

Влияние интенсивной пластической деформации на свойства антиферромагнетика Pt₃Fe

© Н.И. Коуров, Ю.В. Князев, А.В. Королев, В.Г. Пушин, Ю.А. Дорофеев

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: korolyov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 9 июня 2009 г.)

Проведены исследования влияния атомного разупорядочения на поведение магнитных, электрических и оптических свойств сплава Pt_{74.1}Fe_{25.9}, близкого к стехиометрическому составу Pt₃Fe. Показано, что в результате интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением сплав переходит из антиферро- ($T_N = 164$ К) в ферромагнитное ($T_C \sim 400$ К) состояние. При этом остаточное сопротивление увеличивается более чем в 2 раза, а термоэдс изменяет знак с положительного на отрицательный. Результаты исследований оптической проводимости согласуются в области межзонных переходов с ранее проведенными расчетами электронных спектров атомно-упорядоченного и разупорядоченного сплавов Pt₃Fe, а в инфракрасной области с полученными данными по электрическим свойствам.

Работа выполнена по плану РАН (гранты № 01.2.006 13395 и 01.2.006 13392) и при частичной финансовой поддержке фонда науки и образования „ИНТЕЛС“ (соглашение Г-61-08-02, проект Г-04-08) одного из авторов А.В.К.

1. Введение

Сплавы вблизи стехиометрического состава Pt₃Fe (в интервале 24.5–38.4 at.% Fe), полученные обычным способом (путем сплавления исходных компонент), имеют упорядоченную гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку типа Cu₃Au ($L1_2$) [1]. Согласно нейтронографическим данным (см., например [2] и литературу в ней), атомы Fe, расположенные в вершинах ГЦК-элементарных ячеек, обладают локализованным моментом $\mu_{Fe} = 3.2 \mu_B$. При температуре ниже точки Нееля $T_N \sim 170$ К они упорядочены в простую антиферромагнитную (АФ) (двухподрешеточную, шахматную) полностью компенсированную структуру. Магнитный момент атомов Pt с учетом ошибки эксперимента можно считать нулевым. Согласно [3,4], полное разупорядочение данных сплавов достигается только при измельчении образцов в порошок с размерами ≤ 50 нм или в результате их пластической деформации. При этом ГЦК-структура сплавов сохраняется, а упорядочение магнитных моментов становится ферромагнитным (ФМ) [4]. Подробные исследования влияния атомного разупорядочения на поведение других характеристик рассматриваемых сплавов в настоящее время отсутствуют.

В настоящей работе анализируются изменения магнитных, электрических (электросопротивления и термоэдс) и оптических свойств атомно-упорядоченного сплава, содержащего 25.9 at.% Fe и 74.1 at.% Pt, в результате интенсивной пластической деформации кручением образцов под давлением $P = 5$ ГПа в накопительных Бриджмена. Последующий микроструктурный анализ на сканирующем электронном микроскопе вы-

сокого разрешения Quanta-200 с системой Pegasus показал, что размеры зерен и субзерен в пластически деформированных образцах составляют ~ 10 – 100 нм.¹ Рентгеноструктурные исследования монокристаллического, а затем пластически деформированного сплава Pt_{74.1}Fe_{25.9} на дифрактометре Дрон-УМ-1 с $CuK\alpha$ -излучением (0.15405 нм) подтверждают это вывод. Как видно из рис. 1, после пластической деформации период трансляции ГЦК-решетки сплава незначительно уменьшается от 0.3872 до 0.3870 нм. Наличие заметного уширения линий и отсутствие на рентгенограммах пластически деформированного образца сверхструктурных линий (100) и (110) свидетельствует, во-первых, о его атомном разупорядочении и, во-вторых, об измельчении кристаллитов до 30 нм (при оценке по уширению линий типа (111)) и до 36 нм (по уширению линии типа (200)).

Измерения электросопротивления ρ проводили четырехконтактным методом при температурах от 2 до 900 К. Абсолютную дифференциальную термоэдс S определяли в интервале $80 \leq T \leq 350$ К. Магнитные свойства исследовали с помощью СКВИД-магнитометра MPMS-5XL при $H \leq 4$ МА/м в интервале $2 \leq T \leq 400$ К. Оптическую проводимость σ изучали при комнатной температуре. Спектры $\sigma(E)$ определяли из значений оптических постоянных (показателей преломления и поглощения), измеренных эллипсометрическим методом в интервале длин волн 0.22–15 μ м (0.082–5.64 eV).

¹ Авторы благодарны Д.В. Гундерову (УГАТУ, г. Уфа) за осуществление интенсивной пластической деформации образцов и Н.В. Николаевой (Отдел электронной микроскопии ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург) за проведение их микроструктурного анализа.

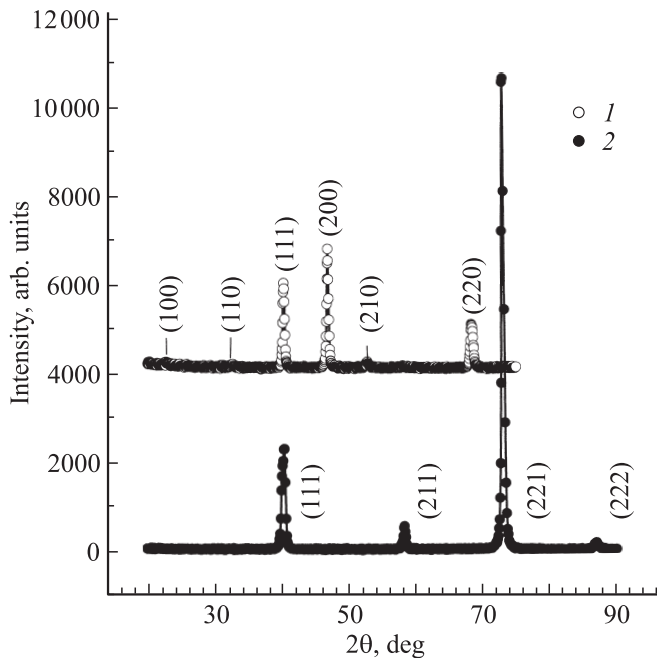


Рис. 1. Рентгенограммы, полученные на пластически деформированном (1) и произвольно ориентированном монокристаллическом (2) образцах сплава Pt_{74.1}Fe_{25.9}. Указаны индексы структурных и сверхструктурных рефлексов.

2. Магнитные свойства

Измерения магнитных свойств сплава Pt_{4.1}Fe_{25.9}, близкого по составу к стехиометрическому Pt₃Fe, показывают (рис. 2), что в результате интенсивной пластической деформации сплава происходит переход от антиферро-к ферромагнитному упорядочению магнитных моментов атомов Fe. В упорядоченном АФ-сплаве при $T > T_N$ (в данном случае $T = 164$ К) намагниченность является линейной функцией магнитного поля, а ее температурная зависимость подчиняется закону Кюри–Вейсса

$$M(T, H) = C(H)/(T - \theta_p). \quad (1)$$

Отсюда следуют значения эффективного момента $\mu_{\text{eff}} = 5.4 \mu_B/\text{cell}$ и парамагнитной температуры Кюри $\theta_p = 61$ К. Большая величина μ_{eff} по сравнению со значением спонтанного момента μ_s , определенного нейтронографическим способом при $T \ll T_N$, указывает на то, что магнетизм в данном случае имеет спин-флуктационную природу. Сильное отличие величины θ_p от значения T_N можно объяснить наличием в исследованном образце ФМ-обменных связей наряду с антиферромагнитными. Ферромагнитная составляющая в законе (1) может возникнуть из-за присутствия в сплаве зародышей второй ФМ-фазы. На существование последней указывает наличие слабого спонтанного момента, о чем свидетельствует вид полевой зависимости $M(H)$ при $T = 2$ К $\ll T_N$ (рис. 2, b). Появление спонтанного момента в антиферромагнетике Pt_{74.1}Fe_{25.9} можно связать с

избыточным по сравнению со стехиометрическим содержанием атомов Fe. Кроме того, в исследованном сплаве, атомно-упорядоченном по типу Cu₃Au, присутствуют антифазные домены, на границах которых атомы Fe взаимодействуют между собой „напрямую“, что приводит к появлению ферромагнитных связей, конкурирующих с антиферромагнитными, которые реализуются через атомы Pt в объеме кристаллитов.

Как видно из рис. 2, в пластически деформированном атомно-разупорядоченном наноструктурном сплаве зависимости $M(H)$ в исследованном интервале температур имеют характер, типичный для ферромагнетиков. Спонтанный момент при увеличении температуры от 2 до 300 К уменьшается от 3.5 до 2.5 мВ. Температура Кюри расположена вблизи 400 К. Наблюдаемое при интенсивной пластической деформации изменение типа магнитного порядка в сплавах вблизи стехиометрического состава Pt₃Fe можно объяснить значительным

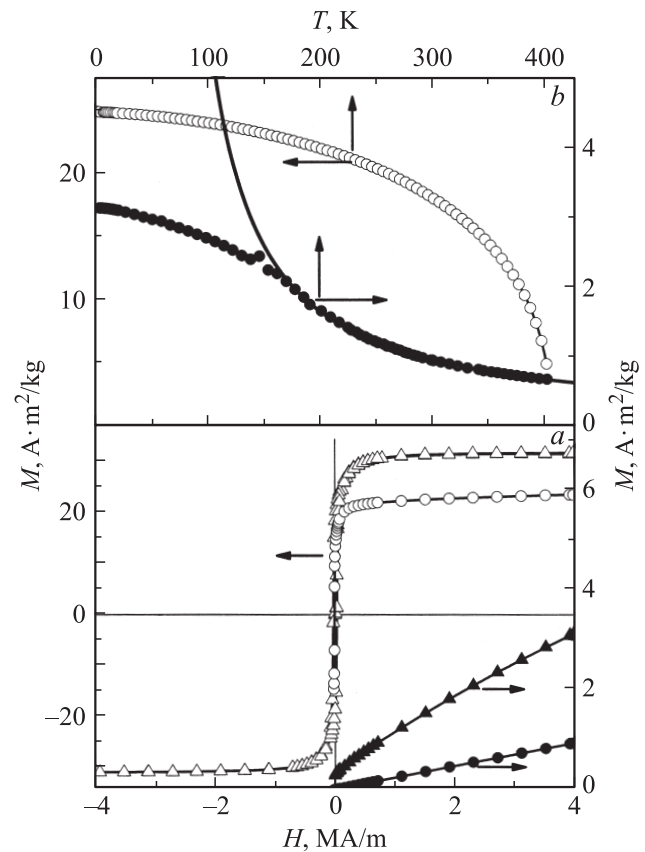


Рис. 2. Магнитные свойства сплава Pt_{74.1}Fe_{25.9} в атомно-упорядоченном состоянии (темные символы) и в разупорядоченном наноструктурном состоянии после пластической деформации (светлые символы). a) Зависимость удельной намагниченности от напряженности магнитного поля при $T = 2$ К (треугольники) и 300 К (кружки). b) Температурные зависимости удельной намагниченности, измеренные в магнитном поле $H = 1$ МА/м. Сплошная кривая — результаты обработки экспериментальных данных для антиферромагнитного сплава при $T > T_N = 164$ К согласно закону Кюри–Вейсса (1). Стрелки указывают оси координат.

(в 10 раз) измельчением их зеренно/субзеренной структуры, что подтверждают результаты микроструктурного анализа и рентгенографических исследований. Появление большого количества межзеренных границ между нанозернами приводит к существенному увеличению числа пар атомов Fe, расположенных на более близком расстоянии друг от друга по сравнению с теми, что находятся в объеме атомно-упорядоченных кристаллитов. Вследствие этого суммарное положительное обменное взаимодействие между близко расположенными атомами Fe на межзеренных и антифазных границах становится больше, чем обмен отрицательного знака через атомы Pt внутри кристаллитов.

3. Электрические свойства

Изменение электрических свойств вследствие пластической деформации сплава $Pt_{74.1}Fe_{25.9}$ показано на рис. 3. Видно, что наноструктуризация при интенсивной пластической деформации образцов приводит к возрастанию остаточного сопротивления от $\rho_0 = 21.9$ до $56.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, что естественно связать с появлением дополнительного рассеяния электронов на статических неоднородностях — межзеренных границах, возникающих при интенсивной пластической деформации. Это дополнительная составляющая $\rho(T)$ практически исчезает при нагреве в интервале температур 600–800 К из-за отжига дефектов, перестройки зеренной структуры, сопровождающейся их ростом, и атомного упорядочения сплава.

В области низких температур $T \leq 0.1\theta_D$, где $\theta_D = 260$ К — температура Дебая Pt_5Fe [5], сопротивление атомно-упорядоченного и пластически деформированного разупорядоченного сплавов наиболее точно описывается линейно-квадратичной функцией

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

Учет других членов разложения, более высоких степеней, в частности, пропорциональных T^3 или T^5 , которые могут быть обусловлены механизмом электрон-фононного рассеяния, не дает физически разумных результатов.

Квадратичный по температуре член в (2) естественно объясняется механизмом электрон-электронного рассеяния носителей тока. Однако достаточно большие значения этого вклада (коэффициент $b = 3.14 \cdot 10^{-4} \mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}^2$ для упорядоченного и $3.89 \cdot 10^{-4} \mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}^2$ для разупорядоченного сплавов) показывают, что в данном случае этот механизм усиливается из-за присутствия на уровне Ферми двух типов s - и d -носителей тока [6]. При этом увеличение коэффициента b может происходить как без участия перескоков электронов из s - в d -зону, так и за счет моттовского механизма ($s-d$)-рассеяния. В первом случае коэффициент b определяется отношением скоростей легких s - к тяжелым d -носителям тока, а во втором — плотностью

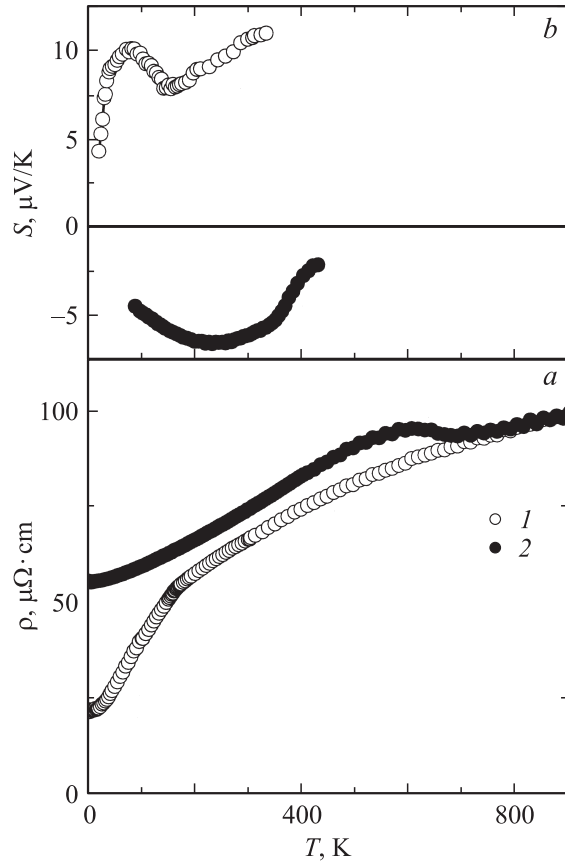


Рис. 3. Электрические свойства атомно-упорядоченного (1) и пластически деформированного наноструктурного (2) сплава $Pt_{74.1}Fe_{25.9}$. a — электросопротивление, b — термоэдс.

состояний в d -зоне. В любом случае незначительное подрастание коэффициента b при интенсивной пластической деформации образцов указывает на соответствующее увеличение плотности состояний на уровне Ферми вследствие перестройки зонной структуры сплавов.

Наиболее сложно понять природу линейного по температуре члена в (2). При этом необходимо учитывать, что, во-первых, низкотемпературное сопротивление слабо изменяется в магнитном поле (величина $\Delta\rho/\rho \sim 0.01\%$), а во-вторых, при пластической деформации существенно изменяется не только величина, но и знак коэффициента a . В атомно-упорядоченном АФ-состоянии коэффициент $a = -3.6 \cdot 10^{-2} \mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}$, а в разупорядоченном ФМ-состоянии $a = 0.88 \cdot 10^{-12} \mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}$. Согласно [7], в магнитоупорядоченных сплавах линейная по температуре составляющая $\rho(T)$ может присутствовать из-за механизма рассеяния электронов проводимости на спиновых волнах. В этом случае величина и знак коэффициента a зависят от вида закона дисперсии электронов проводимости. Очевидно также, что низкотемпературное поведение сопротивления в какой-то мере определяется рассеянием электронов проводимости на атомах, туннелирующих в двухминимумном потенциале,

который возникает из-за атомного беспорядка в сплаве (структурный аналог эффекта Кондо).

Как видно из рис. 3, *a*, при увеличении температуры зависимости $\rho(T)$ имеют вид, характерный для магнетиков. В исходно упорядоченном сплаве на температурной зависимости сопротивления в точке Нееля $T_N = 164$ К наблюдается излом, обычный для фазовых переходов второго рода. Переход в ферромагнитное состояние при $T_C \sim 400$ К на кривой $\rho(T)$ образцов, подвергнутых интенсивной пластической деформации, отмечается менее выраженной аномалией, чем переход в АФ-состояние упорядоченного сплава. В парамагнитном состоянии наклон кривой $\rho(T)$ уменьшается из-за выхода магнитной составляющей в насыщение при $T \geq [T_N \text{ и } T_C]$. Выше точек магнитного упорядочения вплоть до температуры начала атомного упорядочения ($T_0 \sim 600$ К) зависимость $\rho(T)$ обусловлена в основном электрон-фононным рассеянием носителей тока и близка к линейной функции. При $T \geq T_0$ сопротивление пластически деформированного образца резко уменьшается и становится практически одинаковым с $\rho(T)$ атомно-упорядоченного сплава.

Термоэдс в атомно-упорядоченном сплаве имеет обычный для антиферромагнетика вид (рис. 3, *b*). В магнитно-упорядоченном состоянии поведение $S(T)$ в основном определяется процессом формирования щели в электронном спектре из-за АФ-упорядочения сплава [8]. Выше T_N термоэдс носит диффузионный характер и является линейной функцией температуры [9]. Наложение „щелевой“ и диффузионной составляющих термоэдс приводит к появлению минимума на кривой $S(T)$ вблизи точки Нееля. В результате интенсивной пластической деформации образцов этот минимум, как и T_N , исчезает, при этом термоэдс изменяет знак с положительного на отрицательный. Поведение $S(T)$ при $T \leq T_C$ определяется в основном раздвижкой подполос со спинами электронов, направленных вдоль и против вектора намагниченности ФМ-упорядоченного сплава [9].

Следует отметить, что в парамагнитном состоянии (при $T > T_N$ и T_C), где термоэдс носит чисто диффузионный характер, зависимости $S(T)$ исследованного сплава в атомно-упорядоченном и разупорядоченном состояниях становятся линейными функциями и имеют разные знаки. Используя приближение с двумя носителями тока (электроны e и дырки d), имеющими разные подвижности, концентрации и параметры рассеяния (μ_e и μ_d , n_e и n_d , r_e и r_d соответственно), выражение для диффузионной термоэдс можно записать в виде [10]

$$S_d = -k_B/e(\mu_e n_e r_e - \mu_d n_d r_d)/(\mu_e n_e + \mu_d n_d), \quad (3)$$

где k_B и e — мировые константы. Из выражения (3) и результатов измерений термоэдс следует, что в атомно-упорядоченном сплаве определяющими носителями являются электроны, а в разупорядоченном — дырки.

4. Оптические свойства

Локальные изменения в электронной структуре антиферромагнитного сплава Pt_{74.1}Fe_{25.9}, возникающие в результате его интенсивной пластической деформации, проявляются также при исследовании оптических свойств. Энергетические зависимости оптической проводимости $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$ (n и k — показатели преломления и поглощения, $\omega = E/\hbar$ — частота световой волны) — наиболее чувствительного спектрального параметра, характеризующего интенсивность и частотную зависимость электронных возбуждений под действием света, — в исходно упорядоченном и разупорядоченном состояниях представлены на рис. 4. Видно, что в обоих случаях при низких частотах (инфракрасная область) дисперсия $\sigma \sim \omega^{-2}$ соответствует друдевскому типу, характерному для внутриволнового ускорения носителей тока электромагнитным полем. С ростом частоты (видимый и ультрафиолетовый диапазоны) структуры в энергетической зависимости оптической проводимости формируются квантовым поглощением света. В этом интервале энергий поведение $\sigma(E)$ определяется реальным строением зонного спектра и зависит от вероятностей межзонных переходов электронов.

При сравнении зависимостей $\sigma(E)$, полученных для упорядоченного и пластически деформированного разупорядоченного сплавов Pt_{74.1}Fe_{25.9}, на фоне определенного сходства кривых можно зафиксировать особенности, характерные для конкретного структурного состояния. Так, спектр межзонной оптической проводимости упорядоченного антиферромагнитного сплава, находящегося при комнатной температуре в парамагнитном состоянии (рис. 4, *a*), состоит из двух широких максимумов при энергиях фотонов 1.7 и 3.9 eV соответственно. Разупорядочение сплава и переход его в ФМ-состояние (рис. 4, *b*) приводит к трансформации спектрального профиля $\sigma(E)$ таким образом, что он характеризуется одним интенсивным максимумом 1.5 eV и тремя „плечами“ на высокоэнергетическом спаде полосы поглощения в интервалах: 1.8–2.2, 2.8–3.4 и 4–5 eV. Наблюдаемые изменения в дисперсионной зависимости межзонной проводимости в результате интенсивной пластической деформации образца, сопровождающейся магнитным переходом АФ → ФМ, естественно связать с модификацией структуры энергетических зон Pt_{74.1}Fe_{25.9} в интервале нескольких электронвольт до уровня Ферми.

Объяснить природу этих изменений можно на основе вычислений зонного спектра $E(k)$. Спин-поляризованные электронные структуры и плотности состояний ферромагнитного Pt₃Fe рассчитаны в работах [11,12], а в антиферромагнитной и парамагнитной фазах эти параметры, проявившие значительное сходство, получены в [11,13]. Согласно этим расчетам, энергетические зоны во всех магнитных состояниях сплава характеризуются ниже уровня Ферми широкой (~ 7 eV) многопиковой полосой в плотности электронных состояний $n(E)$, формируемых 3*d*-электронами Fe и 5*d*-электронами Pt

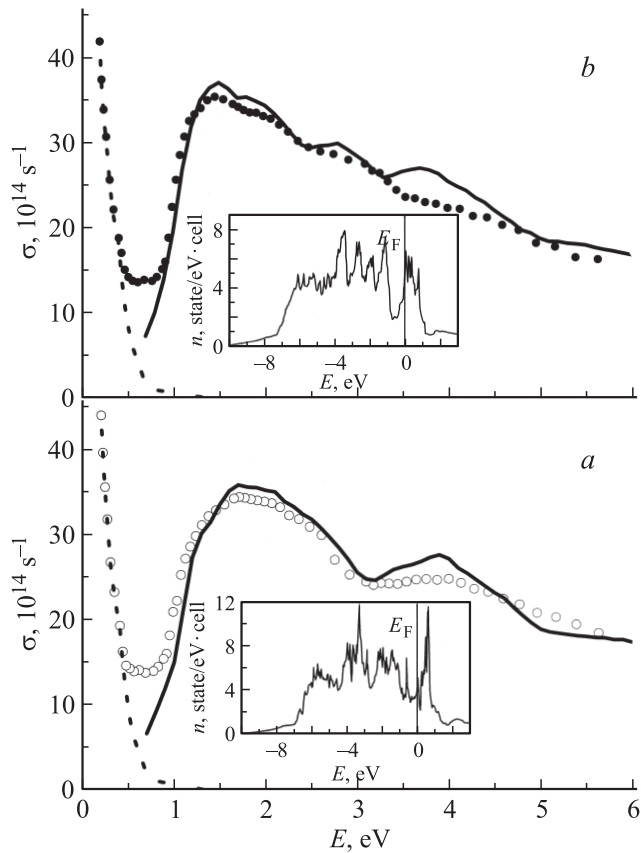


Рис. 4. Спектры оптической проводимости сплава $\text{Pt}_{74.1}\text{Fe}_{25.9}$ в упорядоченном (*a*) и разупорядоченном наноструктурном (*b*) состояниях. Сплошные кривые — теоретический расчет (в произвольных единицах), штриховые кривые — друдевский вклад. На вставках показаны плотности электронных состояний $n(E)$ по данным [11], на основе которых проведены расчеты $\sigma(E)$.

(соответствующие зависимости $n(E)$ представлены на вставках рис. 4). При переходе в ФМ-фазу структура этой полосы, определяемая количеством и интенсивностью пиков на кривой $\sigma(E)$ (их число выросло при АФ \rightarrow ФМ-превращении с трех до пяти), существенно изменяется. Выше E_F интенсивный пик при 0.5 eV, обусловленный 3d-электронами Fe, сохраняется во всех магнитных состояниях. При учете того, что взаимозависимость между плотностью состояний и межзонной оптической проводимостью выражается интегральной функцией на основе свертки $n(E)$ ниже и выше E_F , были сделаны соответствующие расчеты межзонной составляющей $\sigma(E)$ для АФ- и ФМ-состояний на базе результатов работы [11]. Вычисления носят качественный характер, так как проведены в первом приближении при условии равной вероятности всех прямых и не прямых (с участием фононов) межзонных переходов.

Результаты расчета, приведенные на рис. 4 в произвольных единицах, показывают, что при переходе АФ \rightarrow ФМ в Pt_3Fe частотная зависимость межзонной оптической проводимости претерпевает заметные изменения. При этом спектральный профиль $\sigma(E)$, состо-

ящий в АФ-состоянии сплава из двух широких максимумов, в ФМ-фазе преобразуется в структуру из четырех более узких пиков, локализация которых не совсем совпадает с полученными экспериментальными данными. Тем не менее характер перестройки спектра поглощения при магнитном превращении в целом согласуется со спектром, экспериментально определенным для изучаемого сплава. Это свидетельствует о том, что зонные расчеты [11–13] адекватно отражают сопутствующие изменения в спектральных свойствах рассматриваемых сплавов. Следует отметить, что экспериментально определенная энергетическая зависимость оптической проводимости упорядоченного сплава в парамагнитном состоянии достаточно хорошо воспроизводится соответствующей расчетной кривой $\sigma(E)$, полученной согласно зонным расчетам сплава Pt_3Fe в АФ-состоянии. Это указывает на слабое изменение электронной зонной структуры в области межзонных переходов при переходе через точку Нееля в атомно-упорядоченных сплавах, близких к стехиометрическому составу.

Измерения оптических свойств сплава $\text{Pt}_{74.1}\text{Fe}_{25.9}$ в инфракрасной области спектра, где влияние межзонных переходов на диэлектрические функции отсутствует, позволяют вычислить по значениям оптических постоянных плазменную Ω и релаксационную γ частоты электронов проводимости [14]. Величина $\gamma = \tau^{-1}$ (τ — время свободного пробега электронов проводимости) определяет эффективный вклад всех видов рассеяния электронов при их возбуждении полем световой волны, а параметр Ω^2 пропорционален плотности электронных состояний на уровне Ферми. В результате интенсивной пластической деформации сплава (переход АФ \rightarrow ФМ) наблюдается рост γ (с $2.1 \cdot 10^{14}$ до $2.4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$), что качественно коррелирует с увеличением сопротивления при комнатной температуре (рис. 3, *a*). Соответственно изменение величины Ω^2 примерно на 20% (с $36.2 \cdot 10^{30}$ до $43.3 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-2}$) свидетельствует о возрастании $n(E_F)$ при данном структурном и магнитном превращении.

5. Заключение

Таким образом, проведенные исследования показывают, что под воздействием интенсивной пластической деформации антиферромагнитные ($T_N \sim 170 \text{ K}$) сплавы вблизи стехиометрического состава Pt_3Fe переходят в ферромагнитное наноструктурное состояние с $T_C \sim 400 \text{ K}$. Результаты измерений электросопротивления, термоэдс и оптических свойств свидетельствуют о том, что атомное разупорядочение и наноструктуризация рассматриваемых сплавов приводят не только к усилению механизмов рассеяния тока, но и к существенной перестройке их электронной зонной структуры во всем исследованном интервале энергий (до $E = 6 \text{ eV}$).

Список литературы

- [1] J. Grangle, J.A. Shaw. *Phil. Mag.* **7**, 207 (1962).
- [2] А.З. Меньшиков, Ю.А. Дорофеев, В.А. Казанцев, С.К. Сидоров. *ФММ* **38**, 505 (1974).
- [3] В.В. Келарев, В.В. Ключин, Б.Г. Лященко. *ФММ* **17**, 779 (1964).
- [4] S. Tagahashi, Y. Umakoshi. *J. Phys. F: Met. Phys.* **18**, L257 (1988).
- [5] Н.И. Коуров, Ю.Н. Циовкин, С.М. Подгорных, Н.В. Волкенштейн. *ФНТ* **8**, 81 (1982).
- [6] Дж. Займан. *Электроны и фононы*. ИИЛ, М. (1962). 488 с.
- [7] Е.А. Туров. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **19**, 474 (1955).
- [8] Ш.Ш. Абельский, Ю.П. Ирхин. *ФТТ* **13**, 2431 (1971).
- [9] Ф.Дж. Блатт, П.А. Шредер, К.Л. Фойлз, Д. Грейг. *Термоэлектродвижущая сила металлов / Пер. с англ.* Д.К. Белашенко. *Металлургия*, М. (1980). 248 с.
- [10] Б.М. Аскеров. *Электронные явления переноса в полупроводниках*. Наука, М. (1985). 320 с.
- [11] M. Podgórný. *Phys. Rev. B* **43**, 11 300 (1991).
- [12] E.T. Kulatov, Yu.A. Uspenskii, S.V. Halilov. *J. Magn. Magn. Mater.* **163**, 331 (1996).
- [13] N.I. Kulikov, E.T. Kulatov, S.I. Yakhimovich. *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, 1127 (1985).
- [14] М.М. Носков. *Оптические и магнетооптические свойства металлов*. УНЦ АН СССР, Свердловск (1983). 220 с.