

05

Обнаружение сильного влияния вариаций состава на низкотемпературное магнитное упорядочение почти стехиометрических сплавов Fe–V–Al

© Т.Е. Говоркова¹, А.Т. Лончаков¹, В.В. Марченков^{1,2},
В.И. Окулов¹, С.М. Подгорных¹, В.С. Гавико¹,
С.М. Емельянова¹

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

² Уральский федеральный университет, Екатеринбург

E-mail: govorkova@imp.uran.ru

Поступило в Редакцию 17 июня 2016 г.

Исследовано магнитное состояние сплава Fe–V–Al с составами вблизи стехиометрии (Fe₂VAl) при изменении содержания атомов как переходных элементов, так и алюминия. Изучены обнаруженные впервые эффекты сильного качественного изменения магнитных свойств, наблюдавшиеся при малых вариациях состава. Наиболее важный результат — обнаружение ферромагнитного упорядочения с относительно высокой (~ 50 К) температурой Кюри для сплава, в котором атомы Al замещают в решетке атомы V, а содержание Fe отвечает стехиометрическому составу.

Сплавы Fe_{2+x}V_{1-x}Al с составами, близкими к стехиометрии, могут обладать одновременно спонтанной спиновой поляризацией носителей заряда и полупроводниковыми свойствами. В связи с этим представляет интерес детальное изучение изменений магнитного состояния данных сплавов при вариации состава в небольшом интервале (~ 10 at.%) вблизи стехиометрического. Такого рода исследования проводились ранее для сплавов, обогащенных по атомам Fe или V [1,2]. Было установлено, что в сплавах Fe_{2+x}V_{1-x}Al при $x \geq 0.05$ наблюдается переход в ферромагнитное состояние. Показано, что температура Кюри и величина спонтанной намагниченности возрастают с ростом содержания железа [1]. Установлено, что сплавы, обогащенные ванадием, являются парамагнитными с низкой концентрацией магнитных дефектов [2]. Однако для разработки обоснованного описания природы маг-

нетизма данных объектов необходимы более детальные исследования совокупности физических свойств для разных составов. К этому кругу исследований относится содержание настоящей работы. Нами проведены экспериментальные исследования магнитного состояния сплава $\text{Fe}_{2+x}\text{V}_{1-x}\text{Al}$ с различным содержанием вблизи стехиометрического состава не только атомов переходных элементов (Fe, V), но и атомов алюминия.

Сплавы Fe–V–Al разных составов были выплавлены в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона с трехкратным переплавом для получения лучшей однородности и затем охлаждены вместе с печью. Атомное содержание элементов контролировалось с помощью растрового электронного микроскопа Inspect F (FEI Company), оснащенного приставкой рентгеновского микроанализа EDAX с относительной погрешностью не более 1 at.%. По результатам химического анализа были выбраны четыре образца, близкие по составу к стехиометрическому: образец 1 — $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$, 2 — $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.19}\text{Al}_{1.05}$, 3 — $\text{Fe}_{2.21}\text{V}_{0.92}\text{Al}_{0.87}$, 4 — $\text{Fe}_{1.99}\text{V}_{0.89}\text{Al}_{1.12}$. Рентгеноструктурные исследования показали, что все образцы являются однофазными и обладают упорядоченной структурой по типу $L2_1$.

Измерения намагниченности M и начальной магнитной восприимчивости χ_{AC} были проведены на СКВИД-магнитометре MPMS-5-XL (Quantum Design Co.) в температурном интервале 1.8–300 К в магнитном поле до 10 кОе. Выбранные для измерений образцы можно разделить на две группы, характеризующиеся повышенным (образцы 1, 2) и пониженным (образцы 3, 4) содержанием атомов V относительно содержания Fe в стехиометрическом составе. При таком разделении анализ свойств образцов 1 и 2 позволяет изучить модификацию магнетизма сплава при замене атомов железа на атомы ванадия. С другой стороны, анализируя магнитные свойства образцов 3 и 4, необходимо определить роль атомов железа в магнетизме совокупности исследуемых сплавов. Рассматривая различие магнитного состояния образцов этой группы, можно получить данные о роли атомов алюминия.

Результаты магнитных измерений представлены на рис. 1–3. Из рис. 1, а видно, что магнитная восприимчивость $\chi(T)$ для образцов 1 и 2 близка по величине и при высоких температурах отвечает закону Кюри. Парамагнитный характер данных сплавов подтверждается экспериментами по начальной восприимчивости χ_{AC} (вставка к рис. 2). Этот факт свидетельствует об отсутствии спонтанной намагниченности

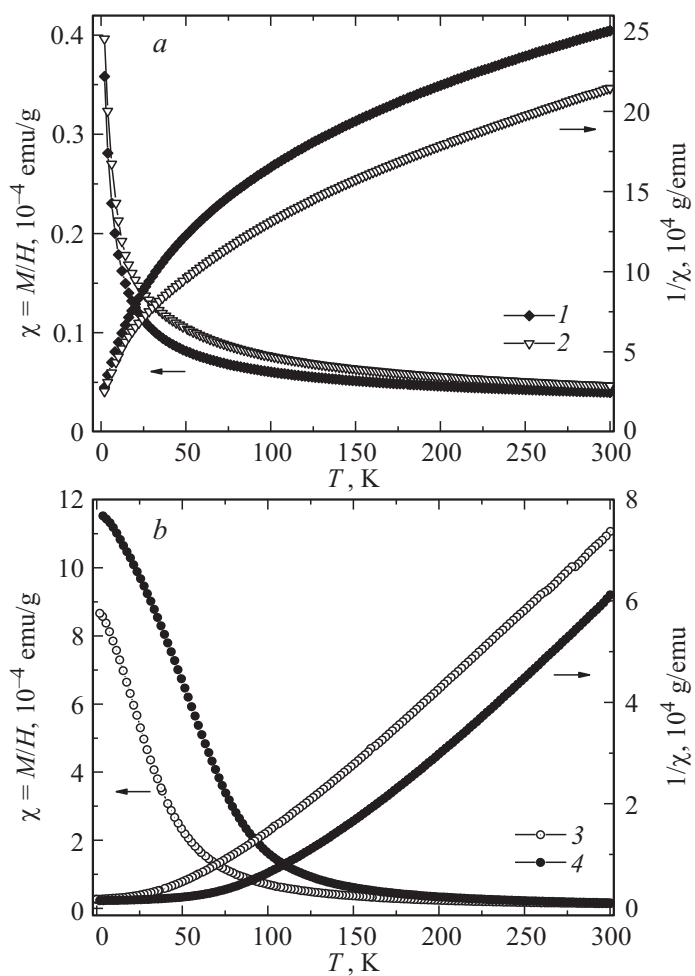


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ и зависимости $\chi^{-1}(T)$ в магнитном поле 10 кОе для образцов 1, 2 (а) и 3, 4 (б). Номера кривых на этом и других рисунках совпадают с номерами образцов в тексте.

в сплавах с небольшим избыточным содержанием ванадия. Из анализа экспериментальных зависимостей $\chi(T)$ определены эффективные маг-

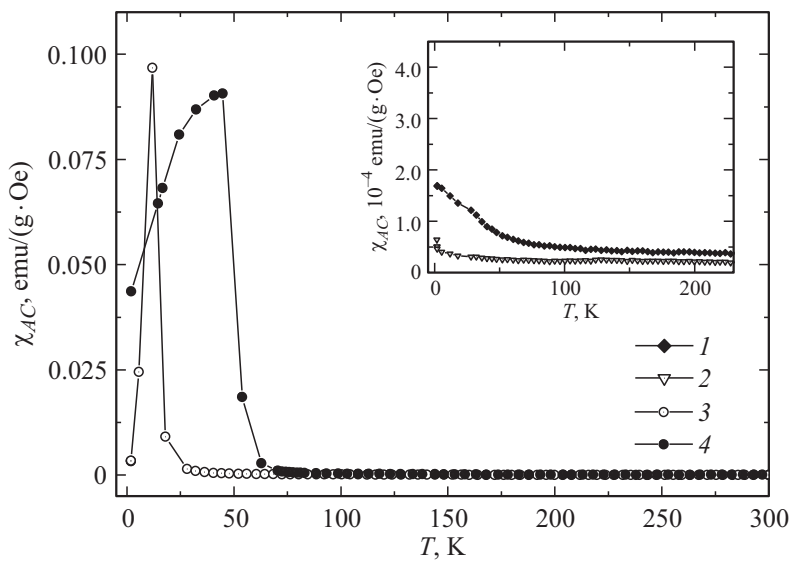


Рис. 2. Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости χ_{AC} для образцов 3, 4. На вставке: зависимости $\chi_{AC}(T)$ для образцов 1, 2.

нитные моменты локализованных спинов атомов железа $\mu_p = 0.24\mu_B/\text{Fe}$ и $\mu_p = 0.32\mu_B/\text{Fe}$ для образцов 1 и 2 соответственно.

Совершенно иные магнитные свойства демонстрируют образцы 3 и 4. Температурные зависимости восприимчивости $\chi(T)$ данных сплавов (рис. 1, *b*) описываются законом Кюри–Вейсса в высокотемпературной области, а поведение начальной восприимчивости $\chi_{AC}(T)$ с характерными ярко выраженными максимумами при $T \leq 60$ К (рис. 2) свидетельствует о переходах в магнитоупорядоченное состояние. Наличие ферромагнетизма подтверждается также наблюдением области насыщения на кривых намагничивания $M(H)$ (рис. 3). Если связывать намагниченность только с атомами железа, то по найденным из экспериментальных данных значениям констант Кюри определяются следующие значения эффективных моментов: $\mu_p = 0.91\mu_B/\text{Fe}$ и $\mu_p = 1.01\mu_B/\text{Fe}$ для образцов 3 и 4, соответственно. Сравнительно сильный спонтанный магнетизм проявляет образец 4, содержание железа в котором практически отвечает стехиометрическому составу. Для этого образца парамагнитная темпе-

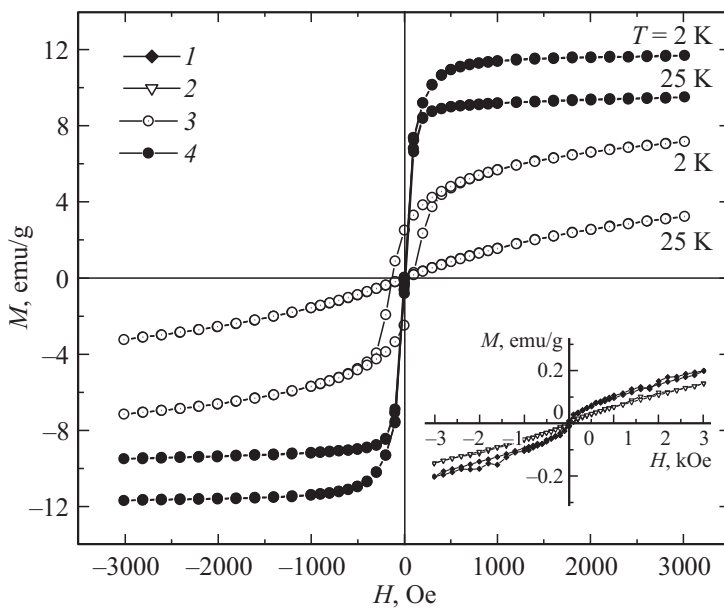


Рис. 3. Зависимости удельной намагниченности от магнитного поля $M(H)$ при фиксированных температурах для образцов 3, 4. На вставке: зависимости $M(H)$ для образцов 1, 2 при $T = 2$ К.

ратура Кюри Θ , характеризующая энергию обменного взаимодействия, близка к 100 К, тогда как для образца 3 значение $\Theta \approx 54$ К. Значительно отличаются и температура перехода в ферромагнитное состояние T_C , полученная из зависимостей χ_{AC} ($T_C \approx 12$ К для образца 3 и $T_C \approx 45$ К для образца 4), а также значение спонтанного магнитного момента атомов железа ($\mu_S = 0.1\mu_B/\text{Fe}$ для образца 3 и $\mu_S = 0.18\mu_B/\text{Fe}$ для образца 4), рассчитанное из намагниченности насыщения при $T = 2$ К (рис. 3).

Характеризуя в целом явление спонтанного намагничивания, обнаруженного в образцах 3 и 4, можно заключить, что основное различие этого явления в исследованных сплавах происходит из-за разной интенсивности эффективного обменного взаимодействия, обеспечивающего спиновое упорядочение. Фундаментом для описания упомянутых ме-

ханизмов упорядочения можно считать модель коллективизированных электронов в общем ее виде, отражающем реальную электронную структуру. Предпосылкой для этого может служить хорошая проводимость сплавов, компонентами которых являются типичные металлы, а также обнаруженный нами недавно аномальный эффект Холла в сплаве, обогащенном алюминием [3]. В рамках такой модели можно считать, что в образце 4 магнитные атомы Fe располагаются в кристаллической ячейке в основном так же, как в кристалле стехиометрического состава, и связаны взаимодействиями, близкими к тем, которые существуют в почти идеальном кристалле. Что касается образца 3, то в нем, в силу избытка атомов Fe, преобладает неупорядоченное расположение магнитных атомов, разрушающее связи идеального кристалла. Поэтому образец 3 аналогичен неупорядоченному сплаву, обладающему слабым механизмом упорядочения. Таким образом, незначительно изменяя состав сплава $Fe_{2+x}V_{1-x}Al$ (т.е. содержание атомов Al относительно содержания атомов Fe при сохранении обеднения по атомам V) мы получили объекты, существенно различные по магнитному состоянию.

Для описания механизма упорядочения в образце 4 возможно применение конкретной модели, исходящей из представлений физики магнитных соединений. В этой модели учитывается, что некоторые атомы Fe находятся в немагнитном тетраэдрическом окружении. Избыточные атомы Al занимают октаэдрические положения атомов V в первой координационной сфере ионов Fe^{3+} . Из-за разницы ионных радиусов Al^{3+} (0.57 Å) и V^{3+} (0.67 Å) локальная тетраэдрическая симметрия ионов Fe^{3+} нарушается и можно предположить, что в основном состоянии атомов железа возникают локализованные спины, и при этом образец 4 оказывается не однофазным, а состоит из магнитных кластеров типа $FeAl_y$, встроенных в матрицу Fe_2VAl . В рамках этой модели, наряду с обменным взаимодействием локальных спинов кластеров через свободные носители, существует обменное взаимодействие локальных спинов кластеров через спиновые флуктуации. В подобной модели, использованной в работе [4], показана возможность увеличения T_C . Но для обоснования такой модели в нашем сплаве требуется прямое обнаружение предсказываемых кластеров, и она вряд ли может быть согласована с наблюдаемым значением константы Кюри в магнитной восприимчивости, а также с самим фактом возникновения достаточного количества кластеров в условиях малого отклонения от стехиометрии. Однако и другие модели, описывающие механизм магнитного упорядо-

чения в исследуемых сплавах, требуют обоснования, т.е. продолжения экспериментальных и теоретических исследований, началом которых могут послужить результаты данной работы.

В настоящей работе поставлена задача более детально изучить магнитные свойства сплава Fe–V–Al с составами, близкими к стехиометрии. В результате анализа экспериментальных данных по намагниченности и магнитной восприимчивости сформулированы выводы относительно сильного качественного изменения магнитных свойств сплава Fe–V–Al при малых вариациях состава. Впервые показано, что при фиксированном уменьшенном содержании ванадия характер магнитного упорядочения сильно изменяется в зависимости от соотношения относительного содержания атомов Fe и Al. В этом аспекте к полученным важным результатам относится обнаружение ферромагнитного сплава с температурой Кюри, превышающей 50 К, и характерных особенностей магнитного упорядочения сплава, обедненного алюминием.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Электрон“, № 01201463326) при частичной поддержке гранта РФФИ (проект № 14-02-01238), молодежного гранта РФФИ (проект № 16-32-00072), программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 15-17-2-32) и Правительства Российской Федерации (контракт № 02.A03.21.0006).

Список литературы

- [1] *Kanamota T., Sasaki T., Hoshi T.* et al. // *J. Alloys Compds.* 2001. V. 317–318. P. 390.
- [2] *Ishikawa F., Fukuda K., Kawase K.* et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 310. P. 616.
- [3] *Лончаков А.Т., Марченков В.В., Окулов В.И.* и др. // *ФНТ.* 2016. Т. 42. № 3. С. 297–299. [*Lonchakov A.T., Marchenkov V.V., Okulov V.I.* et al. // *Low Temp. Phys.* 2016. V. 42. P. 230–231.]
- [4] *Николаев С.Н., Аронзон Б.А., Рыльков В.В.* и др. // *Письма в ЖЭТФ.* 2009. Т. 89. № 12. С. 707–712. [*Nikolaev S.N., Aronzon B.A., Ryl'kov V.V.* et al. // *JETP Lett.* 2009. V. 89. P. 603–607.]