

05,01

Особенности свойств полуметаллических ферромагнитных сплавов Гейслера: Fe_2MnAl , Fe_2MnSi и Co_2MnAl

© Н.И. Коуров¹, В.В. Марченков^{1,3}, А.В. Королев¹, Л.А. Сташкова¹,
С.М. Емельянова¹, Н.В. Weber²

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Atominstitut, Vienna University of Technology,
Vienna, Austria

³ International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures,
Wrocław, Poland

E-mail: kourov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 7 октября 2014 г.)

В интервале температур 4–900 К проведены исследования структуры, магнитных и электрических свойств полуметаллических сплавов Гейслера: Fe_2MnAl , Fe_2MnSi и Co_2MnAl . Согласно рентгеноструктурным исследованиям, эти сплавы имеют $B2$ - и $L2_1$ -структуры с разной степенью атомного порядка. Магнитное состояние сплавов рассматривается как двухподрешеточный ферромагнетик. Электросопротивление и термоэдс обсуждаются в рамках двухтоковой модели проводимости, учитывающей наличие энергетической щели в электронном спектре сплавов вблизи уровня Ферми для подполосы электронов со спином вниз (minority).

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Спин“ № 01201463330 (проект № 12-Т-2-1011), при поддержке РФФИ (гранты № 12-02-00271 и 15-02-06686), научного проекта молодых ученых и аспирантов УрО РАН (№ 14-2-НП-223), научной школы НШ-1540.2014.2.

1. Введение

Полуметаллические сплавы Гейслера с формулой X_2YZ , где X, Y — переходные металлы, а Z — элементы III–V групп периодической таблицы Менделеева, и с определенным способом заполнения четырех подрешеток $L2_1$ -структуры атомами разных сортов в основном состоянии (при $T \sim 0$ К) обычно рассматриваются как однородные ферромагнетики. Главная особенность таких полуметаллических ферромагнетиков (ПМФ) заключается в том, что в их электронном спектре на уровне Ферми E_F реализуется энергетическая щель в одной из подполос, отличающихся направлением спинов электронов [1]. Эта особенность электронного спектра выявляется в результате „первопринципных“ зонных расчетов и экспериментально обнаруживается при исследовании электронных свойств. В частности, „щелевая“ особенность наблюдается в многочисленных измерениях оптических спектров, удельного электросопротивления $\rho(T)$ и термоэдс $S(T)$ (см., например, [1–6] и ссылки в них).

Однако в некоторых ПМФ при $T \rightarrow 0$ К обнаруживается нарушение однородного ферромагнитного упорядочения магнитных моментов спинов. Считается [7–10], что в этих сплавах при понижении температуры происходит сначала фазовый переход из пара- в ферромагнитное состояние в точке Кюри T_C , а затем дальнейшее понижение температуры приводит к переходу сплава при некоторой $T_R < T_C$ из ферромагнитной фазы в магнитоупорядоченное состояние с признаками

антиферромагнетизма. Это состояние обычно трактуется как ферромагнитное или как смесь ферро- и антиферромагнитных фаз. Как правило, такие сплавы Гейслера с формулой X_2YZ имеют магнитные компоненты $X = \text{Fe}$ или Co и $Y = \text{Mn}$ или Cr , и характеризуются высоким остаточным электросопротивлением ($\rho_0 \geq 1 \mu\Omega\text{m}$).

Представляет интерес дальнейшее исследование структуры, а также особенностей магнитных и электрических свойств ПМФ сплавов Гейслера с формулой X_2YZ , имеющих отклонение основного состояния от однородного ферромагнитного. В качестве объектов исследования были выбраны сплавы Fe_2MnAl , Fe_2MnSi и Co_2MnAl . Сплав Co_2CrAl исследовался нами ранее [2,4,7]. Электронные зонные расчеты при учете спиновой поляризации показывают наличие в этих сплавах с однородной структурой $L2_1$ полуметаллического состояния, то есть присутствие в их спектре энергетической щели на уровне E_F для подзоны электронов, имеющих направление спинов вниз (minority) [2,11–13].

2. Образцы и методика эксперимента

Сплавы Fe_2MnAl , Fe_2MnSi и Co_2MnAl были выплавлены по общепринятой методике в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона. Слитки переплавлялись несколько раз, чтобы обеспечить равномерное перемешивание компонентов. Полученные сплавы отжигались в течение 48 h при 800 К в атмосфере аргона с по-

следующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью около 100 К/ч.

Магнитные свойства исследовались на поликристаллических образцах в виде длинных прямоугольных призм с расчетным (расчет по Аэрони [14]) значением размагничивающего фактора $N \sim 0.15$. Измерения при низких температурах ($T \leq 350$ К) выполнены на СКВИД-магнитометре MPMS-5XL фирмы Quantum Design, а при высоких — на вибромагнитометре VSM (LAKE SHORE, USA).¹ Измерения удельного электросопротивления $\rho(T)$ проводились в интервале температур 4–900 К с использованием четырех контактной методики на постоянном токе и с коммутацией направления электрического тока через образец. Абсолютная дифференциальная термоэдс $S(T)$ измерялась в области температур 10–350 К с помощью медь–константановой и медь–медьжелезной термопар на установке, проградуированной по свинцу и платине. При этом в ходе эксперимента разность температур на концах образца поддерживалась равной $\Delta T \leq 0.1T$.

3. Состав и структура

Атомное содержание элементов в сплавах контролировалось с помощью сканирующего электронного микроскопа Inspect F (FEI Company), оснащенного приставкой рентгеновского микроанализа EDAX (исследования проводились в ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“, сектор нанотехнологий спинтроники). Анализ химического состава проводился на трех участках: по краям и в центре образца. Реальные формулы химического состава образцов имеют вид: для сплава Fe_2MnAl — $Fe_{2.08}Mn_{0.92}Al_{0.99}$, для Fe_2MnSi — $Fe_{2.06}Mn_{0.97}Si_{0.97}$ и для Co_2MnAl — $Co_{1.99}Mn_{1.04}Al_{0.97}$. Данные исследования показывают, что для всех сплавов отклонения от стехиометрического состава являются незначительными.²

Структурная аттестация сплавов была выполнена с помощью рентгеновской дифракции. Дифрактограммы, показанные на рис. 1, были получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ от 35° до 135° с шагом 0.02° . При этом использовалось монохроматизированное излучение $Cr-K\alpha$ с длиной волны $\lambda = 0.229$ нм.

Рентгеновский фазовый анализ, проведенный с помощью программы PowderCell [15], показал, что сплав Fe_2MnAl имеет однофазную $A2$ -структуру и является практически полностью разупорядоченным. Параметр решетки 0.5836 нм. Для удобства сравнения параметр решетки всех сплавов приводится в $L2_1$ -описании. Структура сплавов Гейслера X_2YZ , упорядоченных по типу $L2_1$, содержит восемь ОЦК-ячеек, углы каждой

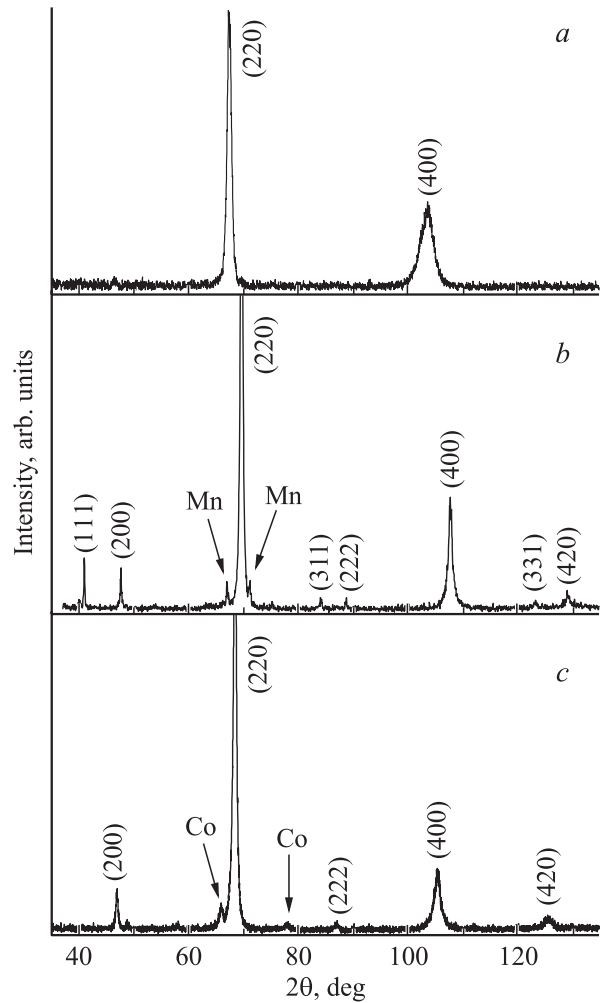


Рис. 1. Дифрактограммы ПМФ сплавов Гейслера: *a* — Fe_2MnAl ; *b* — Fe_2MnSi ; *c* — Co_2MnAl .

ОЦК ячейки (позиции $4a$ (0, 0, 0) и $4b$ (0.5, 0.5, 0.5)), заняты атомами X , а объемно-центрированные узлы (позиции $4c$ (0.25, 0.25, 0.25) и $4d$ (0.75, 0.75, 0.75)) заняты Y и Z атомами соответственно [16].

На дифрактограмме сплава Fe_2MnSi присутствуют все типы линий, характерные для $L2_1$ упорядочения: основные ((220), (400)), сверхструктурные четные ((200), (222), (420)) и сверхструктурные нечетные ((111), (311), (331)). Согласно данным полнопрофильного анализа, позиции $4c$ и $4d$ на 90% заняты атомами Mn и Si, соответственно. Параметр решетки $L2_1$ -фазы равен 0.5671 нм. Кроме того, в образце содержится около 3% фазы на основе β -Mn [17].

Сплав Co_2MnAl имеет кубическую решетку с параметром, равным 0.5755 нм. На дифрактограмме присутствуют основные и сверхструктурные четные рефлексы, что указывает на наличие в сплаве упорядочения по типу $B2$. Позиции $4c$ и $4d$ заняты атомами Mn и Al неупорядоченно. Также в образце содержится около 3% фазы на основе ГЦК Co и $\sim 1.5\%$ оксида Mn_2O_3 .

¹ Авторы благодарны Д.А. Шишкину и А.В. Протасову за проведенные измерения намагниченности сплава Co_2MnAl при высоких температурах.

² Авторы благодарны Е. Патракову за помощь при анализе химического состава образцов.

Параметры, характеризующие магнитные и электрические свойства исследованных ПМФ

Сплавы	Fe ₂ MnAl	Fe ₂ MnSi	Co ₂ MnAl	Co ₂ CrAl
T_C , К	150 ^[8]	250 ^[9]	777 ^[10]	305 ^[2]
M_S , Am ² /kg	38 ^[8]	61 ^[9]	116.6 ^[10]	45.9 ^[2]
μ_B /f.u.	1.32	2.1	4.17	1.62
χ_P^{-4} , cm ³ /g	1.9	0.73	0.07	—
ΔH , kOe	1.2	0.076	0.007	—
T_R , К	51 ^[8]	61 ^[9]	—	—
ρ_0 , $\mu\Omega\text{m}$	2.645	1.757	2.378	1.5 ^[2]
$a \cdot 10^{-3}$, $\mu\Omega\text{m/K}$	-2.064	-1.235	-0.4812	—
$b \cdot 10^{-5}$, $\mu\Omega\text{m/K}^2$	1.366	10.27	0.547	—

4. Магнитные свойства

Полевые при $T = 4.2$ К и температурные при $H = 1, 10$ и 50 kOe зависимости намагниченности $M(H, T)$ представлены на рис. 2 и 3. Из данных, приведенных в таблице и на рис. 2, видно, что в основном состоянии (при $T \leq 4$ К) процессы технического намагничивания в исследованных ПМФ заканчиваются в магнитных полях $H < 1$ kOe. Наибольшие значения ширины петли гистерезиса $\Delta H \sim 1.2$ kOe и высокополевой (при $H \sim 50$ kOe) восприимчивости $\chi_P \sim 1.9 \cdot 10^{-4}$ cm³/g, а также наиболее низкая величина спонтанной намагниченности $M_S \sim 34$ Am²/kg ($1.18 \mu_B$ /f.u.) наблюдаются в сплаве Fe₂MnAl, который, согласно рентгеноструктурным исследованиям, имеет предельное атомное разупорядочение, соответствующее A2-структуре. Аналогичные магнитные параметры для этого сплава получены в [8] (см. данные, приведенные в таблице).

В практически однофазном сплаве Fe₂MnSi, упорядоченном как L2₁-структура, наблюдаются значительно меньшие, по сравнению с Fe₂MnAl, значения $\Delta H \sim 76$ Oe и $\chi_P \sim 0.73 \cdot 10^{-4}$ cm³/g. Наоборот, спонтанная намагниченность $M_S \sim 74$ Am²/kg ($2.6 \mu_B$ /f.u.) в этом сплаве, имеющем те же самые магнитные атомы (Fe и Mn), в два раза превосходит величину M_S сплава Fe₂MnAl. Однако, она меньше, чем значение $M_S \sim 3 \mu_B$ /f.u., теоретически вычисленное для Fe₂MnSi, но превосходит экспериментальную величину, полученную в [9] (см. данные, приведенные в таблице).

И наконец, сплав Co₂MnAl имеет наибольшее среди исследованных сплавов значение $M_S \sim 99$ Am²/kg ($3.54 \mu_B$ /f.u.). В то же время в нем наблюдаются наименьшие среди исследованных сплавов значения ширины петли гистерезиса ΔH и высокополевой восприимчивости χ_P (см. данные, приведенные в таблице). Эти экспериментальные данные свидетельствуют о высокой степени упорядочения сплава по типу B2. Однако в [10] для этого сплава в B2-структурном состоянии определено даже большее значение M_S (см. данные, приведенные в таблице).

Из рис. 3 и данных таблицы видно, что полученные нами значения точек Кюри T_C и T_R практически совпа-

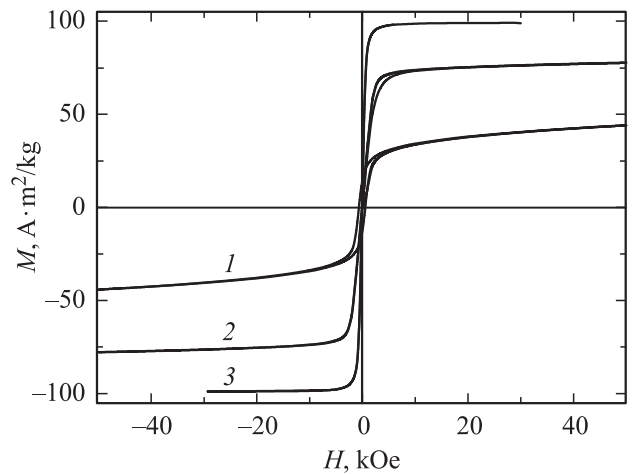


Рис. 2. Кривые намагничивания ПМФ сплавов Гейслера, измеренные при $T = 4.2$ К: 1 — Fe₂MnAl; 2 — Fe₂MnSi; 3 — Co₂MnAl.

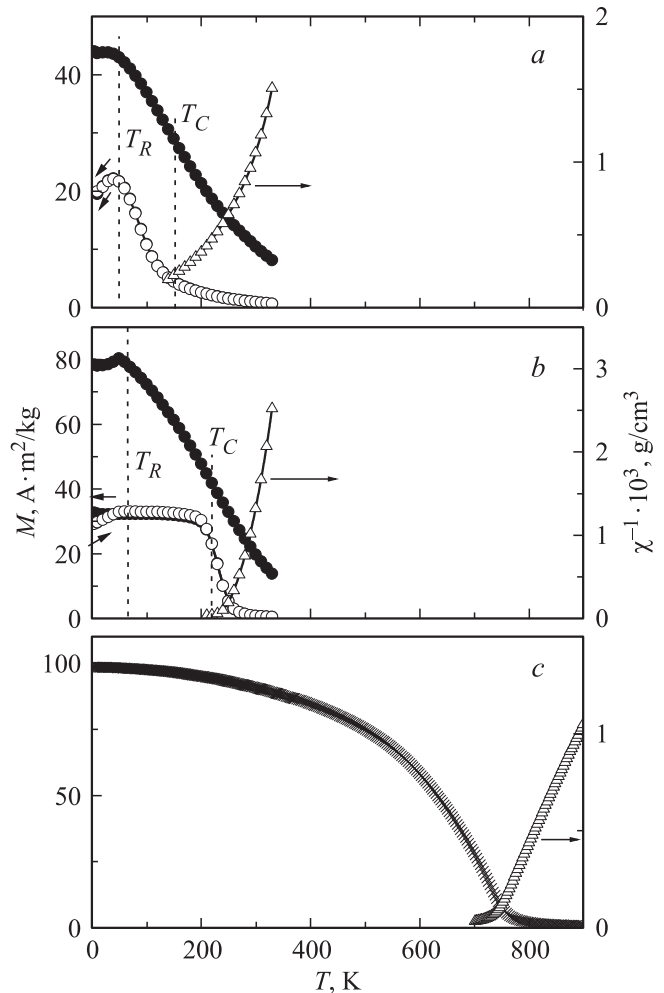


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности, измеренные при $H = 1$ kOe (светлые кружки), 10 (крестики) и 50 kOe (темные кружки) и обратной магнитной восприимчивости при $H = 1$ kOe (светлые треугольники): a — Fe₂MnAl; b — Fe₂MnSi; c — Co₂MnAl. Штриховые линии показывают значения T_R и T_C , определенные в [8,9].

дают с теми, которые приводятся для ПМФ Fe₂MnAl и Fe₂MnSi в ранее опубликованных работах [8–9]. В этих сплавах при $T < T_R$ с понижением температуры мы также обнаружили уменьшение намагниченности. Следует отметить, что в исследованных нами магнитных полях практически отсутствует эффект „zero field cold — field cold“, который наблюдался, например, в [8] при $H \sim 50$ Ое, то есть в области технического намагничивания. С одной стороны, все эти экспериментальные данные указывают на то, что сплавы Fe₂MnAl и Fe₂MnSi можно рассматривать как двухподрешеточные ферримагнетики по Неелю: M или P -типа, когда обменное взаимодействие между подрешетками имеет отрицательный знак [18] (см. также стр. 733 в [19]). Однако на рис. 3 видно, что выше точки Кюри их обратная восприимчивость не описывается гиперболой Нееля. Это может быть связано с тем, что измерения намагниченности в парамагнитном состоянии, при учете отсутствия идеального атомного упорядочения сплавов, были проведены в достаточно узкой области температур.

Казалось бы, иная ситуация реализуется в сплавах с $X = \text{Co}$. Из данных, приведенных на рис. 3 для ПМФ Co₂MnAl и в [2] для ПМФ Co₂CrAl, видно, что в них отсутствует особая точка T_R , ниже которой намагниченность уменьшается. Температурная зависимость намагниченности имеет вид, характерный для ферромагнетиков. Однако, учитывая тот факт, что эти ПМФ, как и сплавы с $X = \text{Fe}$, имеют два типа магнитных атомов, их необходимо рассматривать как двухподрешеточные ферримагнетики по Неелю: Q - или R -типа [18], у которых обменное взаимодействие между подрешетками имеет положительный знак. Как видно на рис. 3 и [2], выше точки Кюри магнитная восприимчивость этих ПМФ подчиняется закону Кюри–Вейсса со значением константы Вейсса, близкой к точке Кюри $\theta_P \sim T_C$.

5. Электрические свойства

5.1. Электросопротивление. Общий вид температурных зависимостей удельного электросопротивления исследованных ПМФ показан на рис. 4. Следует отметить две основные особенности сопротивления этих ПМФ: необычно высокие для металлических сплавов значения величины остаточного сопротивления ρ_0 и достаточно сложный вид кривых $\rho(T)$ (см. данные, приведенные на рис. 4 и в таблице).

При температурах выше T_C во всех исследованных нами ПМФ наблюдается отрицательный температурный коэффициент сопротивления (ТКС). Причины большой величины сопротивления и отрицательного ТКС сплавов переходных металлов обычно связывают с процессами рассеяния электронов проводимости на разного рода возмущениях кристаллической решетки, которые приводят к малым длинам свободного пробега носителей тока, или с особенностями электронной зонной структуры вблизи поверхности Ферми [20,21]. В [5] было показано,

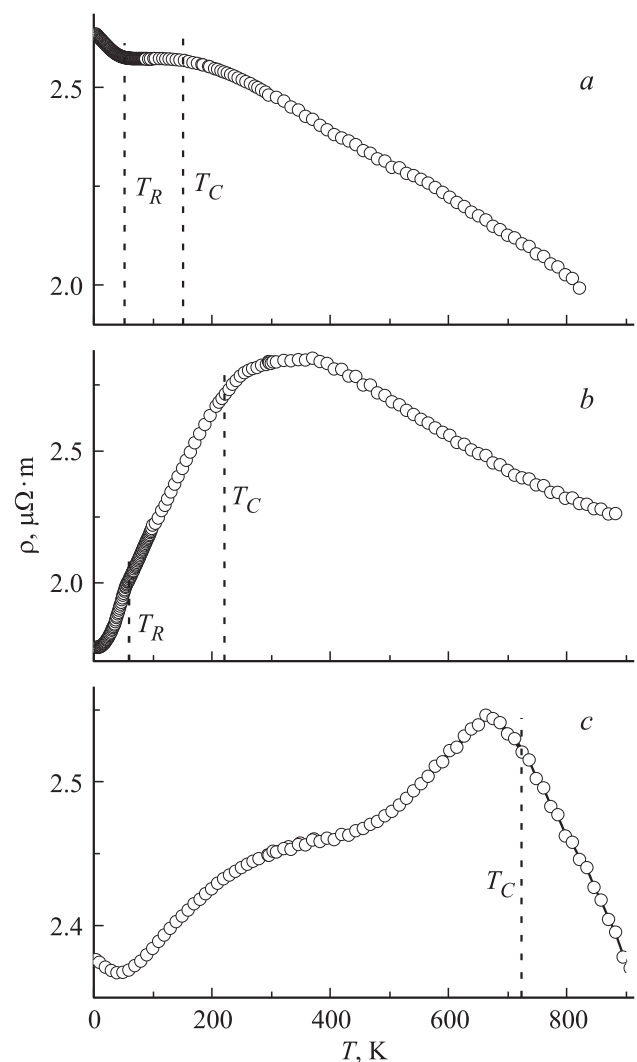


Рис. 4. Электросопротивление ПМФ сплавов Гейслера: a — Fe₂MnAl; b — Fe₂MnSi; c — Co₂MnAl.

что к большой величине ρ_0 в ПМФ Co₂CrGa приводит атомное разупорядочение в подрешетках Cr и Ga, а в Co₂CrAl такое разупорядочение имеет место во всех подрешетках $L2_1$ -структуры. При этом атомное разупорядочение в сплаве Co₂CrGa сопровождается менее значительным изменением щелевой особенности в электронном спектре при $T \leq T_C$, чем в сплаве Co₂CrAl [4].

Естественно предположить, что в исследуемых высокоомных разупорядоченных ПМФ особенности $\rho(T)$ также связаны с нарушением распределения отдельных атомов по своим узлам кристаллической решетки. Такое предположение подтверждают данные рентгеноструктурного анализа исследованных образцов. Наличие в их спектре энергетической щели вблизи E_F для подзоны электронов проводимости, имеющих направление спинов вниз (\downarrow) [11–13], а также большая величина ρ_0 , позволяют использовать для описания поведения $\rho(T)$ при высоких температурах ($T > T_C$) концепцию сосуществования упругих и неупругих механизмов рассеяния

(см., например, [6] и литературу в ней). Согласно [6], в полуметаллических сплавах, имеющих длины свободного пробега электронов проводимости сравнимые с параметрами решетки ($l \sim a$) для описания температурной зависимости проводимости можно использовать выражение

$$\sigma = 1/\rho = \sigma(0) + \sigma_{\text{in}} = \sigma(0) + A \cdot \exp(-B/T^{1/4}), \quad (1)$$

где A и B — коэффициенты. В этой формуле σ_{in} — проводимость, связанная с неупругими процессами рассеяния. По существу, вторая составляющая в (1) соответствует прыжковой проводимости по локализованным состояниям с переменной длиной прыжка [20,21] (закон Мотта $T^{1/4}$). Составляющая $\sigma(0) = 1/\rho_{\text{st}}$ — проводимость, обусловленная упругим рассеянием носителей тока. Она включает в себя наряду с остаточным сопротивлением ρ_0 , фоновый ρ_{ph} и магнитный ρ_{m} вклады

$$\rho_{\text{st}} = \rho_0 + \rho_{\text{ph}} + \rho_{\text{m}}. \quad (2)$$

В случае, когда $\sigma_{\text{in}} \geq \sigma_0$ зависимость $\rho(T)$ будет иметь отрицательный ТКС.

Из данных, приведенных на рис. 5, следует, что экспериментально полученные зависимости проводимости исследованных полуметаллических магнетиков при $T > T_C$ действительно описываются выражением (1) в широком интервале температур. При этом не учитывается температурная зависимость составляющей ρ_{st} из-за ее относительной малости, так как при $T > T_C$ вклады ρ_0 и ρ_{m} не зависят от температуры и значительно превосходят $\rho_{\text{ph}}(T)$. Отметим, что в ранее исследованном атомно-разупорядоченном ПМФ Co_2CrAl , имеющем среди рассматриваемых сплавов наименьшее значение ρ_0 , при $T > T_C$ наблюдается ТКС > 0 [2,4]. Следовательно, в нем преобладают упругие процессы рассеяния электронов проводимости.

На рис. 4 видно, что для всех ПМФ, исследованных в настоящей работе, вблизи температуры Кюри на кривых $\rho(T)$ реализуется максимум. Следуя выводам работ [2–6], этот максимум можно связать с существенной перестройкой электронного спектра при $T \leq T_C$. Согласно [2–6,22] в магнитно-упорядоченном состоянии ПМФ составляющая $\rho_{\text{m}}(T)$ обусловлена в основном раздвижкой подзон электронов проводимости, отличающихся направлением спинов, и определяется в виде разложения по степеням намагниченности

$$\rho_{\text{m}}(T) = \rho(0) + \beta \cdot M_S^2, \quad (3)$$

где $\rho(0) = \text{const}$. При этом коэффициент β в общем случае может иметь любой знак. Если в исследованных сплавах коэффициент $\beta < 0$, то при понижении температуры вблизи T_C магнитная составляющая $\rho_{\text{m}}(T)$ должна резко уменьшаться из-за спиновой поляризации и появления энергетической щели в подзоне электронов со спином \downarrow . Отметим, что величина $\rho_{\text{ph}}(T)$ при уменьшении температуры также падает, а механизм

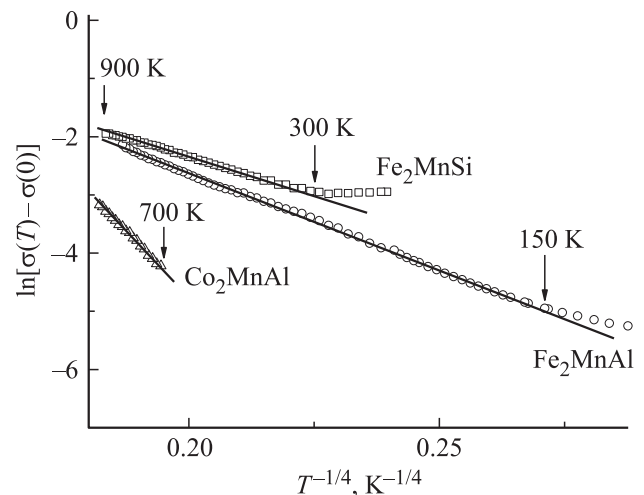


Рис. 5. Зависимость $\ln[\sigma(T) - \sigma(0)]$ от $T^{-1/4}$ для сплавов Fe_2MnAl (крестики), Fe_2MnSi (квадраты) и Co_2MnAl (треугольники).

неупругого рассеяния при $T \leq T_C$ должен претерпевать существенные изменения. Все это объясняет появление максимума $\rho(T)$ при $T \sim T_C$.

Зависимость $\rho(T)$, пропорциональная $M_S^2(T)$ [22] или T^2 [23], наблюдалась ранее в ПМФ Co_2CrAl в широком интервале температур при $T < T_C$ [2,4]. Однако результаты измерений магнитных свойств и сопротивления исследованных в данной работе ПМФ не показывают ожидаемых, согласно [22,23], зависимостей $\rho(T)$ и $\rho(M_S)$. Более того, в этих сплавах по излому на кривых $\rho(T)$ и $M(T)$ выявляется особая точка $T_R < T_C$. (Значения T_R и T_C приведены в таблице.)

При температурах ниже T_R в сплаве Fe_2MnSi наклон зависимости $\rho(T)$ возрастает, а в сплавах Fe_2MnAl и Co_2MnAl наблюдается смена знака ТКС на отрицательный. Следует отметить, что отрицательный ТКС в рассматриваемых высокоомных сплавах при низких температурах частично можно объяснить при учете процессов взаимодействия [24] или андерсоновской локализации [25] электронов проводимости. Кроме того, в области низких температур становятся существенными механизмы рассеяния электронов проводимости на магнитных неоднородностях [19]. Взаимодействие носителей тока со спиновой магнитной подсистемой за счет $s-d$ -обменной связи или благодаря спинорбитальному взаимодействию приводит к добавочному линейно-квадратичному вкладу в низкотемпературной зависимости сопротивления. Из рис. 6 видно, что экспериментально полученные зависимости $\rho(T)$ в исследованных магнитных сплавах при $T < T_R$ удовлетворительно описываются выражением

$$\rho(T) = \rho_0 + a \cdot T + b \cdot T^2, \quad (4)$$

где ρ_0 , a и b — константы.

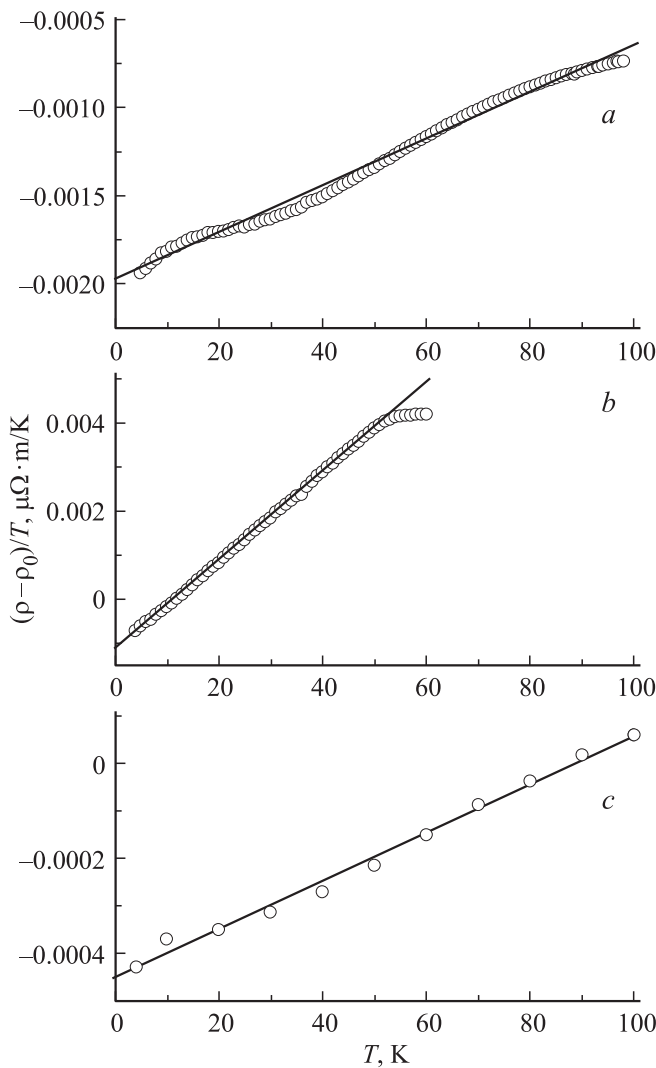


Рис. 6. Результаты математической обработки низкотемпературных ($T < T_R$) данных измерений $\rho(T)$ согласно формуле (4) для сплавов Fe₂MnAl (a), Fe₂MnSi (b) и Co₂MnAl (c).

Из данных таблицы следует, что для всех исследованных сплавов коэффициент $A < 0$, что может быть обусловлено видом их закона дисперсии электронов проводимости [19]. Квадратичный по температуре член в (4), как правило, связывают с механизмом электрон-электронного рассеяния, усиленного в сплавах переходных металлов за счет переходов носителей тока из s - в d -зону. Как видно из данных, приведенных в таблице, этот вклад для всех сплавов имеет положительный знак и при переходе от одного сплава к другому изменяется по величине на порядок. Причем коэффициент B имеет аномально высокую величину в сплаве Fe₂MnSi, что объясняет резкое уменьшение величины $\rho(T)$ при $T < T_R$.

5.2. Термоэдс. Результаты измерений абсолютной дифференциальной термоэдс $S(T)$ рассматриваемых полуметаллических магнетиков приведены на рис. 7. Видно, что поведение кривых $S(T)$, как и $\rho(T)$, в этих сплавах значительно различается. Во всем исследован-

ном интервале температур ($10 < T < 350$ К) термоэдс сплавов Fe₂MnSi и Co₂MnAl, как и в ПМФ Co₂CrAl [2], имеет отрицательный знак. Однако в сплаве Fe₂MnAl ниже комнатной температуры $S(T) > 0$ и только при $T \geq 300$ К она становится отрицательной. Причем для рассматриваемых ПМФ характерна смена наклона зависимости $S(T)$ вблизи T_C . В то же время точка T_R на кривых $S(T)$ никак не выделяется, то есть, при этой температуре не происходит существенных изменений электронной зонной структуры.

Очевидно, что поведение кривых $S(T)$ в рассматриваемых ПМФ не связано с эффектами фононного или магнетонного увлечения электронов из-за их малости в высокоомных сплавах [26]. Скорее всего, вид зависимостей $S(T)$ определяется диффузионной составляющей термоэдс и обусловлен особенностями электронной зонной структуры, а также процессами рассеяния электронов проводимости, которые свойственны исследованым ПМФ.

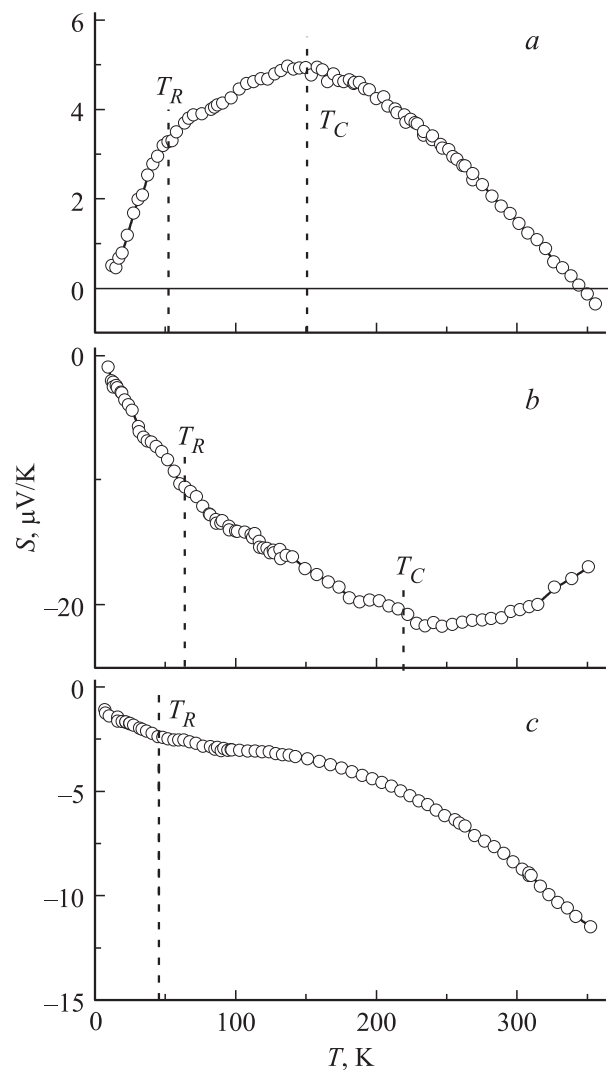


Рис. 7. Абсолютная дифференциальная термоэдс ПМФ сплавов Гейслера: a — Fe₂MnAl; b — Fe₂MnSi; c — Co₂MnAl.

Как известно [26], в двухзонной модели Мотта термоэдс металлических ферромагнетиков определяется раздвижкой подзон со спинами, имеющими взаимно противоположные направления

$$S = -(\pi^2 k_B^2 T / 3e) \cdot \left[\frac{3}{2} E_F - \frac{n'_d(\uparrow) + n'_d(\downarrow)}{n_d(\uparrow) + n_d(\downarrow)} \right]_{E_F}. \quad (5)$$

В выражении (5) стрелки указывают плотности состояний и их первые производные n'_d на уровне Ферми E_F для d -подзон со спинами электронов вдоль (\uparrow) и против (\downarrow) вектора намагниченности. Согласно зонным расчетам [11–13], в рассматриваемых ПМФ d -электроны со спинами \downarrow практически отсутствуют. Следовательно, их термоэдс в основном определяется параметрами d -подзоны со спинами электронов \uparrow . Согласно [11], в сплаве Fe_2MnAl для подзоны электронов со спинами \uparrow уровень Ферми располагается на левом склоне кривой плотности состояний, то есть производная $n'_d(\uparrow) > 0$. Наоборот, в ПМФ Co_2MnAl уровень Ферми находится на правом склоне кривой плотности состояний, то есть производная $n'_d(\uparrow) < 0$ [13]. Следовательно, в указанных ПМФ величины и знаки термоэдс, экспериментально полученные в магнитоупорядоченном состоянии, описываются выражением (5) и согласуются с результатами зонных расчетов [11,13]. Однако для сплава Fe_2MnSi , в котором, согласно [12], уровень Ферми располагается в районе максимума кривой плотности d -состояний $n_d(E)$, явного соответствия между экспериментальными данными и их описанием выражением (5) не наблюдается.

При переходе в парамагнитное состояние происходит смена основного механизма рассеяния электронов проводимости, что объясняет экспериментально обнаруженное изменение знака наклона зависимости $S(T)$ при $T > T_C$ в исследованных ПМФ [26]. В области низких температур при $T < T_C$ определяющими являются механизмы упругого рассеяния электронов проводимости и особенности зонной структуры. В парамагнитном состоянии температурная зависимость термоэдс в значительной мере определяется механизмом неупругого рассеяния носителей заряда, что и приводит к смене наклона кривой $S(T)$ вблизи точки Кюри. Аналогичное описание термоэдс в сплаве Co_2CrAl дается в [2].

6. Заключение

Таким образом, проведенные исследования показывают, что рассматриваемые в данной работе полуметаллические магнитные сплавы Гейслера имеют разного рода атомный и структурный беспорядок. Это приводит к ряду особенностей их физических свойств.

1. Особенности магнитных свойств данных сплавов находят объяснение, если принять во внимание их ферромагнитное состояние. По Неелю [18] сплавы Fe_2MnAl и Fe_2MnSi можно рассматривать как двухподрешеточные ферромагнетики M или P -типа, когда обменное взаимодействие между подрешетками имеет отрицательный

знак, а сплавы Co_2MnAl и Co_2CrAl — как ферромагнетики Q - или R -типа, у которых обменное взаимодействие между подрешетками является положительным.

2. Результаты исследования электросопротивления указывают на то, что энергетическая щель на уровне E_F в электронном спектре этих сплавов сохраняется даже в условиях атомного беспорядка и при наличии ферромагнитного упорядочения. Атомный и магнитный беспорядок является одной из основных причин больших значений удельного сопротивления исследованных ПМФ. Такое разупорядочение приводит к смещению и размытию характерной аномалии на зависимости $\rho(T)$ вблизи T_C , а также к появлению отрицательного ТКС при $T > T_C$. Отрицательный ТКС при низких температурах $T < T_R$ можно связать с вкладом в сопротивление от рассеяния электронов проводимости на неоднородностях кристаллической решетки и магнитной подсистемы.

3. Из-за большой величины остаточного сопротивления в термоэдс разупорядоченных ПМФ отсутствуют вклады, обусловленные эффектами фононного и магнитного увлечения электронов. Термоэдс разупорядоченных ПМФ в основном определяется диффузионной составляющей, а следовательно, особенностями электронной зонной структуры вблизи уровня Ферми и механизмами рассеяния электронов проводимости.

Список литературы

- [1] В.Ю. Ирхин, М.И. Качнельсон. УФН **164**, 705 (1994).
- [2] Н.И. Коуров, А.В. Королёв, В.В. Марченков, А.В. Лукоянов, К.А. Белозерова. ФТТ **55**, 899 (2013).
- [3] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, В.Г. Пушин, К.А. Белозерова. ЖЭТФ **144**, 141 (2013).
- [4] Н.И. Коуров, А.В. Лукоянов, В.В. Марченков. ФТТ **55**, 2366 (2013).
- [5] N.I. Kourou, V.V. Marchenkov, A.V. Korolev, K.A. Belozerova, N.W. Weber. J. Appl. Phys. В печати.
- [6] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, К.А. Белозерова, Н.В. Weber. ЖЭТФ **145**, 491 (2014).
- [7] А.Д. Свяжин, Е.И. Шредер, В.И. Воронин, И.Ф. Бергер, С.Е. Данилов. ЖЭТФ **143**, 518 (2013).
- [8] Z. Liu, X. Ma, F. Meng, G. Wu. J. Alloys Comp. **509**, 3219 (2011).
- [9] T. Sakon, K. Koyama, O. Kamiya, S. Awaji, S. Nakamura, T. Nojiri, K. Watanabe, M. Hiroi. J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 044 802 (2013).
- [10] Y. Umatsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, K. Ishida. J. Appl. Phys. **103**, 07D 718 (2008).
- [11] Е.И. Шредер, А.Д. Свяжин, К.А. Фомина. ФММ **113**, 155 (2012).
- [12] Luo Hongzhi, Zhu Zhiyong, Ma Li, Xu Shifeng, Liu Heyan, Qu Jingping, Li Yangxian, Wu GuanGheng. J. Phys. D **40**, 7121 (2007).
- [13] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser. J. Phys. D **40**, 1507 (2007).
- [14] Amikam Aharoni. J. Appl. Phys. **83**, 3432 (1998).

- [15] W. Kraus, G. Nolze. *J. Appl. Cryst.* **29**, 301 (1996).
- [16] P.J. Webster. *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1221 (1971).
- [17] F.M. Walters, Jr.C. Wells. *Trans. Am. Soc. Met.* **23**, 727 (1935).
- [18] L. Neel. *Ann. Phys.* **1**, 137 (1948).
- [19] С.В. Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, М. (1971). С. 1032.
- [20] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1974). С. 472.
- [21] Н.Ф. Мотт. *Переходы металл–изолятор*. Наука, М. (1979). С. 342.
- [22] В.Ю. Ирхин, Ю.П. Ирхин. *Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты d - и f -металлах и их соединениях*. УрО РАН, Екатеринбург (2004). С. 472.
- [23] E.P. Wohlfart. *J. Appl. Phys.* **39**, 1061 (1968).
- [24] W. Anderson. *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- [25] Б.Л. Альтшулер, А.Г. Аронов. *ЖЭТФ* **77**, 2028 (1979).
- [26] F.J. Blatt, P.A. Schroeder, C.L. Foiles. *Thermoelectric power of metals*. Plenum Press, NY (1976). P. 248.