

Zárójelentés (OTKA K 101456)

Kutatásunkat több kedvezőtlen esemény befolyásolta. 2013-ban a programban résztvevő két kutató (Kemény Tamás és Vincze Imre) munkaszerződését az új törvényi előírásoknak megfelelően megszüntette a Wigner Fizikai Kutatóintézet, ezek után részvételük önkéntes volt a projektben.

2015 elején intézetünkben (Wigner FK SZFI) leállt a mágneses SQUID és nagymágneszerű Mössbauer mérések számára nélkülözhetetlen cseppfolyós hélium előállítás, ami az alacsonyhőmérsékleti mágneses mérések lezáratlanságát okozta. Ennek oka a cseppfolyósítást végző munkatárs kilépése és a cseppfolyósító berendezés meghibásodása volt. A Wigner FK új munkatársat nem vett fel, az elöregedett, felújításra szoruló berendezés és a bonyolult héliumvisszagyjűjtő rendszer hibáinak javítása a projektben résztvevő munkatársaim (Kaptás Dénes, Kiss László, Bujdosó László) több hónapig tartó gondos munkája árán sikerült. A héliumcseppfolyósítást folyamatos üzemmenetben 2015 decemberére sikerült újraindítaniuk. Ezért kértük a pályázat időtartamának egy éves meghosszabbítását változatlan költségvonzattal, amelyet az OTKA engedélyezett.

Kutatásainkban saját mágneses, Mössbauer és kalorimetrikus méréseinket itthoni és külföldi kooperációban elektronmikroszkópos és röntgendiffrakciós vizsgálatokkal egészítettük ki amorf átmenetifém-metalloid ötvözeteken, átmenetifém-metalloid multirétegeken és félfémesnek tartott Heusler ötvözeteken. Eredményeinket különböző kooperációkban végzett elméleti számításokkal egészítettük ki. A következőkben ismertetem az egyes nagyobb területeken végzett munkát: részletesebben ott, ahol még nem történt meg az eredmények részletes publikációja és röviden ott, ahol ezek a nemzetközi folyóiratokban publikált cikkek rendelkezésre állnak.

Amorf átmenetifém-metalloid ötvözetek

Amorf Fe-Mn-B ötvözetek mágneses tulajdonságainak nyomásfüggését vizsgáltuk és az eredményeket egy inhomogén itineráns modell keretében értelmeztük. (J. Phys.: Condens. Matter 25, 346002, 2013)

A magnetokalorikus hatást tanulmányoztuk B-ban gazdag FeZrBCu amorf ötvözetekben és ennek növekedését figyeltük meg. Ezt annak tulajdonítottuk, hogy az erős B-Zr kölcsönhatás következtében megnő a Fe mágneses momentuma. (J. Alloys Comp. 622 756, 2015)

A mágneses entrópia változásának (ΔE) a fázisátalakulás hőmérsékletétől távol érvényes elméleti ténnyfüggését használtuk fel arra, hogy egy fcc $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ és bcc $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ fázisokból álló kompozit anyag ΔE -jének ténnyfüggését elemezzük. Az analízis során nem kölcsönható fázisokat tételeztünk fel és az eredmények (pl. a fáziskoncentrációk) jó egyezésben voltak röntgendiffrakcióból és Mössbauer-spektroszkópiából kapott mikroszerkezeti adatokkal. Megbecsültük a közelítés érvényességi tartományát. A kapott eredmények felhasználhatók szennyezők magnetokalorikus járulékának elkülönítésére kompozitokban. (J. Alloys Comp. 646, 101-105, 2015)

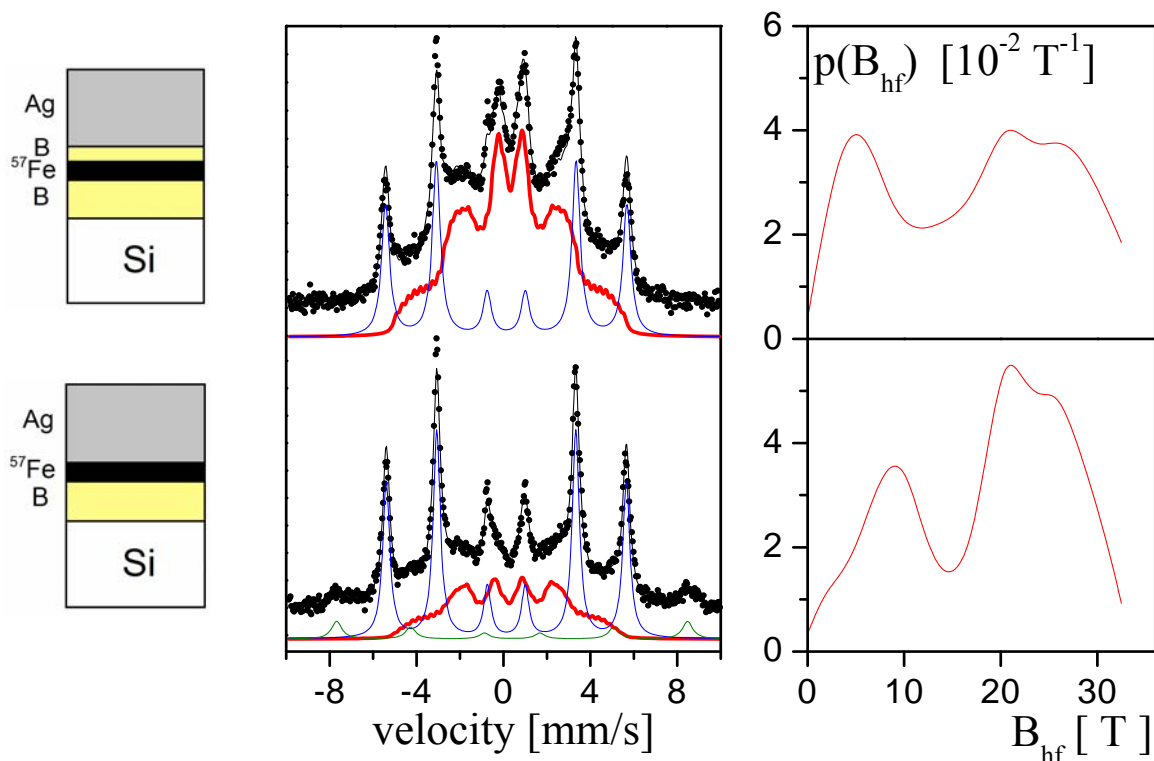
A szuperparamágnesség jól ismert jelenség, mely pl. korlátozza az információtároláshoz használható mágneses klaszterek minimális térfogatát. Legtöbbször a spinek *homogén rotációval* fordulnak meg, melynek során a klaszterek anizotrópiája ellenében történik a forgás. Egy tankönyvből ismert másik spin-átfordulási mechanizmus a *curling*, amelynél a forgás során az egyes spinek nem maradnak párhuzamosak, hanem egymáshoz képest elfordulnak a kicserélődési erők ellenében. Kiszámoltuk az energiagátat curling esetén nulla térben. Curling-típusú spin-átfordulási mechanizmuson alapuló klaszter-üveg-modellt alkalmaztunk Fe-dús $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x = 7-12$) fémüvegek nyomásfüggő alacsonyhőmérsékleti anomális viselkedésének magyarázatára. Bár

számos kísérleti eredmény az anizotrópia-típusú modellel is magyarázható, a mi értelmezésünk a kísérleti tények egyszerűbb és átfogóbb magyarázatát adja. (Phys. Rev. B 93, 214424, 2016)

Atomi depozícióval előállított multiréteg minták határrétegi és mágneses tulajdonságai

Folytattuk a különböző nemzetközi együttműködések keretei között végzett munkáinkat a granuláris Fe-Ag multirétegek mágneses tulajdonságainak felderítésére. Régóta ismeretes volt, hogy az ultravékony, 1nm vagy az alatti nominális vastagságú Fe rétegeket tartalmazó multirétegek szuperparamágneses tulajdonságot mutatnak, azaz a mágnesezettség iránya időben változó. Ennek oka a Fe réteg klaszteres növekedése az Ag rétegen, aminek következtében kis nominális Fe vastagságok esetén (≤ 1 nm) nem alkot összefüggő réteget. Elsőként vizsgáltuk, hogy az ún. szuperparamágneses blokkolási hőmérséklet (T_B) hogyan változik a rétegszám növelésével Fe/Ag granuláris multirétegek esetében. A mágnesezettség mérések T_B jelentős mértékű növekedését mutatták a 20K – 150K tartományban amint a Fe-Ag rétegpárok számát 1 és 10 között változtattuk, de tovább növelve a rétegszámot már nem volt tapasztalható változás. A minták szobahőmérsékleti Mössbauer spektrumában tapasztalt izomér eltolódás és kvadrupól felhasadás változatlan mértéke arra engedett következtetni, hogy a szuperparamágneses Fe tartományok mérete nem különbözött a mintákban és korábbi alacsony hőmérsékleti méréseink a mágneses anizotrópia jelentős változását sem valószínűsítették. A T_B nagymértékű rétegszámfüggésének egy lehetséges oka a mágneses rétegek közötti dipól-dipól kölcsönhatás és az adott nominális Fe rétegvastagság (0.4nm) mellett tapasztalható merőleges mágneses anizotrópia (azaz a spontán mágnesezettség a minta síkjára merőleges irányú) együttes hatása. Együttműködő partnereink Monte-Carlo szimulációs számolásai megmutatták, hogy a szomszédos rétegek közötti dipól-dipól kölcsönhatás erőteljesebb síkjában fekvő mágnesezettség esetén. (*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 401, 386-390 (2016))

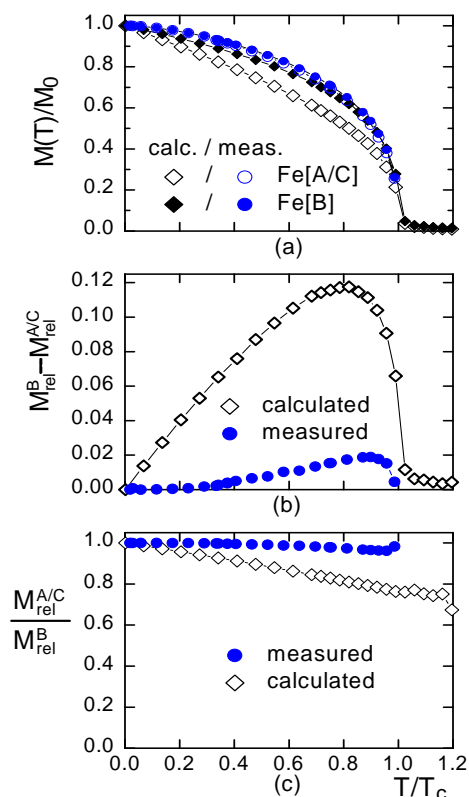
A mintanövesztés során a nanorétegek között kialakuló határrétegi ötvözetek meghatározó szerepet játszanak a multiréteg fizikai tulajdonságaiban. Két elem közötti határrétegi ötvözet összetételét és kiterjedtségét általában befolyásolja a két elem növesztési sorrendje, ami multirétegek esetén egy réteg két oldalán különböző határréteget eredményezhet. Ez az úgynevezett határrétegi asszimetria a több elemi rétegből felépülő multirétegek vagy az alkalmazásokban gyakran előforduló bonyolultabb rétegstruktúrák esetén válik különösen fontossá, ahol a rétegsorrend különbözősége alapvetően különböző tulajdonságokat eredményezhet. Ezt figyeltük meg Fe, B és Ag rétegekből felépített különböző rétegsorrendű multirétegekben. A Fe/B/Ag (a növesztés sorrendjében jelölve) rétegsorrendű multirétegekben a rétegek hullámossága és felületi durvasága sokkal nagyobb volt, mint a Fe/Ag/B rétegsorrendű mintákban. Ez elsősorban az Ag réteg B-ra történő klaszteres növekedésének tudható be. Az emiatt létrejövő morfológiai különbözőség a Fe és a B közötti keveredés mértékére is hatással volt. Mössbauer spektroszkópiai méréseink azt mutatták, hogy a határrétegi amorf Fe-B ötvözet B koncentrációja nagyobb volt Fe/B/Ag rétegsorrend, mint a Fe/Ag/B esetben. A Fe/B és B/Fe határrétegek között tisztán csak a Fe és B növesztési sorrendjéből származó különbséget háromrétegű B/Fe/B és B/Fe/Ag mintapárok összehasonlításával vizsgáltuk. Konverziós elektron Mössbauer spektroszkópiai (CEMS) mérésekkel megmutattuk, hogy az amorf Fe/B és a B/Fe határréteg vastagsága közel azonos és mindkettőben széles koncentráció-eloszlás van, de a Fe/B határréteg átlagos B koncentrációja kb. 6%-al nagyobb (*Physical Review B* 85, 195429 (2012)).



Si/5 nm B/2.5 nm ^{57}Fe /2 nm B/10 nm Ag és Si/5 nm B/2.5 nm ^{57}Fe /10 nm Ag mintapárok CEMS spektruma 15K-en. Az illesztett kék, piros és zöld alspektrumok rendre a bcc-Fe, amorf Fe-B és kis mennyiségű vasoxid járulékát mutatják. Látható, hogy az amorf Fe-B spektrumának alakja különbözik a két esetben, amit az illesztett hiperfinom téreloszlások (jobb oldali ábra) is mutatnak. A két spektrum különbsége azt mutatja, hogy a felső Fe/B határréteg B-dúsabb, mint az alsó B/Fe határréteg.

A Fe és a MgO közötti határfelület tulajdonságai fontosak a mágneses alagútellenállás (TMR) vagy a magnetoelektromos jelenségek lehetséges spintronikai alkalmazása számára kialakított heteroszerkezetek szempontjából. MgO szubsztrátra növesztett és MgO fedőréteggel borított különböző vastagságú ^{57}Fe rétegeket vizsgálva, Mössbauer spektroszkópiai mérések segítségével megmutattuk, hogy 8 monoréteg Fe mennyiség alatt a minták szuperparamágnesesek, ami a Fe réteg klaszteres növekedésére mutat. Alacsonyhőmérsékleti CEMS mérések analízisével bizonyítékát adtuk annak, hogy a határfelület kémiaileg éles, nem képződik sem $\text{Fe}_{1-x}\text{O}_x$ sem (Fe, Mg)O oxid fázis. Vizsgáltuk a polírozott és a hasított MgO szubsztrátra növesztett minták közötti különbséget és a hasított szubsztrátra növesztett néhány monoréteg Fe vastagság esetén merőleges mágneses anizotrópia volt megfigyelhető (*Physical Review B* 87, 174415 (2013)).

A DO_3 kristályszerkezetű Fe_3Al és Fe_3Si ötvözetekben elméleti és kísérleti együttműködés keretében elsőlvű elektronszerkezeti számolásban határoztunk meg különböző fizikai jellemzőket. A termodinamikai tulajdonságok (Curie hőmérséklet, spinhullám-stiffnes, magnon spektrum) számítására pedig az irodalomban elterjedten használt Heisenberg Hamiltonian leképezést használtuk (*Physical Review B* 90, 134408 (2014)). Az elmélet és a kísérleti adatok általános egyezése elfogadható volt, de az alrács mágneszettségek számított hőmérsékletfüggése jelentősen eltért a kísérletileg (Mössbauer spektroszkópiával) meghatározottól, amely közel azonos volt a különböző lokális környezetekre -- felvetve az elmélet továbbfejlesztésének szükségességét.



Az ábra mutatja a számítások és a Mössbauer méréssel meghatározott alrácsmágnesezettségek hőmérsékletfüggését.

Ez a munka előfutára volt a hasonló kristályszerkezetű, de a DO_3 helyett $L2_1$ rendezettségű Heusler ötvözetek vizsgálatának (ott a szerkezetben a Fe atomok 2/3 helyett Co atomok találhatóak).

Co_2FeSi és rokon Heusler ötvözetek

Félfémes ferromágneseknek azokat a ferromágneses anyagokat nevezzük, amelyeknél az egyik spinhordozó elektron állapotosságában a Fermi nível körül tiltott sáv alakul ki. Ez azt jelenti, hogy a töltéshordozó egyértelmű (100%-os) mágneses információt tartalmaz, és ez a tulajdonság döntő fontosságú az spintronikai alkalmazások szempontjából.

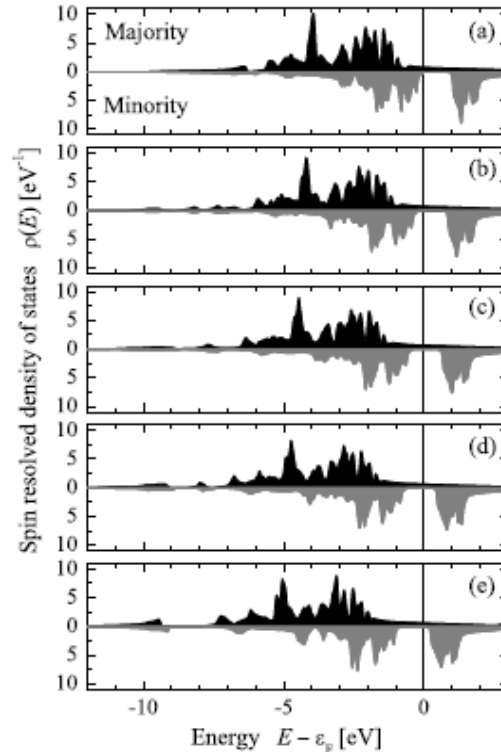
2005-ben jelent meg az első kísérleti-elméleti munka (Wurmehl et al., Phys.Rev. **B72**, 184434 (2005)), amely szerint a Co_2FeSi Heusler ötvözet félfémes ferromágnes. Ezt a munkát napjainkig több száz munka követte és az irodalomban szinte kizárólagos az a nézet, hogy a Co-alapú Heusler ötvözetek félfémesek. Ezért logikusnak tűnt, hogy a félfémes ferromágneses ötvözetek vizsgálatát ezzel az ötvözetrel kezdjük. Miután a félfémes ferromágnesekben az elektronok 100%-os spinpolarizációját az atomi rendezetlenség jelentős mértékben csökkenti, vizsgálataink célja a rendezetlenség mágneses következményeinek felderítése volt mágneses és Mössbauer mérések segítségével.

(A Heusler ötvözetek köbös atomi szerkezetük egyszerűségénél fogva is rendkívül kedvelt vizsgálati célpontok: Co-alap esetén a Co atomok alkotta kocka közepén váltakozva helyezkednek el a metalloid és a másik átmeneti fém (esetünkben Fe) atomjai: a szerkezet ekkor $L2_1$; ha pedig rendezetlenül, akkor pedig a szerkezet $B2$.)

Vizsgálataink eredménye az lett, hogy megalapozatlan az állítás, hogy a fenti Heusler-ötvözet család félfémes ferromágnes – azaz eredményeink ellentétesek az irodalomban egyeduralgkodó felfogással szemben. Tehát munkánk cáfolja a hatalmas mennyiségű munkát

felvonultató nemzetközi közösség alapvető feltevését – így az ellenérdekű felek nagy száma miatt az eredmények publikálása komoly óvatosságot, körültekintést igényel, ezzel magyarázom, hogy eddig az eredmények csak kis töredékét közöltük. A következőkben röviden összefoglalom állításaink bizonyítékait.

A Heusler ötvözetek félfémes voltának egy szükséges feltétele az, hogy az ötvözet telítési mágnesezettsége megfeleljen a Slater-Pauling szabályból következő egész számú μ_B értéknek. Co_2FeSi esetén ez $6 \mu_B$. Ennek említett kísérleti megfigyelése, és az azt követő elméleti számítások alapozták meg azt a nézetet, hogy ez az ötvözet (és általában a Co-alapú Heusler ötvözetek, Co_2FeZ (ahol Z olyan metalloid, mint az Al, Ga, Si, Ge)) félfémes ferromágnes.



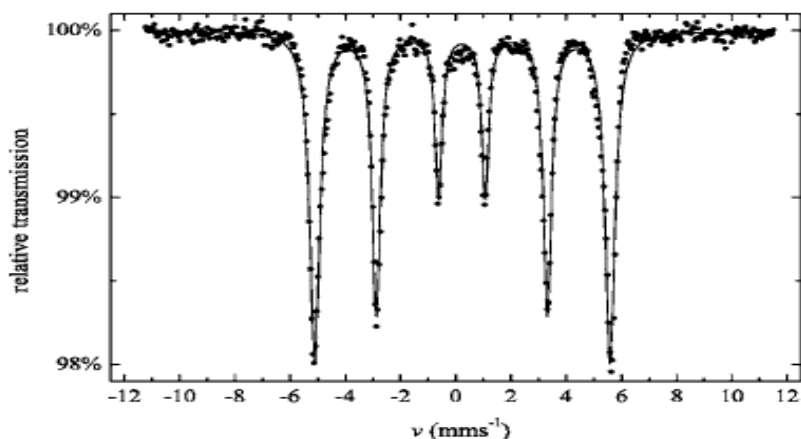
Példaként mutatom be Fecher és Felser (*J.Phys.D:Appl.Phys.* **40**,1582 (2007)) számítási eredményeit a $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ Heusler ötvözetekre (a, $x=0$; b, $x=0.25$; c, $x=0.5$; d, $x=0.75$; e, $x=1$)

Méréseinkben azonban lényegesen kisebb, csupán $5.75 \mu_B$ értéket kaptunk a Co_2FeSi ötvözet telítési mágnesezettségének értékére, ami több érv mellett cáfolja ezen ötvözet félfémes voltát. Az eltérés lehetséges okai:

1. Az általunk mért érték és az általánosan elfogadott irodalmi adat közötti eltérés magyarázható lenne a SQUID mérések szisztematikus hibájával, melynek jelentős csökkentésére módszert dolgoztunk ki. A szupravezető kvantum-interferométer-eszköz (SQUID) nagy érzékenysége különösen fontos, nanométeres dimenziójú minták, mint például ultravékony filmek vagy nanorészecskék esetén. Kidolgoztunk egy módszert, amivel csökkenthetők a SQUID magnetométer azon szisztematikus hibái, amelyek a mintának a másodrendű gradiensmérő szupravezető jeltekercséhez viszonyított esetleges sugárirányú eltéréséből származnak. Megmutattuk, hogy a mintatartó rúd (és így a minta) olyan tengely körüli forgatásával, amelynél a jel legjobb illesztése érhető el a minta jeltekercsen keresztül történő mozgatása során, a mágneses momentum mérésének pontossága jelentősen növelhető. A vizsgált Heusler-ötvözetek esetében ez

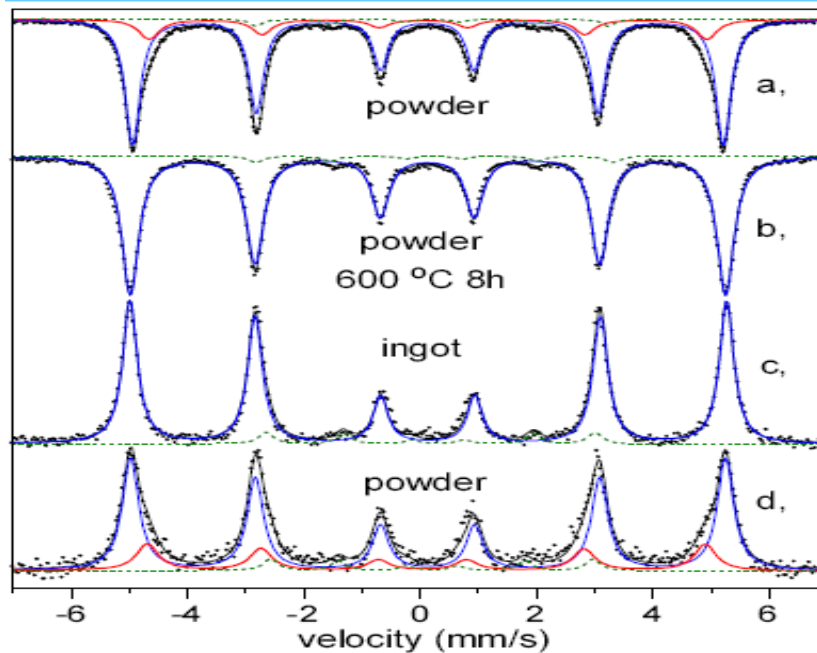
az eljárás láthatóan megduplázta a SQUID magnetométer pontosságát a gyári specifikációban megadotthoz képest. (J. Magn. Magn. Mater. 368, 202–206, 2014)

2. Magyarázhatja az eltérést a vizsgált ötvözetek kissé különböző összetétele és/vagy rendállapota. Wurmehl említett és későbbi publikációiban is igen hosszú (több hetes) magas hőmérsékletű (1100 C) hőkezelést említ az úgymond tökéletes rendezettségű (az említett $6 \mu_B$ mágnesezettségű) minta előállítási feltételeként. A rendezettség és sztöchiometria vizsgálatára különösen alkalmas a Mössbauer spektroszkópia, amely a Fe atomok lokális környezetét vizsgálja. A Heusler ötvözetek kristályszerkezete $L2_1$, amely legegyszerűbben úgy képzelhető el, hogy a Co atomokból álló kocka közepén váltakozva helyezkednek el a Fe és Z metalloid atomok: így egy Fe atom 8 első szomszéd Co atommal és 6 Z metalloid szomszéddal rendelkezik. Ez a környezet egy hatvonalas Mössbauer spektrumot eredményez: az egyetlen Wurmehl által közölt Mössbauer spektrum azonban nem egyvonalas, hanem tartalmaz egy a fővonalánál kisebb terű és izomer eltolódású szatellit: ez a fittelt hatvonalas görbe belső oldalán látható eltérésből következtethető – egyúttal érdemes megemlíteni, hogy a 2 mm-s-nél látható kis csúcs (egyebek mellett) jellemző a termodinamikailag elvárt kismértékű rendezetlenségre (Co helyeken ülő Fe atomok járuléka). Ennek megemlítése és diszkussziója elmaradt az említett publikációban.



A fent említett Co_2FeSi szobahőmérsékletű Mössbauer spektrum (Wurmehl et al., Phys.Rev. **B72**, 184434 (2005))

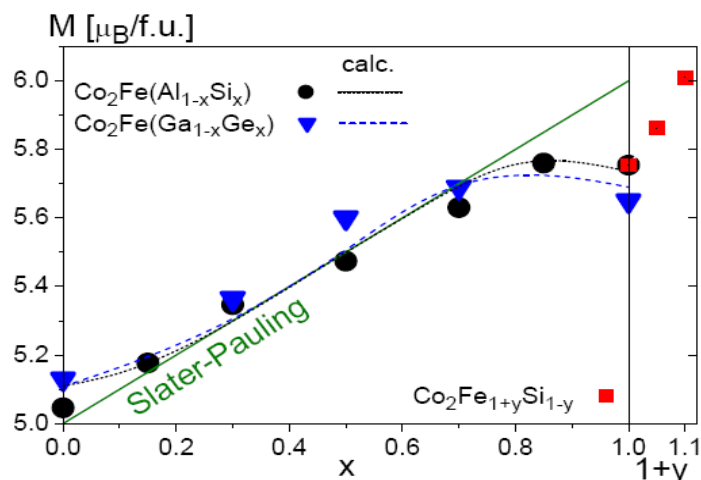
A problémát az jelenti, hogy ez a szatellit, amely olyan Fe atomoknak felel meg, amelyek 8 első Co szomszéd mellett 5 Si + 1 Fe másodsomszéddal rendelkeznek, megfelelhet mind Fe-Si anti-site rendezetlenségnek, mind Fe többletnek, azaz a Si helyeken ülő többlet Fe atomoknak. Érdeemes hangsúlyozni, hogy a Mössbauer spektrumokban a Fe-Si atompárok cseréje 6-os faktorialisan felerősödik, annak megfelelően, hogy egy Si helyen ülő Fe atom befolyásolja a másik 6 Fe másodsomszéd paramétereit. További adatok híján azonban ennek alapján felületes lenne azt állítani, hogy a mintája vagy rendezetlen, vagy Fe többletes volt, mert kiterjedt vizsgálataink megmutatták, hogy ez a szatellit keletkezhet a minta porítása során is, amikor antifázisú szemcsehatárok keletkeznek. Megmutattuk, hogy ilyen típusú rendezetlenség jön létre a minták porításánál és rövid, alacsony hőmérsékletű (600 C, 1 óra) hőkezeléssel eltávolítható, konverziós elektron Mössbauer spektroszkópiai mérések segítségével bebizonyítottuk, hogy az (as-received) öntecsek felületén nem található ilyen rendezetlenség, ahogy gyorskvencselt szalagokban sem figyelhető meg.



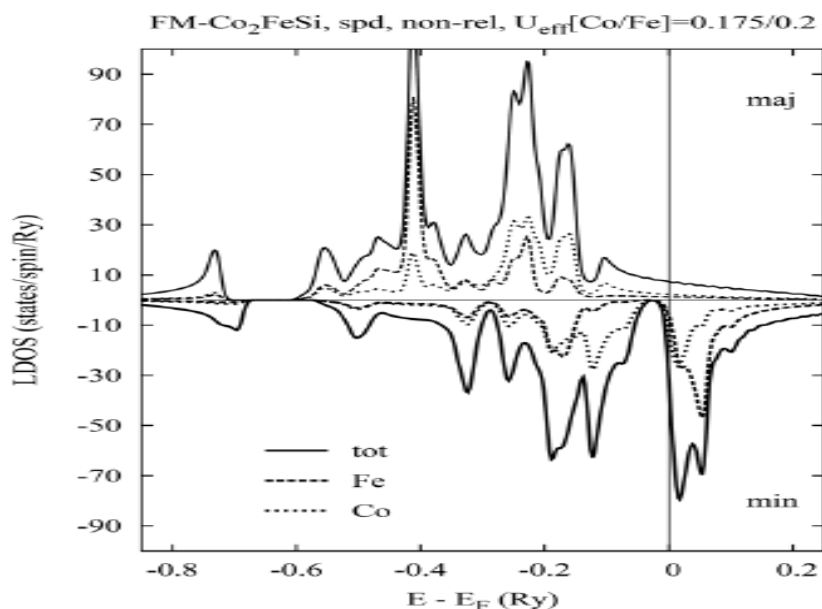
Szobahőmérsékletű Co_2FeSi transzmissziós Mössbauer spektrumaink kézzel porított (a), hőkezelt poron(b), konverziós elektron Mössbauer spektrumaink az öntecsen (c) és annak porítása után (d). A pirossal jelölt komponens az anti-site Fe atomok járuléka, a zöld a minden mintában jelenlevő, termodinamikailag indokolt csekély mértékű Fe-Co rendezetlenség járuléka.

Ezen vizsgálatok eredményeként egyértelműen azonosítottuk ezen rendezetlenség jellemző Mössbauer paramétereit, mértékét. A hibák jelentős szerepet játszanak a félfémes viselkedés megléte vagy hiánya tisztázásában és más (nem-lokális) kísérleti módszerekkel megfigyelésük nehezen, vagy egyáltalán nem oldható meg. A részeredményeket a 2015-ös International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect konferencián (Hamburg, September 13-18) posteren ismertettük. Az irodalomban az antifázisú szemcsehatárok elektronmikroszkópos vizsgálata a Co_2FeSi esetén 2016 végén kezdődött, más Heusler ötvözeteken végzett vizsgálatokról nem tudok.

3. A számítások szerint a félfémes ferromágneses Heusler ötvözetek közös tulajdonsága a hasonló függés a Z metalloid vegyértékétől: azaz hasonló összetétfüggés várható az Al-Si helyettesítésre, mint a Ga-Ge helyettesítésre. A számítások szerint az ilyen típusú helyettesítések változtatják a Fermi nívó helyét a tiltott sávban, ami az alkalmazások szempontjából lenne igen kedvező. Részletes vizsgálatokat végeztünk a $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ ($L2_1$ kristályszerkezetű $x=0.3$ felett) és az $L2_1$ $\text{Co}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ ötvözeteken, melynek Co_2FeGe tagja a Co_2FeSi -vel analóg, míg a vegyértékelektronok azonos száma miatt a Co_2FeGa a Co_2FeAl -nak felelne meg, bár utóbbi kristályszerkezete eltér: B2. Ennek ellenére átlagmágnességük koncentrációfüggése lényegében azonos és a Co_2FeSi -ének megfelelő értéknél telitődik. Ez a megfigyelés erősen támogatja az általunk kapott, a várt Slater-Pauling értéknél kisebb értéket, amelyből következik, hogy ezek az ötvözetek nem félfémesek.



Átlagmagnesezettség méréseink és J. Kudrnovsky csoportjának számításai.



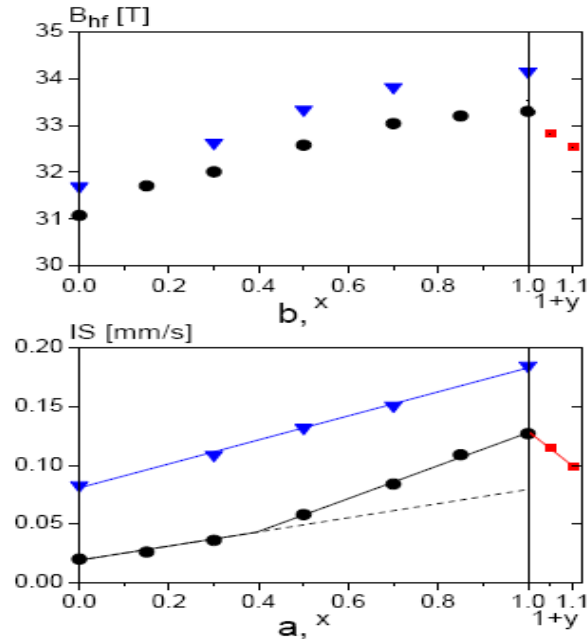
Co_2FeSi állapotsűrűsége, amely az előző számított átlagmagnesezettséget eredményezte (J.Kudrnovsky)

J. Kudrnovsky csoportjával (Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha) gyümölcsöző együttműködést alakítottunk a kapott kísérleti eredményeink elméleti értelmezése végett. Az általuk végzett számítások (első elveken alapuló nem-relativisztikus LDA + U számítás) kitűnően reprodukálják kísérleti eredményeinket, az ötvözetek sávszerkezete egyértelműen nem-félfémes és rámutat arra, hogy a korábbi, irodalomban publikált számítások jelentősen túlbecsülték a Coulomb tasztítás (U) nagyságát.

A fentiek világosan mutatják, hogy ezen ötvözetcsalád feltételezett félfémes volta a kísérleti és elméleti kutatások próbakövévé vált, az itt elért eredmények alapvető fontosságúak az elmélet teljesítőképességének és megbízhatóságának ellenőrzésére.

4. Ennek, az irodalommal ellentétes eredményünknek a legközvetlenebb kísérleti bizonyítékát a Mössbauer mérések adják. Az általánosított Slater-Pauling szabály szerint nemcsak a félfémes ötvözetek átlagmagnesezettségének, hanem a komponensek lokális mágneses momentumának is lineáris a koncentrációfüggése az sp-elemek elektronszámának függvényében. A

Fe atomok és az sp-elemek hibridizációját jól jellemzi a Fe atomok izomér eltolódása, és ez a várakozásnak megfelelően lineáris a Ga-Ge helyettesítésre, és a releváns Al-Si tartományban (ahol a kristályszerkezet $L2_1$). Ezzel ellentétben a Fe atomok hiperfinom tere -- amely a korábbi vizsgálataink szerint arányos a Fe atomok lokális mágneses momentumával – nemlineáris, telítődik az átlagmágnesezettséghez hasonlóan, azaz nem teljesül az általánosított Slater-Pauling szabály, tehát az ötvözetek nem félfémes ferromágnesek.

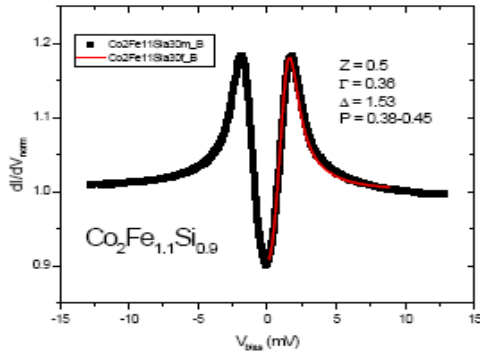


Isomér eltolódás (a) és Fe hiperfinom tér (b, azaz lokális Fe mágneses momentum) koncentráció függése a $Co_2FeAl_{1-x}Si_x$ (telt körök), $Co_2FeGa_{1-x}Ge_x$ (háromszög) és a $Co_2Fe_{1+y}Si_{1-y}$ ötvözetekben. Az izomér eltolódás törése az Al-Si rendszerben a B2- $L2_1$ szerkezeti átalakulást tükrözi, a meredekség változás pedig részben térfogati járulék (a rácsállandó csökken növekvő Si koncentrációval), részben a Fe atomok eltérő másodsomszéd járulékból adódik: a B2 (Al-felőli) szerkezetben ez átlagosan 3Fe és 3Al, Si (az Al/Si arányt a koncentráció határozza meg); az $L2_1$ szerkezetben (Si oldal) pedig 6 Al, Si. A Ga-Ge rendszer a teljes koncentráció tartományban $L2_1$ szerkezetű, a rácsállandó pedig változatlan.

5. Természetesen felmerül a kérdés, hogy mi okozta a tévedést és vezette tévútra a nemzetközi közösséget. A $6 \mu_B$ -nak megfelelő telítési mágnesezettség értékeket csak Fe-többletes minták esetén kaptunk ($Co_2Fe_{1.1}Si_{0.9}$). Ezek az eredmények azt valószínűsítik, hogy az irodalmi érték az ott alkalmazott magas hőmérsékletű és hosszú idejű hőkezelés miatt bekövetkezett Si veszteség következménye és nem felel meg a sztöchiometrikus Co_2FeSi összetételű minta átlagmágnesezettségének. Ezt támasztja alá a spinpolarizáció direkt mérése (PCAR: pont-kontakt Andreev reflexió spektroszkópia) amit P. Szabó kassai csoportjával (Institute of Experimental Physics, SAS, Košice) együttműködve végeztünk. A $Co_2Fe_{1.1}Si_{0.9}$ ($M = 6.02 \mu_B$) mintánkra kapott $P = 0.48$ érték jól egyezett az irodalomban a sztöchiometrikusnak feltételezett Co_2FeSi mintára publikált értékkel, míg a méréseink szerinti sztöchiometrikus Co_2FeSi -nek (de ahol $M = 5.75 \mu_B$) spinpolarizáltságára $P = 0.79$ kaptunk, amely az ezekben a rendszerekben eddig megfigyelt legnagyobb érték. Mindez azt támasztja alá, hogy a Co_2FeSi nem félfémes, de spinpolarizáltsága igen magas.

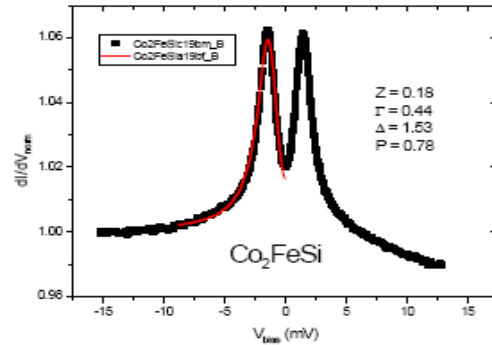
P = 48%

$$M = 6.01 \pm 0.03 \mu_B$$



P = 79%

$$M = 5.75 \pm 0.03 \mu_B$$

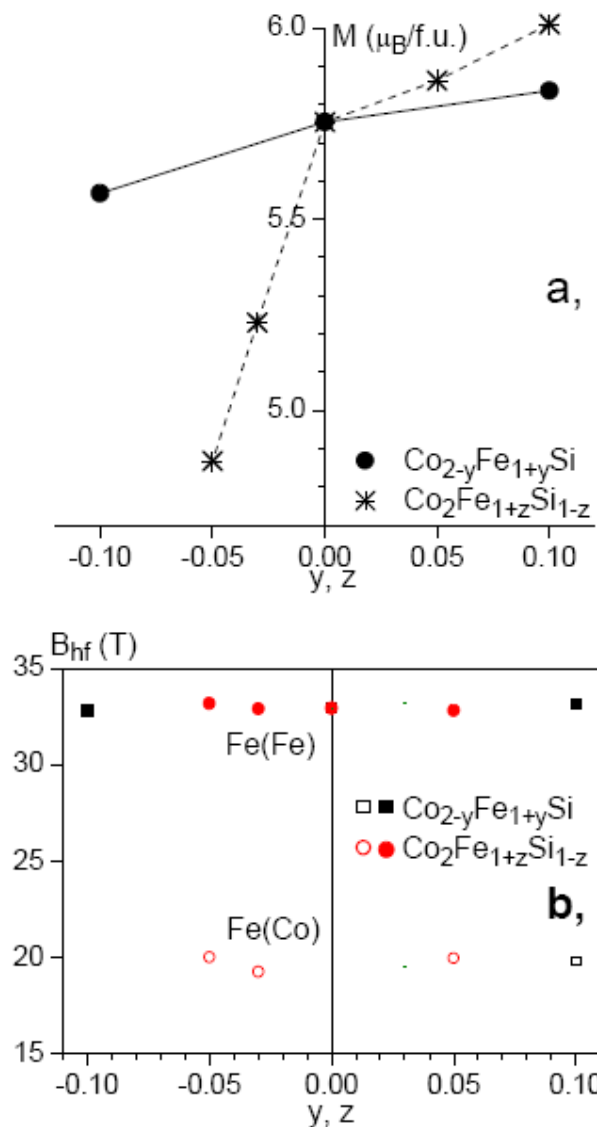


P. Szabó (Kosice) PCAR mérése a korábban említett mintáinkon.

Százat meghaladó számban készítettünk különböző összetételű, különböző hőkezelési és minta előállítás (gyorskvencselt, darált) módszerrel ötvözeteket: $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 0.15, 0.3, 0.5, 0.7, 0.85, 1$), $\text{Co}_{1.9}\text{Fe}_{1.1}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 0.15, 0.3, 0.5, 0.7, 0.85, 1$), $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.9}\text{TM}_{0.1}\text{Si}$ (TM = Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu), $\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_{1+y}\text{Al}$ és Si ($y = 0, 0.05, 0.1, 0.15$), továbbá Si hiányos és többletes Co_2FeSi , $\text{Co}_2\text{FeGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$), stb. Ezekre a mintákra a röntgendiffrakciós vizsgálatok után hőmérsékletfüggő mágneses és Mössbauer méréseket végeztünk. A következőkben ismertetem a legfontosabb eredményeket.

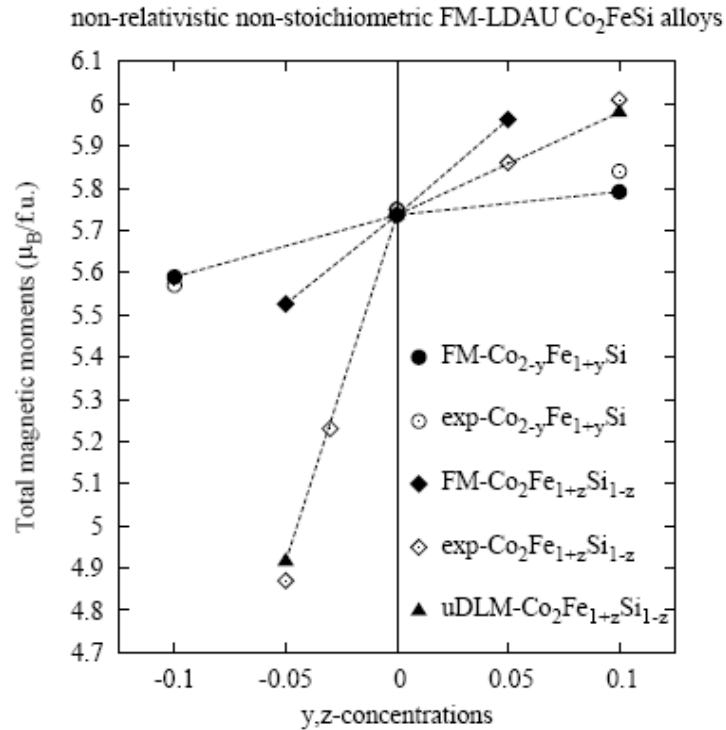
Tanulmányoztuk a $\text{Co}_2\text{FeAl-Si}$ helyettesítés hatását és a Fe-Co rendezetlenség hatását. Ez a rendszer azért érdemelt kiemelt figyelmet, mert a fent idézett irodalmi elméleti számítás azt jósolja, hogy a Fermi-nívó eltolódik a helyettesítés hatására és emiatt az alkalmazások számára $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ összetételű ötvözet lenne a legalkalmasabb – ebben az esetben a számítás szerint a Fermi-nívó a tiltott sáv közepén helyezkedik el, a feltételezett félfémes tulajdonság fokozott stabilitását eredményezve. Ez a nemzetközi irodalomban széles körben elterjedt nézet számtalan munkát eredményezett ennél az összetételnél. A röntgendiffrakciós mérésünk megmutatta, hogy a feltételezett tökéletes $L2_1$ rend nem valósul meg ennél az összetételnél (a korábbi nézettel szemben a Co_2FeAl kristályszerkezete $B2$, nem $L2_1$ – azaz a Fe és Al atomok rendezetlenül helyezkednek el a Co atomok alkotta kocka közepén). A kooperációs Kudrnovskij-féle számítások szerint, amelyek ugyancsak tökéletes $L2_1$ rendállapotot tételeztek fel, nincs tiltott sáv, hanem a zéró-gap esete forog fenn. Ez az eredmény, és az általunk megfigyelt rendezetlenség együtt azt mutatja, hogy téves volt az irodalmi kiinduló feltevés, és hiába való volt az ezen vizsgálatokba befektetett, napjainkig tartó nemzetközi erőfeszítés (Acta Physica Polonica, A127, 347 (2015)).

Meghatároztuk a Co_2FeSi Heusler ötvözetekben az antifázisú Fe helyek mágneses és Mössbauer spektroszkópiai jellemzőit, valamint a sztöchiometriától való eltérés hatását, amelyek lényegesen befolyásolják a feltételezett félfémes tulajdonságokat.

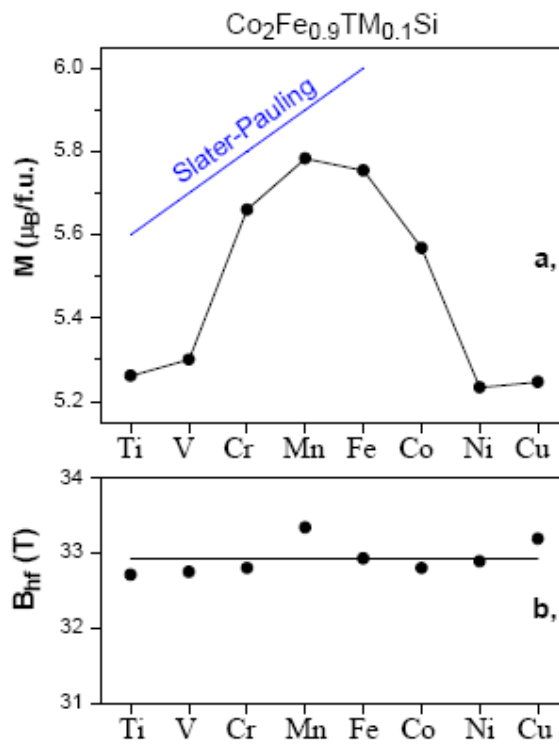


Az ábra a Fe-Co és a Fe-Si sztöchiometriától való eltérés hatását mutatja be a Co_2FeSi ötvözet telítési mágnesezettségére és a vasatomok hiperfinom terére (azaz lokális mágneses momentumára)

Érdeemes kiemelni, hogy a Si többlet jelentős csökkenést okoz a megnövekedett számú Si szomszédságok előfordulása révén a kobalt atomok mágneses momentumában, ez magyarázza azt, hogy a párolgatott Co_2FeSi vékonyrétegek mágnesezettsége általában lényegesen alacsonyabb mint a tömbi mintákban. Ugyanakkor az is látszik, hogy a Fe atomok mágneses momentuma a szerkezet Fe helyein ülő Fe atomokon változatlan marad a helyettesítésekre, a 20 T körüli érték a Co helyeken ülő, lényegesen kisebb Fe momentumnak felel meg (ezek első szomszéd környezeté 4 Fe, 4 Si) – és nincs transzfer (vagy s-vezetési elektronoknak megfeleltethető) járulék, ami egyértelművé teszi a már említett arányosságot a Fe hiperfinom tere és lokális mágneses momentuma között. J.Kudrnovsky és mts.-i számításai a már említett modellben jól reprodukálják az általunk megfigyelt trendeket, mint az az alábbi ábrán látható (uDLM= uncompensated disordered local-moment)

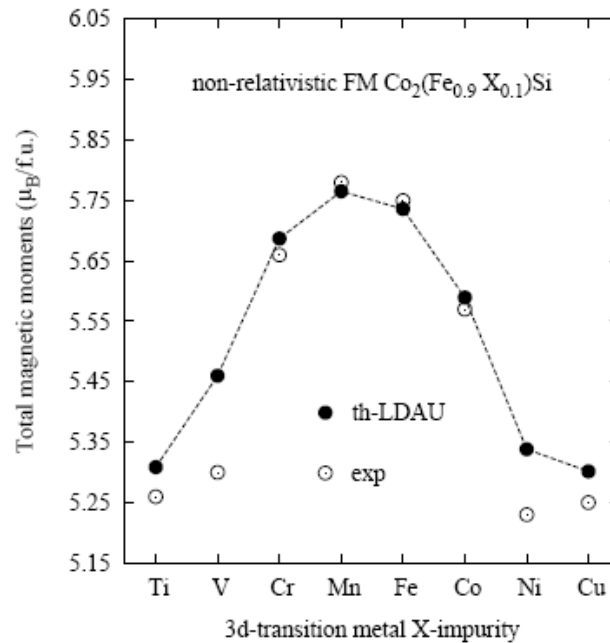


Meghatároztuk a Co_2FeSi átlagmágnesezettségének változását 3d szennyezők hatására. Ez nem követi a félfémekre elvárt Slater-Pauling típusú viselkedést, mint az alábbi ábra mutatja:



Az átlagmágnesezettség változása a Fe-atomok 10%-ának 3d-átmeneti fémekkel történő helyettesítésére. A Slater-Pauling viselkedés felelne meg a feltételezett félfém viselkedésnek. A Fe atomok hiperfinom tere változatlan marad erre a helyettesítésre.

Itt is látható, hogy a Fe atomok hiperfinom terében a 3d szennyező szomszédok járuléka elhanyagolható nagyságú, ami döntően p-jellegű vezetési elektron járuléknak feleltethető meg és alátámasztja a korábbi eredményünket a Fe atomok hiperfinom terének és mágneses momentumának arányosságáról. J.Kudrnovsky és mts.-i számításai a már említett modellben jól reprodukálják az általunk megfigyelt trendeket, mint az az alábbi ábrán látható:



Nagymágneserű (7 T-ig) Mössbauer méréseket és SQUID mágneses méréseket végeztünk az irodalomban elméleti számítások alapján ferrimágnesesnek jóslott Heusler ötvözeteken (Fe₂NiSi, FeMnGe, V₂FeGa, Ti₂FeAl, V₂FeGe, Fe₂MnSi, CoFeGe, CoFeMnAl), de az elméleti várakozással ellentétes eredményt kaptunk: mindegyik ferromágnesesnek bizonyult, a telítési mágnesszűtség ferrimágnesszűségnek tulajdonított alacsony voltát ezekben az ötvözetekben az atomi rendezetlenség okozta.

A kapott adatok, eredmények rendszerezése, publikációra történő előkészítése jelenleg folyik. Előadások formájában elhangzottak egyes részeredmények: Vincze I: Co₂FeSi – Co-related NMR, Institute for Solid State Physics, Technische Universität Dresden, 2014; Vincze I: Past, present, future?, Symposium of the Network of Hungarian Mössbauer Laboratories (SNHML2014); Kaptás D: Fe-Si antisite disorder in the Co₂FeSi Heusler alloy, ICAME, Hamburg, 2015.

Budapest, 2017. március 22.

Vincze Imre