

19,05

## Тепловое расширение зонных ферромагнетиков $\text{Co}_2\text{MeAl}$ ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$ )

© Н.И. Коуров<sup>1</sup>, В.В. Марченков<sup>1,2</sup>, В.А. Казанцев<sup>1</sup>, Ю.А. Перевозчикова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: kourgov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 25 сентября 2017 г.)

В интервале температур 80–900 К проведены измерения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) зонных ферромагнетиков  $\text{Co}_2\text{MeAl}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ). Выделен магнитофлуктуационный вклад в ТКЛР  $\alpha_{m, \text{sf}}(T) = \alpha_m(T) + \alpha_{\text{sf}}(T)$ , состоящий из отрицательного по знаку „стонеровского“  $\alpha_m(T)$  и положительного „спин-флуктуационного“  $\alpha_{\text{sf}}(T)$  вкладов. Считается, что вклад  $\alpha_m(T)$  пропорционален квадрату спонтанной намагниченности. Вклад  $\alpha_{\text{sf}}(T)$  обусловлен эффектами индуцирования локальных магнитных моментов спиновыми флуктуациями и пропорционален паулиевской восприимчивости.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Спин“, № 01201463330) при частичной поддержке Комплексной программы УрО РАН (проект № 15-17-2-12), РФФИ (грант № 15-02-06686) и Правительства РФ (постановление № 211, контракт № 02.A03.21.0006).

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45570.270

### 1. Введение

Сплавы Гейслера  $\text{Co}_2\text{MeAl}$  (где  $\text{Me}$  — переходные  $3d$ -элементы) являются зонными ферромагнетиками, что определяется из результатов исследований оптических [1], магнитных [2–9], электрических [6–13] и гальваномагнитных [14,15] свойств. Многочисленные расчеты электронной зонной структуры этих сплавов показывают [1,3,4,7,11–18], что в случае атомного упорядочения в структуре  $L2_1$  все эти сплавы, за исключением  $\text{Co}_3\text{Al}$  [3], относятся к классу полуметаллических ферромагнетиков (ПМФ). В их электронном спектре на уровне Ферми  $E_F$  реализуется энергетическая щель шириной  $\Delta E \approx 1$  eV в одной из подполос, отличающихся направлением спинов электронов. Следовательно, эти сплавы можно рассматривать в качестве „сильных“ зонных ферромагнетиков с большим значением спинового расщепления, подчиняющимся „классической“ модели Стонера [19]. Согласно ранее проведенным исследованиям магнитных свойств [2–9], рассматриваемые сплавы являются ферромагнетиками с сильно отличающимися величинами намагниченности  $M(T)$  и температуры Кюри  $T_C$ .

Известно [20,21], что объем ферромагнетика чувствителен к намагниченности, что должно, в частности, проявляться в тепловом расширении. Однако в настоящее время отсутствуют данные об экспериментальном исследовании тепловых свойств ПМФ. Поэтому представляет интерес изучить поведение в них температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР)  $\alpha(T)$  на примере сплавов  $\text{Co}_2\text{MeAl}$ . При этом наибольшее значение представляют три аспекта проблемы: 1) исследование

характера изменения магнитной составляющей ТКЛР; 2) определение поведения  $\alpha(T)$  вблизи температуры Кюри; 3) выяснение роли спиновых флуктуаций в формировании  $\alpha(T)$  как в магнитоупорядоченном, так и в парамагнитном состояниях.

### 2. Образцы и методики измерений

Исследованные сплавы  $\text{Co}_2\text{MeAl}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ) были выплавлены в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона. Слитки переплавляли несколько раз, чтобы обеспечить равномерное перемешивание компонентов. Полученные образцы отжигали в течение 48 h при 800 К в атмосфере аргона с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью  $\sim 100$  К/h.

Из полученных слитков электроискровым способом вырезали образцы для измерения ТКЛР. Поврежденный в результате электроискровой резки приповерхностный слой удаляли путем шлифовки, химического травления и электрополировки [22–24].

Атомное содержание элементов в сплавах контролировали 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 незначительны. Согласно рентгеноструктурным исследованиям, практически все полученные сплавы имели однофазное упорядочение в структуре  $L2_1$ . Исключение составлял сплав  $\text{Co}_2\text{NiAl}$ , в котором наблюдались некоторые отклонения от стехиометрического состава,

и присутствовали зародыши  $B2$ -фазы. Структурная аттестация исследованных сплавов была выполнена в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН.

Для измерения коэффициента  $\alpha(T)$  использовали поликристаллические образцы размером  $2 \times 2 \times 10$  мм. Температурный коэффициент линейного расширения определялся как

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

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

### 3. Результаты измерений и их обсуждение

Экспериментально определенные температурные зависимости ТКЛР в исследованных сплавах  $Co_2MeAl$  показаны на рис. 1. Температуры Кюри  $T_C$  данных сплавов взяты из работ [2–11] и на рис. 1 обозначены стрелками, направленными вниз  $\downarrow$ .<sup>1</sup> Видно, что кривые  $\alpha(T)$  всех сплавов имеют практически одинаковый вид, характерный для ферромагнетиков. Однако вблизи  $T_C$  на кривых  $\alpha(T)$  не наблюдается четко выделенных аномалий.

Известно [21], что в общем случае зависимость  $\alpha(T)$  для ферромагнетиков можно представить как сумму магнитного  $\alpha_m(T)$ , решеточного  $\alpha_L(T)$  и одноэлектронного  $\alpha_e(T)$  вкладов:

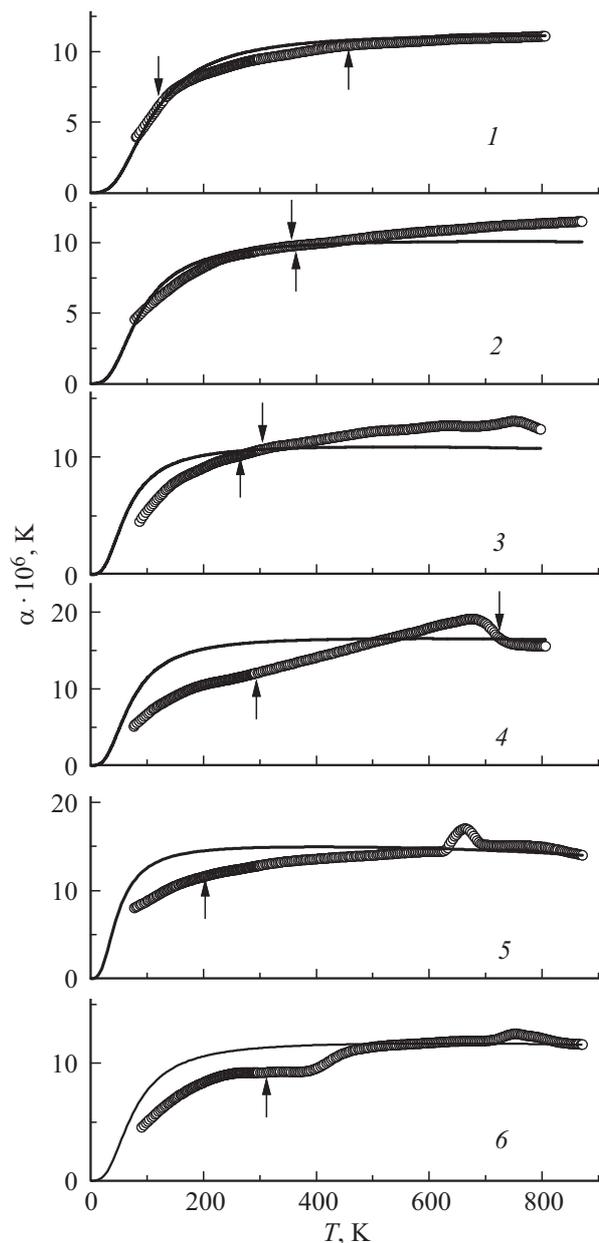
$$\alpha(T) = \alpha_m(T) + \alpha_L(T) + \alpha_e(T). \quad (2)$$

При этом линейным по температуре одноэлектронным вкладом  $\alpha_e(T)$  в исследованном интервале температур можно пренебречь из-за его малости по сравнению с другими составляющими. Его важно учитывать только при температурах значительно ниже температуры Дебая  $\theta_D$ .

Согласно модели Стонера [19,20], магнитная составляющая ТКЛР считается пропорциональной квадрату спонтанной намагниченности  $M_S(T)$ . Она имеет отрицательный знак и в точке Кюри достигает своего максимального значения  $\alpha_m(T_C) \approx -M_S^2(0)$ , где  $M_S(0)$  — спонтанная намагниченность при  $T = 0$  К. В парамагнитной области температур  $\alpha_m(T)$  должна отсутствовать.

Температурная зависимость немагнитного вклада  $\alpha_L(T)$  как правило определяется в однофононном приближении функцией Дебая–Грюнаизена при известных значениях температуры Дебая  $\theta_D$  и величины  $\alpha(T)$  в области высоких температур ( $T > [\theta_D \text{ и } T_C]$ ) [21]. Согласно результатам измерений низкотемпературной

<sup>1</sup> В образцах  $Co_2FeAl$  и  $Co_2NiAl$  температуры Кюри расположены выше исследованного интервала температур.



**Рис. 1.** Температурные зависимости температурного коэффициента линейного расширения  $\alpha(T)$  в зонных ферромагнетиках  $Co_2MeAl$ , где  $Me$ : Ti (1), V (2), Cr (3), Mn (4), Fe (5), Ni (6). Сплошная линия показывает вклад Дебая–Грюнаизена в  $\alpha(T)$ . Стрелками вниз  $\downarrow$  показаны температуры магнитного упорядочения  $T_C$ , вверх  $\uparrow$  — температуры Дебая  $\theta_D$ .

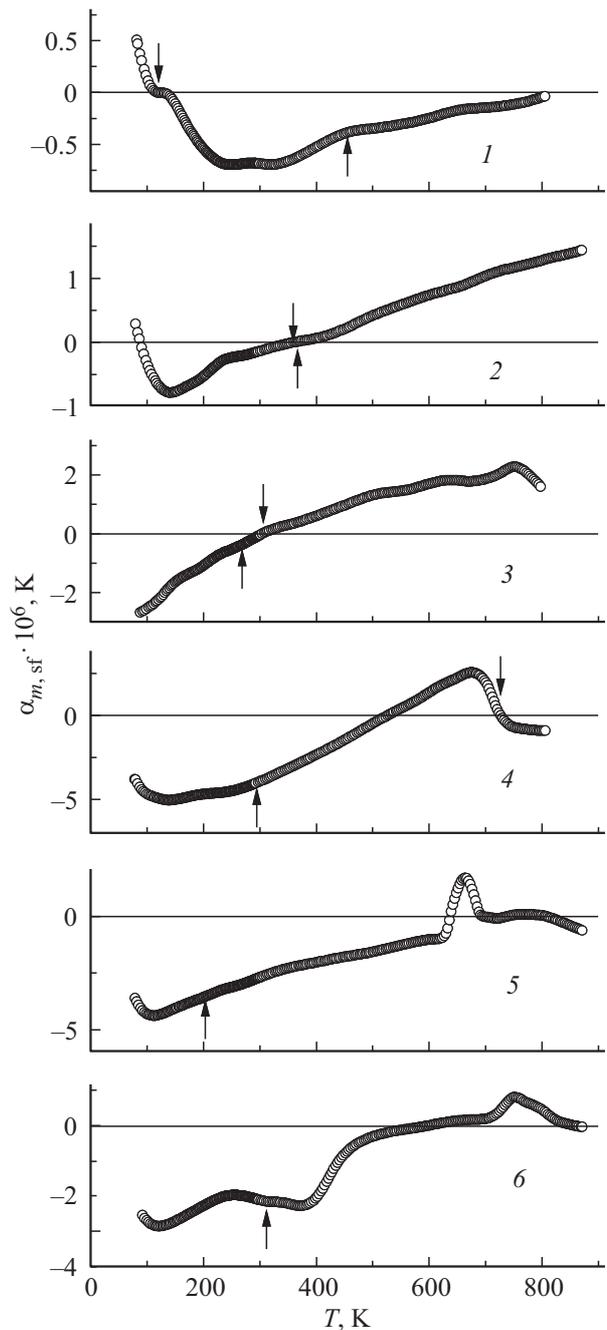
теплоемкости  $C_P(T)$  [25], в рассматриваемых сплавах  $\theta_D$  изменяется в интервале 200–450 К. На рис. 1  $\theta_D$  исследованных образцов указаны стрелками, направленными вверх  $\uparrow$ . Там же сплошными линиями показаны рассчитанные нами вклады Дебая–Грюнаизена  $\alpha_L(T)$  для всех исследованных сплавов при учете температур  $\theta_D$  [25] и экспериментально определенных величин  $\alpha(T)$  при  $T > [\theta_D \text{ и } T_C]$ . Видно, что при температурах  $T > \theta_D$  величина рассчитанных нами решеточных вкладов  $\alpha_L(T)$

изменяется довольно слабо. Следовательно, в парамагнитной области температур для сплавов  $\text{Co}_2\text{MeAl}$  при  $T > [\theta_D \text{ и } T_C]$  должен наблюдаться выход зависимости  $\alpha(T)$  практически в насыщение.

Из экспериментальных данных (рис. 1) видно, что в исследованных сплавах выше  $\theta_D$  сначала, действительно, происходит резкое ослабление температурной зависимости ТКЛР. Однако мы не обнаружили выхода  $\alpha(T)$  в насыщение вплоть до самых высоких температур исследованного интервала. На кривых  $\alpha(T)$  для сплавов  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{VAl}$  и  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  в широком интервале температур хорошо виден практически линейный рост ТКЛР даже при  $T \geq T_C$ . Такое возрастание величины коэффициента  $\alpha(T)$  невозможно связать с поведением электронной составляющей или даже решеточного вклада, учитывающего многофононные процессы [21]. Аномальные изменения в виде излома или максимума, наблюдаемые на кривых  $\alpha(T)$  в некоторых образцах при температурах  $T > 600 \text{ K}$ , обусловлены, скорее всего, атомным разупорядочением сплавов.<sup>2</sup> Все это указывает на неполный учет соотношением (2) всех механизмов, ответственных за формирование температурной зависимости ТКЛР сплавов  $\text{Co}_2\text{MeAl}$ . В частности, существенное влияние на температурное изменение коэффициента теплового расширения зонных магнетиков должны оказывать спиновые флуктуации [20,26–28].

Согласно данным работ [20,26–28], наряду с одноэлектронным  $\alpha_e(T)$ , решеточным  $\alpha_L(T)$  и стонеровским  $\alpha_m(T)$  вкладами в  $\alpha(T)$  должна присутствовать и спин-флуктуационная составляющая  $\alpha_{sf}(T)$ . При этом спин-флуктуационный вклад  $\alpha_{sf}(T)$  пропорционален квадрату амплитуды спиновых флуктуаций  $\langle m^2 \rangle$ , который определяется флуктуационно-диссипативной теоремой [20,26–28]. Этот вклад может быть положительным и при  $T > T_C$  линейным по температуре, как решеточный многофононный и одноэлектронный вклады. Однако изменение  $\alpha_{sf}(T)$  значительно превосходит степень возрастания  $\alpha_e(T)$  и  $\alpha_L(T)$ , поскольку он определяется параметрами электронного спектра на уровне Ферми и прямо пропорционален паулиевской восприимчивости [20,26–28]. Тем самым, необычно сильное температурное изменение ТКЛР зонных ферромагнетиков  $\text{Co}_2\text{MeAl}$  при  $T > [T_C \text{ и } \theta_D]$  может быть объяснено только присутствием в полученных нами зависимостях  $\alpha(T)$  спин-флуктуационной составляющей  $\alpha_{sf}(T)$ . В то же время, согласно данным работ [26–28], положительный спин-флуктуационный вклад  $\alpha_{sf}(T)$  может компенсировать аномалию ТКЛР в точке Кюри, обусловленную отрицательной по знаку стонеровской составляющей  $\alpha_m(T)$ .

На рис. 2 приведен суммарный магнитофлуктуационный вклад в ТКЛР  $\alpha_{m,sf}(T) = \alpha_m(T) + \alpha_{sf}(T)$  для исследованных „сильных“ зонных ферромагнетиков  $\text{Co}_2\text{MeAl}$ ,



**Рис. 2.** Температурные зависимости магнитофлуктуационной составляющей ТКЛР в зонных ферромагнетиках  $\text{Co}_2\text{MeAl}$ , где  $\text{Me}$ : Ti (1), V (2), Cr (3), Mn (4), Fe (5), Ni (6). Стрелки обозначают то же, что и на рис. 1.

найденный согласно уравнению (2) по результатам измерения  $\alpha(T)$  и расчетов  $\alpha_L(T)$  по функции Дебая–Грюнайтзена. При этом считается, что в исследованной области температур одноэлектронный вклад  $\alpha_e(T)$  пренебрежимо мал в сравнении с решеточным  $\alpha_L(T)$  и магнитофлуктуационным вкладами. Видно, что составляющая  $\alpha_{m,sf}(T)$ , определенная из эксперимента указанным выше способом, при низких температурах

<sup>2</sup> Для сплава  $\text{Co}_2\text{NiAl}$  подобная аномалия, наблюдаемая на кривой  $\alpha(T)$  при  $T \approx 400 \text{ K}$ , скорее всего, связана с изменением структурного состояния исследованного (неоднородного) образца.

( $T < [T_C \text{ и } \theta_D]$ ) для большинства исследованных сплавов имеет отрицательный знак. Очевидно, что в этой области температур она определяется в основном отрицательной по знаку стонеровской составляющей  $\alpha_m(T)$ . Затем при увеличении температуры магнитофлуктуационный вклад  $\alpha_{m, sf}(T)$  уменьшается по абсолютной величине практически линейно с последующим переходом в положительную область значений. Мы считаем, что наблюдаемое изменение зависимости  $\alpha_{m, sf}(T)$  с ростом температуры можно объяснить только усилением роли положительной спин-флуктуационной составляющей  $\alpha_{sf}(T)$ .

#### 4. Заключение

Таким образом, проведенные исследования показывают, что в „сильных“ зонных ферромагнитных сплавах  $Co_2MeAl$ , как и в „слабых“ ферромагнетиках [20], при рассмотрении теплового расширения наряду с обычными электронным  $\alpha_e(T)$ , решеточным  $\alpha_L(T)$  и стонеровским  $\alpha_m(T)$  вкладами необходимо учитывать и спин-флуктуационную составляющую  $\alpha_{sf}(T)$ , обусловленную спиновыми флуктуациями как в магнитоупорядоченном, так и в парамагнитном состояниях.

#### Список литературы

- [1] K.A. Fomina, V.V. Marchenkov, E.I. Shreder, H.W. Weber. *Solid State Phenom.* **168–169**, 545 (2011).
- [2] K.H.J. Buschow, P.G. Engen. *J. Magn. Magn. Mater.* **25**, 90 (1981).
- [3] H. Luo, Z. Zhu, L. Ma, S. Xu, G. Wu, H. Liu, J. Qu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 1345 (2008).
- [4] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 1507 (2007).
- [5] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, Ю.А. Перевозчикова, А.В. Королев, Н.В. Вебер. *ФТТ* **58**, 2346 (2016).
- [6] T. Kanomata, Y. Chieda, K. Endo, H. Okada, N. Nagasako, K. Kobayashi, R. Kainuma, R.Y. Umetsu, H. Tagahashi, Y. Furutani, H. Nishihara, K. Abe, Y. Miura, M. Shirai. *Phys. Rev. B* **82**, 144415 (2010).
- [7] R.Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, K. Ishida. *J. Appl. Phys.* **103**, 07D718 (2008).
- [8] V.V. Marchenkov, N.I. Kourov, K.A. Belozerova, S.M. Emelyanova, V.P. Dyakina, E.V. Marchenkova, M. Eisterer, H.W. Weber. *J. Phys.: Conf. Ser.* **568**, 052019 (2014).
- [9] T. Graf, G.H. Fecher, J. Barth, J. Winterlik, C. Felser. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 084003 (2009).
- [10] K. Kobayashi, R. Kainuma, K. Ishida. *Mater. Transactions* **47**, 20 (2006).
- [11] Н.И. Коуров, А.В. Лукоянов, В.В. Марченков. *ФТТ* **55**, 2366 (2013).
- [12] Н.И. Коуров, Ю.А. Перевозчикова, Н.В. Вебер, В.В. Марченков. *ФТТ* **58**, 1311 (2016).
- [13] N.I. Kourov, V.V. Marchenkov, A.V. Korolev, K.A. Belozerova, H.W. Weber. *Curr. Appl. Phys.* **15**, 839 (2015).
- [14] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, Ю.А. Перевозчикова, Н.В. Вебер. *ФТТ* **59**, 63 (2017).
- [15] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, Ю.А. Перевозчикова, М. Eisterer. *ФТТ* **59**, 2330 (2017).
- [16] H. Han, Z. Bai, K.L. Yao. *J. Alloys and Compounds* **576**, 93 (2013).
- [17] S. Ram, M.R. Chauhan, K. Agarwal, V. Kanchana. *Philosoph. Magazine Lett.* **91**, 545 (2011).
- [18] D.P. Rai, Sandeep, A. Shankar, M.P. Chimire, R.K. Thapa. *Phys. Ser.* **86**, 045702 (2012).
- [19] E.S. Stoner. *Proc. Roy. Soc. A* **165**, 372 (1938); **A 169**, 339 (1939).
- [20] Т. Мория. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. Мир, М. (1988). 287 с.
- [21] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 290 с.
- [22] Н.В. Волкенштейн, М. Глиньски, В.В. Марченков, В.Е. Старцев, А.Н. Черепанов. *ЖЭТФ* **95**, 2103 (1989).
- [23] V.V. Marchenkov, A.N. Cherepanov, V.E. Startsev, C. Czurda, H.W. Weber. *J. Low Temp. Phys.* **98**, 425 (1995).
- [24] V.V. Marchenkov, H.W. Weber, A.N. Cherepanov, V.E. Startsev. *J. Low Temp. Phys.* **102**, 133 (1996).
- [25] N.I. Kourov, V.V. Marchenkov, A.V. Korolev, A.V. Lukoyanov, A.A. Shirokov, Yu.A. Perevozchikova. *Mater. Res. Express.* **4**, 116102 (2017).
- [26] А.Г. Волков, С.В. Кортков, А.А. Повзнер. *ФНТ* **22**, 10, 1144 (1996).
- [27] П.В. Гельд, А.А. Повзнер, А.Г. Волков. *ДАН* **333**, 3, 321 (1993).
- [28] Н.И. Коуров, А.Г. Волков, В.А. Казанцев. *ФТТ* **41**, 2174 (1999).