

05

Исследование особенностей электронной плотности состояний слабонестехиометрических сплавов Fe–V–Al с помощью анализа низкотемпературной теплоемкости

© А.Т. Лончаков¹, В.В. Марченков^{1,2}, С.М. Подгорных¹,
В.И. Окулов¹, К.А. Окулова¹, Т.Е. Говоркова¹,
С.М. Емельянова¹

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

² Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
E-mail: lonchakov@imp.uran.ru

Поступило в Редакцию 28 марта 2016 г.

Приводится сравнительный анализ низкотемпературной теплоемкости и электросопротивления слабонестехиометрических сплавов Fe–V–Al при вариации состава отдельно по атомам железа, ванадия и алюминия относительно стехиометрического сплава Fe₂VAl. Сделаны оценки величины электронной плотности состояний вблизи энергии Ферми для исследованных сплавов. Получены данные, подтверждающие наличие узкой псевдощели на уровне Ферми в сплавах, обогащенных ванадием, и ее отсутствие в случае обогащения железом или алюминием.

Актуальность исследования сплавов железо–ванадий–алюминий связана с возможностью сочетания в них полупроводниковых свойств с магнетизмом *3d*-переходных металлов, что может найти применение в области спинтроники. Сплавы Fe–V–Al относятся к интерметаллическим соединениям X₂YZ (где X и Y — переходные металлы, Z — элемент III–V групп) со структурой L2₁. В стехиометрическом сплаве Fe₂VAl атомы железа находятся в тетраэдрическом, а атомы ванадия — в октаэдрическом окружении. При вариации состава в сплавах Fe_{2–x}V_{1+x}Al могут проявляться разнообразные особенности магнитных, электрических, оптических, термоэлектрических и тепловых явлений [1]. Значительный интерес при этом представляет изучение

электронной плотности состояний, важную информацию о которой дает низкотемпературная теплоемкость $C(T)$. В теплоемкости $C(T)$ сплавов $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$, как обогащенных, так и обедненных ванадием, имеет место общая особенность — резкий подъем величины C/T при понижении температуры T ниже 10 К [2], природа которого для сплава с $x = 0.1$ подробно обсуждалась нами в работе [3]. Однако до настоящего времени отсутствовали исследования низкотемпературной теплоемкости сплавов железо–ванадий–алюминий с разной степенью нестехиометричности по составу атомов Al. Цель настоящей работы — получение информации об особенностях электронной плотности состояний сплавов железо–ванадий–алюминий, обогащенных атомами переходного (Fe, V) и немагнитного (Al) металла с составами вблизи стехиометрического, путем проведения сравнительного анализа низкотемпературных зависимостей теплоемкости $C(T)$ и электросопротивления $\rho(T)$ этих сплавов.

Сплавы железо–ванадий–алюминий разных составов были выплавлены в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона с трехкратным переплавом для получения лучшей однородности и охлаждены вместе с печью. По данным рентгеноструктурных исследований все сплавы являлись однофазными и обладали упорядоченной структурой по типу $L2_1$, характерной для стехиометрических сплавов. Реальный химический состав вырезанных из слитков образцов определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) с точностью не хуже 1%. По итогам анализа для исследования теплоемкости были выбраны три группы образцов. Первая группа: образцы, обогащенные алюминием, $\text{Fe}_{1.99}\text{V}_{0.89}\text{Al}_{1.12}$ (образец 1) и $\text{Fe}_{1.98}\text{V}_{0.87}\text{Al}_{1.15}$ (образец 2), в которых атомы алюминия замещают в основном атомы ванадия. Вторая группа: образцы, обогащенные преимущественно ванадием, $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$ (образец 3) и $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.19}\text{Al}_{1.05}$ (образец 4), в которых атомы ванадия замещают в основном атомы железа. Третья группа: образец, обогащенный только железом $\text{Fe}_{2.1}\text{V}_{0.91}\text{Al}_{0.99}$ (образец 5).

Измерения эффекта Холла при температуре жидкого гелия показали, что все образцы обладают p -типом проводимости. Измерения теплоемкости в интервале температур 1.8–12 К и температурной зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ в интервале 4.2–50 К были выполнены на установке PPMS-9 (Quantum Design).

На рис. 1 показана температурная зависимость величины C/T от T^2 для образцов 1–5. Согласно [1,4,5], дырочный вклад в теплоемкость

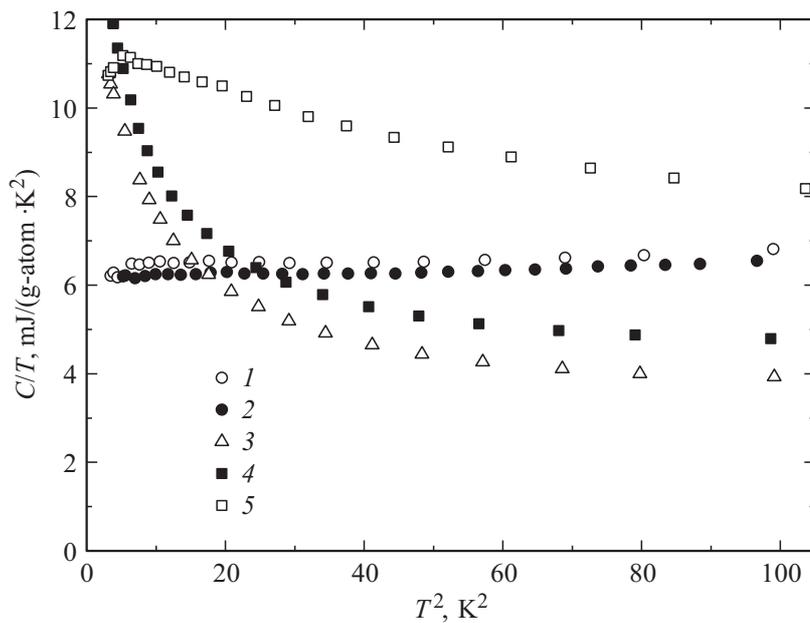


Рис. 1. Зависимость величины C/T от T^2 для образцов 1–5. Номера кривых совпадают с номерами образцов в тексте.

при температурах ниже 10 К для рассматриваемых сплавов существенно превышает решеточный, поэтому последним в дальнейшем мы будем пренебрегать.

Из рис. 1 видно, что наиболее резкий подъем C/T при уменьшении T наблюдается для обедненных железом образцов 3 и 4 (кривые 3, 4). Для обогащенного железом образца 5 зависимость C/T от T^2 является более плавной, демонстрируя максимум при $T \approx 2.5$ К (кривая 5). Наиболее интересный результат получен для образцов 1 и 2. Как видно из рис. 1 (кривые 1, 2), функция C/T для этих образцов отличается незначительно и слабо зависит от температуры. Это означает, что теплоемкость подчиняется линейному закону $C(T) = \gamma T$ с близкими коэффициентами Зоммерфельда для образцов 1 и 2 (рис. 2). В результате подгонки экспериментальной зависимости $C(T)$ линейной функцией для образцов 1 и 2 получены коэффициенты $\gamma = 6.6$ и 6.3 мДж/г-атом · К²).

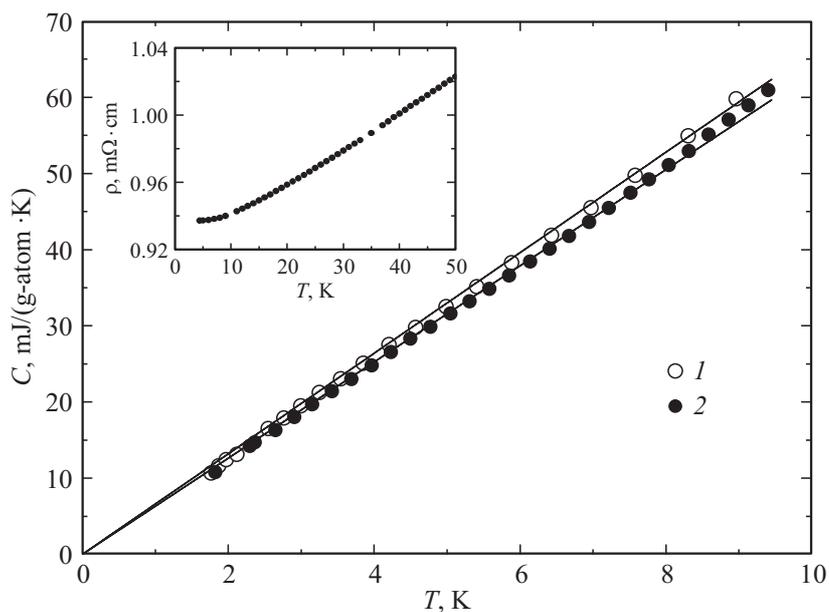


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости C от температуры T для образца 1 (кривая 1) и 2 (кривая 2). Символы — эксперимент, прямые линии — подгонка зависимости $C(T)$ линейной функцией γT . На вставке: зависимость электросопротивления от температуры для образца 1.

Этим значениям соответствует величина плотности состояний дырок на уровне Ферми $g(E_F) \approx 2.7 \text{states}/(\text{eV} \cdot \text{atom})$. Следует подчеркнуть, что такая четкая линейная зависимость теплоемкости от температуры в сплавах железо–ванадий–алюминий получена впервые. Поскольку замещение небольшой части атомов V на атомы Al вряд ли может привести к существенному изменению электронной плотности состояний на уровне Ферми, то данную оценку величины $g(E_F)$ следует признать вполне реалистичной и для стехиометрического сплава Fe_2VAl .

Для образцов 3 и 4, обогащенных ванадием, теплоемкость слабо зависит от его содержания (рис. 1, кривые 3, 4). Для таких сплавов применима модель разбавленного магнитного сплава, в котором магнитные

моменты возникают за счет дефектов — перестановки местами атомов Fe ↔ V и Fe ↔ Al [6]. В работе [3] нами показано, что для образца Fe_{1.9}V_{1.1}Al теплоемкость можно представить в виде суммы

$$C(T) = \gamma T + c_{AK}(T) + c_{add}(T), \quad (1)$$

где $c_{AK}(T) = bT \ln(T_K/T)$ — вклад, учитывающий обменное взаимодействие дырок с парамагнитными центрами в разбавленных магнитных сплавах [7] (здесь T_K — температура Кондо, b — подгоночный параметр порядка γ), $c_{add}(T)$ — дополнительный немонотонный вклад, природа которого связана с образованием узкой псевдощели шириной Δ на уровне Ферми:

$$c_{add} = \gamma_0 T (3/2\pi^2) \int_0^{\Delta/2T} x^2 [\text{ch}(x/2)]^{-2} dx, \quad (2)$$

где параметр γ_0 определяет плотность электронных состояний на дне псевдощели. На рис. 3,а сплошной кривой показана подгонка экспериментальной зависимости $C(T)$ для образца 3 с использованием формул (1) и (2). Получены следующие значения подгоночных параметров: $\gamma_0 = 3.8 \text{ mJ}/(\text{g-atom} \cdot \text{K}^2)$, $\gamma = 2.05 \text{ mJ}/(\text{g-atom} \cdot \text{K}^2)$, $T_K = 17 \text{ K}$, $b = 2.2 \text{ mJ}/(\text{g-atom} \cdot \text{K}^2)$, $\Delta = 20 \text{ K}$, которые хорошо согласуются с данными [3]. Обращает на себя внимание тот факт, что значение коэффициента Зоммерфельда (а значит, и плотность состояний на уровне Ферми) для образца 3 в три с лишним раза меньше, чем для образца 1, что может служить обоснованием существования узкой псевдощели на уровне Ферми в обогащенных ванадием сплавах железо–ванадий–алюминий.

На вставках к рис. 2 и 3,а приведена температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ для образцов 1 и 3. Принимая во внимание зависимость C/T от T^2 (рис. 1), можно заключить, что резкий подъем величины C/T при уменьшении T для образца 3, который удается количественно объяснить учетом узкой псевдощели (рис. 3,а), сопровождается полупроводниковым ходом $\rho(T)$. К такому же выводу пришли авторы [2]. Отсюда вытекает возможность количественно описать полупроводниковую зависимость $\rho(T)$ при низких температурах в модели, учитывающей узкую псевдощель на уровне Ферми [8].

Для образца 5, обогащенного железом, поведение $\rho(T)$ не является полупроводниковым (вставка к рис. 3,б). Поэтому можно

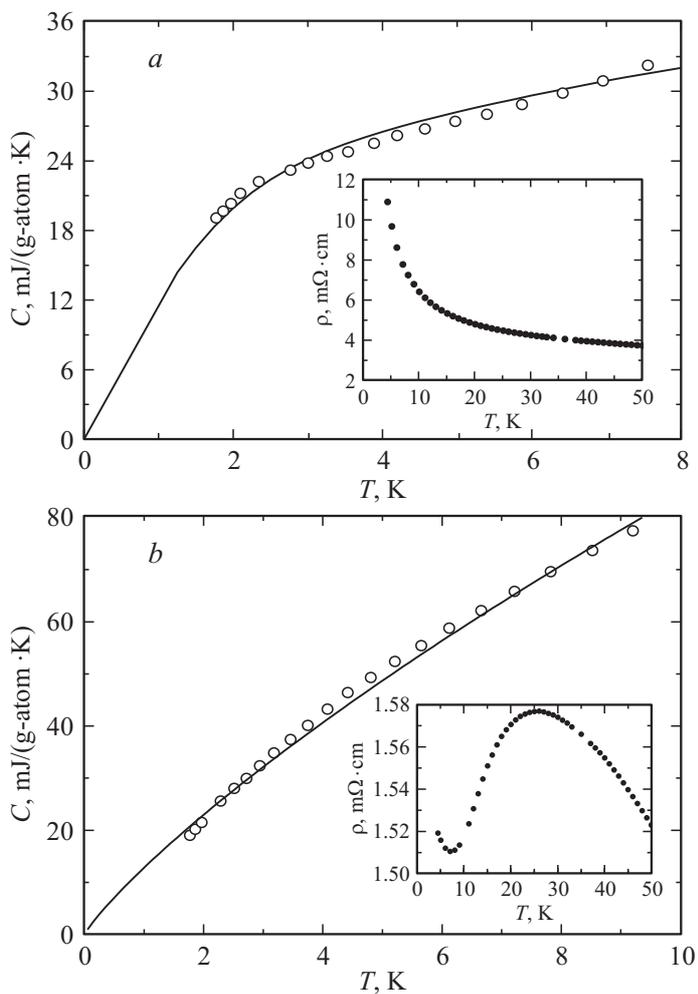


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости от температуры для образца 3 (a) и 5 (b). Символы — эксперимент, сплошные линии — результат подгонки с использованием уравнения (1). На вставках: температурная зависимость электросопротивления для этих же образцов.

предположить отсутствие псевдощели в электронном спектре для этого образца. Данное предположение подтверждается температурной зависимостью $C(T)$ (рис. 3, *b*), которую удалось вполне удовлетворительно описать теоретически с использованием первых двух слагаемых в (1). В расчете использовались следующие подгоночные параметры: $\gamma = 6.4 \text{ mJ}/(\text{g-atom} \cdot \text{K}^2)$, $T_K = 29 \text{ K}$, $b = 1.9 \text{ mJ}/(\text{g-atom} \cdot \text{K}^2)$. Как и следовало ожидать, коэффициенты Зоммерфельда для образцов 1, 2 и 5 примерно равны, что является следствием невозмущенной плотности состояний на уровне Ферми.

Таким образом, по результатам исследования низкотемпературной теплоемкости слабонестехиометрических по железу, ванадию и алюминию сплавов Fe–V–Al определена природа определяющих ее различных вкладов и сделаны оценки параметров электронных состояний. Установлено, что обогащение сплава ванадием приводит к образованию узкой псевдощели на уровне Ферми, тогда как в обогащенных железом или алюминием сплавах плотность состояний на уровне Ферми не меняется.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Электрон“, № 01201463326) при частичной поддержке гранта РФФИ (проект № 14-02-01238), программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 15-17-2-32) и Правительства Российской Федерации (постановление № 211, контракт № 02.A03.21.0006).

Список литературы

- [1] *Sato K., Naka T., Taguchi M. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 104408.*
- [2] *Nishino Y., Sumi H., Mizutani U. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 094425.*
- [3] *Lonchakov A.T., Marchenkov V.V., Okulov V.I. et al. // JPCS. 2014. V. 568. P. 052018.*
- [4] *Lue C.S., Joseph H. Ross, Chang C.F., Yang H.D. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. N 20. P. R13941–R13945.*
- [5] *Nishino Y., Kato M., Asano S. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. N 10. P. 1909–1912.*
- [6] *Daniel I. Bilic, Philippe Ghosez. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 205204.*
- [7] *Appelbaum J.A., Kondo J. // Phys. Rev. Lett. 1967. V. 19. N 16. P. 906–908.*
- [8] *Окулов В.И., Архипов В.Е., Говоркова Т.Е. и др. // ФНТ. 2007. Т. 33. N 8. С. 907–915. [Okulov V.I., Arkhipov V.E., Govorkova T.E. et al. // Low Temp. Phys. 2007. V. 33. N 8. P. 692–698.]*