

05

Особенности электросопротивления полуметаллических ферромагнитных сплавов Co_2CrAl и Co_2CrGa

© Н.И. Коуров¹, А.В. Лукоянов^{1,2}, В.В. Марченков¹

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: kourgov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 14 мая 2013 г.)

Из сравнения результатов исследований электрических и магнитных свойств с расчетами электронной структуры для полуметаллических ферромагнитных сплавов Гейслера Co_2CrAl и Co_2CrGa показано, что причиной высоких значений их удельного электросопротивления ρ является неупорядоченное распределение атомов по своим узлам в кубической структуре типа $L2_1$, а аномальное поведение $\rho(T)$ обусловлено перестройкой электронного спектра при переходе из ферромагнитного в парамагнитное состояние.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 12-02-00271), Программы фундаментальных научных исследований Отделения физических наук РАН (проект № 12-T-2-1011) и научной школы НШ-6172.2012.2.

Отличительной чертой полуметаллических ферромагнитных (ПМФ) сплавов Гейслера является наличие энергетической щели в электронном спектре на уровне Ферми E_F для одной из подполос, отличающихся направлением спинов электронов относительно вектора намагниченности [1]. Полуметаллические ферромагнетики выделяются среди других сплавов Гейслера тем, что спиновая поляризация в них может достигать предельного значения $\sim 100\%$. По этой причине в последнее время к исследованию физических свойств ПМФ сплавов проявляется большой интерес, как к перспективным объектам для возможного использования в устройствах спинтроники. Известно (см., например, [1–6] и литературу в них), что в рассматриваемых ПМФ Co_2CrAl и Co_2CrGa энергетическая щель формируется на уровне Ферми в подзоне электронов со спинами, направленными против вектора намагниченности. Они упорядочиваются в кристаллической структуре $L2_1$ кубической симметрии. Эти сплавы имеют формулу X_2YZ , где X , Y — переходные металлы, а Z — элементы III–V групп периодической таблицы Д.И. Менделеева, с определенным (показанным на рис. 1) способом заполнения четырех подрешеток ГЦК-решетки атомами разных сортов.

Как правило, ПМФ имеют высокие значения удельного электросопротивления ρ . Например, на рис. 2 видно, что в сплаве Co_2CrAl остаточное сопротивление $\rho_0 \sim 1.5 \mu\Omega \cdot \text{m}$, а в сплаве Co_2CrGa $\rho_0 \sim 1.3 \mu\Omega \cdot \text{m}$. Кроме того, зависимости $\rho(T)$ в этих ПМФ в окрестности точки Кюри T_C характеризуются ярко выраженными особенностями: сменой знака температурного коэффициента сопротивления (ТКС) в сплаве Co_2CrAl [2,3] и аномалией типа максимума в сплаве Co_2CrGa [4]. Высокие значения ρ_0 и отрицательный ТКС для сплава Co_2CrAl при $T < T_C$ в [5,6] объясняется присутствием в исследованных образцах смеси металлических и полу-

проводниковых фаз. В [5,6] со структурной неоднородностью образцов связывается также отличие — практически в два раза — экспериментально определенного магнитного момента от его расчетного значения для предельно упорядоченного сплава Co_2CrAl . Однако в [2] справедливо отмечается, что изменение знака ТКС в окрестности T_C при отсутствии структурных изменений в этой области температур свидетельствует о другой причине аномального поведения $\rho(T)$.

В [3,4] считается, что особенности поведения $\rho(T)$ в ПМФ обусловлены как механизмами рассеяния, обычно

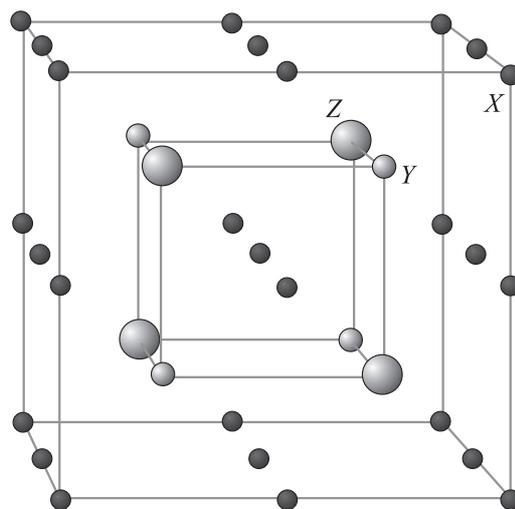


Рис. 1. Кристаллическая структура ПМФ Co_2CrAl и Co_2CrGa . Решетка формируется четырьмя подрешетками трех разных типов: позиции типа X (внешняя подрешетка темных шаров) занимает Co , позиции типа Y (встроенная подрешетка малых светлых шаров) и Z (больших светлых шаров) занимают Cr и Al (Ga), соответственно.

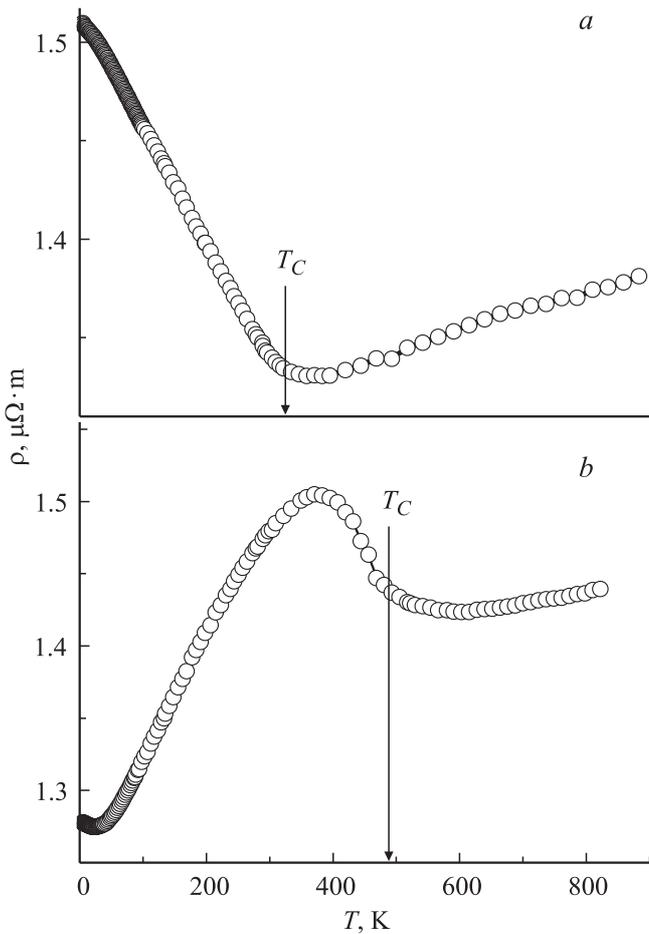


Рис. 2. Электросопротивление полуметаллических сплавов Гейслера: *a* — Co_2CrAl , *b* — Co_2CrGa .

характеризуемыми временем релаксации τ или длиной свободного пробега $l = 1/\tau$ электронов проводимости, так и особенностью электронной зонной структуры сплавов, то есть числом носителей тока n . Следовательно, проводимость $\sigma = 1/\rho$ определяется в простейшем виде хорошо известным выражением

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}, \tag{1}$$

где e — абсолютное значение заряда электрона, а m^* — эффективная масса носителей тока. При рассмотрении температурных зависимостей сопротивления ПМФ учитывается 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. Она определяется, прежде всего, механизмами рассеяния носителей тока на неоднородностях магнитной подсистемы и кристаллической решетки, то есть параметром τ в выражении (1). Во втором канале, для электронов со спинами \downarrow , проводимость σ_\downarrow будет зависеть в основном от параметров энергетической щели в электронном спектре, то есть будет определяться

величиной плотности состояний $n_\downarrow \sim 0$. Если энергетическая щель центрирована точно на E_F и в основном состоянии (при $T \sim 0\text{ K}$) имеет предельную глубину, то носители тока со спином \downarrow практически отсутствуют, а, следовательно, $n_\downarrow \sim 0$. В этом случае следует ожидать, что температурная зависимость σ_\downarrow будет иметь „полупроводниковый“ ход, определяемый числа носителей со спином \downarrow при изменении температуры. При учете достаточно высокой величины сопротивления ПМФ суммарная проводимость должна описываться выражением

$$\sigma = \sigma_\uparrow + \sigma_\downarrow \quad \text{или} \quad \rho = \frac{\rho_\uparrow \cdot \rho_\downarrow}{\rho_\uparrow + \rho_\downarrow}. \tag{2}$$

Естественно, что „щелевой“ вклад в сопротивление ρ_\downarrow будет шунтироваться при малой величине σ , то есть когда $\sigma_\uparrow \gg \sigma_\downarrow$. Следовательно, согласно [3,4], особенности поведения $\rho(T)$ ПМФ определяются соотношением проводимостей двух каналов. Когда σ_\uparrow имеет малую величину, сопоставимую с величиной σ_\downarrow , существенную роль начинает играть щелевой вклад в суммарное сопротивление. Как известно [1–6], глубина и ширина энергетической щели ПМФ могут достаточно сильно варьироваться под действием внутренних напряжений, искажений структуры и особенно в результате эффектов разупорядочения. В [2] показано, что уменьшение величины магнитного момента в реальных образцах Co_2CrAl по сравнению с расчетным значением для идеализированного упорядоченного сплава может быть обусловлено присутствием атомов Со в позициях Cr и Al. Естественно, это приводит к уменьшению глубины щели в электронном спектре, а, следовательно, ρ_\downarrow . В то же время наличие атомного беспорядка вызывает увеличение как ρ_\uparrow , так и общего сопротивления сплава по сравнению с идеальным случаем. В [3] показано, что присутствие особенности в электронном спектре исследованного ПМФ Co_2CrAl выявляется из-за влияния магнитного упорядочения на величину ρ . При температурах ниже T_C имеем

$$\rho = \rho_0 + c \cdot M^2, \tag{3}$$

где коэффициент $c > 0$ [7]. Учет фононного вклада в сопротивление, описываемого функцией Блоха–Грюнайзена $\rho_{ph}(T)$, позволяет объяснить минимум $\rho(T)$, наблюдаемый вблизи T_C сплава Co_2CrAl (см. рис.2).

Как видно на рис. 2, более сложный вид имеет зависимость $\rho(T)$ в ПМФ Co_2CrGa . Она подобна той, что наблюдается для марганца вблизи точки Нееля и объясняется в [8] 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 [8] получено выражение

$$\rho(T) = \rho_{ph}(T) + \rho_m(T) = \alpha T + \beta[1 - M_s^2(T)] + \gamma M_s^2(T)T. \tag{3}$$

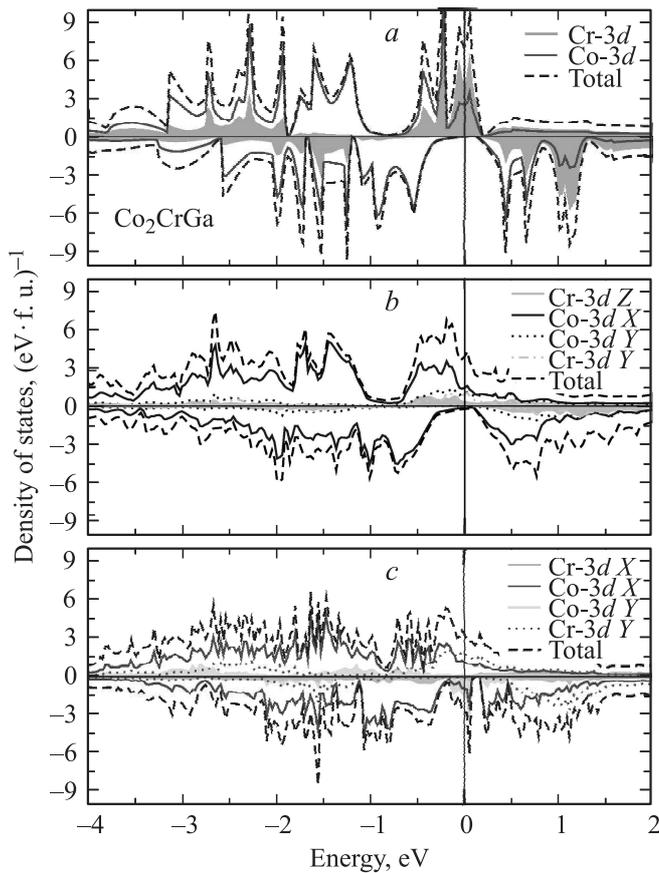


Рис. 3. Полные и парциальные $3d$ -плотности состояний для Co_2CrGa *a* — в полностью упорядоченном состоянии, *b* и *c* — в сверхъячейке с одним взаимным замещением $\text{Cr} \leftrightarrow \text{Ga}$ (*b*), одним взаимным замещением $\text{Co} \leftrightarrow \text{Cr}$ (*c*). Для разупорядоченных сплавов в обозначении плотностей состояний указан тип позиции данных атомов: X , Y или Z . Уровень Ферми располагается в нуле.

Согласно [4], в ПМФ Co_2CrGa 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 уменьшению составляющей ρ_{\uparrow} . При дальнейшем росте температуры ρ_{\uparrow} выходит на константу, а температурный ход сопротивления при $T > T_C$ определяется только составляющей $\rho_{\text{ph}}(T)$. Неясным остается вопрос о справедливости данного приближения, которое может выполняться только при большой величине сопротивления ρ_{\uparrow} . При этом необходимо учитывать, что расчетное для предельно упорядоченного сплава и измеренное на реальных образцах значения магнитного момента практически совпадают по величине [9,10].

Для выяснения причин, приводящих к большой величине сопротивления в ПМФ Co_2CrGa при условии сохранения щелевой особенности на E_F в его электронном спектре, мы провели зонные расчеты электронной структуры Co_2CrGa при учете нарушения упорядочения в расположении отдельных атомов по своим узлам кри-

сталлической решетки. Расчеты электронной структуры проводились в рамках метода линейаризованных маффин-орбиталей с использованием приближений сильной связи и атомных сфер (штутгартский код ТВ-LMTO-ASA v. 47) [11]. Орбитальный базис составляли орбитали, соответствующие $4s$ -, $4p$ -, $3d$ -состояниям ионов Co и Cr , а также $4s$ -, $4p$ -, $4d$ -состояниям ионов Ga .

На рис. 3 представлены полные и парциальные Cr-3d - и Co-3d -плотности электронных состояний для ПМФ Co_2CrGa в полностью упорядоченном состоянии (верхний рисунок) и с взаимными замещениями $\text{Cr} \leftrightarrow \text{Ga}$ (позиции типа $Y \leftrightarrow Z$) и $\text{Co} \leftrightarrow \text{Cr}$ (позиции типа $X \leftrightarrow Y$) в сверхъячейке для случая однократного замещения (нижние рисунки, соответственно). Для упорядоченного сплава в энергетическом интервале вблизи уровня Ферми плотности электронных состояний характеризуются несколькими полосами с большим количеством острых пиков, образованными почти полностью $3d$ -подзонами кобальта и хрома. Полученные энергетические зависимости воспроизводят широкую щель в плотностях состояний для электронов со спином \downarrow , сформированных почти исключительно Co-3d -состояниями, что также справедливо для Co_2CrAl [3]. В то же время высокие значения плотности состояний электронов с противоположным спином определяются как Cr-3d - (затемненная область), так и Co-3d -состояниями. Выбор данного типа дефектов замещения атомов основан на экспериментальных данных по рассеянию нейтронов [10], которые указывают на почти идеальное заполнение позиции X атомами Co и более низкую заселенность позиции Z атомами Ga .

Расчеты для сплавов с взаимными замещениями $\text{Cr} \leftrightarrow \text{Ga}$ проводились для сверхъячеек с 4 формульными единицами, что позволило оценить влияние данного вида дефектов при минимально возможном расстоянии между замещаемыми атомами. Представленные на рис. 3, *b* плотности состояний показывают, что в случае однократного замещения Ga на Cr профиль плотности состояний в обоих спинах остается практически неизменным, а энергетическая щель для спина \downarrow сохраняется с появлением незначительной плотности электронных состояний. Как видно из анализа парциальных $3d$ -плотностей Cr и Co , причиной такого незначительного влияния замещений $\text{Cr} \leftrightarrow \text{Ga}$ на энергетическую щель является сохранение формы и положения Co-3d -состояний, формирующих щель. Аналогичный вид спектра с сохранением энергетической щели был получен в результате расчетов для сверхъячеек с двукратным замещением $\text{Cr} \leftrightarrow \text{Ga}$ (2 атома из 4 замещают ион из другой подрешетки, на рисунке не приведен). В данной работе также были проведены расчеты сверхъячеек с замещениями типа $X \leftrightarrow Y$ и $X \leftrightarrow Z$. Заметим еще раз, что экспериментальные данные по рассеянию нейтронов [10] не подтверждают замещений с участием подрешетки кобальта. На рис. 3, *c* приведены результаты расчета для сплава с однократным замещением $\text{Cr} \leftrightarrow \text{Ga}$ (тип $X \leftrightarrow Y$), схожий характер спектра получен и для $X \leftrightarrow Z$

перестановок, а также для двукратных замещений. Как видно из рис. 3, с, вместо энергетической щели на уровне Ферми в таком случае возникает большая плотность электронных состояний от $3d$ -состояний ионов кобальта в позициях X и Y (показана затемненной областью), что, очевидно, противоречит имеющимся экспериментальным данным [4,9,10].

В самосогласованном расчете для элементарной ячейки получены следующие величины магнитных моментов для ПМФ Co_2CrGa : полный момент $3.01 \mu_B$, момент на Co составил $0.79 \mu_B$, $\text{Cr} = 1.50 \mu_B$, $\text{Ga} = -0.07 \mu_B$, в хорошем согласии с экспериментальными данными и предыдущими первопринципными расчетами, например [9]. В обоих случаях взаимного замещения $\text{Cr} \leftrightarrow \text{Ga}$ полный магнитный момент на формульную единицу не изменился, составив для однократного замещения (в скобках приведены значения для двукратного замещения): 3.03 (3.07) μ_B , при этом моменты Co и Ga остались практически без изменений $\text{Co} = 0.78$ (0.79) μ_B , $\text{Ga} = -0.08$ (-0.07) μ_B , но ионы хрома разбились попарно на ионы с магнитными моментами 1.38 (1.35) μ_B и 1.72 (1.76) μ_B . Дополнительные расчеты замещений с участием подрешетки кобальта (типа $X \leftrightarrow Y$ и $X \leftrightarrow Z$) показывают, что такие нарушения порядка резко изменяют описанную выше картину, приводя к изменению величины полного магнитного момента до $4.71 \mu_B$ или $2.40 \mu_B$, а вместо энергетической щели на уровне Ферми возникает большая электронная плотность, что, очевидно, не соответствует всем имеющимся экспериментальным данным.

Таким образом, нарушение упорядоченного расположения атомов по своим узлам в кристаллической решетке может быть основной причиной высокого удельного сопротивления рассматриваемых ПМФ, а, следовательно, именно такое атомное разупорядочение является основной причиной наблюдаемых особенностей $\rho(T)$. Отличие в поведении электрических и магнитных свойств рассматриваемых сплавов заключается в том, что для Co_2CrGa в основном реализуется разупорядочение в подрешетках Cr и Ga , а в Co_2CrAl такое разупорядочение имеет место во всех подрешетках. Поэтому, на наш взгляд, для использования в устройствах спинтроники предпочтение имеет сплав Co_2CrGa .

А.В.Л. благодарит фонд „Династия“ за поддержку.

Список литературы

- [1] В.Ю. Ирхин, М.И. Кацнельсон. УФН **164**, 705 (1994).
- [2] А.Д. Свяжин, Е.И. Шредер, В.И. Воронин, И.Ф. Бергер, С.Е. Данилов. ЖЭТФ **143**, 518 (2013).
- [3] Н.И. Коуров, А.В. Королёв, В.В. Марченков, А.В. Лукоянов, К.А. Белозерова. ФТТ **55**, 899 (2013).
- [4] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, В.Г. Пушин, К.А. Белозерова. ЖЭТФ **144**, 1 (7), (2013).
- [5] Y.V. Kudryavtsev, V.N. Uvarov, V.A. Oksenenko, Y.P. Lee, J.B. Kim, Y.H. Hyun, K.W. Kim, J.Y. Rhee, J. Dubowik, Amikam Aharoni. Phys. Rev. B **77**, 195 104 (2008).

- [6] Y.V. Kudryavtsev, Y.P. Lee, Y.J. Yoo, M.S. Seo, J.B. Kim, Y.S. Hwang, J. Dubowik, K.W. Kim, E.H. Choi, O. Prokhorenko. Evr. Phys. B **85**, 19. (2012).
- [7] 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), 472 с.
- [8] Ю.П. Ирхин. ФММ **6**, 214 (1958).
- [9] R.Y. Umetsu, K. Kobayashi, R. Kainuma, A. Fujita, K. Fukamichi, K. Ishida, A. Sakuma. Appl. Phys. Lett. **85**, 2011 (2004).
- [10] R.Y. Umetsu, K. Kobayashi, R. Kainuma, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, A. Sakuma, K. Ishida. J. Alloys Comp. **499**, 1 (2010).
- [11] O.K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen. Phys. Rev. B **34**, 5253 (1986).