

МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА Co–Cu–Mn–Al

Е.Д. Чернов^{a*}, А.В. Лукоянов^{a,b}

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

^b Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 17 июля 2025 г.,
после переработки 21 августа 2025 г.
Принята к публикации 24 августа 2025 г.

Представлены результаты компьютерного моделирования для сплавов Гейслера Co–Cu–Mn–Al. В ходе расчетов были исследованы магнитные свойства и электронная структура сплава $\text{Co}_x\text{Cu}_{2-x}\text{MnAl}$ при $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$. Исследуемые сплавы $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{MnAl}$, CoCuMnAl , $\text{Co}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{MnAl}$ проявляют металлические свойства. В свою очередь, Co_2MnAl проявляет свойства полуметалла. Было показано, что с увеличением x увеличивался полный магнитный момент системы, и при $x = 1.5$ его значение составило $4.5\mu_B$, поэтому данные сплавы представляют интерес для применения в спинтронике.

DOI: 10.7868/S3034641X25110086

были обнаружены новые сплавы на основе кобальта $\text{Co}_2\text{MnGa}_{0.2}\text{As}_{0.8}$ и $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ [6].

1. ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Гейслера являются перспективными материалами благодаря своим уникальным магнитным и транспортным свойствам [1]. В зависимости от своей структуры и состава они способны проявлять свойства полуметаллов, топологических вейлевских и дираковских полуметаллов, бесщелевых спиновых полупроводников, сверхпроводников и т. д. [2]. Также эти соединения демонстрируют широкий спектр явлений, включая высокую спиновую поляризацию, аномальный эффект Холла и высокую температуру Кюри T_C , что делает их перспективными материалами для применения в таких областях, как спинтроника и магнитоэлектроника [3]. Среди полных сплавов Гейслера особое место занимают системы на основе кобальта. Этот тип соединений часто обладает значительным магнитосопротивлением, полуметаллическостью и другими свойствами [4], которые используются в спинтронике, магнитооптике, устройствах памяти и т. д. [5]. Поэтому осуществляется поиск новых сплавов Гейслера с высокой спиновой поляризацией при высоких температурах упорядочений. Недавно

Наибольший интерес получил сплав Co_2MnAl , который проявляет свойства ферромагнитного топологического полуметалла с аномальным эффектом Холла и управляемой топологией [7]. В зависимости от фазы этот сплав обладает различными свойствами. Так, исследования показывают, что температура Кюри сплава Co_2MnAl в $L2_1$ -фазе составляет $T_C = 726$ К, в то время как в $B2$ -фазе она принимает значение на 50 К меньше ($T_C = 677$ К). Также значение магнитного момента в $B2$ -фазе ($4.16\mu_B$) больше, чем в $L2_1$ -фазе ($4.06\mu_B$) [8]. Теоретические исследования методом функционала плотности этих двух фаз показывают хорошее согласие магнитных свойств с экспериментальными данными, при этом теоретические значения температуры Кюри переоценены [9]. Также активно ведутся исследования эпитаксиальных тонких пленок Co_2MnAl , в которых было обнаружено анизотропное магнитосопротивление, а также изменение знака сопротивления доменных стенок при понижении температуры (<250 К) [10]. В свою очередь, тонкие пленки ферромагнитного вейлевского полуметалла Co_2MnGa обладают высоким значением аномального эффекта Нерста [4, 11] и нетривиальными топологическими особенностями зонной структуры [12].

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

Сплав Co_2MnGa может быть применен для магнитных сенсоров [13] и других устройств спинтроники [14], а также в качестве катализатора для реакций выделения водорода [15].

Также ведутся исследования сплава Co_2CrAl , где кобальт изменен на более доступные элементы, такие как Cu, Mn, Ni Fe, с сохранением полуметаллических свойств. Исследования показывают, что синтезированные образцы CuMnCrAl , NiFeCrAl , $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{CrAl}$ превосходят Co_2CrAl по температуре Кюри и стабильности, что также делает их перспективными для устройств спинтроники [16]. Исследование влияния дефектов (вакансии кобальта) на магнитные, транспортные и электронные свойства сплава Co_2ZrSn показывает, что они приводят к снижению полного магнитного момента соединения, но не разрушают полуметаллическости. Также это подтверждают DFT-расчеты, что делает это соединение стабильным материалом для устройств спинтроники [2].

На данный момент важной задачей является поиск материалов с нужными для спинтроники свойствами, которые обусловлены сильной спиновой поляризацией [17]. Расчеты электронной структуры и магнитных свойств сплавов Гейслера Co_2YAl (Y — переходный 3d-элемент) показывают, что эти соединения являются полуметаллическими ферромагнетиками и выполняют правило Слейтера–Полинга [18]. Следствием высокой спиновой поляризации в Co_2MnAl также является выраженный аномальный эффект Холла [19, 20]. Теоретические расчеты свойств гетероструктур $\text{Co}_2\text{MnAl}/\text{CoVMnAl}$ предсказали, что на поверхности Co–Mn/Mn–Al магнитные моменты Mn имеют антиферромагнитное упорядочение, а поверхность Co–Co/V–Al может обладать высокой спиновой поляризацией [21]. Такие гетероструктуры имеют большие перспективы использования в устройствах спинтроники.

В работе выполнено теоретическое моделирование электронной структуры и магнитных моментов сплавов Гейслера Co_2MnAl и Cu_2MnAl , а также сплавов промежуточных составов $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{MnAl}$, CoCuMnAl , $\text{Co}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{MnAl}$.

2. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Расчеты электронной структуры проведены в рамках теории функционала плотности с использованием плоских волн и псевдопотенциалов PBE-типа [22]. Для вычислений применялось

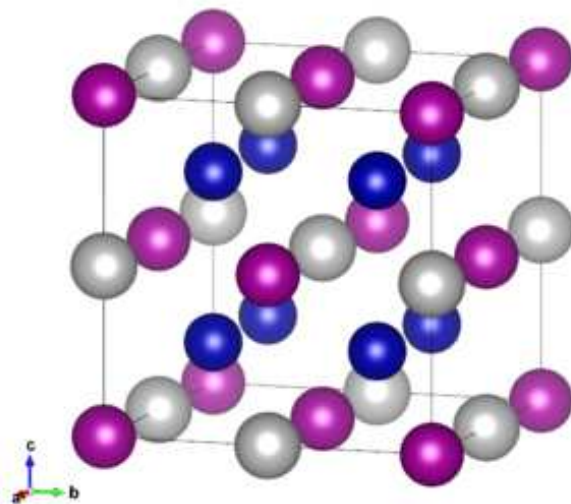


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ сплава Co_2MnAl . Атомы Co/Cu показаны синим, атомы Mn — фиолетовым, атомы Al — серым

спин-поляризованное приближение обобщенной градиентной поправки GGA пакета Quantum ESPRESSO [23]. Для расчетов использованы псевдопотенциалы из стандартных библиотек Quantum ESPRESSO. В работе используется метод интегрирования по зоне Бриллюэна суммирования с размытием (smearing). Подход *ab initio* основан на использовании экспериментальных данных по кристаллической структуре. Данный теоретический подход позволяет моделировать различные типы магнитного упорядочения, эффектов приложенного давления, магнитного поля и прочих внешних факторов для улучшения магнитных и спектральных характеристик материалов.

На рис. 1 представлена кристаллическая структура рассматриваемых соединений, построенная в программе Vesta [24]. Соединения Co_2MnAl и Cu_2MnAl кристаллизуются в кубической структуре $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (пространственная группа № 225). Для моделирования составов CuCoMnAl , $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{MnAl}$, $\text{Co}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{MnAl}$ использовалась сверхъячейка из 16 атомов (с 4 формульными единицами) на базе сплава Co_2MnAl .

Стартовые координаты атомов для структуры L2_1 до оптимизации представлены в таблице. Для различных магнитных стартовых взаимных расположений магнитных моментов ионов переходных металлов было получено только одно стабильное решение с сонаправленным расположением моментов, кроме случая Co_2MnAl , в котором антиферромагнитное упорядочение моментов оказалось возмож-

Таблица. Координаты атомов в соединении $\text{Co}_x\text{Cu}_{2-x}\text{MnAl}$ до оптимизации

Ион	Точечная симметрия	x	y	z
Co/Cu	8c	1/4	1/4	1/4
Al	4b	1/2	1/2	1/2
Mn	4a	0	0	0

ным, но невыгодным по полной энергии. В работе были использованы экспериментальные значения постоянной решетки a для сплавов $\text{Co}_x\text{Cu}_{2-x}\text{MnAl}$: для $x = 0$ $a = 5.97 \text{ \AA}$, $0.5 - 5.95 \text{ \AA}$, $1 - 5.87 \text{ \AA}$, $1.5 - 5.82 \text{ \AA}$, $2 - 5.77 \text{ \AA}$ [25]. В расчетах проводилась оптимизация позиций и объема ячейки в подходе *vc-relax* [23] со стандартными значениями порога сходимости для изменения полной энергии 10^{-4} и сил 10^{-3} . Отклонение объемов и позиций от задаваемых экспериментальными значениями составило до 2%.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение CoCuMnAl обладает металлическими свойствами в обоих спиновых направлениях (см. рис. 2). Ионы марганца Mn и кобальта Co имеют выраженную спиновую поляризацию, что подтверждают величины магнитных моментов ионов. Анализ парциальных плотностей состояний показал, что электронные $3d$ -состояния ионов меди образуют группу пиков большой интенсивности в интервале от -5 до -3 эВ, а частично заполненные $3d$ -состояния ионов кобальта располагаются главным образом от -3 до 0 эВ в обоих спиновых проекциях. $3d$ -состояния марганца располагаются в интервале от -5 до 0 эВ для проекции спина «вверх» и от 1 до 3 эВ (выше уровня Ферми, относительно которого построены плотности электронных состояний) для проекции спина «вниз», см. рис. 2.

В заполненных состояниях преобладают плоские зоны, соответствующие пикам на графике плотностей электронных состояний. Существенные различия наблюдаются при энергиях выше уровня Ферми, в спиновом направлении «вверх» – диспергирующие зоны, что соответствует малой плотности электронных состояний.

В выполненных расчетах с учетом спиновой поляризации на ионах Mn магнитный момент составил $3.30 \mu_B$, на ионах Co – $1.19 \mu_B$, а на ионах Cu и Al – $0.07 \mu_B$ и $-0.07 \mu_B$ соответственно.

В соединении Co_2MnAl (рис. 3) в спиновом направлении «вниз» уровень Ферми пересекает валентную зону только в точке Г. При небольшом

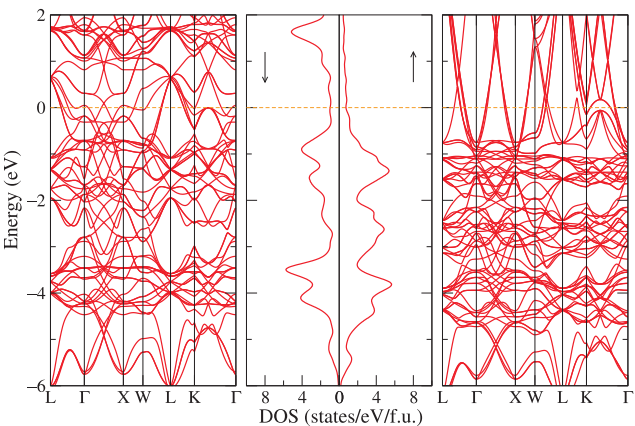


Рис. 2. Зонная структура соединения CuCoMnAl в сравнении с полной плотностью состояний для двух спиновых направлений. Графики смещены относительно уровня Ферми (обозначен горизонтальной штриховой линией)

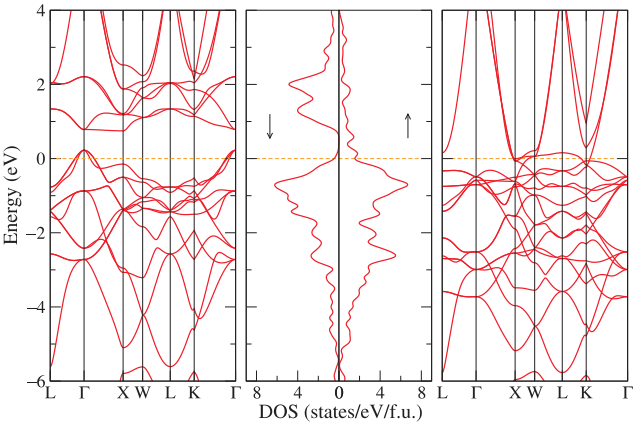


Рис. 3. Зонная структура соединения Co_2MnAl в сравнении с полной плотностью состояний. Графики смещены относительно уровня Ферми (обозначен горизонтальной штриховой линией)

электронном допировании, которое сместит уровень Ферми чуть выше, в точке Г образуется энергетическая щель. В спиновом направлении «вверх» наблюдаются металлические свойства. В соединении Co_2MnAl реализуется почти полуметаллическое (half-metal) состояние. При энергиях выше уровня Ферми в спиновом направлении «вверх» наблюдаются более диспергирующие зоны, которые соответствуют малой полной плотности. В сплаве отсутствуют ионы Cu, поэтому плотность состояний с энергией от -5 до -3 эВ значительно меньше, чем в соединении CoCuMnAl . Вблизи уровня Ферми плотность состояний возросла за счет большего количества ионов Co в сплаве.

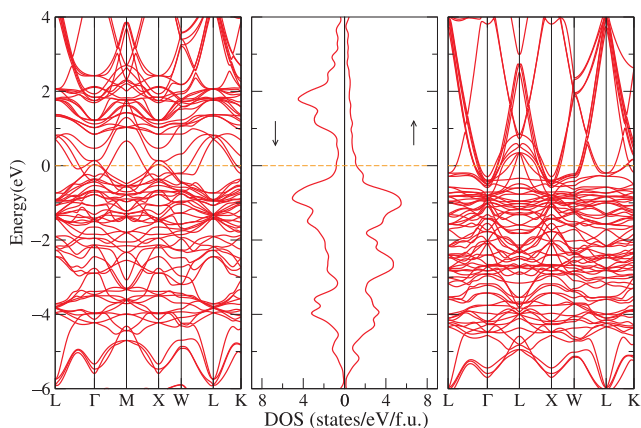


Рис. 4. Зонная структура соединения $\text{Co}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{MnAl}$ в сравнении с полной плотностью состояний. Графики смещены относительно уровня Ферми (обозначен горизонтальной штриховой линией)

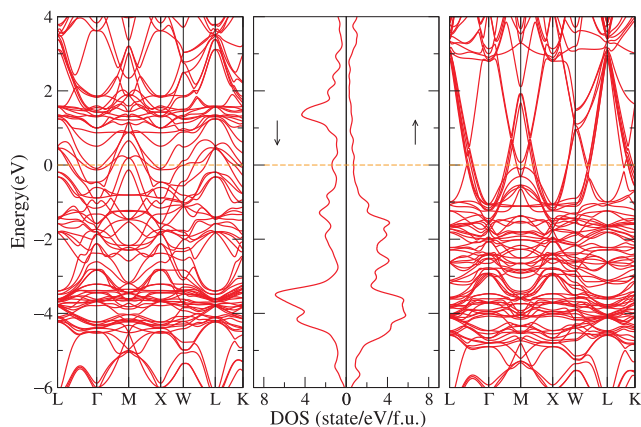


Рис. 5. Зонная структура соединения $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{MnAl}$ в сравнении с полной плотностью состояний. Графики смещены относительно уровня Ферми (обозначен горизонтальной штриховой линией)

В сплаве Co_2MnAl магнитный момент на ионах Mn составил $2.87\mu_B$, на ионах Co — $0.74\mu_B$, а на ионах Al он равен $-0.08\mu_B$.

При замещении двух атомов Co атомами Cu в сверхъядерке в спиновом направлении «вниз» происходит закрытие энергетической щели, которая наблюдалась в соединении Co_2MnAl . Сплав $\text{Co}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{MnAl}$ обладает слабовыраженными металлическими свойствами в обоих спиновых направлениях из-за малого количества электронных состояний на уровне Ферми, см. рис. 4. Магнитный момент на ионах Mn в $\text{Co}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{MnAl}$ составил $3.11\mu_B$, на ионах Co — $1.03\mu_B$, а на ионах Cu и Al — $0.08\mu_B$ и $0.08\mu_B$ соответственно.

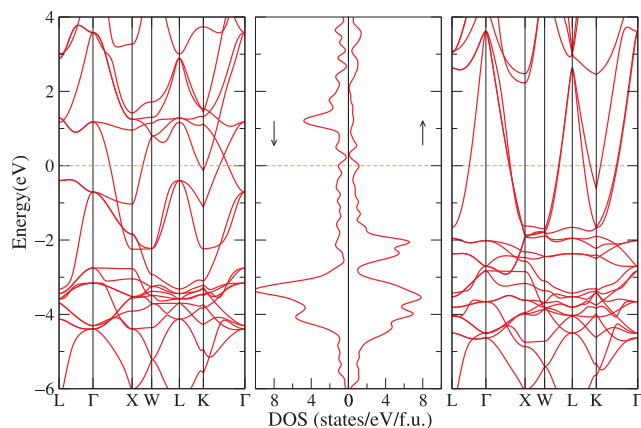


Рис. 6. Зонная структура соединения Cu_2MnAl в сравнении с полной плотностью состояний. Графики смещены относительно уровня Ферми (обозначен горизонтальной штриховой линией)

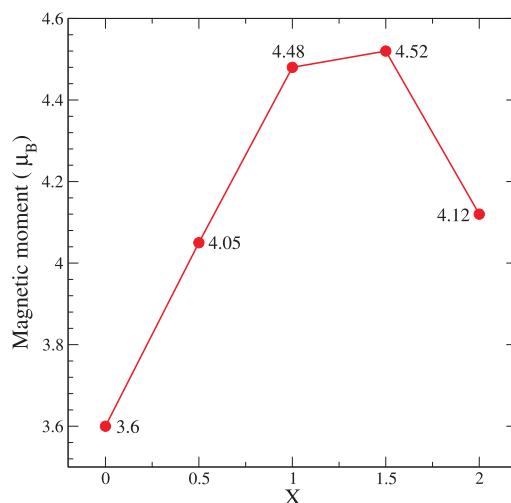


Рис. 7. Зависимость полного магнитного момента от содержания Co (в магнетонах Бора на формульную единицу) в серии сплавов $\text{Co}_x\text{Cu}_{2-x}\text{MnAl}$

Зонная структура сплава $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{MnAl}$ (рис. 5) схожа с зонными структурами соединений серии. Он также обладает слабовыраженными металлическими свойствами в обоих спиновых направлениях из-за малого количества электронных состояний на уровне Ферми. С увеличением количества ионов меди в сверхъядерке растет плотность состояний за счет $3d$ -состояний ионов меди, образующих группу пиков большой интенсивности в интервале от -5 до -3 эВ. При этом плотность состояний вблизи уровня Ферми уменьшается из-за уменьшения количества ионов Co. Магнитный момент на ионах Mn в $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{MnAl}$ составил $3.38\mu_B$, на ионах Co — $1.2\mu_B$. На ионах Cu и

Al магнитные моменты равны $0.05\mu_B$ и $-0.07\mu_B$ соответственно.

Соединение Cu_2MnAl (рис. 6) также является плохим металлом в обоих спиновых направлениях из-за малого количества электронных состояний на уровне Ферми. При полном замещении ионов Co ионами Cu на графике плотности состояний наблюдается максимальная плотность $3d$ -состояний ионов меди в интервале энергий от -5 до -3 эВ. При этом отсутствие ионов Co объясняет наименьшую плотность состояний вблизи уровня Ферми. Магнитный момент на ионах Mn в Cu_2MnAl составил $3.74\mu_B$, на ионах Cu — $0.02\mu_B$, на ионах Al он равен $-0.13\mu_B$.

Обнаружено, что полный магнитный момент для промежуточных сплавов $\text{Co}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{MnAl}$, CoCuMnAl значительно больше (см. рис. 7), чем в сплаве без Co (Cu_2MnAl) и больше, чем в сплаве с полным замещением атомов Cu атомами Co.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных в рамках теории функционала плотности расчетов электронной структуры соединений $\text{Co}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{MnAl}$, CoCuMnAl , $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{MnAl}$, Cu_2MnAl было получено, что данные соединения являются металлами, а Co_2MnAl — полуметаллом. При анализе магнитных моментов было выявлено, что в серии соединений $\text{Co}_x\text{Cu}_{2-x}\text{MnAl}$ реализуется ферромагнитное упорядочение магнитных ионов марганца и кобальта. Полный магнитный момент для промежуточных сплавов $\text{Co}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{MnAl}$, CoCuMnAl значительно больше, чем в сплаве без Co (Cu_2MnAl) и больше, чем в сплаве с полным замещением атомов Cu атомами Co.

Благодарности. Авторы выражают признательность И. С. Дедову за помощь при оформлении ранней версии статьи.

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 25-22-00481 (<https://rscf.ru/en/project/25-22-00481/>), Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения РАН).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Tavares, K. Yang, and M. A. Meyers, *Prog. Mater. Sci.* **132**, 101017, (2023).
2. A. Difalco, A. Castellero, M. Palumbo, M. Baricco, S. Boldrini, A. Ferrario, C. Fanciulli, O. Rouleau, B. Villeroy, G. Barrera, P. M. Tiberto, P. Allia, and E. Alleno, *J. Alloys Compd.* **1027**, 180557 (2025).
3. M. Wang, C. Pan, N. Xie, X. Qiu, Y. Li, L. Lang, S. Wang, D. Cheng, W. Fan, S.-M. Zhou, and Z. Shi, *Adv. Sci.* **12**, 2407171 (2025).
4. B. Mallett, Y. Zhang, C. Pot, K. V. Koughnet, B. Stanley, R. G. Buckley, A. Koo, Y. Yin, N. V. Medhekar et al., *Phys. Rev. Mater.* **7**, 094203 (2023).
5. N. Maji and T. K. Nath, *Appl. Phys. Lett.* **120**, 072401 (2022).
6. I. Kurniawan, Y. Miura, and K. Hono, *Phys. Rev. Mater.* **6**, L091402 (2022).
7. P. Li, J. Koo, W. Ning, J. Li, L. Miao, L. Min, Y. Zhu, Y. Wang, N. Alem, C.-X. Liu, Z. Mao, and B. Yan, *Nat. Commun.* **11**, 3476 (2020).
8. R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, and K. Ishida, *J. Appl. Phys.* **103**, 07D718 (2008).
9. X. Zhu, E. Jiang, Y. Dai, and C. Luo, *J. Alloys Compd.* **632**, 528 (2015).
10. S.-Q. Wang, M.-Z. Wang, Y.-F. Li, W. Zhu, Z.-G. Wang, and Z. Shi, *J. Magn. Magn. Mater.* **579**, 170771 (2023).
11. G.-H. Park, H. Reichlova, R. Schlitz, M. Lammel, A. Markou, P. Swekis, P. Ritzinger, D. Kriegner, J. Noky et al., *Phys. Rev. B* **101**, 060406(R) (2020).
12. G. Chang, S.-Y. Xu, X. Zhou, S.-M. Huang, B. Singh, B. Wang, I. Belopolski, J. Yin, S. Zhang et al., *Phys. Rev. Lett.* **119**, 156401 (2017).
13. M. Aoki, Y. Yin, S. Granville, Y. Zhang, N. V. Medhekar, L. Leiva, R. Ohshima, Y. Ando, and M. Shiraishi, *Nano Lett.* **2**, 6951 (2023).
14. A. Mahendra, P. P. Murmu, S. K. Acharya, A. Islam, H. Fiedler, P. Gupta, S. Granville, and J. Kennedy, *Sensors* **23**, 4564 (2023).
15. Z. He, L. Wang, Y. Liu, Z. Li, X. Dai, G. Liu, and X. Zhang, *J. Chem. Eng.* **481**, 148123 (2024).
16. J. Goraus, W. Gumulak, M. Kaldziolka-Gawel, O. Zivotsky, J. Klimontko, and O. Starczewska, *J. Magn. Magn. Mater.* **629**, 173218 (2025).
17. K. Inomata, N. Ikeda, N. Tezuka et al., *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9**, 014101 (2008).
18. H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, *J. Phys. D* **40**, 1507 (2007).
19. Jen-Chuan Tung and Guang-Yu Guo, *New J. Phys.* **15**, 033014 (2013).
20. J. Kübler and C. Felser, *EPL* **114**, 47005 (2016).

- 21.** I. Di Marco, A. Held, S. Keshavarz et al., Phys. Rev. B **97**, 035105 (2018).
- 22.** J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- 23.** P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, et al., J. Phys.: Condens. Matter. **29**, 465901 (2017).
- 24.** K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).
- 25.** Yu. Perevozchikova, A. Semiannikova, V. Irkhin, E. Chernov, A. Lukoyanov, A. Protasov, A. Korolev, E. Marchenkova, V. Marchenkov, *Electronic and Magnetic Properties of Cast and Rapid Melt Quenched Cu-Co-Mn-Al Heusler Alloys*, in Book of Abstracts, VI International Baltic Conference on Magnetism (IBCM-2025), August 17-21, 2025, Kaliningrad, Russia, p. 143.