal ferromagnets / E.K. Liu, W.H. Wang, L. Feng e.a. // Nature Communications. – 2012. – V. 3.
- 160 Offernes L., Ravindran. P., Kjekshus A. Electronic structure and chemical bonding in half-Heusler phases // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – V. 439. – P. 37 – 54.
- 161 Weht R., Pickett W.E. Half-metallic ferrimagnetism in Mn_2VAl // Physical Review B. – 1999. – V. 60 N. 18. – P. 13006 – 13010.
- 162 Investigation of atomic anti-site disorder and ferrimagnetic order in the half-metallic Heusler alloy Mn_2VGa / K.R. Kumar, N.H. Kumar, P.D. Babu e.a. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2012. – V. 24. – 336007.
- 163 Conditions for spin-gapless semiconducting behavior in Mn_2CoAl inverse heusler compound / I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu e.a. // Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 115. – 093908.
- 164 Structural, electronic and magnetic properties of $Mn_2Co_{1-x}V_xZ$ ($Z = Ga, Al$) Heusler alloys: an insight from DFT study / F. Abuova, T. Inerbaev, A. Abuova e.a. // Magnetochemistry. – 2021. – V. 7.
- 165 Density functional theory investigation on lattice dynamics, elastic properties and origin of vanished magnetism in Heusler compounds $CoMnVZ$ ($Z = Al, Ga$) / G. Li, E. Liu, G. Liu e.a. // Chinese Physics B. – 2021. – V. 30 I. 8. – 083103.
- 166 Néel L. Magnetism and local molecular field // Science. – 1971. – V. 174 I. 4013. – P. 985 – 992.
- 167 Detection of antiskyrmions by topological Hall effect in Heusler compounds / V. Kumar, N. Kumar, M. Reehuis e.a. // Physical Review B. – 2020. – V. 101. – 014424.
- 168 Large Noncollinearity and Spin Reorientation in the Novel Mn_2RhSn Heusler Magnet / O. Meshcheriakova, S. Chadov, A.K. Nayak e.a. // Physical Review Letters. – 2014. – V. 113. – 087203.
- 169 Spin reorientation in the new Heusler alloys Ru_2MnSb and Ru_2MnGe / M. Gaton, M. Ohashi, T. Kanomata e.a. // Physica B. – 1995. – V. 213 – 214. – P. 306 – 308.

170 VASPKIT: a user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code / V. Wang, N. Xu, J.-C. Liu e.a. // Computer Physics Communications. – 2021. – V. 267. – 108033.