

19,05

Тепловое расширение в зонных ферромагнетиках Fe_2MeAl ($Me = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$)

© Н.И. Коуров¹, В.А. Казанцев¹, Ю.А. Перевозчикова¹, В.В. Марченков^{1,2}¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: kourov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 5 июня 2018 г.)

В интервале температур 80–900 К проведены измерения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) полуметаллических сплавов Fe_2MeAl ($Me = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$). Выделен магнитофлуктуационный вклад в ТКЛР $\alpha_{m,sf}(T) = \alpha_m(T) + \alpha_{st}(T)$, состоящий из отрицательного по знаку „стонеровского“ $\alpha_m(T)$ и положительного „спин-флуктуационного“ $\alpha_{st}(T)$ вкладов. Считается, что вклад $\alpha_m(T)$ пропорционален квадрату спонтанной намагниченности. Вклад $\alpha_{st}(T)$, как в пара- так и ферромагнитном состояниях, обусловлен эффектами индуцирования локальных магнитных моментов спиновыми флуктуациями.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (темы „Спин“, № АААА-А18-118020290104-2 и „Поток“, № АААА-А18-118020190112-8) при частичной поддержке РФФИ (проекты № 18-02-00739 и № 18-32-00686), программы фундаментальных научных исследований УрО (проект № 18-10-2-37), Правительства Российской Федерации (постановление № 211, контракт № 02.А03.21.0006) и гранта № 14.З50.31.0025 Министерства образования и науки РФ.

DOI: 10.21883/FTT.2018.12.47360.153

1. Введение

Расчеты электронной зонной структуры сплавов Гейслера Fe_2MeAl [1–7], а также результаты исследований оптических [1–3], магнитных [1,8–13], кинетических [14,15] и тепловых [16,17] свойств показывают, что эти сплавы можно рассматривать в качестве зонных ферромагнетиков. В случае атомного упорядочения в структуре $L2_1$ большинство из этих сплавов относят к классу полуметаллических ферромагнетиков (ПМФ). В их электронном спектре на уровне Ферми E_F реализуется энергетическая щель в одной из подполос, отличающихся направлением спинов электронов. Следовательно, эти сплавы можно рассматривать в качестве „сильных“ зонных ферромагнетиков с большим значением спинового расщепления, которые должны подчиняться „классической“ модели Стонера [18]. В тоже время, согласно зонным расчетам [4], в сплаве Fe_2VAl энергетическая щель на E_F шириной ~ 1 eV образуется в обеих подзонах, а в сплаве Fe_3Al энергетическая щель на E_F практически отсутствует [6].

Ранее проведенные исследования магнитных свойств [1,8–13] показывают, что в зависимости от числа валентных электронов, приходящихся на формульную единицу z , в этой системе реализуется переход от парамагнитных с $z < 25$ к ферромагнитным при $z \geq 25$ сплавам. Ферромагнитные сплавы имеют сильно отличающиеся друг от друга значения температур Кюри T_C . Их спонтанная намагниченность M_S в основном состоянии (при $T = 0$ К) также различается на порядки величины.

Известно (см., например, [19,20]), что объем ферромагнетика чувствителен к намагниченности. Это должно проявляться в тепловом расширении. В настоящее время измерения теплового расширения ПМФ проведены только для системы Co_2MeAl [21]. Эти исследования показали определяющую роль спиновых флуктуаций в поведении температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Однако в настоящее время роль спиновых флуктуаций в тепловом расширении теоретически анализировалась только для слабо магнитных и парамагнитных сплавов [20–24]. Представляет интерес дальнейшие исследования коэффициента $\alpha(T)$ для сильных зонных ферромагнетиков, к которым можно отнести и ПМФ. В частности, таковой является система Fe_2MeAl , включающая как ферро- так и парамагнитные сплавы.

2. Образцы и методики измерений

Исследованные сплавы Fe_2MeAl ($Me = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) были выплавлены в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона. Слитки переплавляли несколько раз, чтобы обеспечить равномерное перемешивание компонентов. Полученные сплавы отжигали в течение 48 h при 800 К в атмосфере аргона с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью около 100 К/h. Атомное содержание элементов в сплавах контролировалось с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Company Quanta 200,

оснащенного приставкой рентгеновского микроанализа EDAX. Проведенные исследования показали, что для всех изученных сплавов отклонения от стехиометрического состава являются незначительными. Рентгеноструктурные исследования подтвердили, что во всех сплавах была сформирована структура $L2_1$. Структурная аттестация исследованных сплавов была выполнена в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН.

Для измерения коэффициента $\alpha(T)$ использовались поликристаллические образцы размером $2 \times 2 \times 10$ мм, вырезанные из полученных слитков электроискровым способом. Поврежденный в результате электроискровой резки приповерхностный слой удаляли путем шлифовки, химического травления и электрополировки, как это описано в [25,26]. Температурный коэффициент линейного расширения определялся как

$$\alpha = \frac{1}{l} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T}, \quad (1)$$

где $\Delta l/l$ — относительное удлинение образца. Измерения ТКЛР в интервале температур 80–900 К осуществлялись с шагом $\Delta T \sim 3$ К на dilatометре фирмы „ULVAC SINKU-RIKO“ DL-1500RHP (Япония) в динамическом режиме со скоростью 180 К/ч и с погрешностью не более $\pm 2 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$.

3. Результаты измерений и их обсуждение

Экспериментально полученные температурные зависимости ТКЛР в исследованных сплавах Fe_2MeAl показаны на рис. 1. Видно, что величина коэффициента $\alpha(T)$ для всех образцов довольно сильно изменяется в исследованном интервале температур, включающем как пара- так и ферромагнитное состояния. Значения T_C для рассматриваемых сплавов приведены в [15], а на рис. 1 обозначены стрелками, направленными вниз \downarrow . Зависимости $\alpha(T)$ в сплавах Fe_2MeAl имеют вид аналогичный тем, что наблюдаются в системе ПМФ Co_2MeAl [21]. Видно, что вблизи точек Кюри для сплавов с малыми значениями T_C на кривых $\alpha(T)$ не наблюдается четко выделенных аномалий. Однако в сплавах Fe_2CoAl и Fe_2NiAl с высокими T_C имеются особенности на кривых $\alpha(T)$ в виде минимума, а в сплаве Fe_3Al переход из ферро- в парамагнитное состояние сопровождается, характерной для фазовых переходов аномалией типа λ . Скорее всего, в районе 500–900 К на поведение коэффициента $\alpha(T)$, наряду с перестройкой магнитного порядка, оказывают сильное влияние структурные изменения и процессы атомного упорядочения, происходящие в исследованных образцах при высоких температурах.

Как правило, зависимость $\alpha(T)$ для ферромагнетиков представляют в виде суммы: магнитного (стонеровского) $\alpha_m(T) \sim [M_S^2(T) - M_S^2(0)]$, решеточного $\alpha_L(T)$ и одноэлектронного $\alpha_e(T)$ вкладов [19,20]

$$\alpha(T) = \alpha_m(T) + \alpha_L(T) + \alpha_e(T). \quad (2)$$

При этом линейным по температуре одноэлектронным вкладом $\alpha_e(T)$ в исследованном интервале температур можно пренебречь из-за его малости по сравнению с

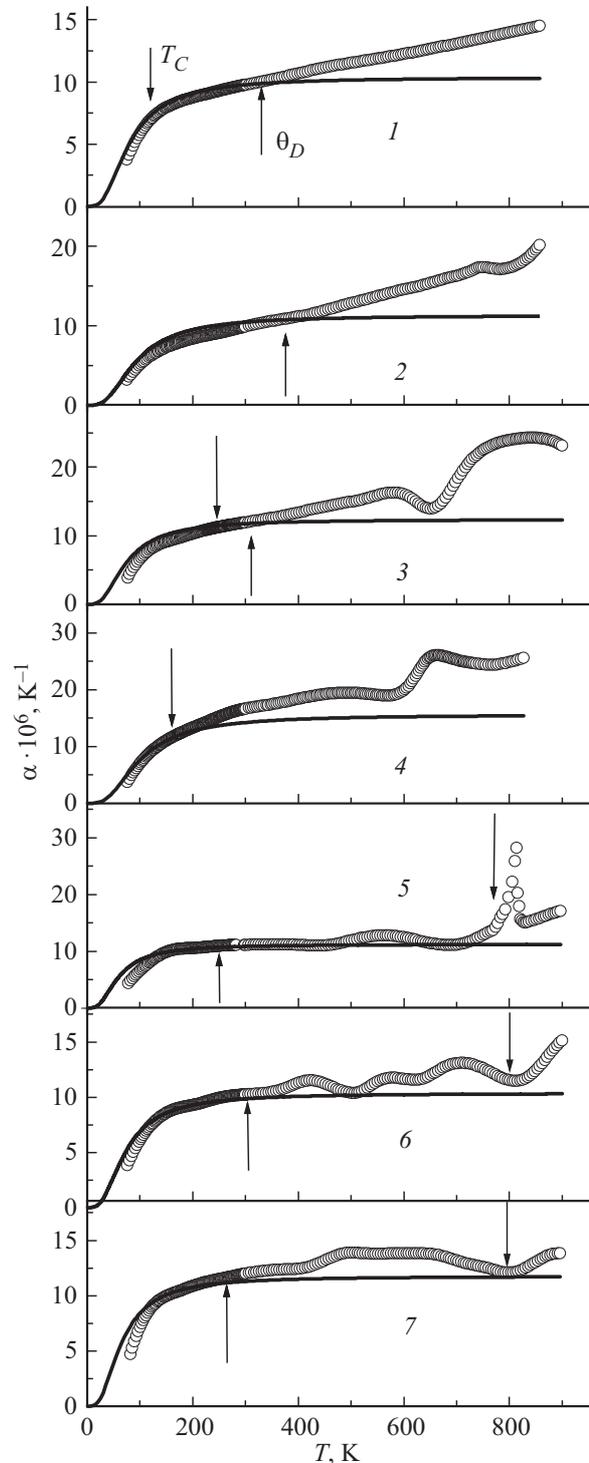


Рис. 1. Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha(T)$ в зонных магнетиках Fe_2MeAl , Me : 1 — Ti, 2 — V, 3 — Cr, 4 — Mn, 5 — Fe, 6 — Co, 7 — Ni. Сплошная линия показывает вклад Дебая–Грюнайзена в $\alpha(T)$. Стрелками вниз \downarrow показаны точки магнитного упорядочения T_C , а вверх \uparrow — температуры Дебая θ_D .

другими составляющими. Его важно учитывать только при температурах значительно ниже температуры Дебая θ_D .

Обычно температурную зависимость немагнитного вклада $\alpha_L(T)$ описывают в однофоновом приближении с помощью функции Дебая–Грюнайзена при известных значениях температуры Дебая θ_D и величины $\alpha(T)$ при $T \geq \theta_D$ [19]. Согласно результатам измерений низкотемпературной теплоемкости $C_p(T)$ [16], в рассматриваемых сплавах величина θ_D изменяется в интервале 200–400 К. На рис. 1 значения θ_D для исследованных образцов указаны стрелками, направленными вверх \uparrow . Там же сплошными линиями показаны рассчитанные нами вклады типа Дебая–Грюнайзена $\alpha_L(T)$ для всех исследованных сплавов при учете значений температур θ_D , полученных в [16], и экспериментально определенных величин $\alpha(T)$ при $T = \theta_D$. Видно, что при $T > \theta_D$ величина рассчитанных нами решеточных вкладов $\alpha_L(T)$ от температуры практически не изменяется. Наблюдаемые выше температур Дебая достаточно сильные температурные зависимости ТКЛР могут быть объяснены, как и в сплавах Co_2MeAl , присутствием „стонеровского“ $\alpha_m(T)$ и „спин-флуктуационного“ $\alpha_{sf}(T)$ вкладов [20–24].

На рис. 2 приведен суммарный магнитофлуктуационный вклад в ТКЛР $\alpha_{m,sf}(T) = \alpha_m(T) + \alpha_{sf}(T)$ для исследованных зонных ферромагнетиков Fe_2MeAl , полученный согласно (2) путем расчетов $\alpha_L(T)$ по функции Дебая–Грюнайзена, величина которой привязана к экспериментально полученному значению коэффициента $\alpha(T)$ при температуре Дебая. При этом предполагается, что в исследованной области температур одноэлектронный вклад $\alpha_e(T)$ пренебрежимо мал в сравнении с решеточным $\alpha_L(T)$ и магнитофлуктуационным $\alpha_{m,sf}(T)$ вкладами. Кроме того, считается, что в сплавах с $T_C < \theta_D$ стонеровский вклад $\alpha_m(T)$ при $T = \theta_D > T_C$ практически отсутствует $\alpha_m(\theta_D) = 0$. В тоже время, для сплавов с высокими значениями точек Кюри при $T = \theta_D \ll T_C$ величина $\alpha_s(\theta_D)$ имеет малые значения, так как $\alpha_m(T) \sim [M_S^2(\theta_D) - M_S^2(0)]$ [19,20], а спонтанная намагниченность в данных сплавах при $T \leq \theta_D \ll T_C$ изменяется незначительно.

На рис. 2 видно, что составляющая $\alpha_{m,sf}(T)$, определенная из эксперимента указанным выше способом, при низких температурах ($T < [\theta_D \text{ и } T_C]$) для исследованных сплавов имеет отрицательный знак. Очевидно, что в этой области температур отрицательные значения магнитного вклада можно связать со стонеровской составляющей $\alpha_m(T)$, амплитуда которой в точке Кюри должна достигать максимальной величины. Однако, как видно на рис. 2, в сплавах, имеющих значения T_C ниже комнатной температуры, в точке Кюри на кривых $\alpha_{m,sf}(T)$ не наблюдается ярко выраженных аномалий. Согласно [21–24], это возможно, так как отрицательная по знаку стонеровская составляющая $\alpha_m(T)$ может полностью компенсироваться положительной спин-флуктуационной составляющей $\alpha_{sf}(T)$. Знак составляющей $\alpha_{sf}(T)$ опре-

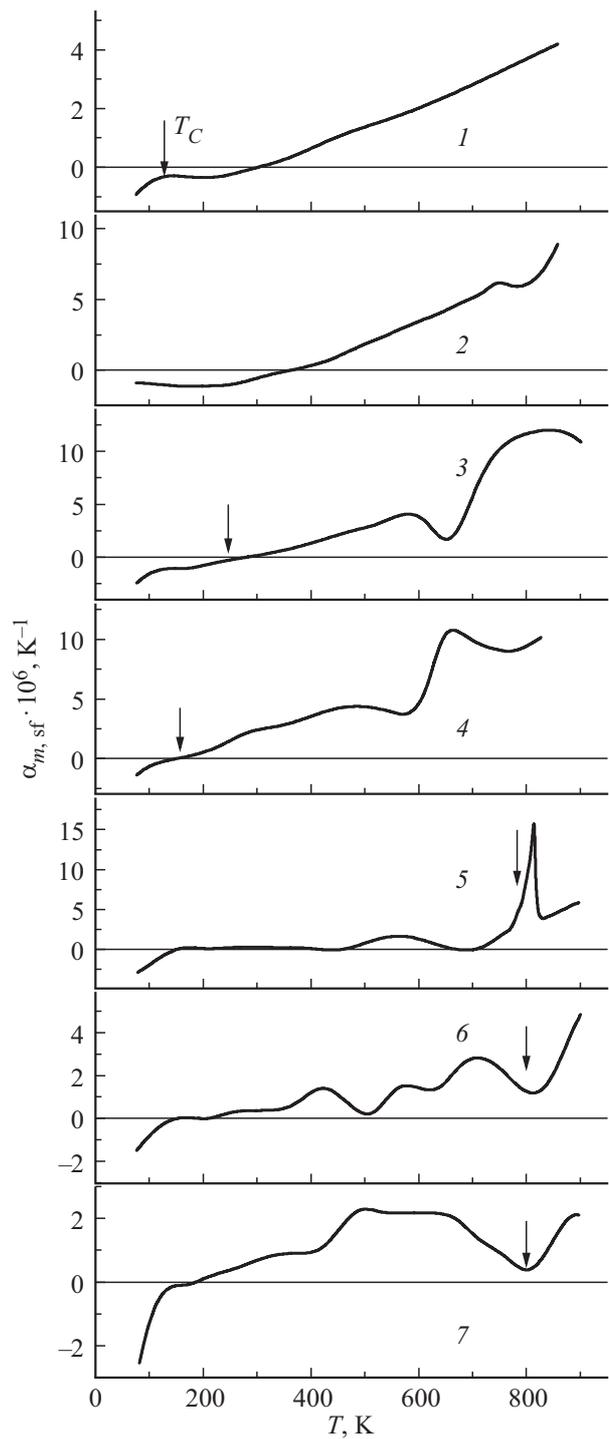


Рис. 2. Магнитофлуктуационный вклад в ТКЛР для зонных магнетиков Fe_2MeAl , Me : 1 — Ti, 2 — V, 3 — Cr, 4 — Mn, 5 — Fe, 6 — Co, 7 — Ni. Номера кривых те же, что на рис. 1. Стрелками показаны точки магнитного упорядочения.

деляется тонкой структурой электронной плотности состояний исследованных сплавов.

В парамагнитной области для сплавов с малыми значениями T_C вклад $\alpha_{m,sf}(T)$ становится положительным и при увеличении температуры довольно сильно

возрастает. Мы считаем, что наблюдаемое изменение зависимости $\alpha_{m,sf}(T)$ при увеличении температуры в данном случае можно объяснить только возрастанием величины положительной спин-флуктуационной составляющей $\alpha_{sf}(T)$. Согласно [21–24], при $T > [\theta_D$ и $T_C]$ положительная по знаку составляющая $\alpha_{sf}(T)$ увеличивается практически линейно с температурой, как обычный одноэлектронный вклад. Однако составляющая $\alpha_{sf}(T)$ значительно превосходит $\alpha_e(T)$ по величине, так как она прямо пропорциональна магнитной восприимчивости.

Наоборот, в сплавах с высокими значениями T_C , за исключением сплава Fe_2NiAl , величина магнитофлуктуационного вклада в интервале $\theta_D < T < T_C$ практически имеет нулевые значения, если наблюдаемые особенности $\alpha(T)$ при высоких температурах ($T > 400$ К) связать со структурными изменениями и процессами атомной перестройки в исследованных образцах. Очевидно, что нулевые значения вклада $\alpha_{m,sf}(T)$ в интервале $\theta_D < T < T_C$ можно объяснить только взаимной компенсацией его отдельных составляющих $\alpha_s(T)$ и $\alpha_{sf}(T)$, имеющих разные знаки.

4. Заключение

В заключение следует отметить, что в исследованных нами двух системах полуметаллических сплавов Co_2MeAl [21] и Fe_2MeAl наблюдаются практически одинаковые особенности поведения теплового расширения, обусловленные конкуренцией обычного стонеровского $\alpha_s(T)$ и спин-флуктуационного $\alpha_{sf}(T)$ вкладов. Причем роль спиновых флуктуации является определяющей в поведении ТКЛР исследованных сплавов как в парамагнитном состоянии, так и в состоянии сильного ферромагнетизма. Однако влияние спиновых флуктуаций на поведение теплового расширения в сильных зонных ферромагнетиках, к которым можно отнести ПМФ, в настоящее время исследовано недостаточно. На наш взгляд, особенно важным является теоретическое рассмотрение этого вопроса.

Авторы благодарны Е.И. Патракову за помощь в определении химического состава исследованных образцов.

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**, 045212 (2008).
- [2] Е.И. Шредер, А.Д. Свяжин, К.А. Фомина. *ФММ* **113**, 155 (2012).
- [3] К.А. Фомина, V.V. Marchenkov, E.I. Shreder, H.W. Weber. *Solid State Phenomena* **168–169**, 545 (2011).
- [4] B. Xu, J. Liu, L. Yi. *Phys. Lett. A* **363**, 312 (2007).
- [5] V. Sharma, G. Pilania. *JMMM* **339**, 142 (2013).
- [6] A. Bansil, S. Kaprzyk, P.E. Mijnders, J. Tobota. *Phys. Rev. B* **60**, 13396 (1999).
- [7] S. Fujii, S. Ishida, S. Asano. *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 185 (1995).
- [8] R.Y. Umetsu, N. Morimoto, M. Nagasako, R. Kainuma, T. Kanomata. *J. Alloys Compd.* **528**, 3219 (2011).
- [9] Z. Liu, X. Ma, F. Meng, G. Wu. *J. Alloys Compd.* **509**, 34 (2012).
- [10] K.H.J. Buschow, P.G. Engen. *JMMM* **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**, 044802 (2013).
- [13] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, А.В. Королев, К.А. Белозерова, Н.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] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, А.В. Королев, А.В. Лукоянов. *ФТТ* **58**, 1448 (2016).
- [17] С.М. Подгорных, А.Д. Свяжин, Е.И. Шредер, В.В. Марченков, В.П. Дякина. *ЖЭТФ* **132**, 52 (2007).
- [18] E.S. Stoner. *Proc. Roy. Soc. A* **165**, 372 (1938); **A 169**, 339 (1939).
- [19] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. *Наука, М.* (1974). 290 с.
- [20] Т. Мория. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. *Мир, М.* (1988). 287 с.
- [21] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, В.А. Казанцев, Ю.А. Перевозчикова. *ФТТ* **60**, 614 (2018).
- [22] А.Г. Волков, С.В. Кортов, А.А. Повзнер. *ФНТ* **22**, 10, 1144 (1996).
- [23] П.В. Гельд, А.А. Повзнер, А.Г. Волков. *ДАН СССР* **333**, 3, 321 (1993).
- [24] Н.И. Коуров, А.Г. Волков, В.А. Казанцев. *ФТТ* **41**, 2174 (1999).
- [25] Н.В. Волкенштейн, М. Глиньски, В.В. Марченков, В.Е. Старцев, А.Н. Черепанов. *ЖЭТФ* **95**, 2103 (1989).
- [26] С.М. Емельянова, Н.Г. Бебенин, В.П. Дякина, В.В. Чистяков, Т.В. Дьячкова, А.П. Тютюнник, R.L. Wang, C.P. Yang, F. Sauerzopf, В.В. Марченков. *ФММ* **119**, 130 (2018).

Редактор К.В. Емцев