



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

«УТВЕРЖДАЮ»

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«Балтийский федеральный университет
имени Иммануила Канта»
(БФУ им. И. Канта)**

ул. А. Невского, 14, г. Калининград, 236016
тел.: (4012) 595-597, факс: (4012) 465-813
e-mail: post@kantiana.ru
http://www.kantiana.ru
ОКПО 02068255, ОГРН 1023901002949
ИНН 3906019856, КПП 390601001

Проректор по научной работе
Балтийский федеральный университет
имени Иммануила Канта,
кандидат физико-математических наук



М.В. Демин

2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Серединой Марины Андреевны
«Влияние легирования на магнитные и транспортные свойства
сплавов Гейслера Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga$)»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы

Поиск новых магнитных материалов актуален для фундаментальной физики магнетизма, а также ввиду их применения в современной твердотельной электронике в тех ее областях, что получили название «спинтроника» и «магноника». В настоящее время актуален поиск материалов, обладающих высокими динамическими характеристиками (скоростью доменных стенок, частотами собственных спиновых колебаний) и допускающих формирование нанообразцов (тонких пленок и многослойных структур, в том числе массивов субмикронных магнитных частиц (наночастиц). С этим прогрессом связываются перспективы создания новых магнитных систем записи и обработки информации с повышенной плотностью записи и скоростью работы. Примером принципиально нового подхода к этой проблеме является предложение использовать антиферромагнетики вместо стандартных ферромагнитных материалов. Собственные частоты спиновых колебаний для антиферромагнетиков в силу так называемого эффекта обменного усиления, находятся в диапазоне от сотен гигагерц до нескольких терагерц, а скорости доменных стенок могут достигать десятков км/с. Необходимо отметить, однако, что для антиферромагнетиков отсутствуют гальваномагнитные эффекты (например, эффект анизотропного магнетосопротивления на границе двух магнитных сред), важные для приборов спинтроники. Проблема может быть решена за счет использования

ферромагнетиков, в которых для некоторых значений внешних параметров (например, температуры) намагниченность или спиновые плотности подрешеток могут взаимно компенсировать друг друга, что называется явлением компенсации намагниченности или спиновой компенсации. Положение точек компенсации, в принципе, можно изменить, изменив состав материала. Для ферромагнетиков, расположенных в непосредственной близости от точки спиновой компенсации, динамика аналогична антиферромагнитной. В частности, в этот момент предельная скорость доменных стенок и частота спиновых колебаний возрастают.

Диссертационная работа Серединой М.А. является актуальной, так как посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию магнитных, транспортных и электронных свойств ферромагнитных сплавов Гейслера Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga$), которые являются перспективными для использования в спинтронных устройствах, например в устройствах магнитной записи с высокой плотностью.

Актуальность подтверждена тем, что работа была реализована при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (код проекта 0718-2020-0037), а также гранта РНФ «Магнитные, транспортные и гальваномагнитные свойства тонких пленок и лент новых сплавов Гейслера для магнитных применений» (№16-42-02035, соглашение №16-42-02035).

Структура и основное содержание 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.

Введение содержит общую характеристику работы: актуальность, научную новизну и практическую значимость, информацию о достоверности полученных результатов, апробации, публикациях и личном вкладе автора. Сформулированы цель работы и поставленные задачи, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации представлен аналитический обзор научно-технической литературы, включающий в себя краткую историческую справку о сплавах Гейслера, информацию о их основных структурных, магнитных, транспортных свойствах. В литературном обзоре также обращено внимание на особенности свойств сплавов Гейслера на основе Mn. Подробно рассмотрено происхождение правила Слейтера-Полинга и причины появления полуметаллических свойств в сплавах. Особое внимание уделено четырехкомпонентным сплавам и скомпенсированным ферромагнетикам. Рассмотрены перспективы применения сплавов Гейслера на основе Mn в спинтронных устройствах. На основании детального анализа был осуществлена постановка задачи, а именно был осуществлен выбор исследуемых составов сплавов, методы синтеза и исследования.

Во второй главе описаны процессы синтеза экспериментальных образцов, включающие в себя описание методов индукционной плавки, дуговой плавки и спиннингования. Автором описаны методики экспериментальных исследований фазового и химического составов, структуры и физических свойств полученных образцов, в том числе методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурный фазовый анализ, четырехзондовый метод исследования транспортных, гальваномагнитных свойств и коэффициента термоЭДС, методики измерения магнитных свойств. Перечислены входные данные и используемые методы теоретических вычислений. Теоретические вычисления были проведены в рамках теории функционала плотности с расчетами периодических граничных условий с использованием метода присоединенных плоских волн и функционала Пердю–Бурке–Эрнзерхофа с помощью *ab initio* программы полной энергии и молекулярной динамики VASP.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты исследования структурных, магнитных, транспортных и гальваномагнитных свойств быстрозакаленных лент сплавов Гейслера Mn_2CoZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$). Приведен точный химический состав образцов. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы имеют незначительное количество примесной фазы, как правило, не превышающее 5 %. Приведены величины параметров решетки. Представлены результаты магнитных измерений образцов. При температуре $T \approx 500$ К намагниченность образца Mn_2CoGa демонстрирует аномалию, возникающую из-за взаимосвязи между двумя магнитными подрешетками ферримагнетика, которая при определенных условиях может привести к появлению точки компенсации. Были вычислены температуры Кюри, которые составляли 728 К и 736 К для Mn_2CoGa и Mn_2CoAl соответственно. Из полевых зависимостей намагниченности при $T = 5$ К были вычислены величины суммарных магнитных моментов m_i . Они составляли 2,03 и 1,83 $\mu_B/\text{ф.е.}$ для Mn_2CoGa и Mn_2CoAl соответственно. Величины m_i для составов находятся в практически полном согласии с правилом Слейтера-Полинга, что может говорить о полуметаллическом характере сплавов. Представлены результаты измерений транспортных свойств образцов. Все образцы демонстрируют нетипичные для металлов высокие значения удельного электросопротивления. 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. Отрицательный температурный коэффициент сопротивления выше 450 К может объясняться образованием псевдощели. Сплав Mn_2CoAl имеют полупроводниковый характер электросопротивления во всем температурном диапазоне измерений. Также представлены результаты гальваномагнитных измерений.

Четвертая глава посвящена результатам теоретических расчетов для соединений Mn_2CoZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$) с замещением кобальта на ванадий. Рассмотрены теоретические расчеты структурных, магнитных и электронных свойств соединений $\text{Mn}_2\text{Co}_{1-x}\text{V}_x\text{Z}$ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$; $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$). Сравнение энергий основного состояния кристаллических модификаций XA и L2_1 соединений показало наличие фазового перехода вблизи $x = 0,5$. При малых значениях x

структура ХА более энергетически выгодна, а структура $L2_1$ более стабильна при высоких концентрациях V. Представлены результаты расчета средних значений магнитных моментов на атомах различных типов для структур $L2_1$ и ХА данных составов. Практически полная компенсация магнитного момента была достигнута в составах $Mn_2Co_{0,5}V_{0,5}Z$ ($Z = Al, Ga$) для случая структуры ХА. Компенсированный магнитный момент для этих сплавов составляет 0,06 $\mu_B/f.u.$ Согласно расчетам электронной структуры, Mn_2CoGa – полуметалл, в то время как Mn_2CoAl – спиновый бесщелевой полупроводник. Замена Co на V разрушает спин-бесщелевое полупроводниковое состояние Mn_2CoAl , и его электронная структура становится полуметаллической. В соединении Mn_2CoGa замена Co на V приводит к исчезновению запрещенной зоны для состояний со спином «вниз» и формированию псевдощелевого состояния с плотностью электронных состояний на 2 порядка меньшей, чем такое же значение для состояний со спином «вверх». В случае обеих систем при замене атомов Co на V энергетическая щель для состояний со спином «вниз» заполняется d-состояниями на атомах Mn1 и V.

В пятой главе рассмотрены результаты работы по исследованию влияния одновременного замещения Mn кобальтом и ванадием на магнитные и транспортные свойства сплавов Mn-Co-V-Ga и Mn-Co-V-Al, также теоретические расчеты электронной структуры сплавов $Mn_{2-2x}Co_{0,5+x}V_{0,5+x}Ga$ ($x = 0; 0,25; 0,5$). Представлены результаты определения точного химического состава образцов $Mn_{2-2x}Co_{0,5+x}V_{0,5+x}Ga$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5$) и $Mn_{1,5}Co_{0,75}V_{0,75}Al$, а также результаты рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Для всех образцов в виде лент системы Mn-Co-V-Ga были рассчитаны суммарные значения количества валентных электронов, которые находились в диапазоне 23,96 – 24,08. Параметр решетки для образцов системы Mn-Co-V-Ga уменьшается с уменьшением содержания Mn, т.е. уменьшается от $Mn_2Co_{0,5}V_{0,5}Ga$ до стехиометрического $MnCoVGa$. ПЭМ-изображения для лент Mn-Co-V-Ga и Mn-Co-V-Al демонстрируют наличие в образцах антифазных доменов, что говорит о сверхструктурном упорядочении. Представлены результаты магнитных измерений. Для соединений $Mn_{1,6}Co_{0,7}V_{0,7}Ga$, $Mn_{1,2}Co_{0,9}V_{0,9}Ga$ и $Mn_{1,5}Co_{0,75}V_{0,75}Al$ обнаружены полностью скомпенсированные состояния с остаточными магнитными моментами 0,004 $\mu_B/f.u.$ и 0,003 $\mu_B/f.u.$ соответственно. Наблюдалось снижение температуры Кюри с уменьшением содержания марганца в образцах, что связывалось автором со снижением числа обменных взаимодействий MnI-MnII, MnII-Co и V-MnII. Представлены результаты исследования транспортных и гальваномагнитных свойств образцов. При понижении содержания Mn в образцах Mn-Co-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 $Mn_{1,5}Co_{0,75}V_{0,75}Al$ частичное замещение атомов Mn атомами Co и V не разрушает полуметаллическое поведение сплава. Согласно теоретическим расчетам при замещении атомов Mn1 и Mn2 атомами Co и V система $Mn_{2-2x}Co_{0,5+x}V_{0,5+x}Ga$ переходит в металлическое состояние.

Завершают диссертационную работу общие выводы, позволяющие объективно оценить значимость проведенных исследований.

Научная новизна диссертационной работы

В диссертационной работе впервые получены следующие наиболее важные научные результаты:

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 заключается в возможности использовать полученные результаты 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 на основе Mn.

Степень достоверности полученных результатов

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

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям, публикации и апробация

Выполнены все требования, предъявляемые к диссертациям. Проведен подробный анализ литературных данных, относящихся к тематике диссертации, правильно установлены цели и задачи исследования. Экспериментальные результаты представлены четко, как в виде графиков и микрофотографий, так и текста, их описывающего. Работа написана ясным языком, хорошо иллюстрирована. Диссертация и автореферат содержат необходимые разделы и соответствуют друг другу.

По материалам диссертации опубликовано 8 работ, в том числе 3 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень журналов, рекомендованных ВАК, индексируемых в

базах данных Web of Science и Scopus, 5 тезисов докладов в сборниках научных трудов конференций.

Замечания по диссертационной работе

К недостаткам по содержанию диссертации и автореферата следует отнести следующие:

1. В пункте 3.1 говорится, что закалка из жидкого состояния максимально предотвращает выделение вторичной фазы, однако не описано, за счет чего это происходит.

2. На рисунке 3.8 автор связывает перегиб кривой удельного электросопротивления при температуре 740 К с температурой Кюри. Желательно явно показать связь с переходом материала в парамагнитное состояние и снижением температурного коэффициента электросопротивления.

3. Описывая результаты ПЭМ-исследований, Середина М.А. утверждает, что на изображениях наблюдаются антифазные домены. Эти домены следовало выделить на рисунке 5.5.

4. На с. 70 Середина М.А. рассуждает о типе упорядочения сплава системы MnVCoGa и отмечает, что тип упорядочения в данной системе может быть как $L2_1$ так и XA, однако, не приводит убедительных данных о типе структуры в исследуемых составах.

5. Для образцов с $Z = \text{Ga}$ присутствовали рассуждения о невозможности использования дифрактограмм для определения степени и типа структурного разупорядочения. Для образцов с $Z = \text{Al}$ произвести такой анализ представляется возможным, однако в работе он не представлен.

6. В таблице 3.1 приведен химический состав лент и массивных образцов для сплава Mn_2CoZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$). Корректно ли указывать состав с такой точностью с учетом того, что метод энергодисперсионной спектроскопии, используемый для определения химического состава, имеет относительно высокую погрешность при анализе образцов, содержащих элементы с низким атомным номером?

Сделанные замечания не снижают теоретической и практической значимости выполненных исследования, а полученные в диссертации результаты соответствуют поставленным целям.

Заключение

Диссертационная работа «Влияние легирования на магнитные и транспортные свойства сплавов Гейслера Mn_2CoZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$)» соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор, Середина Марина Андреевна, заслуживает

присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния.

Отзыв составлен и принят на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций Серединой М.А., обсуждения презентации доклада Серединой М.А. на семинаре НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения» Образовательно-научного кластера «Институт высоких технологий» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта» 30 октября 2022 г.

Директор НОЦ «Умные материалы и
биомедицинские приложения»
Образовательно-научного кластера
«Институт высоких технологий»
БФУ им. И. Канта
Телефон: +79003468482
E-mail: vvrodionova@kantiana.ru



к.ф.-м.н. Родионова Валерия Викторовна

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта»
236016, г. Калининград, ул. А. Невского, д. 14
Тел.: (4012) 595-597, Факс: (4012) 465-813, E-mail: post@kantiana.ru