

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕРРОМАГНИТНЫХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА Ni_2MnGa И Co_2CrGa

*Н. И. Коуров**, *В. В. Марченков*, *В. Г. Пушин*, *К. А. Белозерова*

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 26 ноября 2012 г.

Приведены результаты измерений электрических свойств ферромагнитных сплавов Гейслера Ni_2MnGa и Co_2CrGa в интервале температур 4–900 К. Обсуждается влияние энергетической щели вблизи уровня Ферми в электронном спектре на поведение электросопротивления и абсолютной дифференциальной термоэдс.

DOI: 10.7868/S0044451013070146

1. ВВЕДЕНИЕ

Ферромагнитные сплавы Гейслера (со структурой $L2_1$ и с формулой X_2YZ , где X, Y — переходные металлы, а Z — элементы III–V групп периодической таблицы Д. И. Менделеева) можно условно разделить на два подкласса объектов, имеющих разный характер электронной зонной структуры вблизи уровня Ферми с энергией E_F . Одни из них, так называемые полуметаллические ферромагнетики (ПМФ), имеют при E_F энергетическую щель в электронном спектре для одной из подполос, различающихся направлениями спинов электронов проводимости относительно вектора спонтанной намагниченности [1]. Для разных ПМФ глубина и ширина такой щели могут достаточно сильно варьироваться. В частности, сплав Co_2CrGa в магнитоупорядоченном состоянии имеет в своем электронном спектре для электронов со спинами против вектора намагниченности энергетическую щель предельной глубины непосредственно при E_F . Ширина этой щели по данным разных авторов [2, 3] составляет около (0.1–0.5) эВ.

Второй подкласс ферромагнитных сплавов Гейслера не имеет вблизи E_F ярко выраженной «щелевой» особенности в электронном спектре. Примером таких сплавов является Ni_2MnGa . Это показывают результаты одной из первых работ, в которой проведены расчеты *ab initio* электронной зонной струк-

туры сплава Ni_2MnGa как в ферромагнитном, так и в парамагнитном состояниях [4]. Очевидно, что особенности электронной зонной структуры должны проявлять себя в поведении электрических свойств, приводя к принципиальному их различию для каждого из указанных подклассов сплавов Гейслера.

2. ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ

Электросопротивление $\rho(T)$ сплава Ni_2MnGa исследовано в ряде работ с учетом его зонной структуры [5–8]. При этом наряду с остаточным сопротивлением $\rho_0 \sim 10$ мкОм·см, определяемым при $T \rightarrow 0$ К, выделяются наиболее значимые магнитный ρ_m и фононный ρ_{ph} вклады. На рис. 1а приводится общий вид зависимости $\rho(T)$ сплава Ni_2MnGa . Там же показаны основные аддитивные составляющие сопротивления. Вклад $\rho_{ph}(T)$ определялся нами с помощью табулированной функции Блоха–Грюнауэна [9]

$$\rho_{ph} = B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx. \quad (1)$$

В выражении (1) температура Дебая $\theta_D = 319$ К выбиралась согласно результатам измерения низкотемпературной теплоемкости [10], а коэффициент B с учетом наклона экспериментальной линейной зависимости $\rho(T)$ при $T > \theta_D, T_C$. Составляющая $\rho_m(T)$ вычислялась как разность между измеренными значениями $\rho(T)$ и фононным вкладом $\rho_{ph}(T)$, полу-

*E-mail: kourrov@imp.uran.ru

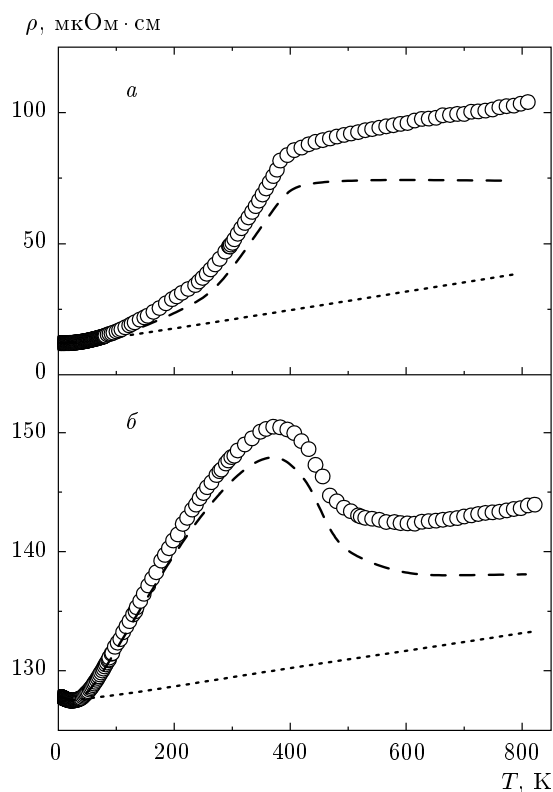


Рис. 1. Электросопротивление сплавов Гейслера: *a* — Ni₂MnGa, *b* — Co₂CrGa. Штриховая линия показывает температурную зависимость магнитной составляющей $\rho_m(T)$, пунктирная линия — фоновый вклад $\rho_{ph}(T)$

ченным согласно¹⁾ формуле (1). Видно, что $\rho_m(T)$ с ростом температуры плавно увеличивается, а затем выше точки Кюри $T_C \sim 390$ К резко насыщается. Реализующийся в данном сплаве при $T < T_C$ ряд структурных превращений (из аустенитной фазы *B2* в мартенситную *L2₁* с последующими переходами в длиннопериодические структуры типа *5M* и *7M* [11]) слабо сказывается на поведении $\rho(T)$.

Известно [9], что при низких температурах ($T \ll \ll \theta_D, T_C$) фоновый вклад в сопротивление описывается простым степенным выражением

$$\rho_{ph}(T) = cT^5. \quad (2)$$

Это позволяет определить оставшуюся сумму низкотемпературных вкладов ($\rho_0 + \rho_m$), которая приводится на рис. 2*a*. Следуя работе [8], ее можно описать

¹⁾ В данном случае вклад в $\rho(T)$, обусловленный электрон-электронным рассеянием, не учитывается из-за его относительной малости.

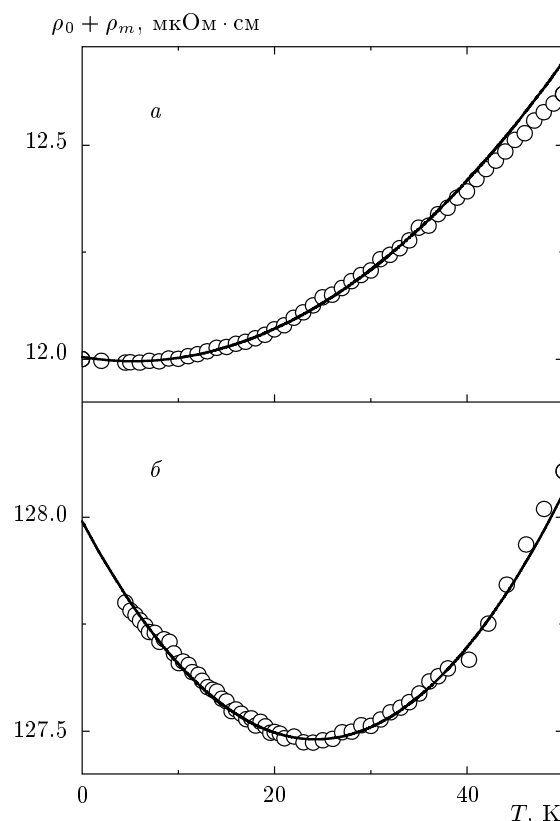


Рис. 2. Магнитная составляющая электросопротивления при низких температурах в сплавах Гейслера: *a* — Ni₂MnGa, *b* — Co₂CrGa. Сплошные линии показывают результаты обработки экспериментальных данных по формуле (3)

выражением, характерным для ферромагнитных металлов [12]:

$$\rho = \rho_0 + aT + bT^2. \quad (3)$$

Полученные при этом значения остаточного сопротивления ρ_0 , коэффициентов *a*, *b* и *c* приведены в таблице.

Обычно коэффициент *b* в формуле (3) связывается с механизмом электрон-электронного рассеяния, который становится существенным при низких температурах. Однако величина коэффициента *b* в рассматриваемых сплавах более чем на порядок превышает его значения, обычно наблюдаемые в переходных металлах (см. [13] и данные таблицы). В определенной степени квадратичная температурная зависимость сопротивления может быть обусловлена электрон-магнонным рассеянием, как это было установлено для ферромагнитных переходных металлов, например, в работе [14].

Природа линейной по температуре составляющей

Таблица. Величины коэффициентов a , b , c и ρ_0 для исследованных сплавов Гейслера, полученные согласно выражениям (2) и (3)

Сплавы	ρ_0 , мкОм·см	$a \cdot 10^3$, мкОм·см/К	$b \cdot 10^4$, мкОм·см/К ²	$c \cdot 10^{10}$, мкОм·см/К ⁵
Ni ₂ MnGa	12	-3.7	3.5	15.4
Co ₂ CrGa	128	-43	9	2.1

щей в формуле (3) рассматривалась многими исследователями как теоретически, так и экспериментально [12]. В нашем случае необычным является то, что коэффициент a в формуле (3) имеет отрицательный знак. Это возможно, если он обусловлен механизмом рассеяния электронов проводимости на спиновых волнах. В таком случае величина и знак коэффициента a зависят от вида закона дисперсии для электронов проводимости. Слабое влияние внешнего магнитного поля на зависимость $\rho(T)$ сплава Ni₂MnGa при низких температурах также указывает на то [8], что значения коэффициентов a и b в выражении (3) определяются, прежде всего, параметрами электронной зонной структуры вблизи поверхности Ферми.

В полуметаллических сплавах Гейслера, ярким представителем которых является Co₂CrGa, поведение сопротивления должно существенно определяться наличием энергетической щели для одной из подзон электронов проводимости. На рис. 1*б* и 2*б* видно, что для температурной зависимости сопротивления ПМФ Co₂CrGa можно отметить три основные особенности: его необычно большую для металлического сплава величину ($\rho_0 \sim 130$ мкОм·см), наличие максимума на зависимости $\rho(T)$ вблизи $T_C = 495$ К [2] и минимума при $T \approx 25$ К $\ll T_C$. Выше T_C величина сопротивления линейно возрастает с увеличением температуры, что характерно для его фононной составляющей. Это позволяет определить фононный $\rho_{ph}(T)$ и магнитный $\rho_m(T)$ вклады аналогично тому, как это делалось для сплава Ni₂MnGa. На рис. 1*б* видно, что основные особенности $\rho(T)$ наблюдаются при $T < T_C$ и связаны с его магнитной составляющей.

При рассмотрении составляющей сопротивления $\rho_m(T)$ необходимо учитывать два параллельных канала проводимости для электронов со спином вдоль (\uparrow) и против (\downarrow) вектора намагниченности. Проводимость первого канала σ_\uparrow для электронов со спином « \uparrow » имеет обычный для ферромагнитных сплавов вид, подобный рассмотренному выше для Ni₂MnGa.

Она определяется, прежде всего, механизмами рассеяния носителей тока на неоднородностях магнитной подсистемы. Во втором канале, для электронов со спинами « \downarrow », проводимость σ_\downarrow будет зависеть в основном от параметров энергетической щели в электронном спектре. В гипотетическом случае, когда энергетическая щель наблюдается точно при E_F и в основном состоянии (при $T \sim 0$ К) имеет предельную глубину, носители тока со спином « \downarrow » практически отсутствуют, т. е. плотность состояний $n(\downarrow)_{E_F} \approx 0$. В этом случае следует ожидать, что температурная зависимость σ_\downarrow будет иметь «полупроводниковый» ход. При учете достаточно высокой величины сопротивления ПМФ Co₂CrGa полный магнитный вклад в его проводимость, по-видимому, можно записать в виде

$$\sigma_m = \sigma_\uparrow + \sigma_\downarrow. \quad (4)$$

Вопрос о влиянии процесса формирования энергетической щели в электронном спектре на сопротивление рассматривался, например, при атомном упорядочении сплавов в [15–17] и при возникновении антиферромагнитного упорядочения в [18, 19]. Следуя работам [18, 19], можно считать, что параметры щели в электронном спектре для ПМФ Co₂CrGa зависят прежде всего от величины самопроизвольной намагниченности M_S . При $T \ll T_C$ величина M_S слабо изменяется с температурой, а следовательно, параметры щели и σ_\downarrow остаются практически постоянными. Поэтому зависимость $\rho_m(T) = \sigma_m^{-1}(T)$ при низких температурах определяется в основном проводимостью канала со спином электронов « \uparrow », т. е. величиной σ_\uparrow . На рис. 2*б* видно, что здесь температурная зависимость сопротивления описывается, как и в сплаве Ni₂MnGa, выражением (3). Следует отметить также, что зависимость $\rho(T)$ в ПМФ Co₂CrGa при низких температурах не претерпевает существенных изменений в магнитных полях $H \leq 150$ кЭ.

Согласно данным, приведенным в таблице, величины коэффициентов a и b , а также ρ_0 для

ПМФ Co_2CrGa значительно превышают их значения для ферромагнетика Ni_2MnGa . Большую величину ρ_0 в ПМФ Co_2CrGa , по сравнению с обычным (бесщелевым) ферромагнитным сплавом Гейслера Ni_2MnGa , можно объяснить особенностями его электронной зонной структуры. Наличие щели при E_F в электронном спектре для электронов проводимости со спином « \downarrow » сопровождается «вымораживанием» значительной части носителей тока в ПМФ Co_2CrGa . Значительное усиление глубины низкотемпературного минимума на кривой $\rho(T)$, в основном за счет возрастания величины коэффициента α , можно объяснить наличием составляющей σ_{\downarrow} , в которой зависимость сопротивления «полупроводникового» типа может быть обусловлена процессами туннелирования электронов проводимости (прыжковым механизмом проводимости) [20].

Аномалия типа максимума $\rho(T)$, наблюдаемая в ПМФ Co_2CrGa при $T < T_C$, подобна той, что имеет место вблизи точки Нееля для марганца, в котором из-за антиферромагнитного упорядочения энергетическая щель в электронном спектре возникает также при E_F . В [18] эта аномалия $\rho(T)$ объясняется суперпозицией фононного и магнитного вкладов в сопротивление, когда на линейный рост $\rho_{ph}(T)$ накладывается резкое уменьшение магнитной составляющей из-за исчезновения спонтанной намагниченности. В приближении среднего поля в [18] получено выражение

$$\begin{aligned} \rho(T) &= \rho_{ph}(T) + \rho_m(T) = \\ &= \alpha T + \beta [1 - M_S^2(T)] + \gamma M_S^2(T)T. \end{aligned} \quad (5)$$

В нашем случае реализуется аналогичная ситуация. При $T \rightarrow T_C$ спонтанная намагниченность $M_S \rightarrow 0$. Это приводит к исчезновению щели вблизи E_F для подзоны электронов со спином « \downarrow », а следовательно, к резкому увеличению проводимости σ_{\downarrow} и уменьшению составляющей $\rho_m(T)$. При дальнейшем росте температуры $\rho_m(T) \rightarrow \text{const}$, а температурный ход сопротивления определяется только составляющей $\rho_{ph}(T)$.

3. ТЕРМОЭДС

Поведение абсолютной дифференциальной термоэдс $S(T)$ в рассматриваемых сплавах Гейслера показано на рис. 3. Видно, что зависимости $S(T)$ имеют нелинейный вид с глубокими аномалиями типа максимума в ПМФ Co_2CrGa и минимума в ферромагнитном сплаве Ni_2MnGa , расположенными при температурах 150–200 К. Очевидно [20], что такая

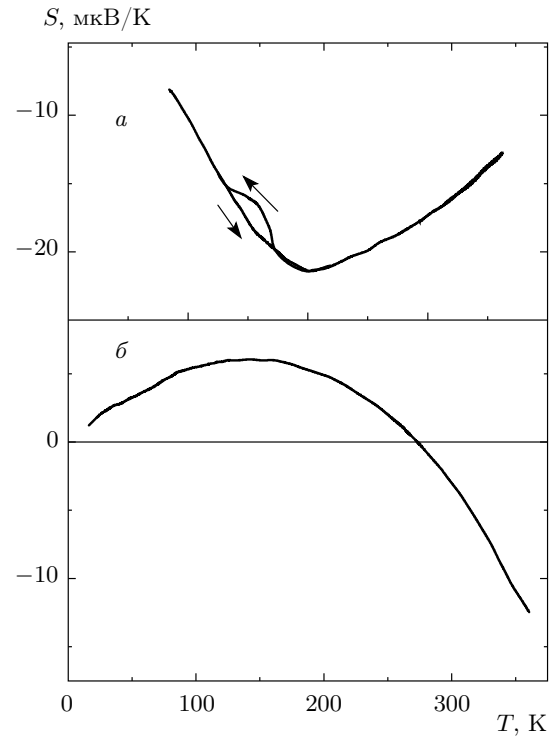


Рис. 3. Абсолютная дифференциальная термоэдс сплавов Гейслера: *a* — Ni_2MnGa , *б* — Co_2CrGa . Стрелки показывают направление изменения температуры

особенность на кривых $S(T)$ не может быть связана с эффектами фононного или магнитного увлечения электронов, так как первый эффект максимален при $T \approx (0.1 - 0.2)\theta_D$, а второй обычно мал. Скорее всего, наблюдаемая аномалия на зависимостях $S(T)$ обусловлена диффузионной составляющей термоэдс. Поэтому эту аномалию $S(T)$ следует связывать с особенностями электронной зонной структуры и с процессами рассеяния электронов проводимости, которые свойственны исследованным сплавам Гейслера.

В двухзонной модели Мотта экспериментально полученная зависимость $S(T)$ ферромагнитного сплава Ni_2MnGa может быть описана выражением [21]

$$\begin{aligned} S &= \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \right)_{E_F} = \\ &= -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{3}{2} E_F - \frac{n'_d(\uparrow) + n'_d(\downarrow)}{n_d(\uparrow) + n_d(\downarrow)} \right]_{E_F}. \end{aligned} \quad (6)$$

В формуле (6) e — заряд электрона, k_B — постоянная Больцмана, $\sigma = 1/\rho$ — проводимость, стрелки

ки указывают плотности состояний n_d и их первые производные n'_d на уровне Ферми E_F для d -подзон со спинами электронов вдоль и против вектора намагниченности. Отсюда можно сделать вывод о существенной перестройке структуры d -подполос с противоположно направленными спинами электронов вблизи E_F при переходе от низких к высоким температурам. При этом следует учитывать, что с ростом температуры изменяется также роль основных рассеивателей s -электронов. При низких температурах определяющими рассеивателями являются статические неоднородности кристаллической решетки и механизм электрон-электронного рассеяния, а с ростом температуры усиливается роль рассеяния электронов на фононах и динамических возбуждениях магнитной подсистемы. Кроме того, отметим, что характер зонной структуры сплава Ni_2MnGa может претерпевать существенные изменения вследствие каскада структурных превращений ($B2 \leftrightarrow L2_1 \leftrightarrow 5M \leftrightarrow 7M$), происходящих в нем при $T < T_C \approx 390$ К [11]. В частности, это может быть причиной гистерезиса на зависимости $S(T)$, наблюдаемого при прохождении интервала температур 120–170 К в результате нагрева и охлаждения исследуемого образца.

При рассмотрении термоэдс ПМФ Co_2CrGa важным фактором становится принципиальное различие зонной структуры в ближайшей окрестности E_F для подзон электронов со спинами « \uparrow » и « \downarrow ». В магнитоупорядоченном состоянии термоэдс ПМФ Co_2CrGa должна подчиняться более сложному выражению [21]

$$S = \frac{\sigma_{\uparrow} S_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow} S_{\downarrow}}{\sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}}. \quad (7)$$

Здесь стрелки обозначают проводимость и термоэдс подзон электронов со спинами вдоль и против вектора намагниченности.

Для подзоны электронов со спином « \uparrow » проводимость и термоэдс могут быть определены в обычном одноэлектронном приближении. Однако для подзоны электронов со спином « \downarrow » наличие энергетической щели в электронном спектре вблизи E_F приведет к появлению добавочной термоэдс S_{add} . Согласно [22], эта добавка к термоэдс имеет следующий вид:

$$S_{add} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|E_F} \frac{k_0}{k_0 - k_F} \frac{k^2}{(k_0 - k_F)^2}. \quad (8)$$

В выражении (8) k_0 — значение квазиимпульса электрона, при котором в спектре появляется разрыв, а k_F — квазиимпульс Ферми. Константа k зависит от

величины щели и степени атомного порядка. В нашем случае константа k будет определяться, прежде всего, величиной M_S . При неизменных параметрах щели S_{add} должна быть пропорциональна температуре, а ее знак может быть любым в зависимости от положения щели относительно E_F .

Предположение о наличии дополнительного вклада S_{add} , имеющего положительный знак (когда $k_F > k_0$) и достаточно большую величину (когда $k_F \sim k_0$), позволяет понять смену знака низкотемпературной термоэдс при переходе от ферромагнитного сплава Гейслера Ni_2MnGa к ПМФ Co_2CrGa (см. рис. 3). С ростом температуры щелевая особенность в электронном спектре для подзоны электронов со спином « \downarrow », а следовательно, и добавочный вклад S_{add} , исчезают из-за того, что $M_S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow T_C$. При этом усиливается отрицательный вклад в термоэдс от подзоны электронов со спином « \uparrow », что позволяет объяснить смену знака термоэдс, наблюдаемую при увеличении температуры в ПМФ Co_2CrGa , а также максимум $S(T)$, обнаруженный при $T \sim 150$ К.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показывают, что основные особенности электрических свойств ферромагнитных сплавов Гейслера находят объяснение в рамках двухтоковой модели, учитывающей проводимости для электронов со спином вдоль σ_{\uparrow} и против σ_{\downarrow} вектора намагниченности. В ферромагнитных сплавах Гейслера типа Ni_2MnGa , когда $\sigma_{\uparrow} = \sigma_{\downarrow}$, поведение электрических свойств имеет обычный вид. В случае ПМФ наличие энергетической щели в электронном спектре для электронов со спином « \downarrow » при E_F сопровождается «вымораживанием» значительной части носителей тока, что может быть одной из причин высоких значений их ρ_0 . Аномалия типа максимума $\rho(T)$, наблюдаемая в ПМФ Co_2CrGa при $T \leq T_C$, объясняется суперпозицией фононного и магнитного вкладов в сопротивление, когда на линейный рост $\rho_{ph}(T)$ накладывается резкое уменьшение магнитной составляющей сопротивления из-за исчезновения щелевой особенности в электронном спектре ферромагнетика.

Энергетическая щель в электронном спектре для подзоны электронов со спином « \downarrow », наблюдаемая в ПМФ при E_F , приводит к появлению добавочной термоэдс S_{add} , пропорциональной температуре. Величина этой добавки и ее знак определяются отношением величин квазиимпульса электрона

k_0 , при котором в спектре появляется разрыв, к квазиимпульсу Ферми k_F , а также глубиной щели, которая зависит от самопроизвольной намагниченности и степени атомного порядка.

Авторы благодарны В. Ю. Ирхину за полезное обсуждение результатов измерений электрических свойств полуметаллических ферромагнетиков.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-00271) и в рамках программы фундаментальных научных исследований Отделения физических наук РАН (проект № 12-П-2-1060).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ю. Ирхин, М. И. Кацнельсон, УФН **164**, 705 (1994).
2. R. K. Umetsu, K. Kobayashi, R. Kainuma, A. Fujita, and K. Fukamichi, Appl. Phys. Lett. **85**, 2011 (2004).
3. T. M. Nakatani, Z. Gercsi, A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi, and K. Hono, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 225002 (2008).
4. S. Fujii, S. Ishida, and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 36 (1989).
5. Y. Zhou, X. Jin, and H. Xu, J. Appl. Phys. **91**, 9894 (2002).
6. J. Y. Rhee, Y. V. Kudryavtsev, J. Dubowik, and Y. P. Lee, J. Appl. Phys. **93**, 5527 (2003).
7. K. M. Kim, J. B. Kim, M. D. Huang et al., J. Kor. Phys. Soc. **45**, 28 (2004).
8. E. V. Marchenkova, N. I. Kourov, V. V. Marchenkov et al., J. Phys.: Conf. Ser. **150**, 022054 (2009).
9. Дж. Займан, *Электроны и фононы*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
10. Н. И. Коуров, А. В. Королев, В. Г. Пушин, Е. В. Марченкова, ФТТ **54**, 1999 (2012).
11. А. Н. Васильев, В. Д. Бучельников, Т. Тагаки, В. В. Ховайло, Э. И. Эстрин, УФН **173**, 577 (2003).
12. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
13. M. J. Rice, Phys. Rev. Lett. **20**, 1439 (1968).
14. Е. А. Туров, Изв. АН СССР, сер. физ. **19**, 474 (1955); ФММ **6**, 203 (1958).
15. А. А. Смирнов, ЖЭТФ **17**, 743 (1947).
16. К. Б. Власов, ЖЭТФ **22**, 251 (1952).
17. В. Ф. Лось, В. А. Макара, С. П. Репецкий, А. А. Каленик, Металлофизика **15**, 33 (1993).
18. Ю. П. Ирхин, ФММ **6**, 214 (1958).
19. В. Ю. Ирхин, Ю. П. Ирхин, *Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах и их соединениях*, УРО РАН, Екатеринбург (2004).
20. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1974).
21. Ф. Дж. Блатт, П. А. Шредер, К. Л. Фойлз, Д. Грейг, *Термоэлектродвижущая сила металлов*, Металлургия, Москва (1980).
22. С. И. Машаров, Н. М. Рыбалко, Изв. ВУЗов, физика **12**, 101 (1975).