

19,05,01

Низкотемпературная теплоемкость при переходе от пара- к ферромагнитным сплавам Гейслера Fe_2MeAl ($Me = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$)

© Н.И. Коуров¹, В.В. Марченков^{1,2}, А.В. Королев¹, А.В. Лукоянов^{1,2}

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

E-mail: kourov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 15 декабря 2015 г.)

В интервале $2 \leq T \leq 50$ К проведены измерения удельной теплоемкости зонных магнетиков Fe_2MeAl ($Me = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$), упорядоченных в кристаллической структуре $L2_1$. Определены зависимости температуры Дебая Θ_D , коэффициента Зоммерфельда γ и температурно-независимого вклада в теплоемкость C_0 от числа валентных электронов z в сплавах.

Работа выполнена по плановому государственному заданию (тема „Спин“) при частичной поддержке Комплексной программы УрО РАН (проект № 15-17-2-12), РФФИ (грант № 15-02-06686), научной школы НШ-1540.2014.2 и Правительства РФ (контракт № 02.A03.21.0006).

1. Введение

Результаты многочисленных исследований оптических (например, [1–7]), магнитных (например, [8–13]), электрических (например, [14]), гальваномагнитных [15] свойств показывают, что сплавы Гейслера Fe_2MeAl ($Me = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ — переходные $3d$ -элементы Периодической таблицы Д.И. Менделеева) относятся к классу зонных магнетиков. Расчеты электронной зонной структуры (например, [1–6]) свидетельствуют о том, что при атомном упорядочении в структуре $L2_1$ большинство из этих сплавов относится к полуметаллическим ферромагнетикам. В их электронном спектре на уровне Ферми E_F реализуется энергетическая щель шириной ~ 1 eV в одной из подзон, отличающихся направлением спинов электронов. Следовательно, эти сплавы можно рассматривать в качестве „сильных“ зонных ферромагнетиков с большим значением спинового расщепления, подчиняющихся „классической“ модели Стонера [16]. В то же время, согласно зонным расчетам [3], в сплаве Fe_2VAl энергетическая щель на уровне Ферми E_F образуется в обеих подзонах, а в сплаве Fe_3Al энергетическая щель вблизи E_F практически отсутствует.

Ранее проведенные исследования магнитных свойств [1,8–13] показывают, что большинство из этих сплавов — ферромагнетики с сильно отличающимися друг от друга значениями температур Кюри T_C . Их намагниченность M в магнитоупорядоченном состоянии также различается на порядки величины. Посущество в зависимости от числа валентных электронов z , приходящихся на формульную единицу, в этой системе реализуется переход от парамагнитных сплавов с $z < 25$ к ферромагнитным с $z \geq 25$.

Для более полного понимания особенностей электронных свойств в области перехода от пара- к ферромагнитному состоянию в рассматриваемой системе зонных магнетиков представляет интерес исследовать низкотемпературную теплоемкость, так как она в значительной мере определяется параметрами зонной структуры на уровне Ферми E_F .

2. Теория и эксперимент

В настоящей работе исследуется теплоемкость $C_P(T)$ сплавов Гейслера Fe_2MeAl ($Me = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) в интервале температур 2–50 К. Измерения были проведены на установке PPMS-9 фирмы Quantum Design (США) в Отделе магнитных измерений ИФМ УрО РАН. Способ приготовления, термообработки и аттестации сплавов описаны в [13–15]. Атомное содержание элементов в сплавах определялось с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Company Quanta 200, оснащенного приставкой для рентгеновского микроанализа EDAX. Эти исследования показали, что для всех изученных сплавов отклонения от стехиометрического состава являются незначительными. Согласно рентгеноструктурным исследованиям, все сплавы имеют структуру $L2_1$ с высокой степенью атомного упорядочения. Структурная аттестация исследованных сплавов была выполнена в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН.

Теоретические расчеты электронной структуры сплавов Fe_2MeAl были проведены методом линейаризованных мафин-тин-орбиталей в приближении сильной связи и атомных сфер (штутгартский код TB-LMTO-ASA v. 47) [17]. Орбитальный базис включал орбитали, соответствующие $4s$ -, $4p$ -, $3d$ -состояниям ионов переходных

металлов и $3s$ -, $3p$ -, $3d$ -состояниям ионов Al. Интегрирование в обратном пространстве производилось методом тетраэдров по сетке с полным числом k -точек: $8 \times 8 \times 8 = 512$. Для Fe_2TiAl и Fe_2VAl был проведен расчет в приближении локальной электронной плотности (LDA) без спиновой поляризации, для остальных сплавов — спин-поляризованный расчет в приближении локальной электронной спиновой плотности (LSDA).

3. Результаты

Результаты измерений температурных зависимостей удельной теплоемкости зонных ферромагнетиков Fe_2MeAl ($\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) приведены на рис. 1. Традиционно зависимости $C_P(T)$ ферромагнитных сплавов при низких температурах $T < 0.1\Theta_D$ (где Θ_D — температура Дебая) описывают с учетом электрон-

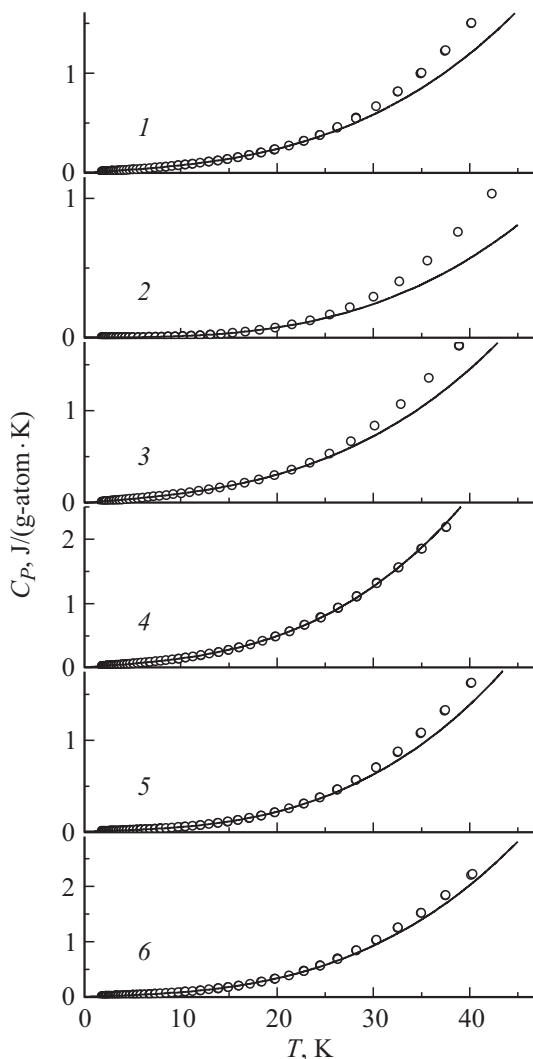


Рис. 1. Температурные зависимости удельной теплоемкости $C_P(T)$ сплавов Гейслера Fe_2MeAl : $\text{Me} = \text{Ti}$ (1), V (2), Cr (3), Fe (4), Co (5), Ni (6). Сплошные линии — результат обработки экспериментальных данных согласно выражению (1).

Значения констант C_0 , γ и β в системе сплавов Fe_2MeAl

Сплав	z	C_0 , mJ/(g-atom · K)	γ , mJ/(g-atom · K ²)	β , mJ/(g-atom · K ⁴)
Fe_2TiAl	23	8.95	6.3	0.0136
Fe_2VAl	24	4.44	0	0.00884
Fe_2CrAl	25	4.7	8.43	0.0175
Fe_2FeAl	27	1.73	10.8	0.033
Fe_2CoAl	28	1.33	3.23	0.0184
Fe_2NiAl	29	2.65	6.17	0.0252

ной ($\sim \gamma T$) и решеточной (в дебаевском приближении $\sim \beta T^3$) составляющих. При этом спин-волновой вклад $\sim \beta T^{3/2}$, как правило, является незначительным. Однако в исследованных зонных магнетиках такое простейшее приближение не дает удовлетворительного описания полученных результатов измерения теплоемкости. Как видно из рис. 1, зависимости $C_P(T)$ всех исследованных сплавов в интервале $2 \leq T \leq 20$ К наиболее удовлетворительно описываются выражением

$$C_P = C_0 + \gamma T + \beta T^3. \quad (1)$$

В формуле (1) константы $\gamma = (\pi^2/3)k_B^2 n(E_F)$ — электронный коэффициент Зоммерфельда, $\beta = (12/5)\pi^4 N_A k_B / \Theta_D$ характеризует фононный вклад в теплоемкость в модели Дебая, $n(E_F)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми, k_B — константа Больцмана, N_A — число Авогадро. Значения коэффициентов C_0 , γ и β , полученные в результате математической обработки экспериментальных данных согласно выражению (1), приведены в таблице.

Наиболее проблемной для физической интерпретации является не зависящая от температуры составляющая C_0 . Учитывая результаты исследований [13,15,18], свидетельствующие о наличии в рассматриваемых сплавах магнитных неоднородностей (кластеров), присутствие вклада C_0 в (1) можно объяснить по аналогии с [18,19] следующим образом. Магнитные моменты слабо взаимодействующих ферромагнитных кластеров в исследованных сплавах осциллируют в поле кристаллической анизотропии. Это приводит к дополнительному поглощению тепловой энергии образца. При анализе теплоемкости такой процесс можно рассматривать как систему осцилляторов с малой температурой Эйнштейна (≤ 1 К), выше которой соответствующие возбуждения, а следовательно, и вклад C_0 от температуры не зависят.

Значения констант C_0 , $n(E_F)$ и Θ_D , вычисленные на основе экспериментальных данных, приведены на рис. 2 и 3. Там же показаны зависимости постоянной кристаллической решетки $a(z)$, температуры Кюри $T_C(z)$ и момента насыщения $\mu(z)$ для зонных магнетиков Fe_2MeAl , определенные в [13–15]. Видно, что в исследованной системе, все сплавы которой имеют одинаковую кристаллическую решетку типа $L2_1$, температура Дебая при увеличении числа валентных электронов практически

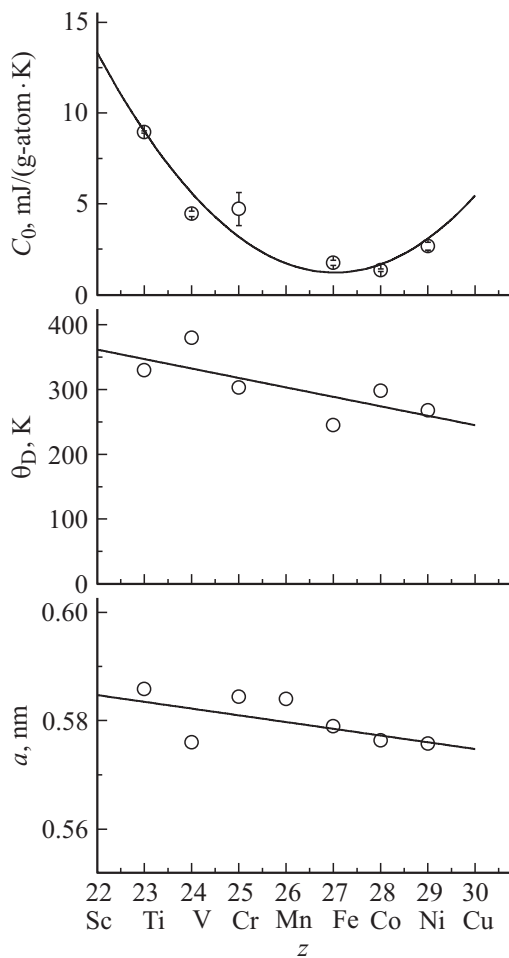


Рис. 2. Зависимости величины C_0 , температуры Дебая Θ_D и параметра кристаллической решетки a от числа валентных электронов z в системе сплавов Fe_2MeAl .

линейно уменьшается. Очевидно, что наблюдаемая зависимость $\Theta_D(z)$ обусловлена соответствующим изменением параметров фононного спектра в сплавах Fe_2MeAl с ростом величины z . Известно (например, [20]), что в модели Дебая температура Θ_D , определенная через предельную частоту фононного спектра ω_D , зависит от числа атомов в кристалле N и величины параметра кристаллической решетки a . Следовательно, в данной системе сплавов должна наблюдаться связь между зависимостями $\Theta_D(z)$ и $a(z)$. Действительно, согласно экспериментальным данным, приведенным на рис. 2, постоянная кристаллической решетки a при увеличении числа валентных электронов практически линейно уменьшается по величине, как и Θ_D , т.е. $\Theta_D(z)$ пропорциональна $a(z)$. Необходимо отметить, что константа C_0 , которая отражает степень неоднородности исследованных образцов, в системе сплавов Fe_2MeAl с ростом числа z также уменьшается по величине.

В исследованных зонных магнетиках наибольший интерес вызывает поведение коэффициента электронной составляющей теплоемкости $\gamma(z)$, а точнее, изменение

плотности состояний на уровне Ферми $n(E_F)$ при переходе от парамагнитных сплавов с $z < 25$ к ферромагнитным сплавам с $z \geq 25$. Известно (см., например, [21]), что в случае зонной природы магнетизма существует три возможности возникновения ферромагнетизма: первая — хаббардовское внутриатомное отталкивание, вторая — хундовское взаимодействие между двумя дырками одного и того же атома, третья — взаимодействие Рудермана–Киттеля–Касуя–Йосиды через полосу проводимости. В классической модели Стонера [16] возможность формирования ферромагнитного упорядочения определяется соотношением

$$n(E_F)J > 1, \quad (2)$$

где J — параметр обмена для коллективизированных электронов. Отсюда следует, что высокая плотность состояний электронов на уровне Ферми E_F способ-

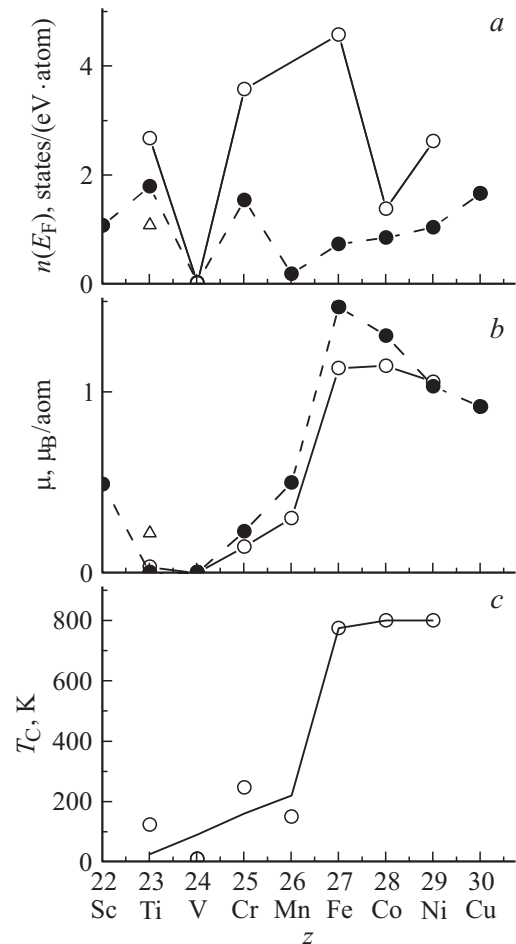


Рис. 3. Зависимости от числа валентных электронов z в системе сплавов Fe_2MeAl : *a*) — экспериментальных $n(E_F)_{\text{exp}}$ (светлые кружки) и теоретических $n(E_F)_{\text{theor}}$ (темные кружки) величин плотностей состояний на уровне Ферми E_F , *b*) — экспериментальных μ_{exp} (светлые кружки) и вычисленных μ_{theor} (темные кружки) моментов насыщения, *c*) — температуры Кюри T_C . Значения μ_{exp} и T_C получены в [12]. Для сплава Fe_2TiAl в ферромагнитном состоянии величины $n(E_F)_{\text{theor}}$ и μ_{theor} , показанные треугольниками, определены в [1].

ствует возникновению ферромагнитного упорядочения в $3d$ -металлах, к которым относятся рассматриваемые сплавы.

На рис. 3 приведены величины плотностей состояний $n(E_F)_{\text{exp}}$, определенные по экспериментально полученным значениям коэффициента $\gamma(z)$, а также $n(E_F)_{\text{theor}}$, вычисленные в результате *ab initio* расчетов зонной структуры сплавов. Прежде всего отметим значительное различие величин $n(E_F)_{\text{theor}}$ и $n(E_F)_{\text{exp}}$, особенно в ферромагнитных сплавах интервала $25 \leq z \leq 28$. Это ожидаемый факт, так как при вычислении $n(E_F)_{\text{theor}}$ не учитывалось взаимодействие электронов проводимости с различными элементарными возбуждениями в кристалле, а также эффекты электронной корреляции и возможная гибридизация зон.

Хорошо известно (см., например, [22]), что величина плотности состояний на уровне Ферми E_F в значительной мере определяется электрон-фононным взаимодействием, которое приводит к появлению фактора усиления $(1 + \lambda)$ для коэффициента $\gamma(z)$, а следовательно, и $n(E_F)_{\text{exp}}$. Однако теоретическое вычисление λ требует детальной информации о параметрах электронной и фононной подсистем, что является чрезвычайно трудной задачей. Следует отметить, что в окрестности перехода от парамагнитных к ферромагнитным сплавам существенный вклад в величину $n(E_F)_{\text{exp}}$ могут вносить эффекты взаимодействия электронов проводимости с магнитными статическими и динамическими флуктуациями. Скорее всего, в исследованных сплавах интервала $25 \leq z \leq 28$ существенное возрастание $n(E_F)_{\text{exp}}$ обусловлено влиянием именно магнитных (спиновых) флуктуаций. Согласно экспериментальным данным, приведенным на рис. 3, при $z \geq 25$ с ростом числа валентных электронов происходит стабилизация ферромагнитного состояния, о чем наглядно свидетельствует увеличение экспериментально полученных μ_{exp} и вычисленных μ_{theor} значений моментов насыщения, а также температуры Кюри T_C . Этот процесс, по-видимому, заканчивается при $z \sim 28$, где наблюдается сближение величин $n(E_F)_{\text{theor}}$ и $n(E_F)_{\text{exp}}$.

Из рис. 3 видно, что переход от парамагнитных сплавов с $z < 25$ к ферромагнитным сплавам с $z \geq 25$ действительно сопровождается возрастанием как $n(E_F)_{\text{theor}}$, так и $n(E_F)_{\text{exp}}$. Наблюдаемые на рис. 3 зависимости плотностей состояний $n(E_F)_{\text{theor}}$ и $n(E_F)_{\text{exp}}$ от числа валентных электронов в целом подтверждают справедливость выражения (2). При этом интересно, что ферромагнитное состояние реализуется в сплавах, где Me является магнитным $3d$ -элементом.

4. Заключение

Таким образом, проведенные исследования низкотемпературной теплоемкости зонных магнетиков Fe_2MeAl ($Me = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$), имеющих кристаллическую структуру $L2_1$, показывают, что при движении по $3d$ -периоду с ростом числа валентных электронов z

температура Дебая Θ_D , отражающая состояние фононной подсистемы сплавов, линейно уменьшается по величине, как и параметр кристаллической решетки a . При переходе от парамагнитных сплавов с $z < 25$ к ферромагнитным сплавам с $z \geq 25$ наблюдается существенное возрастание плотности состояний на уровне Ферми, что согласуется с критерием Стонера (2). При этом формирование ферромагнитного состояния сплавов в значительной мере определяется величиной параметра обмена J , характерной для магнитных атомов Me .

Мы благодарны авторам работы [18] за любезно предоставленные нам экспериментальные данные о $C_p(T)$ для сплавов Fe_2VAl и Fe_2CrAl .

Список литературы

- [1] E. Shreder, S.V. Streltsov, A. Svyazhin, A. Makhnev, V.V. Marchenkov, A. Lukoyanov, H.W. Weber. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 045 212 (2008).
- [2] Е.И. Шредер, А.Д. Свяжин, К.А. Фомина. *ФММ* **113**, 155 (2012).
- [3] B. Xu, J. Liu, L. Yi. *Phys. Lett. A* **363**, 312 (2007).
- [4] V. Sharma, G. Pilania. *J. Magn. Magn. Mater.* **339**, 142 (2013).
- [5] A. Bansil, S. Kaprzyk, P.E. Mijnders, J. Tobota. *Phys. Rev. B* **60**, 13 396 (1999).
- [6] S. Fujii, S. Ishida, S. Asano. *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 185 (1995).
- [7] К.А. Фомина, V.V. Marchenkov, E.I. Shreder, H.W. Weber. *Solid State Phenom.* **168–169**, 545 (2011).
- [8] R.Y. Umetsu, N. Morimoto, M. Nagasako, R. Kainuma, T. Kanomata. *J. Alloys Comp.* **528**, 34 (2012).
- [9] Z. Liu, X. Ma, F. Meng, G. Wu. *J. Alloys and Comp.* **509**, 3219 (2011).
- [10] K.H.J. Buschow, P.G. Engen. *J. Magn. Magn. Mater.* **25**, 90 (1981).
- [11] М. Хансен, К. Андерко. Структура двойных сплавов. *Металлургия, М.* (1986). Т. 1. 608 с.
- [12] T. Sakon, K. Koyama, O. Kamiya, S. Awaji, S. Nakamura, T. Nojima, K. Watanabe, M. Hiroi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 044 802 (2013).
- [13] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, А.В. Королев, К.А. Белозерова, Х.В. Вебер. *ФТТ* **57**, 1964 (2015).
- [14] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, К.А. Белозерова, Х.В. Вебер. *ЖЭТФ* **145**, 491 (2014).
- [15] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, К.А. Белозерова, Х.В. Вебер. *ЖЭТФ* **148**, 966 (2015).
- [16] E.C. Stoner. *Proc. Roy. Soc. A* **165**, 372 (1938); *ibid.* **169**, 339 (1939).
- [17] O.K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen. *Phys. Rev. B* **34**, 5253 (1986).
- [18] С.М. Подгорных, А.Д. Свяжин, Е.И. Шредер, В.В. Марченков, В.П. Дякина. *ЖЭТФ* **132**, 52 (2007).
- [19] K. Schröder. *J. Appl. Phys.* **32**, 880 (1961).
- [20] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 791 с.
- [21] Н.Ф. Мотт. Переходы металл–изолятор. Наука, М. (1979). 342 с.
- [22] 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.