

## Магнитные свойства $Cd_xLa_{1-x}CoSi$

© С.А. Никитин, Т.И. Иванова, И.Г. Махро, Ю.А. Цхададзе, Ю.Ф. Попов, О.Д. Чистяков, Н.Ф. Ведерников

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 5 ноября 1996 г.  
В окончательной редакции 23 января 1997 г.)

Исследованы магнитные свойства и кристаллическая структура соединений  $Cd_xLa_{1-x}CoSi$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.65, 0.8, 1$ ). Изучена анизотропия магнитных свойств для монокристалла  $CdCoSi$ . Температурные зависимости магнитной восприимчивости и параметров тетрагональной кристаллической решетки  $CdCoSi$  характеризуются наличием аномалий в области температур магнитных фазовых переходов 166 и 300 К. При замещении гадолиния лантаном температуры Нееля, значения эффективных магнитных моментов и парамагнитные температуры Кюри этих соединений понижаются.  $LaCoSi$  является парамагнетиком Паули. Полученные результаты обсуждаются на основе модели, учитывающей наличие положительных и отрицательных обменных взаимодействий, а также зонного магнетизма подрешетки кобальта.

Поиск новых соединений редких земель (R) и 3d-переходных металлов привел к обнаружению нового класса материалов R-M-X, где M — 3d-переходный металл, а X — Si или Ge. Систематическое изучение их магнитной структуры и магнитных свойств началось лишь в последние годы [1–4]. Специфика обменных взаимодействий и электронной структуры этих соединений до сих пор не выяснена, а природа магнитных фазовых превращений еще не изучена в достаточной мере. Отсутствуют измерения на монокристаллах, не исследован зонный характер магнетизма, не определены магнитные структуры.

В настоящей работе с целью изучения влияния замещения гадолиния лантаном на магнитные свойства и обменные взаимодействия в соединениях  $Cd_xLa_{1-x}CoSi$  проведены измерения удельной намагниченности исследуемых составов в статических магнитных полях до 13.5 кОе в интервале температур 77–350 К, в импульсных магнитных полях до 250 кОе при температурах 4.2–300 К. Кроме того, были изучены температурные зависимости начальной восприимчивости при температурах 4.2–300 К, а также удельного электросопротивления поликристаллического образца  $CdCoSi$  в температурном интервале 77–300 К. Методика измерений подробно описана в работах [5,6].

### 1. Синтез образцов и рентгеноструктурные исследования

Из работ [3,4] следует, что соединение  $GdCoSi$  кристаллизуется по типу тетрагональной кристаллической структуры  $GeFeSi$  (пр. гр.  $P4/nmm$ ). В то же время существуют данные [7] о том, что  $GdCoSo$  имеет орторомбическую структуру типа  $TiNiSi$  (пр. гр.  $Pnma$ ). Позднее было выяснено [8], что это соединение может кристаллизоваться как по типу тетрагональной структуры (сразу после плавки), так и по типу орторомбической

структуры (если подвергнуть образец высокотемпературному отжигу,  $T > 1000^\circ C$ ).

Исследования магнитных свойств системы  $Cd_xLa_{1-x}CoSi$  проводились нами для составов  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.65, 0.8, 1$ . Слитки сплавов были приготовлены в лаборатории Г.С. Бурханова ИМЕТ РАН методом дуговой плавки в атмосфере высокочистого гелия на медном водоохлаждаемом поду. После синтеза образцы подвергались отжигу в течение 150 R при  $T = 700^\circ C$ . Рентгеновская дифракция образцов  $Cd_xLa_{1-x}CoSi$  показала, что все сплавы независимо от концентрации лантана кристаллизуются по типу тетрагональной структуры  $CeFeSi$ . Химический состав контролировался рентгенофлуоресцентным анализом.

Образец  $GdCoSi$  был получен также индукционным методом в атмосфере очищенного аргона, а затем подвергнут высокотемпературному отжигу. Такой метод позволил получить небольшие (порядка нескольких мм и массой 2–4 mg) монокристаллические образцы. По результатам рентгеноструктурного анализа монокристаллов с применением методов Лауэ и вращения установлены пространственная группа и направление главных кристаллографических осей монокристаллических образцов. Анализ полученных рентгенограмм показал, что  $GdCoSi$  имеет тетрагональную кристаллическую структуру типа  $GeFeSi$  (пр. гр.  $P4/nmm$ ).

Таблица 1. Магнитные и кристаллические данные для соединений  $Gd_xLa_{1-x}CoSi$

$x$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$T_C, T_N; K$	$\Theta_p, K$	$\mu_{\text{eff}}, \mu_B$
0	4.064	7.169	1.764	—	—	—
0.25	4.012	7.010	1.747	5	–15	4.43
0.5	4.051	6.949	1.715	15	25	6.33
0.65	4.014	6.842	1.705	21	79	6.52
0.8	4.019	6.792	1.690	16.79	133	7.51
1	3.975	6.746	1.697	166	180	7.8

Таблица 2. Межатомные расстояния в структуре соединений GdCoSi и LaCoSi

GdCoSi			LaCoSi		
Атомы	Межатомные расстояния, Å		Атомы	Межатомные расстояния, Å	
	в структуре	сумма радиусов изолированных атомов		в структуре	сумма радиусов изолированных атомов
Gd–Gd	3.97		La–La	4.07	
	3.65	3.58		3.79	3.74
Cd–Co	2.98	3.04	La–Co	3.11	3.12
Cd–Si	2.99		La–Si	3.08	
	3.36	2.96		3.57	3.04
Co–Co	2.8	2.5	Co–Co	2.88	2.5
Co–Si	2.31	2.42	Co–Si	2.39	2.42

Результаты измерения параметров кристаллической решетки соединений  $Cd_xLa_{1-x}CoSi$  представлены в табл. 1. При замещении гадолиния лантаном в основном увеличиваются расстояния между атомами, расположенными в соседних плоскостях (001): от GdCoSi к LaCoSi параметр решетки  $c$  увеличивается приблизительно на 0.42 Å, в то время как внутри слоев расстояния между соседними атомами увеличиваются приблизительно на 0.09 Å.

Расчет межатомных расстояний исследуемых соединений с кобальтом показал, что самыми короткими являются расстояния Co–Si и Gd–Co (табл 2).

## 2. Магнитные свойства $Cd_xLa_{1-x}CoSi$

Результаты измерения намагниченности  $\sigma$  монокристалла GdCoSi представлены на рис. 1. Видно, что при 78 К отсутствует насыщение на кривых намагничивания в магнитных полях до 12 кОе. Вдоль тетрагональной оси намагниченность возрастает с полем более круто, чем намагниченность, измеренная в базисной плоскости. Обращает на себя внимание небольшая величина магнитного момента ( $\sim 1.5\mu_B$  на формальную единицу в магнитном поле  $H = 7$  кОе).

Другим экспериментальным фактом, требующим объяснения, является линейный рост намагниченности в импульсных магнитных полях до 250 кОе при 4.2 К (измерения проводились на поликристаллическом образце) (см. вставку на рис. 1). Если учесть, что магнитный момент Gd составляет  $7\mu_B$ , то объяснить малую намагниченность на основе коллинеарной ферро- или ферромагнитной модели не представляется возможным.

Измерения температурной зависимости намагниченности в направлении главных кристаллографических осей монокристалла GdCoSi (рис. 2) показали, что при  $T \sim 160$  К кривые  $\sigma(T)$ , измеренные в двух направлениях [100] и [001], пересекаются. Это можно объяснить изменением знака константы магнитной анизотропии

вблизи этой температуры. На вставке к рис. 2 представлена температурная зависимость начальной восприимчивости GdCoSi с хорошо обозначенными "ступеньками" при 166 К и вблизи 295 К. Температура Кюри соединения GdCoSi, равная  $T_C = 166$  К, была получена термодинамическим методом из кривых намагничивания. Зависимости  $H/\sigma$  от  $\sigma^2$  имеют линейный характер вблизи  $T_C$ , что характерно для перехода ферромагнетизм–парамагнетизм. В области "высокотемпературной ступеньки" вблизи 295 К зависимости  $H\sigma = f(\sigma^2)$  имеют нелинейный характер. Зависимость намагниченности от поля здесь также является нелинейной, что не позволяет путем экстраполяции к нулевому магнитному полю выделить вклад в спонтанную намагниченность в исследуемом интервале полей. Наличие "высокотемпературной ступеньки" на кривой  $\sigma(T)$  не означает присутствия "посторонней" примесной фазы (фазы другой стехиометрии). Подобная "двухступенчатая" зависимость магнитного момента GdCoSi от температуры, вероятнее всего,

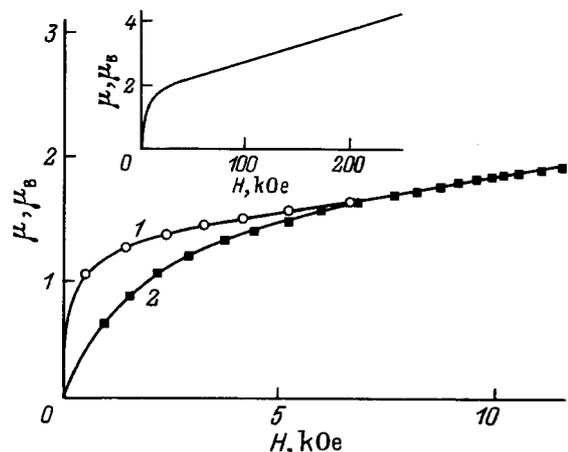
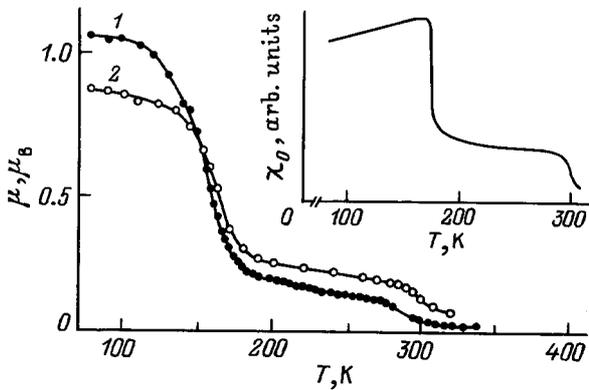
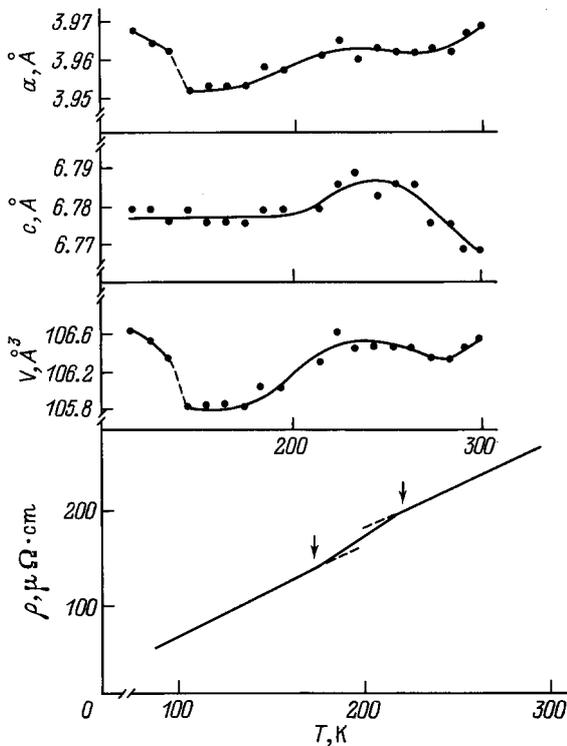


Рис. 1. Кривые намагничивания монокристалла GdCoSi вдоль направлений [001] (1) и [100] (2) при 77 К. На вставке — кривая намагничивания полукристаллического образца GdCoSi при 4.2 К в импульсных полях.



**Рис. 2.** Температурные зависимости магнитного момента монокристалла GdCoSi вдоль направлений [001] (1) и [100] (2) в поле  $H_i = 1.85$  kOe. На вставке — зависимости начальной восприимчивости ( $H = 0.3$  kOe) от температуры для поликристаллического образца GdCoSi.



**Рис. 3.** Температурная зависимость параметров решетки  $a$  и  $c$ , атомного объема  $V$  и электросопротивления  $\rho$  соединения GdCoSi.

связана с особенностями кристаллической и магнитной структуры этого соединения.

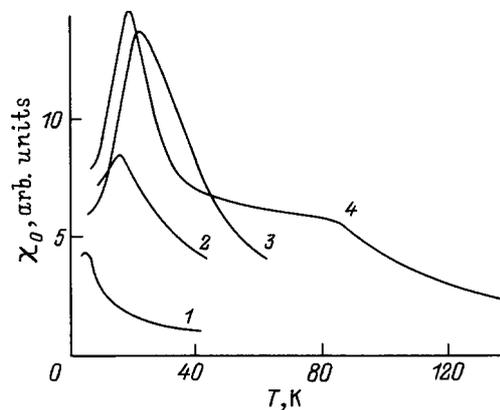
Для выяснения природы этого перехода проведены измерения теплового расширения параметров решетки  $a$  и  $c$ . Из рис. 3 видно, что ниже  $T_C = 166$  К наблюдается скачкообразное возрастание базисного параметра  $a$  и атомного объема  $V$ . При охлаждении образца ниже 300 К аномально возрастает параметр решетки  $c$ . Аномалия теплового расширения  $c$  вблизи 166 К отсутствует.

В области температур 330–400 К парамагнитная восприимчивость GdCoSi следует закону Кюри–Вейсса. Эффективный магнитный момент и парамагнитная температура Кюри  $\theta_p$  оказались равными  $7.8\mu_B$  и 180 К соответственно.

Измерения удельного электросопротивления поликристалла GdCoSi в интервале температур от 80 до 300 К показали, что характер проводимости металлический, т.е. с увеличением температуры удельное сопротивление GdCoSi увеличивается. На кривой зависимости  $\rho(T)$  в исследуемом интервале температур наблюдаются два излома (рис. 3): при  $T_C \sim 170$  К и при  $T \sim 230$  К. Для трех интервалов температур ( $80 \text{ К} < T < T_C$ ,  $T_C < T < 230 \text{ К}$  и  $230 < T < 300 \text{ К}$ ) величина температурного коэффициента  $\partial\rho/\partial T$  составляла 0.88, 1.1 и  $0.86 \mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}$  соответственно. Аномальное поведение удельного электросопротивления при  $T > T_C$  можно связать с необычным поведением намагниченности GdCoSi в этой области температур.

На рис. 4 представлены температурные зависимости начальной восприимчивости системы  $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{CoSi}$ , где  $x = 0.25, 0.5, 0.65$  и  $0.8$ . На кривых  $\chi(T)$  наблюдаются максимумы, характерные для температур Нееля (переход антиферромагнетизм–парамагнетизм). Можно предположить, что магнитная структура этих соединений характеризуется антиферромагнитным типом упорядочения. Увеличение концентрации лантана приводит к понижению температур Нееля.

Из измерений магнитной восприимчивости этих соединений в парамагнитной области следует, что зависимость  $\chi^{-1}(T)$  при  $T > T_N$  подчиняется закону Кюри–Вейсса. У составов с  $x > 0.25$  парамагнитные температуры Кюри  $\Theta_p$  положительны (табл. 1). Исключением является состав с малым содержанием гадолиния  $x = 0.25$ , у которого наблюдается отрицательная парамагнитная температура Кюри. Высокие положительные значения парамагнитной температуры Кюри у большинства составов указывают на то, что в исследуемой системе  $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{CoSi}$  существуют положительные обменные



**Рис. 4.** Температурные зависимости начальной восприимчивости  $\chi_0$  соединений  $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{CoSi}$  ( $H = 0.3$  kOe).  $x$ : 1 — 0.25, 2 — 0.5, 3 — 0.65, 4 — 0.8.

взаимодействия, роль которых возрастает с увеличением концентрации гадолиния.

Проведенные нами измерения магнитной восприимчивости и намагниченности показали, что  $LaCoSi$  в широком интервале температур от 4.2 до 300 К является парамагнетиком Паули. Величина магнитной восприимчивости парамагнетика  $LaCoSi$  определялась с помощью высокочувствительной установки — маятникового магнитометра (методика измерений описана в [5]). В интервале температур от 100 до 300 К она оказалась равной  $\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$  и практически не зависящей от температуры. Несомненно, что в данном соединении Co не несет локализованного магнитного момента, иначе должен был бы выполняться закон Кюри–Вейсса.

### 3. Обсуждение результатов

Кристаллическая структура соединений R–M–Si может быть описана как система чередующихся плоскостей, содержащих атомы R, M или Si при этом в структуре типа  $CeFeSi$  можно выделить блок "R–Si–M<sub>2</sub>–Si–R" ("BaAl<sub>4</sub>-блок"). "BaAl<sub>4</sub>-блоки" изолированы друг от друга R–R-слоем ("W-блоком") [9].

В данных соединениях рассматривается [4] несколько обменных R–R-взаимодействий:  $J_0$  — обменное взаимодействие, возникающее внутри R-плоскостей,  $J_1$  — взаимодействие между плоскостями через "BaAl<sub>4</sub>-блок",  $J_2$  — обмен между соседними плоскостями через "W-слой" (характерен только для соединений структуры  $CeFeSi$ ),  $J_3$  — обмен между ближайшими R-плоскостями, расположенными в соседних "BaAl<sub>4</sub>-блоках" и имеющими одинаковые координаты атомов. Самосогласованные зонные расчеты [10] силицидов 3d-переходных металлов показали, что в этих соединениях происходит сильная гибридизация *p*-состояний Si с *d*-состояниями 3d-металла, в результате чего существует конечная вероятность обнаружить *p*-электроны Si на узле 3d-атома. Это приводит к возникновению узких 3d-зон, образованных коллективизацией 3d-электронов, внутри широкой *p*-зоны, образованной кремнием. По мере заполнения *d*-зоны она сужается, сдвигаясь в глубь валентной зоны. Степень заполнения *d*-зон существенно зависит от концентрации 3d-электронов и степени перекрытия электронных оболочек атомов Co, Si и редких земель.

Проведенный нами расчет межатомных расстояний исследуемых соединений с кобальтом (табл. 2) показал, что самыми короткими расстояниями в структуре соединений  $Gd_xLa_{1-x}CoSi$  являются расстояния Co–Si и Gd–Co (по сравнению с суммами радиусов изолированных атомов). Уменьшение расстояний Co–Si и Gd–Co по сравнению с суммой радиусов изолированных атомов приводит к заметному перекрытию электронных оболочек атомов Co с электронными оболочками атомов Si и Gd и к заполнению 3d-зон *s*-, *p*-валентными электронами от атомов Si и 5*d*-электронами от ионов редких земель.

Расстояния между атомами Co заметно превышают сумму радиусов изолированных атомов. Поэтому можно предположить, что прямое перекрытие электронных оболочек атомов Co отсутствует, что обуславливает слабое обменное взаимодействие Co–Co и слабое обменное расщепление 3*d*-зон. По этой причине и вследствие полного заполнения 3*d*-зон  $LaCoSi$  является паулиевским парамагнетиком.

На основании этих экспериментальных фактов можно считать, что в  $GdCoSi$  магнитный порядок определяется главным образом обменными взаимодействиями между ионами гадолиния. Данные магнитных измерений (рис. 1) показывают, что  $GdCoSi$  является слабым ферромагнетиком с небольшим спонтанным магнитным моментом  $\sim 1\mu_B$ . По-видимому, магнитные моменты соседних слоев Gd ориентированы под небольшим углом друг к другу, вследствие чего возникает нескомпенсированный ферромагнитный момент  $\sim 1\mu_B$ . При увеличении магнитного поля угол между магнитными моментами подрешеток Gd уменьшается, и намагниченность линейно возрастает с полем. Данные нейтронографических исследований [4] магнитных структур изоморфных соединений  $NdCoSi$  и  $TbCoSi$  указывают на отсутствие локализованного магнитного момента на ионах Co. В этих соединениях магнитные моменты редкоземельных ионов лежат в (001)-плоскостях с упорядочением спинов ++ --.  $NdCoSi$  и  $TbCoSi$  являются антиферромагнетиками с температурами Нееля 7 и 140 К соответственно [4]. Неколлинеарная магнитная структура  $GdCoSi$  может быть обусловлена тем, что в элементарной ячейке данного соединения существуют различные локальные окружения в блоках, составляющих эту элементарную ячейку: в "W-блоке" и в "BaAl<sub>4</sub>-блоке". Магнитное "разбавление" редкоземельной подрешетки вместе с увеличением межатомных расстояний (преимущественно в направлении оси *c*) приводит к уменьшению положительного обменных взаимодействий между магнитными редкоземельными ионами в "W-блоке". R–R-расстояния в "W-блоке" изменяются от 3.65 Å для  $GdCoSi$  до 3.79 Å в случае  $LaCoSi$ . Составы  $Gd_xLa_{1-x}CoSi$  с большой концентрацией лантана характеризуются антиферромагнитным типом упорядочения, на что указывает наличие максимума магнитной восприимчивости при температурах Нееля (рис. 4). По-видимому, магнитная структура этих составов подобна магнитной структуре  $NdCoSi$  [4].

Состав с концентрацией  $x = 0.8$  демонстрирует более сложный характер зависимости начальной восприимчивости от температуры. Вероятно, появление второго "менее выраженного" максимума при  $T = 79$  К связано с тем, что при более высоких температурах в магнитной структуре  $Gd_{0.8}La_{0.2}CoSi$  преобладающими становятся обменные взаимодействия между магнитными редкоземельными ионами в "W-блоке". Это может привести к слабому отклонению вектора спонтанной намагниченности от базисной плоскости в сторону тетрагональной оси. Появление второго "максимума" приводит к смещению первого ( $T_N = 16$  К) (рис. 4). В  $GdCoSi$  величина

интеграла  $J_2$  резко возрастает, это приводит к исчезновению "низкотемпературного антиферромагнетизма", к еще большему отклонению вектора спонтанной намагниченности от базисной плоскости в сторону тетрагональной оси  $c$  и возникновению нескомпенсированного ферромагнитного момента.

Необходимо отметить, что в составах с небольшой концентрацией Gd экспериментальные значения эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{эф}}$  (в расчете на молекулу соединения) сильно отличаются (табл. 1) от теоретических значений  $\mu_{\text{эф}}$ , которые были определены с учетом концентрации Gd и в предположении существования магнитного момента только на редкоземельных ионах. Не исключено, что в этих соединениях, как и в интерметаллидах R-Co [11], кобальтовая подрешетка имеет обменно-усиленную парамагнитную восприимчивость, обусловленную взаимодействием Gd-Co. Существование спиновых флуктуаций на ионах Co при  $T > T_N$  может привести к появлению значительного эффективного магнитного момента на кобальтовой подрешетке.

Итак, для объяснения магнетизма  $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{CoSi}$  необходимо учитывать как наличие отрицательных и положительных обменных взаимодействий между редкоземельными ионами, так и зонный магнетизм подрешетки Co.

Наличие "высокотемпературной ступеньки" на кривой зависимости  $\chi(T)$  (рис. 1) можно связать с разупорядочением подрешетки Co при более высокой температуре ( $\sim 290$  К). Раупорядочение подрешетки Gd по видимому, происходит при  $T \sim 166$  К. Известно, что в легких редкоземельных металлах магнитные моменты упорядочиваются в узлах с кубическим и гексагональным окружением при различных температурах [12]. Можно предположить, что в  $\text{GdCoSi}$  магнитные ионы Gd и Co также имеют различные локальные окружения с сильно отличающимися кристаллическими и обменными полями, что приводит к появлению двух температур магнитного упорядочения.

Авторы выражают благодарность В.В. Зубенко и И.В. Телегиной за помощь при идентификации монокристаллов исследованных соединений.

Результаты исследования, изложенные в этой публикации, получены благодаря поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований No 96-02-18271.

## Список литературы

- [1] С.А. Никитин, Т.И. Иванова, И.Г. Махро, М.Б. Минько, Ю.Ф. Попов, Г.С. Бурханов, О.Д. Чистяков. ФТТ **36**, 11, 3358 (1994).
- [2] S.A. Nikitin, T.I. Ivanova, I.G. Marhro, I.A. Tskhadadze. J. Magn. Magn. Mater. **157/158**, 387 (1996).
- [3] H. Kido, M. Shimada, M. Koizumi. Phys. Stat. Sol. (a) **70**, K23 (1982).
- [4] R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman. J. Alloys Comp., **210**, 279 (1994).
- [5] И.Г. Махро. Автореф. канд. дис. МГУ, М. (1995). 21 с.
- [6] Ю.Ф. Попов. Автореф. канд. дис. МГУ, М. (1971). 18 с.
- [7] Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Вып. шк., Львов (1982). 255 с.
- [8] E.J. Hovestreydt. Less-Comm. Met. **143**, 25 (1988).
- [9] E. Parté, B. Chabot. Crystal Structures and Crystal Chemistry of Ternary Rare Earth-Transition Metal Borides, Silicides and Homologues. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (1984). V. 6. Ch. 48.
- [10] Л.И. Винокурова, А.В. Власов, Э.Т. Кулатов. В сб. тр. ИОФАН: Силициды. (1991). Т. 32. С. 26–66.
- [11] D. Bloch, R. Lemaire. Phys. Rev. **B2**, 2648 (1970).
- [12] С.А. Никитин. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. Изд-во МГУ, М. (1989). 248 с.