

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА Fe_2VAl И Fe_2CrAl : ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА

*С. М. Подгорных**, *А. Д. Свяжгин*, *Е. И. Шредер*, *В. В. Марченков*, *В. П. Дякина*

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620041, Екатеринбург, Россия*

Представлены результаты измерений низкотемпературной теплоемкости, электрических и магнитных свойств сплавов Гейслера Fe_2VAl и Fe_2CrAl при различных способах приготовления и режимах термообработки. Сделаны оценки плотности состояний на уровне Ферми. Обнаружен вклад ферромагнитных кластеров в низкотемпературной теплоемкости сплава Fe_2VAl . Изменение числа и объема кластеров при отжиге сплава влияет на поведение низкотемпературной теплоемкости, электросопротивления и магнитных свойств.

PACS: 75.40.Cx, 75.47.Np, 75.50.Bb

Одно из перспективных направлений исследований в физике твердого тела связано с созданием и управлением потоком спин-поляризованных электронов в проводящих материалах. Сплавы Гейслера — интерметаллические соединения X_2MZ (X , M — переходные металлы, Z — элемент III–V групп) со структурой $L2_1$ — активно исследуются для использования в спиновой электронике. Для некоторых сплавов Гейслера зонные расчеты показали наличие энергетической щели на уровне Ферми в одной из спиновых подзон и металлический характер электронных состояний в другой. Благодаря такой особенности электронной структуры сплавы получили название «полуметаллические ферромагнетики» (ПМФ) [1]. Для сплава Fe_2VAl теоретически показано и экспериментально подтверждено существование глубокой псевдощели в плотности состояний на уровне Ферми для обеих спиновых подзон [2–4]. При замене атомов ванадия другим d -металлом (Ti , Cr , Mn) уровень Ферми остается в пределах псевдощели в одной спиновой подзоне и находится в области высокой плотности состояний в другой [5]. Таким образом, при замене атомов ванадия в сплавах формируется состояние с высокой спиновой поляризацией электронов, близкое к состоянию ПМФ.

В реальных образцах плотность электронных состояний на уровне Ферми может отличаться от теоретически рассчитанной плотности для идеальной

структуры из-за наличия структурного беспорядка. Учет структурного беспорядка в расчете плотности состояний приводит к появлению дополнительных состояний в области псевдощели в зонном спектре сплава Fe_2VAl [6]. Влияние отжига на электросопротивление, намагниченность и теплоемкость сплава Fe_2VAl было впервые исследовано в работе [7]. Низкотемпературная теплоемкость в магнитном поле изучалась ранее в работе [8], где было показано, что невозможно описать поведение сплава Fe_2VAl как системы с тяжелыми фермионами. Электросопротивление Fe_2VAl обладает немонотонной зависимостью от температуры с участками, имеющими отрицательный температурный коэффициент сопротивления (ТКС) [4, 7]. Электросопротивление сплава Fe_2CrAl также имеет отрицательный ТКС [9, 10]. Однако следует отметить, что в известных в литературе работах описания электрических свойств сплава Fe_2CrAl практически совпадают, в то время как описания свойств сплава Fe_2VAl значительно различаются. Как отмечают авторы, свойства сильно зависят от конкретного образца: от способа получения, термообработки [8]. Этот факт является следствием известной зависимости электросопротивления от концентрации x в системе $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_x\text{Al}$, где наблюдался переход от металлической проводимости с положительным ТКС к полупроводниковой проводимости с отрицательным ТКС [11]. В настоящей работе мы исследовали низкотемпературную теплоемкость, электросопротивление и магнитные характе-

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

ристики сплавов Fe_2VAl и Fe_2CrAl в зависимости от режима термообработки и способа приготовления.

Образцы сплавов Fe_2CrAl и Fe_2VAl (образцы № 1 и № 2) были выплавлены в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона с трехкратным переплавом для получения лучшей однородности и охлаждены вместе с печью. Приготовленный образец № 2 сплава Fe_2VAl отжигали в течение 45 часов в атмосфере гелия при температуре 1273 К, охлаждали до 973 К со скоростью 100 град/час и далее охлаждали до комнатной температуры вместе с печью. Для получения более однородного состава по распределению атомов ванадия образец № 3 сплава Fe_2VAl был выплавлен и трижды переплавлен в дуговой печи в атмосфере гелия. Химический состав и однородность образцов контролировались с помощью рентгеновского микроанализатора JEOL-73. Структура сплавов $L2_1$ описывается как четыре взаимопроникающих ГЦК-решетки, в которой атомы каждого сорта упорядочены по определенным позициям. Структура $L2_1$ является сверхструктурой для структуры $B2$. Структура $B2$ представляет собой ОЦК-решетку, которая имеет в два раза меньшую постоянную, чем структура $L2_1$, и где все атомы сплава распределяются по узлам произвольно. Сформированная структура $L2_1$ дает хорошо наблюдаемые дополнительные пики от плоскостей (111) на рентгенограммах сплавов. Рентгенограммы полученных нами образцов имели хорошие сверхструктурные пики. Никаких дополнительных фаз в образцах обнаружено не было.

Измерения температурных зависимостей теплоемкости $C(T)$ и электросопротивления $\rho(T)$ были выполнены на установке PPMS-9 (Quantum Design), а зависимости намагниченности от температуры и магнитного поля, а также начальную магнитную восприимчивость $\chi_{AC}(T)$ измеряли на СКВИД-магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design). Восприимчивость $\chi_{DC}(T)$ определялась из зависимости намагниченности от температуры в магнитном поле $2.37 \cdot 10^6$ А/м (30 кЭ).

Низкотемпературная теплоемкость сплавов в виде графика зависимости C/T от T^2 представлена на рис. 1. Для сплава Fe_2CrAl наблюдается монотонный рост теплоемкости с температурой. Для сплава Fe_2VAl кривые $C/T(T^2)$ имеют загиб вверх при самых низких температурах. Отжиг не привел к заметному изменению поведения величины C/T (образцы № 1 и № 2). Однако способ приготовления сплава (образец № 3) существенно повлиял на величину теплоемкости — кривая идет значительно ниже. При низких температурах наблюдаемую зависимость нельзя

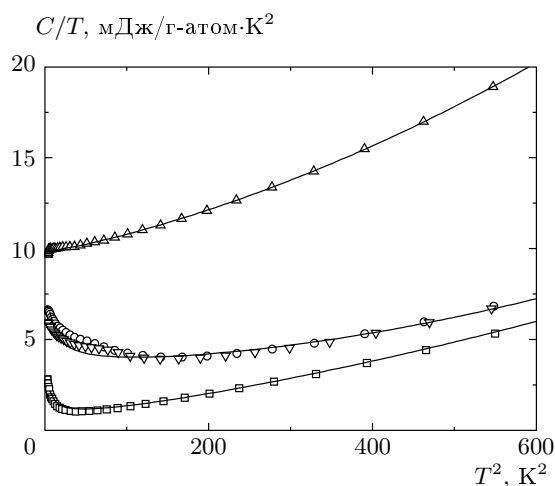


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости сплавов Fe_2CrAl (Δ), Fe_2VAl № 1 (\circ), № 2 (∇) и № 3 (\square). Сплошные линии — расчет по формуле $C = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5 + C_0$

описать простой аппроксимацией только электронной и решеточной составляющих, как это отмечалось ранее в работах [7, 8]. Низкотемпературный «загиб вверх» кривой $C/T(T^2)$ приводит к высоким значениям коэффициента электронной теплоемкости γ . Считается, что коэффициент Зоммерфельда в низкотемпературной теплоемкости γ определяется общей по обем подзонам плотностью электронных состояний на уровне Ферми $g(E_F)$, которую можно оценить по формуле для свободных электронов

$$g(E_F) = \frac{3\gamma}{\pi^2 N_A k_B^2}.$$

Полученную экспериментальную зависимость теплоемкости мы аппроксимировали формулой

$$C = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5 + C_0,$$

где γT — электронная теплоемкость, $\beta T^3 + \delta T^5$ — низкотемпературное разложение функции Дебая для решеточной теплоемкости, а постоянный коэффициент C_0 — вклад кластеров. Учет члена δT^5 в низкотемпературном разложении функции Дебая обычно принимается во внимание при анализе данных в области температур $T < \Theta_D/20$, где Θ_D — температура Дебая. В нашем случае $\Theta_D \approx 500$ К. В таблице приведены расчетные значения коэффициентов γ , β , δ , C_0 и плотности электронных состояний на уровне Ферми $g(E_F)$.

Мы полагаем, что в образце сплава Fe_2VAl , который, согласно зонным расчетам, является парамаг-

Коэффициенты разложения низкотемпературной теплоемкости в формуле $C = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5 + C_0$ и оцененные значения плотности электронных состояний $g(E_F)$ для исследованных сплавов

Сплав	C_0 , Дж/гр-ат·К	γ , Дж/г-ат·К ²	β , Дж/г-ат·К ⁴	δ , Дж/г-ат·К ⁶	$g(E_F)$, (эВ·ф. ед.) ⁻¹
Fe ₂ VAl № 1	0.013	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-6}$	$5.6 \cdot 10^{-9}$	3.8
Fe ₂ VAl № 2	0.009	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$7.7 \cdot 10^{-9}$	4.8
Fe ₂ VAl № 3	0.005	$0.11 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$4.1 \cdot 10^{-9}$	0.18
Fe ₂ CrAl	0.0008	$9.6 \cdot 10^{-3}$	$9.8 \cdot 10^{-6}$	$13.2 \cdot 10^{-9}$	16.3

нитным, находится некоторое количество ферромагнитных кластеров (дефектов), которые осциллируют вдоль направления, определенного энергией кристаллографической анизотропии. Эти осциллирующие кластеры поглощают энергию теплового движения атомов и, следовательно, дают вклад в теплоемкость. Согласно принципу Больцмана о равнораспределении энергии по степеням свободы, каждый кластер имеет среднюю энергию $k_B T$. Пусть число этих кластеров равно N , тогда их вклад в теплоемкость будет равен $C_0 = k_B N$. Относительная концентрация кластеров x в расчете на один грамм-атом может быть оценена как отношение

$$x = \frac{k_B N}{3R} = \frac{C_0}{3R},$$

где $3R$ — предельная грамм-атомная теплоемкость решетки. При приближении к нулю температуры этот вклад следует описывать функцией Эйнштейна для теплоемкости квантовых осцилляторов, для которых характерная температура Эйнштейна Θ_E будет меньше 1 К. Постоянный вклад в теплоемкость C_0 соответствует классическому высокотемпературному пределу $T > \Theta_E$ теплоемкости квантовых осцилляторов.

Исследования температурной зависимости теплоемкости сплава Fe₂VAl показали, что высокие значения γ и, следовательно, плотности состояний на уровне Ферми противоречат расчетам. Первые работы давали столь высокие значения $\gamma = 14$ мДж/моль·К² (во много раз превышающие теоретические оценки), что о Fe₂VAl начали говорить как о веществе с тяжелыми фермионами [8]. Противоречие было частично разрешено, когда исследовали образцы, подвергнутые различным режимам термообработки, и обнаружили, что плотность состояний, рассчитанная из коэффициента электронной теплоемкости, значительно изменяется [7, 8]. Влияние магнитного поля на низкотемпературную теплоемкость говорит о

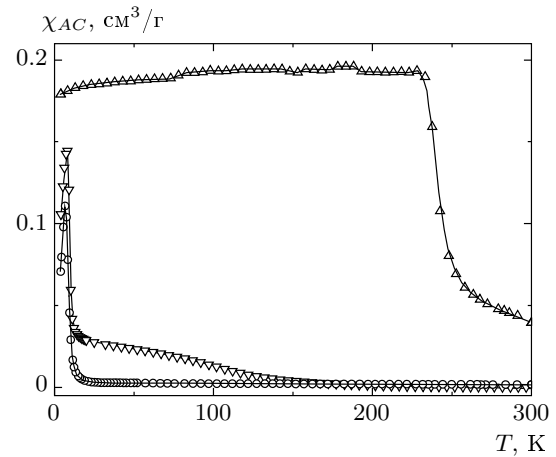


Рис. 2. Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости χ_{AC} для сплавов Fe₂CrAl (Δ), Fe₂VAl № 1 (\circ) и № 2 (∇)

том [8], что при некотором способе обработки результатов «загиб вверх» зависимости $C/T(T^2)$ трансформируется в аномалию Шоттки, по которой были проведены оценки концентрации магнитных кластеров (дефектов) в данном сплаве.

Наше исследование магнитных свойств также указывает на существование магнитной неоднородности в сплаве Fe₂VAl. На рис. 2 приведены зависимости начальной магнитной восприимчивости χ_{AC} от температуры до и после отжига для сплавов № 1 и № 2. Видно, что отжиг приводит к увеличению χ_{AC} при $T < 130$ К, что, по-видимому, вызвано увеличением количества магнитных кластеров. На рис. 3 показана температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости χ_{DC}^{-1} . Видно, что происходит увеличение наклона кривой χ^{-1} с ростом температуры. Это может означать, что эффективная константа Кюри в законе Кюри–Вейсса уменьшается с ростом температуры. Другими словами, можно

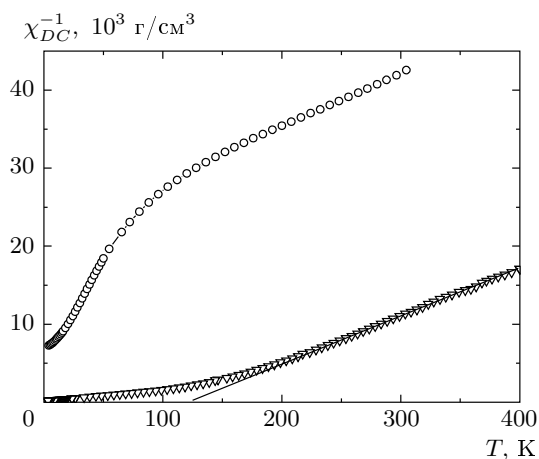


Рис. 3. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости χ_{DC}^{-1} для сплавов Fe_2VAl № 1 (\circ) и № 2 (∇)

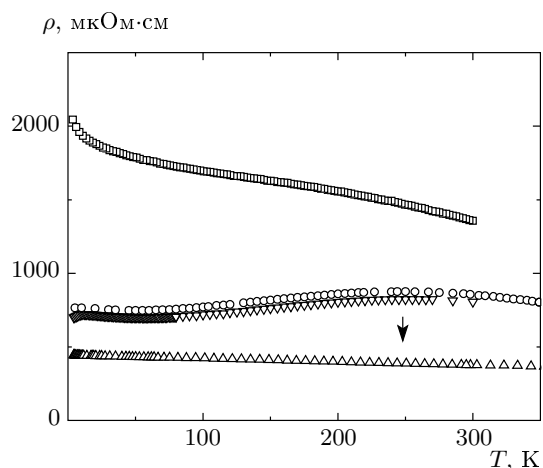


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ сплавов Fe_2CrAl (Δ), Fe_2VAl № 1 (\circ), № 2 (∇) и № 3 (\square). Стрелкой показана температура Кюри сплава Fe_2CrAl

предполагать, что происходит уменьшение магнитного момента кластеров с температурой.

На рис. 4 приведены зависимости электросопротивления исследованных сплавов. Температурная зависимость электросопротивления сплава Fe_2VAl исследовалась ранее. Результаты разных авторов существенно различаются, что связывается с особенностями приготовления образца. В зависимости от способа приготовления наблюдается или «полупроводниковое» поведение $\rho(T)$ с отрицательным ТКС ($\partial \ln \rho / \partial T$) и с остаточным сопротивлением, прибли-

зительно равным 3000 мкОм·см, или немонокотное поведение $\rho(T)$ с положительным и отрицательным ТКС [2, 4, 7]. Наши исследования показали, что отжиг не приводит к заметному изменению электросопротивления. Как до, так и после отжига на кривой $\rho(T)$ имеются участки с положительным и отрицательным ТКС, остаточное сопротивление составляет 700–750 мкОм·см. Образец № 3, выплавленный в дуговой печи, имеет «полупроводниковый» ход кривой $\rho(T)$ в исследованной температурной области.

Максимум электросопротивления в районе 220–250 К, наблюдаемый в зависимости $\rho(T)$ для всех трех образцов, связан, по нашему мнению, с «замораживанием» кластеров при температуре блокировки T_{bl} . «Замораживание» или блокировка магнитных моментов кластеров происходит в кристаллическом поле. Оценить температуру блокировки T_{bl} можно из соотношения

$$k_B T_{bl} = K_A V_{cl},$$

где K_A — константа магнитокристаллической анизотропии, V_{cl} — объем магнитного кластера. Температуры блокировки, определенные по максимумам $\rho(T)$ на рис. 4, равны 220–250 К. Эти ферромагнитные кластеры дают вклад C_0 в низкотемпературную теплоемкость. В то же время эти кластеры увеличивают восприимчивость парамагнитной матрицы сплава. Однако, как видно из сравнения рис. 3 и рис. 4, нет полной корреляции между поведением χ_{DC}^{-1} и максимумом электросопротивления $\rho(T)$.

Сплав Fe_2CrAl является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_C = 246$ К. Измерения теплоемкости сплава показали высокие значения γ и, следовательно, плотности состояний на уровне Ферми, что согласуется с результатами зонных расчетов [5]. Измерения электросопротивления показали слабую температурную зависимость с отрицательным ТКС и отсутствие особенности при температуре магнитного превращения. Отметим, что такое же поведение электросопротивления и магнитных свойств сплава Fe_2CrAl было обнаружено в работе [10], где образец имел структуру $B2$.

Различие в значениях γ для сплавов Fe_2CrAl и Fe_2VAl свидетельствует о разной плотности электронных состояний на уровне Ферми в результате перестройки зонного спектра при замене атомов ванадия атомами хрома. Этот вывод согласуется с исследованиями оптических свойств этих сплавов [4, 9]. Обнаружено, что в результате отжига происходит изменение электронных свойств сплава Fe_2VAl , указывающее на некоторое перераспределение как атомов, так и магнитных кластеров в решетке.

Замена атома ванадия атомом хрома приводит к изменению электронной структуры и физических свойств. Сплав Fe_2CrAl имеет высокую плотность состояний на уровне Ферми. Поэтому электрические и магнитные свойства оказываются нечувствительными к изменению степени порядка. Сплав Fe_2VAl , обладающий низкой плотностью состояний на уровне Ферми, имеет свойства, зависящие от способа приготовления образца и режима термообработки. Образец № 3 сплава Fe_2VAl имеет низкое значение коэффициента электронной теплоемкости и, следовательно, низкое значение плотности электронных состояний на уровне Ферми, как предсказано зонными расчетами. Низкая концентрация электронов проводимости в этом сплаве, определяемая его зонной структурой, приводит к сильной зависимости свойств как от режима отжига, так и от температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-02-16930).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
2. G. Y. Guo, G. A. Botton, and Y. Nishino, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, L19 (1998).
3. D. J. Singh and I. I. Mazin, *Phys. Rev. B* **57**, 14352 (1998).
4. Е. И. Шредер, М. М. Кириллова, А. А. Махнев, В. П. Дякина, *ФММ* **93**, 51 (2002).
5. E. I. Shreder, A. D. Svyazhin, and S. V. Streltsov, *Fiz. Met. Metallogr. Suppl.* **1**, S116 (2005).
6. E. I. Shreder, S. V. Streltsov, A. D. Svyazhin, A. Makhnev, V. V. Marchenkov, O. Popova, A. Lukoyanov, and H. W. Weber, submitted to *JPCM*.
7. A. Matsushita and Y. Yamada, *JMMM* **196–197**, 669 (1999).
8. C. S. Lue, J. H. Ross et al., *Phys. Rev. B* **60**, R13941 (1999).
9. Е. И. Шредер, А. Д. Свяжин, А. А. Махнев, А. Н. Игнатенков, Л. Д. Сабирзянова, В. С. Гавико, *ФММ* **99**, 56 (2005).
10. M. Zhang, E. H. Bruck, F. R. de Boer, and G. H. Wu, *J. Magn. Magn. Mat.* **283**, 409 (2004).
11. Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, and U. Mizutani, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1909 (1997).