

УДК 537.9:538.915

ЭФФЕКТЫ ИЗМЕНЕНИЯ СООТНОШЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ СПЛАВОВ Fe-V-Al

¹Усик А.Ю., ¹Окулов В.И., ¹Говоркова Т.Е., ¹Лончаков А.Т.,
¹Емельянова С.М., ^{1,2}Марченко В.В.

¹Институт физики металлов им. М.Н. Мухомова УрО РАН, Екатеринбург,
e-mail: alexandr-usik1990@rambler.ru;

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург

Для выяснения роли изменения соотношения переходных элементов в сплавах $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{1.04}$ и $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$ измерены их электро- и магнитосопротивление при температурах от 2 до 300 К и в магнитных полях до 90 кЭ. Сплавы имели одинаковый состав по Al, но различались составом по Fe и V, соотношение которых варьировалось от 1,47 в образце $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{1.04}$ до 1,7 в сплаве $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$. В результате исследований обнаружено, что при изменении температуры от 2 до 300 К электросопротивление образца $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{1.04}$ уменьшается в 1,7 раза, магнитосопротивление положительное во всем исследованном интервале температур, квадратичное по магнитному полю и не превышает 1%. В то время как для сплава $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$ электросопротивление падает в 19 раз, магнитосопротивление отрицательное, изменяющееся с полем по линейно-квадратичному закону и достигающее 11% при низких температурах и в сильных полях. Продемонстрировано, что наблюдаемые различия в поведении кинетических свойств изученных сплавов можно объяснить появлением особенностей электронного энергетического спектра в виде узкой псевдощели на уровне Ферми, возникновением дефектов и ростом флуктуаций намагниченности, как результат изменения соотношения Fe-V в сплавах $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{1.04}$ и $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$ от 1,47 до 1,7 соответственно.

Ключевые слова: сплавы Fe-V-Al, электро- и магнитосопротивление, намагниченность, отрицательное магнитосопротивление, псевдощель, антиструктурные дефекты

EFFECTS OF CHANGING THE RATIO OF TRANSITION ELEMENTS IN THE KINETIC PROPERTIES OF Fe-V-Al ALLOYS

¹Usik A.Yu., ¹Okulov V.I., ¹Govorkova T.E., ¹Lonchakov A.T.,
¹Emelyanova S.M., ^{1,2}Marchenkov V.V.

¹Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Science,
Ekaterinburg, e-mail: alexandr-usik1990@rambler.ru;

²Ural Federal University, Ekaterinburg

We found the role of the change in the ratio of transition elements in the $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{1.04}$ and $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$ alloys, their electrical and magnetoresistance dependence are measured at temperatures from 2 to 300 K and in magnetic fields up to 90 kOe. The alloys had the same composition in Al, but differed in ratio Fe and V, the ratio of which varied from 1.47 in the sample $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{1.04}$ to 1.7 in the alloy $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$. As a result of the research, it was found that when the temperature changes from 2 to 300 K, the electrical resistance of the sample $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{1.04}$ decreases 1.7 times, the magnetoresistance is positive over the entire temperature range studied, quadratic in the magnetic field and does not exceed 1%. While for the alloy $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$ the electrical resistance drops 19 times, the magnetoresistance is negative, changing with the field according to a linear-quadratic law and reaching 11% at low temperatures and in strong fields. It is shown that, the observed differences in the behavior of the kinetic properties of the studied alloys can be explained by the appearance of features of the electron energy spectrum in the form of a narrow pseudogap at the Fermi level, the occurrence of defects and an increase in magnetization fluctuations as a result of a change ratio Fe-V in $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{1.04}$ and $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$ from 1.47 to 1.7, respectively.

Keywords: Fe-V-Al alloys, electro- and magnetoresistance, magnetization, negative magnetoresistance, pseudogap, antisite defects

Многочисленные исследования электронных свойств сплавов Fe-V-Al с составами вблизи стехиометрического (Fe_2VAl) привели к обнаружению уникальных эффектов, состоящих в кардинальном изменении основных физических параметров и закономерностей их изменения при малых вариациях содержания какого-либо компонента, либо при различных режимах термообработки. Данные сплавы в равновесном состоянии при малом изменении состава вблизи стехиометрии обладают целым рядом интересных особенностей,

которые проявляются в электрических, гальваномагнитных, магнитных и термоэлектрических свойствах, что определяет широкие возможности их практического применения [1–3]. С одной стороны, эти сплавы можно рассматривать в качестве перспективных термоэлектриков [2]. С другой стороны, наличие в исследуемых сплавах заполненной спиновой подзоны с высокой плотностью состояний на уровне Ферми делает их привлекательными объектами для использования в области спинтроники [3].

Ранее в работах [2, 4] было показано, что при малых изменениях содержания немагнитной компоненты (Al) либо соотношения атомов Fe-Al и V-Al в сплавах Fe-V-Al может изменяться как плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми, так и параметры магнитной подсистемы. Эти характерные особенности проявляются в электронных и магнитных свойствах исследуемых металлических систем. Резкие изменения в плотности электронных состояний вблизи E_F , а также появление магнитных неоднородностей (флуктуаций намагниченности) могут наблюдаться и в случае изменения соотношения переходных элементов Fe-V при фиксированном содержании алюминия, что должно проявляться в электронных и магнитных свойствах исследуемых нестехиометрических сплавов. До настоящего времени подобные экспериментальные исследования не проводились. Поэтому цель данной работы – изучение влияния изменения соотношения Fe-V при фиксированном содержании атомов Al на кинетические свойства (электро- и магнитосопротивление) сплавов Fe-V-Al.

Материалы и методы исследования

Сплавы Fe-V-Al были выплавлены в индукционной печи в инертной атмосфере очищенного аргона с трехкратным переплавом для получения лучшей однородности, а затем медленно охлаждены вместе с печью. Чистота исходных компонентов составляла 99,97% – для Fe, 99,91% – для V и 99,99% – для Al. Рентгеноструктурные исследования подтвердили наличие структуры L2₁, характерной для полных сплавов Гейслера. Были синтезированы сплавы с составами $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{1.04}$ и $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$, т.е. при фиксированном содержании атомов Al соотношение атомов переходных элементов Fe-V изменялось от 1,47 до 1,7 соответственно. Образцы для исследований вырезались электроискровым способом и имели форму прямоугольного параллелепипеда с размерами $1,0 \times 2,5 \times 10,0$ мм³. Атомное содержание элементов и однородность образцов определялись при помощи энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием растрового электронного микроскопа Inspect F (FEI Company), оснащенного приставкой для рентгеновского микроанализа EDAX. Погрешность при определении элементного состава образцов составляла ~ 1 ат.%. Элементный анализ состава проводился для центральной части образцов и по краям.

Электро- и магнитосопротивление измерялись по стандартной 4-зондовой методике на постоянном токе с коммутацией направления электрического тока и внешнего магнитного поля в интервале температур (2–300) К в магнитных полях до 10 Т. Эксперименты были проведены в Центре коллективного пользования «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» (ЦКП «ИЦ НПИМ») Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ для образцов $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{1.04}$ и $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$ с разным соотношением содержания атомов переходных элементов Fe и V. Видно, что наблюдаемые зависимости проявляют подобный характер для обоих образцов, но по абсолютной величине электросопротивление сильно отличается при низких температурах ($T < 20$ К) и в высокотемпературной области. Причем сопротивление образца $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$ с большим соотношением содержания атомов Fe-V (1,7) сильнее изменяется с ростом температуры по сравнению с сопротивлением сплава $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{1.04}$. Для более удобного сравнения поведения $\rho(T)$ двух этих сплавов их сопротивление было нормировано на сопротивление при $T = 300$ К (рис. 2). Обнаружено, что при изменении температуры от 2 до 300 К для образца $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$ (соотношение Fe-V – 1,7) сопротивление уменьшается в 19 раз, в то время как для сплава $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{1.04}$ (соотношение Fe-V – 1,47) – в 1,7 раза. Причиной такого сильного различия в поведении удельного электросопротивления $\rho(T)$ при незначительном изменении соотношения содержания атомов переходных элементов Fe-V (содержание атомов Fe отличается на 11 ат.%) может быть, как отличающаяся картина плотности электронных состояний N_E на уровне Ферми, так и характеристики магнитной подсистемы.

Ранее в работе [5] при исследовании теплоемкости сплавов Fe-V-Al было показано, что резкий подъем величины C/T (C – теплоемкость, T – температура) с понижением температуры в сплаве, близком по составу к $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$, может быть обусловлен наличием узкой (≈ 2 мэВ) псевдощели вблизи уровня Ферми. Кроме того, согласно данным из статьи [5] в таких сплавах при перестановке местами атомов Fe и V, а также атомов Fe и Al возникают дефекты (магнитные неоднородности) и, как следствие, появляется дополнительный вклад в магнитный момент.

Учитывая вышесказанное, можно предположить следующее. Во-первых, большое значение остаточного сопротивления $\rho_{\text{ост}}$ сплава $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$ и сильное уменьшение ρ с ростом температуры (рис. 1 и 2) может быть связано с проявлением упомянутой узкой псевдощели в плотности электронных состояний на уровне Ферми. [6] В случае сплава $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{1.04}$ величина $\rho_{\text{ост}}$ также велика (рис. 1), но $\rho(T)$ не так сильно уменьшается с ростом температуры (рис. 2), что можно связать с «замазыванием» псевдоще-

ли при изменении соотношения Fe-V. Во-вторых, если считать, что при перестановке местами атомов Fe и V, а также Fe и Al, антиструктурные дефекты в обоих сплавах образуются пропорционально количеству составляющих их элементов, тогда в сплаве $Fe_{1.87}V_{1.1}Al_{1.03}$ дефектов должно быть больше за счет большего количества пар Fe-Al. Если эти рассуждения верны, то

сплав $Fe_{1.87}V_{1.1}Al_{1.03}$ должен обладать большим значением намагниченности по сравнению с $Fe_{1.76}V_{1.2}Al_{1.04}$, а при наличии ферромагнитной фазы, возможно, и большим отрицательным вкладом в магнитосопротивление. Поэтому были измерены полевые зависимости намагниченности, а также полевые и температурные зависимости магнитосопротивления данных сплавов.

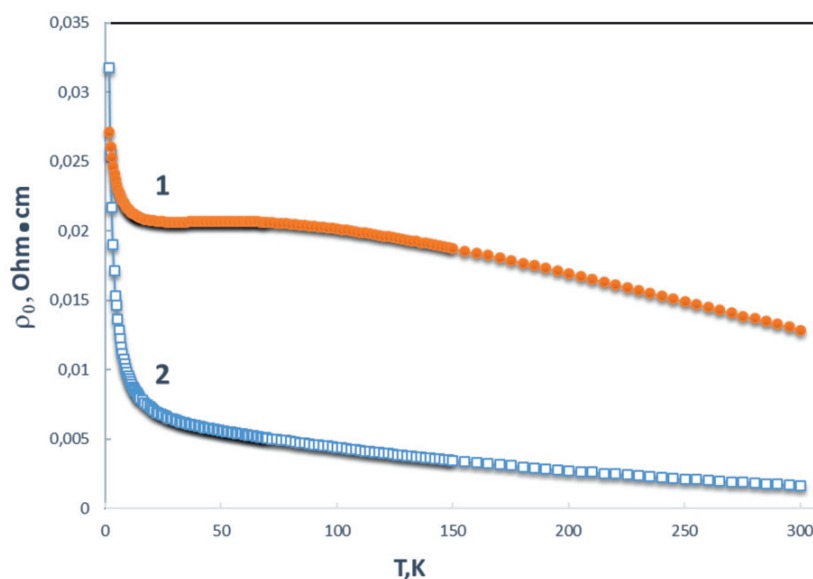


Рис. 1. Зависимость удельного электросопротивления от температуры для образцов $Fe_{1.76}V_{1.2}Al_{1.04}$ (кривая 1) и $Fe_{1.87}V_{1.1}Al_{1.03}$ (кривая 2)

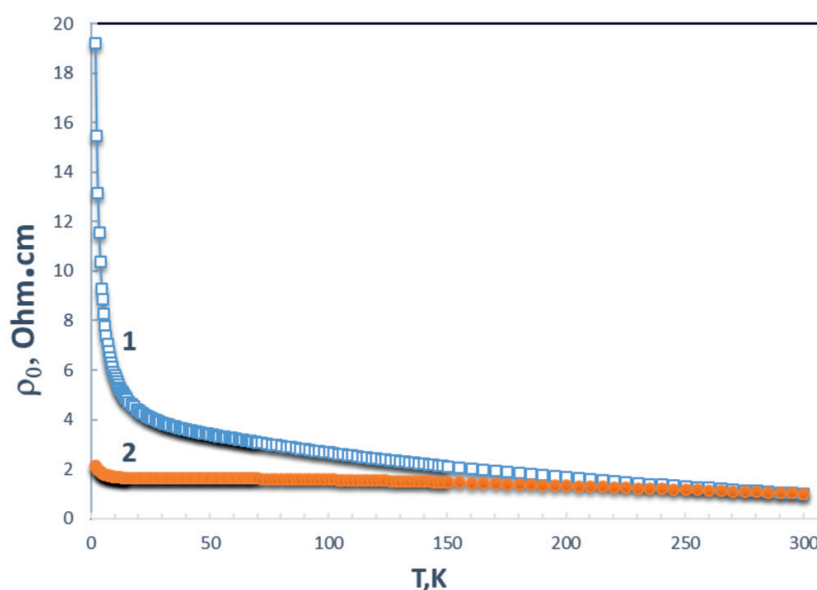


Рис. 2. Зависимость нормированного электросопротивления (ρ/ρ_{300K}) от температуры для образцов $Fe_{1.87}V_{1.1}Al_{1.03}$ (кривая 1) и $Fe_{1.76}V_{1.2}Al_{1.04}$ (кривая 2)

Исследования намагниченности показали, что при $T = 2\text{ K}$ в поле 30 кЭ для образца $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{1.04}$ с меньшим соотношением Fe-V намагниченность $\sigma_{4.2\text{K}} = 0,15\text{ ед.г/г}$, а для образца $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$ с большим соотношением Fe-V $\sigma_{4.2\text{K}} = 0,20\text{ ед.г/г}$. Кроме того, для образца $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$ наблюдается гистерезис намагниченности, что может быть связано с наличием ферромагнитной фазы. Если это действительно так, то в сплаве $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$, в отличие от образца $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{1.04}$, вклад в магнитосопротивление, обусловленный рассеянием носителей тока на магнитных неоднородностях, дол-

жен преобладать над вкладом от обычного лоренцевского закручивания.

На рис. 3–5 представлены температурные и полевые зависимости относительного магнитосопротивления $(\rho(H) - \rho(0))/\rho(0)$ (где $\rho(H)$ – удельное сопротивление образца в магнитном поле, $\rho(0)$ – удельное сопротивление образца при отсутствии магнитного поля). Из рис. 3 и вставки к нему видно, что магнитосопротивление сплава $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{1.04}$ положительное во всем исследованном интервале температур, в то время как в сплаве $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$ оно отрицательное.

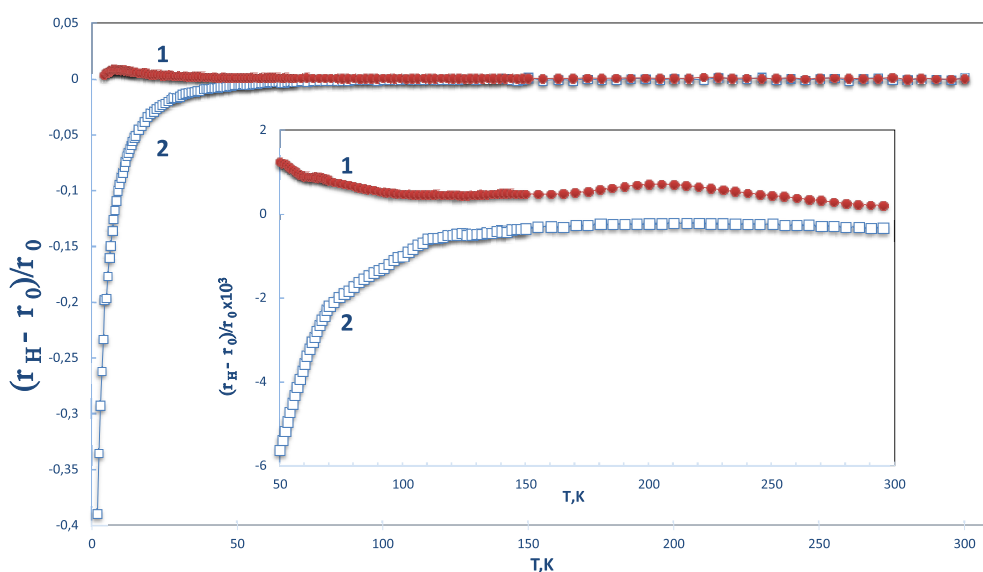


Рис. 3. Температурная зависимость поперечного магнитосопротивления для образцов $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{1.04}$ (кривая 1) и $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$ (кривая 2) в поле 90 кЭ . На вставке: более подробно – температурная зависимость поперечного магнитосопротивления для этих же образцов в интервале температур $(50\text{--}300)\text{ K}$

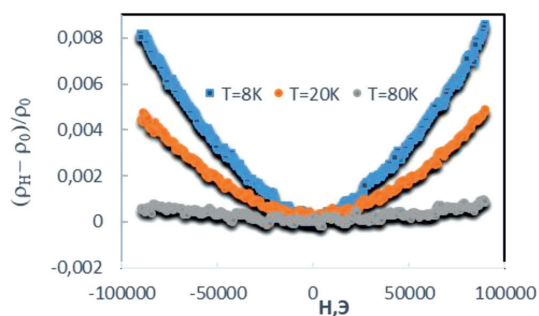


Рис. 4. Полевые зависимости магнитосопротивления образца $\text{Fe}_{1.76}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{1.04}$ при разных температурах

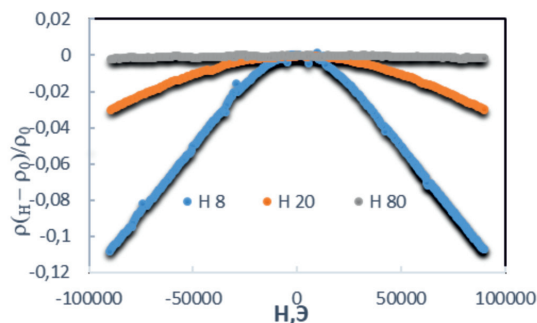


Рис. 5. Полевые зависимости магнитосопротивления образца $\text{Fe}_{1.87}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{1.03}$ при разных температурах

Известно, что в случае слабых эффективных магнитных полей, когда $l/r_H \ll 1$ (l – длина свободного пробега, r_H – ларморовский радиус), магнитосопротивление положительное и квадратичное по магнитному полю H в немагнитных металлах, отрицательное и, как правило, квадратичное или линейно-квадратичное по H в магнетиках [7], когда рассеяние носителей тока на магнитных неоднородностях является преобладающим механизмом рассеяния. Как видно из рис. 4, магнитосопротивление сплава $Fe_{1.76}V_{1.2}Al_{1.04}$ положительное, относительно небольшое (напр., при $T = 8$ К оно меньше 1% в поле 90 кЭ), изменяющееся с полем по закону, отличающемуся от линейного. В случае образца $Fe_{1.87}V_{1.1}Al_{1.03}$ (рис. 5) магнитосопротивление отрицательное во всем изученном интервале температур, а при $T = 8$ К его величина около 11% в поле 90 кЭ. Полученные результаты подтверждают высказанное выше предположение о том, что при переходе от сплава $Fe_{1.76}V_{1.2}Al_{1.04}$ к сплаву $Fe_{1.87}V_{1.1}Al_{1.03}$ и увеличении соотношения переходных элементов Fe-V от 1,47 до 1,7 происходит рост неоднородности намагниченности, приводящий к дополнительному рассеянию носителей заряда и изменению величины и знака магнитосопротивления.

Заключение

Таким образом, показано, что при изменении соотношения Fe-V в сплавах $Fe_{1.76}V_{1.2}Al_{1.04}$ и $Fe_{1.87}V_{1.1}Al_{1.03}$ от 1,47 до 1,7 соответственно, происходит перестановка местами атомов железа и ванадия, а также железа и алюминия. Это приводит к появлению особенностей электронного энергетического спектра в виде узкой псевдощели, возникновению дефектов и, как следствие,

росту флуктуаций намагниченности, что сильно проявляется в электронных кинетических свойствах (электро- и магнитосопротивление) сплавов Fe-V-Al.

Работа выполнена по плановому государственному заданию (тема «Электрон» № АААА-А18-118020190098-5) при частичной поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00618.

Список литературы

1. Nishino M., Kato S. Asano. Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type Fe_2VAl compound. Phys. review letters. 1997. vol. 79. № 10.
2. Sato K., Naka T., Taguchi M., Nakane T., Ishikawa F., Yamada Y., Takaesu Y., A. de Visser, Matsushita A. Weak itinerant ferromagnetism in Heusler-type $Fe_2VAl_{0.95}$. Phys. Rev. B 82. 2010. Vol. 82. Iss. 10.
3. Sandaiyi Y., Ide N., Nishino Y., Ohwada T., Harada S., Soda K., Jpn J.. Off-stoichiometric effects on thermoelectric properties of Fe_2VAl -based compounds. Soc. Powder and Powder Metal. 2010. vol. 57. 207 p.
4. Lonchakov A.T., Marchenkov V.V., Okulov V.I., Govorkova T.E., Okulova K.A., Bobin S.B., Deryushkin V.V., Emel'yanova S.M., Usik A.Yu., Weber H.W. Revealing the low-temperature effect of strengthening the magnetism of iron-vanadium-aluminum alloy upon small variation of the non-transition element content in the stoichiometric composition. Low temperature physics. 2016. V. 42. P. 230–231.
5. Лончаков А.Т., Марченков В.В., Подгорных С.М., Окулов В.И., Окулова К.А., Говоркова Т.Е., Емельянова С.М. Исследование особенностей электронной плотности состояний слабонестехиометрических сплавов Fe-V-Al с помощью анализа низкотемпературной теплоемкости // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. С. 34.
6. Lakhan Bainsla, Mallick A.I., M. Manivel Raja, A.K. Nigam, B.S.D. Ch.S. Varaprasad Y.K. Takahashi, Aftab Alam, K.G. Suresh, K. Hono. Spin gapless semiconducting behavior in equiatomic quaternary $CoFeMnSi$ Heusler alloy. 2015 PHYSICAL REVIEW B Vol. 91, Iss. 10. 1 March 2015. P. 104408.
7. Овешников Л.Н., Кульбачинский В.А., Давыдов А.Б., Аронзон Б.А. Аномальный эффект Холла в 2D-гетероструктуре: квантовая яма $GaAs/InGaAs$ с отделенным d-слоем Mn // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 100. вып. 9. С. 648–653.