

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 669.24'234 : 537.621.2

ТЕРМОЭДС В АМОРФНЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ СПЛАВАХ

А. Д. Арсеньева, А. В. Ведяев, Р. П. Васильева, А. Б. Грановский,
Г. М. Мяликгульев, А. В. Печенников, А. Ф. Прокошин, С. М. Стадник

(кафедра магнетизма)

Существующая теория термоэдс аморфных ферромагнетиков обобщена на случай d-подобных носителей тока. Измерена термоэдс сплавов Fe—Ni—Si—В и Fe—Co—Cr—Si—В в широком интервале температур. Экстремум в температурной зависимости термоэдс, характерный для аморфных ферромагнетиков, после кристаллизации становится более резко выраженным. Эта особенность объясняется превалированием вклада неупругого рассеяния при кристаллизации.

Термоэлектрические эффекты весьма чувствительны к особенностям микроструктуры сплавов: электронному спектру, типу носителей тока и характеру их взаимодействия с ионной и магнитной подсистемами и т. п. [1]. Аморфные ферромагнитные сплавы (АФМС) переходных металлов являются в этом отношении чрезвычайно сложными системами. Поэтому с теоретической точки зрения задача описания зависимости термоэдс от температуры и состава АФМС достаточно трудна и до настоящего времени не получила вполне адекватного решения. Одним из успешных результатов использования дифракционной модели Фабера—Займана [2] явилось объяснение на основе формулы Мотта [3], справедливой для упругого рассеяния носителей тока, линейной зависимости $S(T)$, наблюдающейся в немагнитных аморфных сплавах и в АФМС выше температуры Кюри T_c . В ферромагнитной области, однако, температурная зависимость термоэдс S существенно отклоняется от линейной, причем в интервале $0 < T < T_c$ обнаруживается экстремум [4—6]. Объяснение указанных аномалий впервые было дано Коренблитом [7] в рамках двухтоковой модели [8, 9]. Согласно этой модели, времена релаксации τ упругого рассеяния (на структурном беспорядке) носителей тока с поляризацией спина по (τ_{\uparrow}) и против (τ_{\downarrow}) намагниченности различны и много меньше характерного времени t переходов между спиновыми подзонами, происходящих за счет неупругого рассеяния на магнитных неоднородностях. В работе [7] показано, что именно вклад неупругого рассеяния носителей тока на магнитной подсистеме сплава, имеющий вид

$$S_{\text{inel}} = \frac{k_B}{e} \frac{(\tau_{\uparrow} - \tau_{\downarrow})}{t}, \quad (1)$$

приводит к появлению экстремума в температурной зависимости $S(T)$. Такой же вывод сделан и в более подробной работе Герцера [10], где

получены температурные зависимости вкладов когерентного (S_{coh}) и некогерентного (S_{inc}) рассеяния вида $S_{\text{coh}} \sim T/T_c$; $S_{\text{inc}} \sim (T/T_c)^{3/2}$ (T_c — температура Кюри сплава).

В работах [7] и [10] предполагалось, что плотности состояний носителей тока с противоположной поляризацией спинов на уровне Ферми совпадают. Этот случай соответствует $s(p)$ -подобным носителям. Для них различие τ_{\uparrow} и τ_{\downarrow} связано с неравной (в силу обменного расщепления) заполненностью d -состояний со спином вдоль и против намагнитченности, в которые при рассеянии возможен переход $s(p)$ -подобных состояний. Детальный анализ экспериментальных данных для сплавов $\text{Fe}_x\text{Ni}_{80-x}\text{V}_{20}$, выполненный в рамках такого подхода в работе [6], показал, что теория [10] приводит к значениям термоэдс, значительно меньшим, чем измеренные. В целом ряде работ (см., напр., [11, 12]) получено, что в аморфных сплавах переходных металлов не только $s(p)$ -, но и d -подобные состояния участвуют в переносе заряда, играя в некоторых случаях определяющую роль. В теоретической части настоящей работы проведено обобщение результатов работ [7] и [10] на случай d -подобных носителей тока. В экспериментальной части приводятся результаты измерений $S(T)$ для аморфных и кристаллических ферромагнитных сплавов $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Cr}-\text{Si}-\text{V}$ и $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Si}-\text{V}$, указывающие, по мнению авторов, на участие d -состояний в формировании температурной зависимости $S(T)$.

Для обобщения результатов работ [7] и [10] на случай d -подобных носителей тока была учтена возможность значительного различия их плотностей состояний на уровне Ферми для подзон с противоположной поляризацией спинов ($N_{d,F}^{\uparrow} \neq N_{d,F}^{\downarrow}$), а также большая по сравнению с $s(p)$ -состояниями величина производной плотности d -состояний на уровне Ферми. Неупругое рассеяние электронов проводимости на магнитных неоднородностях сплава рассматривалось в спин-волновом приближении. Наличие малого параметра τ/t позволяет решать систему уравнений Больцмана для спиновых подзон итерациями по этому параметру [7]. Детали расчета содержатся в работе [13]. Полная термоэдс S представима в виде суммы вкладов упругого рассеяния на структурном беспорядке S_{el} и неупругого S_{inel} — на магнонах:

$$S = S_{\text{el}} + S_{\text{inel}}. \quad (2)$$

Выражение для первого вклада является обобщением формулы Мотта для случая двух обменно расщепленных зон:

$$S_{\text{el}} = (-\pi^2/3) (k_B/e) (k_B/E_F) (\xi_{\uparrow} + \xi_{\downarrow}); \quad \xi_{\uparrow(\downarrow)} = \frac{E_F}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma_{\uparrow(\downarrow)}}{\partial E} \right) \Big|_{E_F}, \quad (3)$$

где $\sigma_{\uparrow(\downarrow)}$ — парциальная электропроводность для зоны с поляризацией спина по (против) намагнитченности, $\sigma = \sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}$ — полная электропроводность.

Вклад неупругого рассеяния выражается в виде

$$S_{\text{inel}} = S_1 + S_2 = \frac{k_B}{e\sigma} \left(\frac{\tau_{\uparrow}\sigma_{\downarrow}}{t_{\uparrow\downarrow}} - \frac{\tau_{\downarrow}\sigma_{\uparrow}}{t_{\downarrow\uparrow}} \right) + \frac{k_B}{e\sigma} \left(\frac{\tau_{\uparrow}\sigma_{\uparrow}}{t_{\uparrow\uparrow}} - \frac{\tau_{\downarrow}\sigma_{\downarrow}}{t_{\downarrow\downarrow}} \right), \quad (4)$$

где $t_{\sigma\sigma'}$ имеют смысл эффективных времен релаксации неупругих процессов рассеяния. Величины $t_{\sigma\sigma'}^{-1}$ и $t_{\sigma\sigma'}^{-1}$ представимы в виде суммы вкладов когерентного и некогерентного рассеяния:

$$t_{\sigma\sigma'}^{-1} = t_{\sigma\sigma', \text{coh}}^{-1} + t_{\sigma\sigma', \text{inc}}^{-1} (\sigma, \sigma' = \uparrow, \downarrow), \quad (5)$$

которые определяются выражениями

$$t_{\sigma\sigma', \text{coh}}^{-1} = t_{\sigma\sigma', \text{inc}}^{-1} = \frac{\Omega}{4\pi} \frac{(JS)^2}{\hbar^2 v_F^{\sigma}} \frac{k_B T}{D} \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x - 1)^2}; \quad (6)$$

$$t_{\sigma\sigma', \text{inc}}^{-1} = \frac{m\Omega}{16\pi} \frac{(JS)^2}{\hbar E_F} \left(\frac{k_B T}{D}\right)^{3/2} (a_1 - a_3) \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} \frac{x^{5/2} e^x dx}{(e^x - 1)^2}; \quad (7)$$

$$t_{\sigma\sigma', \text{inc}}^{-1} = \frac{m\Omega}{16\pi} \frac{(JS)^2}{\hbar E_F} \left(\frac{k_B T}{D}\right)^{3/2} a_1 \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} \frac{x^{5/2} e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (8)$$

Здесь m — число электронов проводимости на атом, JS — средняя энергия обменного взаимодействия, D — коэффициент жесткости магнетонного спектра, $a_n(2k_F)$ — момент парного магнитного структурного фактора порядка n , определяемый согласно [10]:

$$a_n(2k_F^{\sigma}) = (n+1) \int_0^1 \sum_{\alpha, \beta} \frac{J_{\alpha} S_{\alpha} J_{\beta} S_{\beta}}{(JS)^2} \left[\frac{1}{N} \sum_{n, m} \exp\{iq(\mathbf{R}_n^{\alpha} - \mathbf{R}_m^{\beta})\} - N\delta_{q,0} \right] \left(\frac{q}{2k_F^{\sigma}}\right)^n d\left(\frac{q}{2k_F^{\sigma}}\right). \quad (9)$$

В последнем выражении \mathbf{R}_n^{α} — радиус-вектор атома сорта α , находящегося в узле n . Верхний предел интегрирования в выражениях (6) — (8) определяется максимальной энергией магнона $y_{\max} = D\chi_{\max}^2/k_B T$ и по порядку величины $y_{\max} \sim T_c/T$, что позволяет считать при достаточно низких температурах $y_{\max} \rightarrow \infty$. Нижний предел интегрирования в выражении (6) обусловлен наличием расщепления подзон $y_{\min} = D|k_F^{\uparrow} - k_F^{\downarrow}|^2/k_B T$. Для s -подобных состояний это расщепление вызвано подмагничивающим действием локализованных магнитных моментов и для них $y_{\min} = (JS/E_F)^2 (Dk_F^2/k_B T) = T_0/T$, где $T_0 = (10^{-2} \div 10^{-3})T_c$ и поэтому для s -подобных состояний можно положить $y_{\min} = 0$. Для d -подобных состояний $y_{\min} \simeq (\Delta/E_F)^2 (Dk_F^2/k_B T)$, где Δ — обменное расщепление d -состояний, которое сравнимо с шириной d -зоны. Это приводит к тому, что для d -состояний y_{\min} и y_{\max} одного порядка величины, и для них когерентный вклад «вымораживается».

Формулы (4), (5) являются прямым обобщением результатов работ [7, 9] для магнитного вклада в термоэдс на случай $k_F^{\uparrow} \neq k_F^{\downarrow}$, $N_F^{\uparrow} \neq N_F^{\downarrow}$, реализующийся, когда основными носителями тока в ферромагнитном сплаве являются d -подобные электроны. Отметим, что учет различия плотностей состояний на уровне Ферми для рассматриваемых зон приводит к появлению в выражении для S_{inel} нового члена вида

$$S_1 = \frac{k_B}{e\sigma} \left(\frac{\tau_{\uparrow}\sigma_{\downarrow}}{t_{\downarrow\uparrow}} - \frac{\tau_{\downarrow}\sigma_{\uparrow}}{t_{\uparrow\downarrow}} \right), \quad (10)$$

который обращается в нуль при условии $N_F^{\uparrow} = N_F^{\downarrow}$, так как при этом $\tau_{\uparrow}\sigma_{\downarrow} = \tau_{\downarrow}\sigma_{\uparrow}$ и $t_{\downarrow\uparrow} = t_{\uparrow\downarrow}$. Как видно из (6) — (8), некогерентное рассеяние вносит в оба слагаемых S_{inel} вклад, пропорциональный $(k_B T/D)^{3/2}$,

и приводит к появлению зависимости от моментов структурного фактора первого порядка для S_2 и разности моментов первого и третьего порядков для S_1 . Вклады процессов когерентного рассеяния, пропорциональные $k_B T/D$, одинаковы для S_1 и S_2 . К выражению (4) полностью применимы аргументы работы [7], приводящие к выводу о возможном наличии экстремума в температурной зависимости термоэдс. Действительно, если положить $t_{\sigma\sigma'} = t_{\sigma\sigma} = t$, то (4) переходит в выражение, полученное в [7]:

$$S_{inel} = \frac{k_B}{e} \frac{\tau_{\uparrow} - \tau_{\downarrow}}{t}. \quad (11)$$

Таким образом, величина вклада неупругого рассеяния определяется отношением τ/t времен релаксации упругих и неупругих процессов рассеяния электронов проводимости на примесях и магнонах соответственно. Оценки, аналогичные оценкам [7, 10], дают величины для вклада как s -, так и d -подобных электронов $S_{inel} \sim 1 \div 10$ мкВ/К при $T \approx 300$ К.

При выводе выражений (6)—(8) рассматривалась область низких температур, где справедливо спин-волновое приближение. АФМС являются высокорезистивными системами, и в них длина свободного пробега носителей тока (особенно d -подобного типа) незначительно превышает среднее межатомное расстояние. В этом случае неэффективность рассеяния носителей тока на длинноволновых спиновых возбуждениях [14] уменьшает величину S_{inel} и ослабляет температурную зависимость $S(T)$.

Вклад упругого рассеяния S_{el} можно записать в виде

$$S_{el} = (\pi^2/3) (k_B/e) (T/T_0^{\sigma}), \quad (12)$$

где $(T_0^{\sigma} k_B)^{-1} = N_F^{-1} (\partial N^{\sigma} / \partial E) |_{E_F}$. В случае сплавов переходных металлов, характеризующихся большой производной плотности состояний на уровне Ферми, величина $|N_F^{-1} (\partial N^{\sigma} / \partial E) |_{E_F}$ составляет порядка 100 Ry^{-1} [12], что дает при $T=300$ К $S_{el} \approx 10$ мкВ/К. Таким образом, упругое рассеяние d -состояний вносит в термоэдс сплавов переходных металлов вклад, сравнимый с вкладом неупругого рассеяния. Более того, этот вклад может определять и нелинейную зависимость $S(T)$ от температуры (в том числе и экстремум) при наличии температурной зависимости производной плотности состояний d -состояний.

Обратимся теперь к анализу полученных экспериментальных данных. Образцы аморфных ферромагнитных сплавов Fe—Co—Cr—Si—В и Fe—Ni—Si—В были получены методом быстрой закалки из расплава. Измерения проводились потенциометрическим методом при помощи нановольтметра типа Ф-128/1 в интервале температур $100 \div 900$ К, включающем температуру Кюри сплавов и область многоступенчатой кристаллизации. Результаты измерений термоэдс для аморфного и кристаллического состояний приведены на рис. 1 для сплавов Fe—Ni—Si—В и рис. 2—для сплава Fe—Co—Cr—Si—В. Термоэдс указанных сплавов обнаруживает минимум в исследованном интервале температур, причем в кристаллическом состоянии абсолютная величина термоэдс возрастает и минимум становится более выраженным. В сплаве с большим содержанием Cr (рис. 2) в аморфном состоянии наблюдается почти линейная температурная зависимость термоэдс, однако после кристаллизации появляется отчетливый минимум, как и в остальных случаях.

Измеренная величина термоэдс находится в соответствии со сделанными оценками. Близкая к линейной зависимость термоэдс от температуры сплава Fe—Co—Cr—Si—B, по-видимому, обусловлена участием в переносе тепла d -подобных состояний, для которых существен упругий вклад (12), а неупругий вклад подавляется неэффективностью рассеяния на магнонах [14]. В кристаллическом состоянии доминирующим во всех исследованных сплавах становится вклад неупругого рассеяния, приводящий к минимуму $S(T)$. Это связано, во-первых,

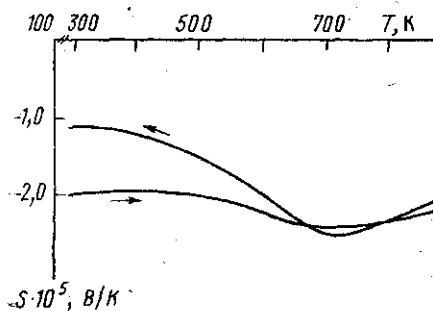


Рис. 1. Температурная зависимость термоэдс S сплава $Fe_{77}Ni_1Si_{16}B_{13}$: \rightarrow — аморфное состояние; \leftarrow — состояние образца после кристаллизации

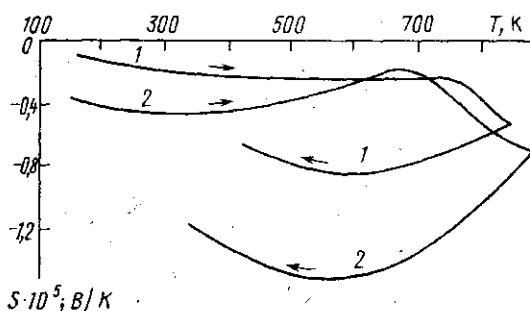


Рис. 2. Зависимость от температуры термоэдс сплавов $Fe_{74}Co_3Cr_3Si_5B_{15}$ (1) и $Fe_{79.8}Co_{0.1}Si_5B_{15}$ (2): \rightarrow — аморфное состояние; \leftarrow — состояние образца после кристаллизации

с тем, что в менее резистивном кристаллическом состоянии роль d -состояний в переносе уменьшается, и, во-вторых, с тем, что при кристаллизации время релаксации упругого рассеяния τ увеличивается, а характерное время неупругого рассеяния существенно не изменяется, что приводит к возрастанию параметра τ/t , определяющего неупругий «магнитный» вклад в термоэдс.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Займан Дж. Электроны и фононы. М., 1962. [2] Faber T. E., Ziman J. M. // *Phil. Mag.* 1965. 11, N 109. P. 153. [3] Займан Дж. // *Физика металлов. Ч. 1. Электроны*. С. 173. [4] Bhatia S. N., Joshi P. B. // *J. Magn. and Magn. Mat.* 1986. 54—57. P. 255. [5] Svoboda P., Vasek P. // *Ibid.* 1986. 62, N 2—3. P. 27. [6] Kettler W. H., Kaul S. N., Rosenberg M. // *Phys. Rev.* 1989. B 39, N 9. P. 6140. [7] Korenblijt I. Ya. // *J. Phys. F: Metal Phys.* 1982. 12, P. 1259. [8] Mott N. F. // *Adv. in Phys.* 1964. 13, N 51. P. 325. [9] Campbell I. A., Fert A. // *J. Phys. F: Metal Phys.* 1976. 6, N 5. P. 849. [10] Herzer G. // *J. Magn. and Magn. Mat.* 1984. 45, N 2. P. 345. [11] Bailentine L. E. // *Rapidly Quenched Metals* // Ed. by S. Steeb, H. Warlimont. Amsterdam, North Holland. 1985. V. 1. P. 981. [12] Ostermeier H., Krey U. // *Mat. Sci. and Engineering (Switzerland)*. 1988. 99. P. 273. [13] Арсеньева А. Д. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1990. [14] Арсеньева А. Д., Ведяев А. В., Грановский А. Б. // *ФТТ*. 1989. 31, № 7. С. 227.

Поступила в редакцию
28.11.90