

## Особенности электронных свойств сплавов при изменении величины локальных магнитных моментов

© В.И. Гребенников, Н.И. Коуров

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 24 июля 1996 г.  
В окончательной редакции 23 января 1997 г.)

Исследуются концентрационные зависимости электронных свойств (остаточного электросопротивления, диффузионной термоэдс, нормального эффекта Холла, низкотемпературной теплоемкости) и магнитных характеристик (намагниченности, парамагнитной восприимчивости) в квазибинарных сплавах  $(\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x})_3\text{Fe}$ ,  $\text{Pt}_3\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}$ ,  $(\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x})_3\text{Fe}$  и  $\text{Sc}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_2$ . Устанавливается связь аномального поведения кинетических свойств с изменением величины локальных магнитных моментов. Отсутствие соответствующих особенностей в концентрационной зависимости теплоемкости указывает на то, что плотность состояний на уровне Ферми существенно не изменяется, поэтому традиционная двухзонная модель Мотта не может описать особенности поведения свойств указанных сплавов. Единая интерпретация совокупности экспериментальных результатов дается на базе теории локальных флуктуаций электронной спиновой плотности в металлических магнетиках.

В твердых растворах переходных металлов, имеющих более или менее устойчивую кристаллическую решетку, при определенной (критической) концентрации  $x_k$  или температуре  $T_i$  нередко наблюдается изменение величины локальных (атомных) моментов. Как правило, при этом аномальным образом ведут себя не только магнитные, но и многие другие свойства, обусловленные особенностями электронной зонной структуры на уровне Ферми  $E_F$  и флуктуациями потенциала (как концентрационными, так и тепловыми), связанными с локальными изменениями электронной и спиновой плотностей. В качестве примера таких систем можно рассмотреть атомно-упорядоченные сплавы  $(\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x})_3\text{Fe}$ ,  $\text{Pt}_3\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}$ ,  $(\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x})_3\text{Fe}$  и  $\text{Sc}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_2$ .

Сплавы  $(\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x})_3\text{Fe}$ ,  $\text{Pt}_3\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}$  образуют непрерывные ряды квазибинарных твердых растворов, упорядоченных в гранцентрированной кристаллической решетке типа  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ( $L1_2$ ). При этом атомы палладия и платины случайным образом занимают центры граней ГЦК-ячеек, а атомы железа и марганца расположены в вершинах куба. Замена платины на палладий или железа на марганец вызывает в данных сплавах изменение типа коллинеарного магнитного порядка: от антиферромагнитного (АФ) в  $\text{Pt}_3\text{Fe}$  до ферромагнитного (ФМ) в  $\text{Pd}_3\text{Fe}$  и  $\text{Pt}_3\text{Mn}$ . Такой магнитный фазовый переход осуществляется в основном вблизи концентрации  $x_k \cong 0.5$  и  $0.33$  для первой и второй системы сплавов соответственно [1–6]. Как показывают результаты магнитных и нейтронографических исследований (см. [1–3] и ссылки там), он сопровождается появлением магнитного момента  $\mu_{\text{Pd}} \cong 0.4\mu_B$ , локализованного на атомах Pd, которые находятся в тех ФМ-упорядоченных областях сплава, где у атома Fe среди двенадцати ближайших соседних атомов Pd и Pt находится более семи атомов Pd. В то же время моменты, локализованные на атомах Mn и Fe, в области концентрационного фазового перехода ферромагнетик–антиферромагнетик (ФМ–АФ) остаются неизменными [4–6].

Данная работа посвящена выявлению концентрационных и температурных особенностей, связанных с изменением величины локальных магнитных моментов, и интерпретации их на основе представлений теории флуктуаций электронной спиновой плотности в металлических магнетиках.

### 1. Результаты экспериментальных исследований

В ближайшей окрестности концентрации  $x_k \cong 0.5$  в сплавах  $(\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x})_3\text{Fe}$  обнаружены значительные особенности таких кинетических свойств, как электросопротивление  $\rho$ , диффузионная термоэдс  $S_d$ , коэффициент нормального эффекта Холла  $R_0$  [7–9]. Вместе с тем особенности указанных свойств практически отсутствуют в сплавах  $\text{Pt}_3\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}$  вблизи критической концентрации фазового превращения ФМ–АФ (при  $x_k \cong 0.33$ ) [9,10].

Опытные данные по системе  $(\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x})_3\text{Fe}$  суммированы на рис. 1. Видно, что вблизи  $x_k \cong 0.5$  необычно резко возрастает остаточное удельное электросопротивление до  $\rho_0 \cong 120 \mu\Omega \cdot \text{см}$ . Коэффициент  $R_0$  при переходе через  $x_k$  изменяет знак. Диффузионная термоэдс  $S_d$  в окрестности  $x_k$  имеет также аномальное поведение.

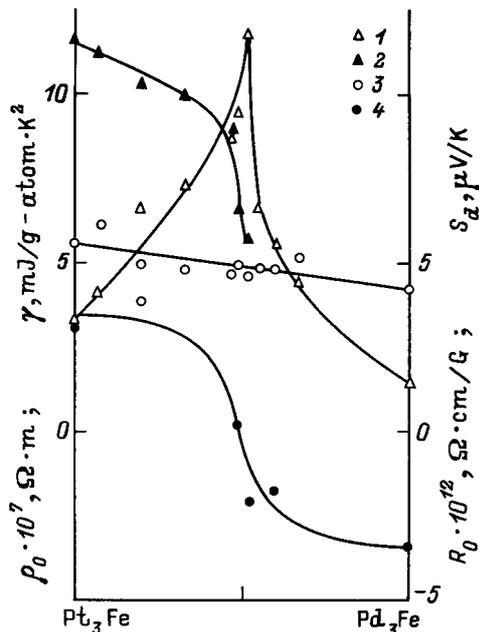
В простейшей двухзонной модели Мотта, считающейся справедливой для сплавов переходных металлов, рассматриваемые характеристики определяются параметрами  $d$ -зоны вблизи уровня Ферми  $E_F$ . Согласно [11], по крайней мере электросопротивление и термоэдс, связанные с механизмом переброса основных  $s$ -носителей в узкую  $d$ -зону, описываются плотностью  $d$ -состояний на  $E_F$ , а также первой и второй производными плотности состояний  $N_d(E)$  вблизи  $E_F$ .

С учетом этого в окрестности критической концентрации  $x_k$  следовало бы ожидать аномального изменения электронной составляющей теплоемкости  $C_{el} = \gamma T$ , так как коэффициент  $\gamma \sim (N_s + N_d)$ , где  $N_s$  и  $N_d$  — плотности

*s*- и *d*-состояний на  $E_F$ . Однако измерения [12] низкотемпературной теплоемкости  $C_p(T)$  дают слабое линейное изменение коэффициента  $\gamma$  во всей области перехода от  $Pt_3Fe$  к  $Pd_3Fe$ . Как видно из рис. 1, на кривой  $\gamma(x)$  особая (по отношению к поведению выше перечисленных магнитных и кинетических свойств) концентрация  $x_k$  никак не выделена. Более того, исследования парамагнитной восприимчивости  $\chi_p(T)$  также свидетельствуют об отсутствии особенностей на концентрационной зависимости эффективного момента  $\mu_{eff}(x)$  вблизи  $x_k \cong 0.05$  [3].

Казалось бы, отмеченные выше аномалии физических свойств сплавов  $(Pd_xPt_{1-x})_3Fe$  можно связать с особенностями их магнитного состояния в области концентрационного фазового перехода ФМ–АФ. Однако в системе  $Pt_3Mn_xFe_{1-x}$  в переходной области концентраций наблюдается такое же, как в сплавах  $(Pd_xPt_{1-x})_3Fe$ , поведение магнитных характеристик [1–6]. Следовательно, в этих двух системах сплавов мы имеем аналогичный характер перехода ФМ–АФ, а вблизи  $x_k$  одинаковое магнитное состояние типа возвратного спинового стекла. Но в то же время для сплавов  $Pt_3Mn_xFe_{1-x}$  вблизи  $x_k \cong 0.33$  в эксперименте не обнаружено аномального поведения рассматриваемых электронных свойств (см. экспериментальные данные на рис. 2).

Указанные противоречия могут быть преодолены, если учесть флуктуации спиновой и зарядовой электронных плотностей, возникающих при изменении величины момента, локализованного на магнитном атоме, в зависимости от его ближайшего окружения или параметров кристаллической решетки.



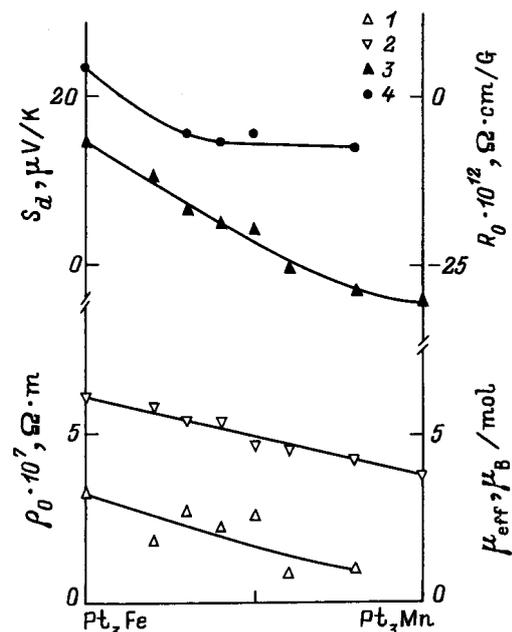
**Рис. 1.** Остаточное удельное электросопротивление  $\rho_0$  (1), диффузионная термоэдс  $S_d$  (2), коэффициенты низкотемпературной теплоемкости  $\gamma$  (3) и нормального эффекта Холла  $R_0$  (4) в атомно-упорядоченных сплавах  $(Pd_xPt_{1-x})_3Fe$ .

## 2. Модель и теоретическое описание

В качестве простейшей характеристики флуктуаций возьмем средний квадрат флуктуаций потенциала на атоме ( $\xi^2$ ), включающий в себя как обменную компоненту (для системы сплавов  $(Pd_xPt_{1-x})_3Fe$  с ней связаны разные спиновые моменты на атомах Pd), так и зарядовую (изменение атомного потенциала при замещении Pt на Pd). Можно ожидать, что величина флуктуаций  $\zeta$  для сплавов  $(Pd_xPt_{1-x})_3Fe$  будет сильно возрастать в области критической концентрации  $x_k \cong 0.5$ , где аномально резко изменяется число магнитных атомов палладия с  $\mu_{Pd} = 0.4\mu_B$  [1–3].

Другая характеристика — эффективная (средняя) плотность электронных состояний (ПЭС)  $N(E)$  сплава в окрестности энергии Ферми  $E_F$ . Согласно зонным расчетам, ПЭС в переходных металлах состоит из множества острых пиков, сформированных в основном *d*-состояниями. Конечное время жизни электронных состояний в неупорядоченных сплавах приводит к размытию резких пиков и, как правило, сопровождается увеличением  $N(E_F)$ . Примеры ПЭС для сплавов  $Pd_3Fe$  в упорядоченном и разупорядоченном состояниях приведены в [13,14].

Допустим, что в парамагнитном состоянии ПЭС имеет небольшой (порядка 10%) максимум в окрестности уровня Ферми. На это указывает выполнение для сплавов  $(Pd_xPt_{1-x})_3Fe$  известных критериев ферромагнетизма  $uN(E_F) > 1$  и локального магнетизма  $u\chi_L > 1$  ( $u$  — энергия эффективного отталкивания электронов на атоме, а  $\chi_L$  — локальная спиновая восприимчивость).



**Рис. 2.** Остаточное удельное электросопротивление  $\rho_0$  (1), эффективный магнитный момент  $\mu_{eff}$  (2), диффузионная термоэдс  $S_d$  (3) и коэффициент нормального эффекта Холла  $R_0$  (4) в атомно-упорядоченных сплавах  $Pt_3Mn_xFe_{1-x}$ .

Переход от парамагнитного к ферромагнитному состоянию сопровождается уменьшением  $N(E_F)$ . Поэтому в критической области концентраций, где система наиболее близка к разупорядоченному парамагнитному состоянию (имеет упорядочение магнитных моментов спинстекольного типа), можно ожидать увеличение плотности  $N(E_F)$  по сравнению с магнитоупорядоченными коллинеарными фазами.

Удельное электросопротивление определяется формулой [15]

$$\rho = \frac{m\Omega_a\Gamma}{e^2\hbar K} \cong 0.38\Gamma, \mu\Omega \cdot \text{m}, \quad \Gamma \cong \pi\zeta^2 N(E) \Big|_{E=E_F}, \quad (1)$$

где  $m$  — масса электрона,  $\Omega_a$  — атомный объем,  $\Gamma$  (eV) — затухание состояний за счет рассеяния на флуктуирующем потенциале  $\zeta$ ,  $N(E)$  — полная плотность состояний на атом (считается, что межзонное и внутрizonное рассеяние одинаково). Безразмерный коэффициент  $K$  задается интегралом по поверхности Ферми от скорости  $v_{ls}$  электронов в подзонах

$$K = \frac{m\Omega_a}{24\pi^3\hbar} \sum_{ls} \int dS_F v_{ls}(k), \quad K = \sum_{ls} \frac{n_{ls}}{m_{ls}^*}.$$

Здесь вторая формула справедлива для случая квадратичного закона дисперсии. В ней  $m_{ls}^*$  и  $n_{ls}$  — относительная эффективная масса и число электронов (или дырок) в полосе  $l$  со спином  $s$ .

Некоторую информацию о величине  $K$  можно извлечь из работ [13,14]. В Pd<sub>3</sub>Fe вклады  $sp$ -электронов  $K_{sp} = 1.7$  и  $d$ -дырок  $K_d = 0.2$ . Таким образом, можно считать  $K \sim 2$ , причем величина  $K$  весьма слабо зависит от положения уровня Ферми. Атомный объем, как всегда, определяется через среднюю атомную массу  $\langle A \rangle$ , плотность вещества  $d$  и число Авогадро  $N_A$  — равенством  $\Omega_a = \langle A \rangle / (dN_A) \cong 14 \text{ \AA}^3$ . Численный коэффициент во втором равенстве (1) получен при указанных значениях  $K$  и  $\Omega_a$ .

Используя приведенные выше формулы, найдем, что в сплавах (Pd<sub>*x*</sub>Pt<sub>*1-x*</sub>)<sub>3</sub>Fe максимальное остаточное сопротивление  $\rho_0(x_k) \cong 12 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$  достигается за счет затухания  $\Gamma = 3.2 \text{ eV}$ , которое соответствует величине среднеквадратичной флуктуации потенциала  $\zeta = 1 \text{ eV}$  и плотности состояний  $N(E_F) = 1 \text{ state/eV} \cdot \text{atom}$ . Это значение  $\zeta$  примерно равно энергии обменного расщепления в железе, а величина  $N(E_F)$  согласуется с результатами зонных расчетов [13,14].

Диффузионная термоэдс определяется, как обычно [11], через логарифмическую производную сопротивления по химическому потенциалу

$$S_d = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{-3e} \left[ \frac{\partial \ln \rho}{\partial E} \right]_{E_F} \cong 2.45 \cdot 10^{-8} T \left[ \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial E} \right]_{E_F}, \text{ V/K}. \quad (2)$$

Для переходных металлов наибольший вклад в диффузионную термоэдс происходит от энергетической зависимости ПЭС, поскольку флуктуации зарядовой и спиновой плотностей довольно сильно изменяются с концентрацией, но почти не зависят от  $E_F$ . Величина флуктуации  $\zeta$  определяется не параметрами электронной зонной структуры в окрестности уровня  $E_F$ , а интегралом по всей валентной полосе и межэлектронными взаимодействиями. Поэтому, используя (1), мы получили второе приближенное равенство в (2), где энергия определяется в электрон-вольтах, а температура — в градусах Кельвина.

Концентрационная зависимость термоэдс, приведенная на рис. 1, легко объясняется, если допустить, что уровень Ферми проходит через максимум плотности состояний в направлении увеличения энергии при росте концентрации  $x$ . Действительно, слева от максимума наклон ПЭС положительный, справа — отрицательный, а посередине он равен нулю, что, согласно (2), определяет соответствующий знак термоэдс. Оценим теперь величину максимума ПЭС. Подставляя в (2) температуру  $T \cong 400 \text{ K}$ , при которой проводился эксперимент, находим, что наблюдаемая величина  $S_d = 10 \mu\text{V/K}$  получается при значении выражения в квадратных скобках в (2), равном единице. Оно достигается, например, если ПЭС изменяется на 10% на интервале энергии в 0.1 eV. Обращаясь к графику ПЭС [14], можно видеть, что это вполне реальная оценка. Во избежание недоразумений отметим, что расчет для сплава в [14] выполнен в ферромагнитной фазе, а в наши вычисления входит ПЭС при температуре эксперимента, т.е. в парамагнитном состоянии.

Теплоемкость (на один атом) при низких температурах определяется равенством

$$C_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 T N(E_F) (1 + \lambda). \quad (3)$$

Первое слагаемое в (3) описывает известный вклад от тепловых одноэлектронных возбуждений, а второе — усиление за счет фононов или температурно-зависящей части спиновых флуктуаций  $\xi(T)$ . Последнее может быть представлено в виде [16]

$$\lambda = 0.75 u N(E_F) [n(1 - u\chi_L)]^{-1},$$

где  $n$  — число зон, выходящих на уровень Ферми. Обычно в ферромагнитных и в сильно парамагнитных металлах  $uN(E_F)/2 \cong 1$  (критерий Стонера), а  $n = 6$ .

Воспользовавшись этими значениями, получим оценку для линейного члена в низкотемпературной теплоемкости

$$\gamma = C_{el}/T = 2.36 \{ 1 + 0.25(1 - u\chi_L)^{-1} \} \times N(E_F), \text{ mJ/g} - \text{atom} \cdot \text{K}^2. \quad (4)$$

В (4) ПЭС определяется в электрон-вольтах. Обычно в магнитоупорядоченном состоянии фактор

$(1 - \chi_L)^{-1} \cong 2-3$ , и вклад от спиновых флуктуаций сопоставим по величине с вкладом от фермиевских возбуждений. Заметим, что вблизи температуры Кюри или Нееля этот фактор резко возрастает, что объясняет аномально большие теплоемкости в окрестности перехода из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние.

Однако при рассмотрении концентрационных фазовых переходов типа ФМ–АФ необходимо учитывать, что в теплоемкость вносят вклад не сами флуктуации, а их производная по температуре. Эта производная при  $T \cong 0$  К практически не изменяется с концентрацией, что объясняет, например, слабую зависимость  $\gamma(x)$  в области перехода от ФМ- к АФ-сплавам  $(\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x})_3\text{Fe}$  (рис. 1).

Представленные на рис. 1 экспериментально наблюдаемые значения коэффициента  $\gamma$  получаются из (4) при значениях  $N(E_F) \cong 2 \text{ state/eV} \cdot \text{atom}$ . Расчеты [14] дают для ПЭС величину  $N(E_F) \cong 1 \text{ state/eV} \cdot \text{atom}$ . Отсюда можно заключить, что температурно-зависящие спиновые флуктуации должны вносить такой же вклад в теплоемкость, как и фермиевские возбуждения.

Коэффициент нормального эффекта Холла. У нас нет новых формул, которые бы позволили учесть влияние локализованных спиновых флуктуаций на величину коэффициента  $R_0$ . Традиционная (в однозонном приближении) интерпретация зависимостей, представленных на рис. 1, 2 для сплавов  $(\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x})_3\text{Fe}$  и  $\text{Pt}_3\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}$ , приводит к заключению о дырочном характере носителей в антиферромагнитной и электронном в ферромагнитной области. Обращаем внимание на то, что холловские измерения проведены при низких температурах, в магнитоупорядоченных состояниях.

Для рассматриваемых систем сплавов значительное изменение величины коэффициента  $R_0$  наблюдается также и в зависимости от температуры [8,10]. Причем переход в парамагнитное состояние нередко сопровождается сменой знака нормального эффекта Холла. Комплекс экспериментальных данных по температурной и концентрационной зависимостям коэффициента  $R_0$  в данных сплавах можно понять в двухзонном приближении, когда

$$R_0 = (n_h\mu_h^2 - n_e\mu_e^2) / (n_h\mu_h + n_e\mu_e)^2. \quad (5)$$

Знак нормального эффекта Холла в данном случае будет определяться не только типом и числом ( $n_e$  и  $n_h$ ) носителей, но и их подвижностью ( $\mu_e$  и  $\mu_h$ ). Как в одно-, так и в двухзонном приближении смена знака коэффициента  $R_0$  при изменении вида коллинеарного магнитного порядка в сплавах свидетельствует о перестройке электронной зонной структуры вблизи  $E_F$ .

### 3. Обсуждение результатов

Формулы (1)–(4) определяют масштаб исследуемых величин и позволяют описать их эволюцию с изменением концентрации. Пик остаточного сопротивления в области критических концентраций для сплавов

$(\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x})_3\text{Fe}$  обусловлен резким возрастанием величины флуктуаций из-за появления (изменения) величины локальных магнитных моментов. При переходе по  $x$  через область критических концентраций происходит движение уровня Ферми через небольшой максимум плотности состояний (ПЭС размыта флуктуациями, спиновыми и "сплавными"). При этом изменяется наклон ПЭС  $\partial N/\partial E$ , определяющий знак и величину термоэдс. Из монотонного поведения теплоемкости  $C_{el}(x)$ , выражения (4) и упомянутой выше слабой концентрационной зависимости температурной части спиновых флуктуаций следует, что сама плотность состояний на уровне Ферми при концентрационном фазовом переходе ФМ–АФ изменяется незначительно.

Следует подчеркнуть, что в сплавах  $(\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x})_3\text{Fe}$  при переходе от ФМ- к АФ-основному (при  $T \cong 0$  К) состоянию аномальное поведение  $\rho_0(x)$  происходит из-за усиления нулевых флуктуаций спиновой плотности, обусловленных появлением локализованных на атомах палладия моментов. Заметим также, что рост величины нулевых флуктуаций  $\zeta(x)$  может приводить к некоторому подавлению ее температурно-зависящей части (работает принцип насыщения), которая, собственно, только и входит в теплоемкость и описывается вторым слагаемым в (4).

Мы продемонстрировали возможности флуктуационного подхода при интерпретации концентрационных и температурных зависимостей разных свойств сплавов на примере систем  $(\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x})_3\text{Fe}$  и  $\text{Pt}_3\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}$ . Сделанные оценки показывают, что подход дает не только качественные, но и вполне разумные количественные результаты. При этом формулы достаточно просты и не требуют знания каких-то новых характеристик веществ, отличных от широко распространенных и общепринятых. Для сплавов переходных металлов вполне достаточно знать ширину  $d$ -полосы  $W$ , чтобы определить значение плотности состояний  $N \cong 10/W$ . После этого остается практически только одна величина, определяющая изменение свойств, среднеквадратичная флуктуация атомного потенциала  $\zeta$ , которая характеризует степень хаотизации системы, например, за счет случайного расположения атомов (пространственного или сортового), тепловых магнитных возбуждений, близости фазового перехода и т.д. Конечно, существуют модельные методы вычисления  $\zeta$ , однако важно то, что величина флуктуаций сама по себе имеет ясный физический смысл, а поэтому зачастую может быть оценена и без всяких расчетов из общих принципов.

Сравнение поведения рассматриваемых электронных и магнитных свойств в системах сплавов  $(\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x})_3\text{Fe}$  и  $\text{Pt}_3\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}$  (рис. 1 и 2) показывает, что для исследованных электронных характеристик наиболее важными являются спиновые флуктуации, возникающие при изменении величины локальных магнитных моментов. Длинноволновые флуктуации, приводящие к перестройке дальнего магнитного порядка (в частности, возникающие при концентрационном фазовом переходе ФМ–АФ),

вносят меньший вклад в электронное рассеяние и не приводят к аномальному поведению электросопротивления, диффузионной термоэдс, коэффициентов  $R_0$  и  $\gamma$ .

Любопытная экспериментальная ситуация наблюдается в сплавах  $(Pd_xAu_{1-x})_3Fe$ . Здесь переход от ФМ-сплавов на основе  $Pd_3Fe$  к практически АФ-сплавам, имеющим при  $x \geq 0.5$  ГЦК-структуру, осуществляется в интервале  $0.9 > x > 0.7$ . При этом происходит незначительное искажение кристаллической решетки  $L1_2$ , сопровождаемое определенным упорядочением в расположении атомов Pd и Au по своим узлам ГЦК-структуры (см. [17–20] и ссылки там). Согласно нейтронографическим исследованиям [17,18], на начальном этапе замены магнитоактивных атомов Pd на немагнитные атомы Au (примерно до  $x \cong 0.9$ ) происходит довольно необычное увеличение момента, локализованного на атомах Fe. Затем  $\mu_{Fe}$  при  $x \cong 0.8$  проходит через пологий максимум, а при  $x < 0.67$  начинает резко уменьшаться. В то же время величина среднего и соответственно спонтанного магнитных моментов с уменьшением  $x$  постоянно убывает и при переходе к АФ-сплавам с  $x \leq 0.67$  обращается в нуль.

Такое аномальное изменение магнитных моментов сопровождается, как и в сплавах  $(Pd_xPt_{1-x})_3Fe$ , появлением особенностей в исследованных электронных свойствах. В сплавах  $(Pd_xAu_{1-x})_3Fe$  в переходной области концентраций наблюдаются резкое увеличение электросопротивления, смена знака термоэдс, а также необычное уменьшение низкотемпературной теплоемкости [19,20].

Аналогичное поведение электронных и магнитных свойств имеет место и в сплаве  $Pd_2AuFe$ , в котором фазовый переход ФМ–АФ происходит не при изменении концентрации компонентов, а в результате увеличения степени дальнего атомного порядка (см. [21] и ссылки там).

Обработка результатов измерений парамагнитной восприимчивости  $\chi_p(T)$  при  $T > T_c$  и намагниченности при  $T < T_c$  свидетельствует о том, что для рассматриваемых систем сплавов величина локальных магнитных моментов при изменении температуры также не остается неизменной. Например, в данных сплавах параметр Роудса–Вольфарта [22] — отношение эффективного к спонтанному моменту — составляет  $\mu_{eff}/\mu_s \cong 2$ . Причем в ряде случаев локальные моменты не просто постепенно увеличиваются с ростом температуры, а достаточно резко изменяются в результате магнитных и структурных фазовых превращений [3,6]. Именно при фазовых превращениях может происходить значительная перестройка электронной зонной структуры. Это необходимо учитывать при сравнении эволюции электронных и магнитных свойств, полученных в разных экспериментальных условиях.

В приведенных выше примерах изменение величины локальных магнитных моментов и сопровождающие это явление аномалии электронных свойств прямо или косвенно были связаны с магнитными фазовыми переходами (в зависимости от концентрации  $x$  переход ФМ–АФ). Однако это не всегда так. Например, в зонных магнетиках

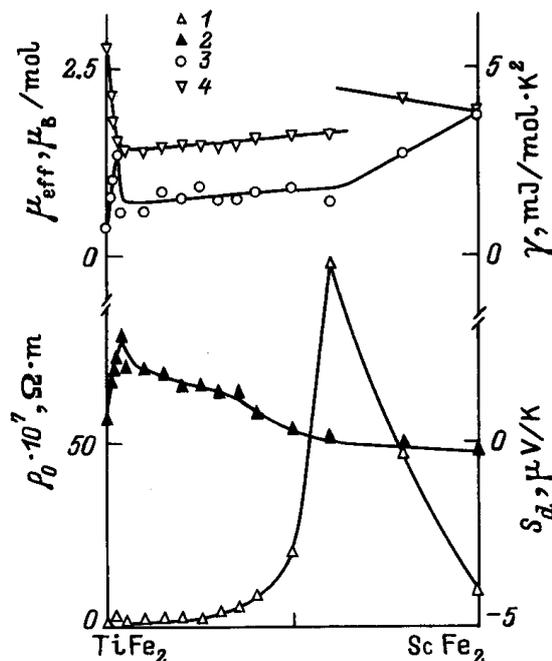


Рис. 3. Остаточное электросопротивление  $\rho_0$  (1), диффузионная термоэдс  $S_d$  (2), коэффициент  $\gamma$  (3) и эффективный магнитный момент  $\mu_{eff}$  (4) в зонных магнетиках  $Sc_xTi_{1-x}Fe_2$ .

$Sc_xTi_{1-x}Fe_2$ , для которых параметр Роудса–Вольфарта  $\mu_{eff}/\mu_s \cong 10$ , эффективный момент изменяется скачком в области концентраций  $x \cong 0.6$ , где существует устойчивое ФМ-основное (при  $T \ll T_c$ ) состояние [23]. Как видно из рис. 3, в этом случае также происходит аномально сильное возрастание величины электросопротивления до  $\rho_0 \cong 1000 \mu\Omega \cdot cm$  и смена знака термоэдс [24].

Согласно [25], указанные аномалии кинетических свойств сопровождаются резким уменьшением  $\gamma(x)$  при  $x \cong 0.6$ . Однако в [25] при анализе результатов измерений низкотемпературной теплоемкости наряду с обычными электронным ( $C_{el} = \gamma T$ ) и фоновым ( $C_f = \beta T^3$ ) вкладками рассматривалась дополнительная составляющая  $C_d = \alpha/T^2$ , связанная со структурной неустойчивостью зонных магнетиков  $Sc_xTi_{1-x}Fe_2$ . Обработка экспериментальных данных  $C_p(T)$  при учете только электронной и фоновой составляющих дает в окрестности  $x \cong 0.6$  слабое изменение коэффициента  $\gamma(x)$ , как это показано на рис. 3. Напомним (см. рис. 1), что таким же образом ведут себя электронные свойства, когда изменяется локализованный момент на атомах Pd, вблизи критической концентрации  $x_k$  в сплавах  $(Pd_xPt_{1-x})_3Fe$ .

Следует отметить, что сплавы  $Sc_xTi_{1-x}Fe_2$  относятся к фазам Лавеса, которые довольно сложно упорядочить в необходимую для данного случая гексагональную структуру типа  $MgZn_2$  ( $C14$ ). Они проявляют структурную неустойчивость относительно зарождения кубической фазы типа  $C15$ . Эта неустойчивость усиливается в области концентраций  $x \cong 0.6$  и в сплавах на основе антиферромагнетика  $TiFe_2$ . В упорядоченной структуре  $C14$

магнитоактивные атомы Fe симметрично выделены в двух позициях: атомы Fe1 расположены в позициях  $2a$ , а атомы Fe2 — в позициях  $6h$ .

Концентрационный фазовый переход ФМ–АФ в сплавах  $\text{Sc}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_2$  осуществляется в интервале  $0.05 < x < 0.15$  [23–25]. Согласно результатам нейтронографических и мессбауэровских исследований (см., например, [26] и ссылки там), переход к АФ-сплавам на основе  $\text{TiFe}_2$  сопровождается исчезновением момента на атомах Fe1. Как следует из [23–25] и рис. 3, непосредственно в области перехода ФМ–АФ отсутствуют значительные особенности электронных свойств, хотя в сплавах на основе антиферромагнетика  $\text{TiFe}_2$  при  $x < 0.05$  имеют место аномалии на зависимостях  $\mu_{\text{eff}}(x)$ , а следовательно, и на  $\rho_0(x)$ ,  $S_d(x)$  и  $\gamma(x)$ . В эксперименте [23–26] в сплавах промежуточной области концентраций обнаруживается только аномальное возрастание степени локализации магнитных моментов при некоторой температуре  $T_i$  как следствие перехода из коллинеарного ФМ- или АФ-состояния в область сосуществования ФМ- и АФ-подсистем. Однако в окрестности  $T_i$  не наблюдается каких-либо значительных особенностей электронных свойств, хотя имеет место гистерезис на температурной зависимости параметров кристаллической решетки.

Таким образом, можно заключить, что в сплавах переходных металлов усиление спиновых флуктуаций, связанных с изменением величины локальных магнитных моментов, сопровождается следующими аномалиями электронных свойств: 1) резким возрастанием удельного электросопротивления; 2) сменой знака диффузионной термоэдс и нормального эффекта Холла (как правило, происходящая при этом перестройка электронной зонной структуры вблизи  $E_F$  сопровождается некоторыми изменениями кристаллической решетки); 3) вместе с тем электронная составляющая теплоемкости в данном случае не имеет существенных особенностей.

В рамках двухзонной модели Мотта из первых двух перечисленных экспериментальных фактов следовало бы вывод о сильном изменении электронной зонной структуры вблизи  $E_F$ . Однако поведение коэффициента электронной теплопроводности  $\gamma(x)$  не согласуется с этим выводом. Указанное противоречие можно снять, если при анализе экспериментальных данных учесть флуктуации зарядовой и спиновой плотности. Последние, естественно, усиливаются вблизи критической концентрации, при которой изменяется величина локальных магнитных моментов, и оказывают определяющее влияние на многие свойства сплавов, не затрагивая существенным образом плотность электронных состояний.

## Список литературы

- [1] Н.И. Коуров, Ю.Н. Циовкин, Н.В. Волкенштейн, Т. Мыдлярж. ФММ **59**, 2, 307 (1985).
- [2] В.В. Келарев, А.П. Вохмянин, А.Н. Пирогов, С.К. Сидоров. В кн.: Нейтронография металлов, сплавов и соединений. УНЦ АН СССР, Свердловск (1977). С. 34–40.
- [3] Н.И. Коуров, И.И. Пиратинская, Ю.И. Прокопьев, Ю.Н. Циовкин. Металлофизика **12**, 5, 34 (1990).
- [4] Ю.Н. Циовкин, В.Ю. Иванов, Н.И. Коуров, Н.В. Волкенштейн. ФММ **62**, 3, 613 (1986).
- [5] А.П. Вохмянин, В.В. Келарев, А.Н. Пирогов, С.К. Сидоров. ФММ **46**, 1, 67 (1978).
- [6] Н.И. Коуров, И.И. Пиратинская, Ю.Н. Циовкин. ФММ **71**, 5, 58 (1991).
- [7] Н.И. Коуров, Ю.Н. Циовкин, Н.В. Волкенштейн. ФТТ **21**, 5, 1511 (1979).
- [8] Ю.Н. Циовкин, Н.И. Коуров, В.Ю. Иванов. ФММ **71**, 2, 113 (1991).
- [9] Н.И. Коуров, Ю.Н. Циовкин, Н.В. Волкенштейн. ФНТ **9**, 7, 731 (1983).
- [10] Ю.Н. Циовкин, В.Ю. Иванов, Н.И. Коуров, Н.В. Волкенштейн. ФММ **63**, 3, 496 (1987).
- [11] Ф.Дж. Блатт, П.А. Шредер, К.Л. Фойлз, Д. Грейг. Термоэлектродвижущая сила в металлах / Пер. с англ. под ред. Д.К. Белашенко. Металлургия, М. (1980). 248 с.
- [12] Н.И. Коуров, Ю.Н. Циовкин, С.М. Подгорных, Н.В. Волкенштейн. ФНТ **8**, 1, 81 (1982).
- [13] С.А. Kuhnen, E.Z. da Silva. Phys. Rev. **B35**, 1, 370 (1987).
- [14] С.А. Kuhnen, E.Z. da Silva. Solid State Commun. **61**, 8, 475 (1987).
- [15] В.И. Гребенников, Ю.И. Прокопьев. ФММ **60**, 2, 213 (1985).
- [16] В.И. Гребенников. ФММ **66**, 2, 227 (1988).
- [17] А.З. Меньшиков, Ю.А. Дорофеев, Г.П. Гасникова, С.К. Сидоров. ФММ **47**, 6, 1185 (1979).
- [18] Л.Н. Тюленев, А.З. Меньшиков, Ю.А. Верещагин, Ю.А. Дорофеев. ФММ **78**, 4, 76 (1994).
- [19] Н.И. Коуров, Л.Н. Тюленев, Ю.А. Верещагин. ФММ **75**, 5, 75 (1993).
- [20] Н.И. Коуров, Л.Н. Тюленев, Ю.А. Верещагин. ФНТ **20**, 4, 384 (1994).
- [21] А.С. Щербаков, Н.И. Коуров, Ю.А. Верещагин, М.А. Алексеева. ФММ **76**, 5, 68 (1993).
- [22] S. Rhodes, E.P. Wohlfarth. Proc. Roy. Soc. **273**, 247 (1963).
- [23] Н.И. Коуров, И.И. Пиратинская, Ю.Н. Циовкин. ФММ **78**, 1, 69 (1994).
- [24] Н.И. Коуров, Ю.Н. Циовкин. ФММ **80**, 3, 53 (1995).
- [25] Н.И. Коуров. ФММ **79**, 2, 30 (1995).
- [26] Y. Nishichara, Y. Yamaguchi. J. Phys. Soc. Jap. **55**, 3, 920 (1986).