

УДК 621.317

© 1992

## ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ВЫСШЕГО СИЛИЦИДА МАРГАНЦА С НЕСОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРОЙ

*Л. И. Винокурова, А. В. Власов, А. Э. Енгальцев,  
В. К. Зайцев, В. Ю. Иванов*

Исследованы полевые зависимости удельной намагниченности чистых и легированных хромом и германием монокристаллов высшего силицида марганца (ВСМ —  $\text{MnSi}_{1.71-1.75}$ ) при 4.2 К в слабых (до 1 кЭ) и сильных (до 150 кЭ) магнитных полях. Обнаружено, что замещение части атомов марганца на атомы хрома или атомов кремния на атомы германия приводит сначала к появлению парамагнетизма, а начиная с некоторой критической концентрации легирующих элементов — ферромагнетизма. Температуры Кюри  $T_c$  легированных образцов ВСМ определены из температурных зависимостей дифференциальной магнитной восприимчивости, измеренных на переменном токе (частота 250 Гц) и из построения кривых Белова—Аррота. Показано, что в системе твердых растворов  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{1.7}$  ( $0 \leq x \leq 0.24$ ) намагниченность и  $T_c$  монотонно увеличиваются с увеличением концентрации хрома. В образцах ВСМ, легированных германием, спонтанная намагниченность также увеличивается при увеличении концентрации германия, в то время как  $T_c$  остается практически постоянной и равной  $\approx 16$  К.

Анализ полученных результатов показывает, что в случае ВСМ ферромагнитное упорядочение, вероятно, может возникать в результате как повышения концентрации носителей тока (при легировании хромом), так и воздействия примесей на диаграмму несоответствия состояния (в случае легирования германием).

В [1, 2] показано, что семейство кристаллических структур, наблюдаемых экспериментально в монокристаллах высшего силицида марганца (ВСМ —  $\text{MnSi}_{1.71-1.75}$ ), может быть описано на основе представлений о жесткой подрешетке марганца и относительно «мягкой» подрешетке кремния, параметр которой в направлении тетрагональной оси  $C$  зависит от состава и в общем случае несоизмерим с параметром подрешетки марганца. Одним из следствий несоизмеримости подрешеток марганца и кремния является солитонный характер сверхупорядочения, приводящий к когерентной гетерогенизации, проявляющейся в появлении правильной слоистой структуры выделений  $\text{MnSi}$  в виде второй фазы, располагающихся в монокристаллах ВСМ перпендикулярно оси  $C$ , и сильной анизотропии физических свойств [2].

Сведения о зонной структуре ВСМ к настоящему времени весьма ограничены. Из измерений кинетических коэффициентов [3] установлено, что ВСМ является самолегированным полупроводником  $p$ -типа с высокой концентрацией дырок ( $p \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ). Эффективная масса дырок, оцененная из термоэдс и спектров плазменного отражения, при этом составляет  $\sim 10m_0$  ( $m_0$  — масса свободного электрона), что свидетельствует об узости валентной зоны [3]. Оптическая ширина запрещенной зоны при  $T \approx 300$  К составляет  $0.67 \pm 0.01$  эВ и близка к ширине запрещенной зоны, определенной из анализа кинетических коэффициентов [4].

Сложная кристаллическая структура, солитонный характер сверхупорядочения, приводящий к когерентной гетерогенизации образца, наличие переходного элемента как в матрице, так и в микровыделениях в значительной степени

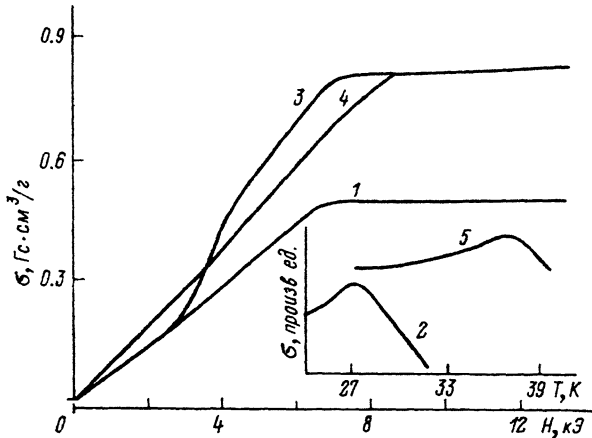


Рис. 1. Зависимость намагниченности  $\sigma$  от величины магнитного поля при  $T = 4.2$  К и температуры в нелегированных образцах ВСМ:

1, 2 — монокристалл ВСМ с прослойками  $\text{MnSi}$  в виде второй фазы (1 — закаленный, 2 — медленно охлажденный,  $H = 220$  Э); 3—5 — монокристалл  $\text{MnSi}_{1.75}$  без прослоек  $\text{MnSi}$  (3 —  $H \perp C$ ; 4, 5 —  $H \parallel C$ ; 5 —  $H = 400$  Э).

осложняют исследования магнитных свойств ВСМ. В [5] было показано, что нелегированный, без пластинчатых выделений  $\text{MnSi}$ , ВСМ диамагнитен (восприимчивость  $\chi = -410^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ). Однако присутствие геликоидальной антиферромагнитной фазы  $\text{MnSi}$ , упорядочивающейся при  $T = 29$  К, приводит к преобладанию положительного вклада в восприимчивость. Необходимо отметить, что введение избыточного по сравнению со стехиометрией количества кремния приводит не только к исчезновению пластинчатых выделений  $\text{MnSi}$ , но и к разупорядочению солитонной структуры ВСМ. В [6] в результате комплексного исследования намагниченности, магнитной восприимчивости, дифракции электронов и малоуглового рассеяния нейтронов в образце ВСМ состава  $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$  установлено, что в ВСМ при  $T < 42$  К наблюдается магнитное упорядочение зонного типа, не связанное с присутствием  $\text{MnSi}$ . Причем период спиральной спиновой структуры ( $163 \text{ \AA}$ ) несоизмерим с периодом решетки.

В связи с вышеизложенным представляется заслуживающим внимания проведение исследований магнитных свойств нелегированных монокристаллов ВСМ и влияние на них электроактивных и изовалентных примесей, введение которых может привести как к изменению концентрации носителей тока, так и к трансформации несоразмерного состояния ВСМ. В настоящей работе изменение концентрации носителей тока достигалось замещением части атомов марганца в ВСМ на атомы, имеющие на один валентный электрон больше, а в качестве электронейтральной использовалась примесь германия, введение которой вероятнее всего приводит к сильной деформации диаграммы несоразмерного состояния.

Исследование намагниченности в слабых и сильных (до  $140$  кЭ) магнитных полях ряда нелегированных образцов ВСМ показало, что во всех образцах наблюдалась положительная намагниченность, однако характер ее зависимости от величины магнитного поля и температуры оказался различным для разных составов и режимов термообработки (рис. 1).

Так, у одной группы образцов изотропная и близкая к линейной зависимость намагниченности от величины магнитного поля при  $4.2$  К сменялась в полях  $\geq 6 \div 7$  кЭ более слабой зависимостью (рис. 1, кривые 1, 4). Характерная величина восприимчивости в сильных полях составляла при этом  $\sim 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ . Эта величина восприимчивости соответствует значению поля  $6.2\text{--}6.7$  кЭ, при котором возникает индуцированное ферромагнитное состояние в антиферромагнитном  $\text{MnSi}$  [7]. Величина намагниченности при  $H > 7$  кЭ составляла для разных образцов от  $0.6$

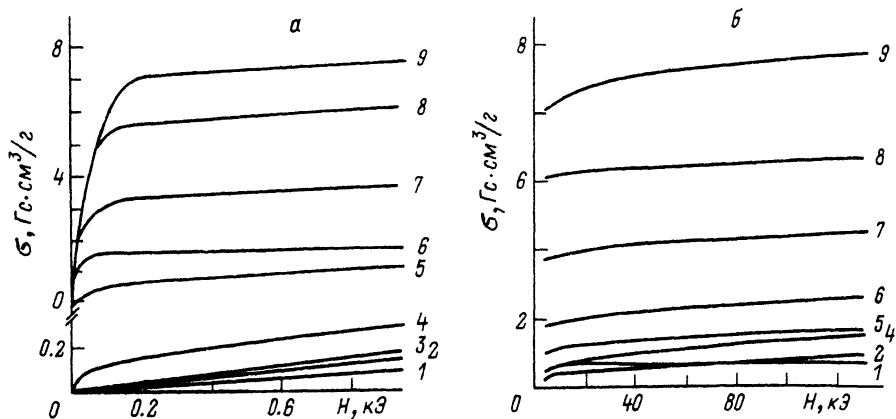


Рис. 2. Полевые зависимости удельной намагниченности твердых растворов  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{1.7}$  и  $\text{Mn}(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)_{1.7}$ , измеренные при 4.2 К в слабых (а) и сильных (б) магнитных полях.  
 $x=0(1), 0.007(3), 0.012(4), 0.07(7), 0.15(8), 0.24(9), y=0.0005(2), 0.005(5), 0.012(6)$ .

до  $1.5 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ . На температурных зависимостях намагниченности, измеренных в слабых магнитных полях ( $<1 \text{ кЭ}$ ), у таких образцов наблюдалась аномалия при  $T=27.5 \text{ К}$  (рис. 1, кривая 2), что близко к значению  $T=29 \text{ К}$  для антиферромагнитной фазы  $\text{MnSi}$ . Наличие объемных выделений  $\text{MnSi}$  в виде второй фазы подтверждается электронно-микроскопическим исследованием шлифов и является причиной положительного вклада в намагниченность. Необходимо отметить, что специальной термообработкой можно получить либо очень тонкую структуру выделений  $\text{MnSi}$ , либо их видимое отсутствие. Однако из магнитных измерений следует, что вклад, вносимый  $\text{MnSi}$ , все равно существует, хотя и уменьшается по абсолютной величине. (рис. 1, кривая 1).

У образцов третьей группы зависимость намагниченности от магнитного поля оказалась анизотропной: плавной с насыщением в поле  $10 \text{ кЭ}$  при  $H \parallel C$  и более резкой с насыщением в поле  $7 \text{ кЭ}$  при  $H \perp C$  (рис. 1, кривые 3, 4). Такой ход намагниченности соответствует зависимости от магнитного поля интегральной интенсивности магнитных рефлексов, приведенных в [6]. На температурной зависимости намагниченности, измеренной в слабых полях, у таких образцов аномалия наблюдалась при  $T=38 \text{ К}$  (рис. 1, кривая 5), что близко к значению  $T_N=42 \text{ К}$  из работы [6]. Можно заключить, что в данных образцах действительно возникает длиннопериодическая спиральная спиновая структура. Из характерного значения намагниченности  $\sigma=0.75 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$  получаем  $\mu_{\text{Mn}}=0.014 \mu_B$ , что совпадает со значением, приведенным в [6].

Рассмотрим теперь влияние примесей на характер магнитного упорядочения ВСМ.

На рис. 2 приведены полевые зависимости удельной намагниченности ВСМ, легированного хромом и германием, при 4.2 К в слабых магнитных полях до  $1 \text{ кЭ}$  и сильных полях до  $150 \text{ кЭ}$ . Как следует из этого рисунка, замещение части атомов марганца на атомы хрома или атомов кремния на атомы германия приводит сначала к появлению парамагнетизма (полосы  $\text{MnSi}$  при таком замещении исчезают), а затем, начиная с некоторых критических концентраций легирующих элементов, — ферромагнетизма. Ферромагнитные кристаллы обладают заметной анизотропией, и осью трудного намагничивания при этом является ось  $C$ . Из измерений в сильных магнитных полях (до  $150 \text{ кЭ}$ ) следует, что в исследуемых образцах и выше поля весьма велик парапроцесс: даже в поле  $100 \text{ кЭ}$  восприимчивость парапроцесса составляет  $6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$  и полного насыщения в полях до  $150 \text{ кЭ}$  при 4.2 К не достигается.

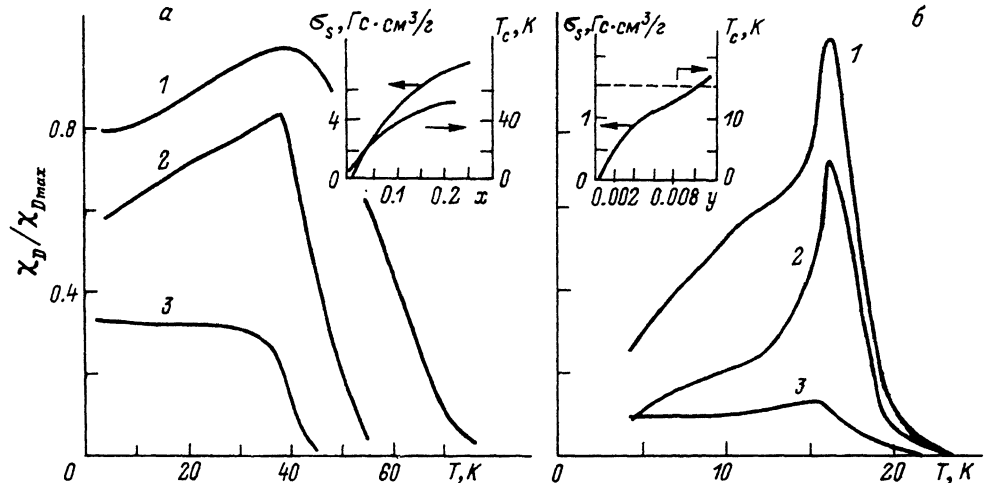


Рис. 3. Температурные зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости  $\chi$  и концентрационные зависимости спонтанной намагниченности  $\sigma_s$  и температуры Кюри ( $T_c$ ).

*a*:  $Mn_{1-x}Cr_xSi_{1.7}$ .  $x = 1 - 0.24$ , 2 — 0.15, 3 — 0.07; *б*:  $Mn(Si_{1-y}Ge_y)_{1.7}$ .  $y = 1 - 0.012$ , 2 — 0.011, 3 — 0.005.

На рис. 3 приведены температурные зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости  $\chi$  легированных образцов ВСМ, измеренные на переменном токе (частота 250 Гц), из которых, так же как и из построения кривых Белова—Аррота  $\sigma^2 = f(H/\sigma)$ , могут быть определены температуры Кюри веществ.

Концентрационные зависимости величин спонтанной намагниченности и температуры Кюри твердых растворов ВСМ с хромом и германием представлены на рис. 3. Как следует из этого рисунка, в обеих системах твердых растворов спонтанная намагниченность монотонно увеличивается с ростом концентрации легирующего компонента, а температура Кюри в случае растворов  $Mn_{1-x}Cr_xSi_{1.7}$  также растет с ростом  $x$ , однако для системы  $Mn(Si_{1-y}Ge_y)_{1.7}$  температура Кюри остается практически постоянной и равной 16 К. Температурные зависимости магнитной восприимчивости нескольких образцов ВСМ, легированных хромом и германием, измеренные до  $T = 300$  К, показывают, что имеются заметные отклонения от закона Кюри—Вейса по крайней мере в исследованном диапазоне температур (рис. 4).

В таблице приведены значения магнитных моментов, приходящихся на магнитоактивные атомы металла, определенные из спонтанной намагниченности  $q_s$  и оцененные из парамагнитной восприимчивости в области температур, немного превышающих температуры Кюри (80—140 К) — ( $q_c$ ), а также отношение этих величин для образцов с предельными концентрациями легирующих элементов.

Малые значения  $q_s$ , большие значения  $q_c/q_s$ , хорошо согласующиеся с данными [6] (по которым  $q_c/q_s$  составляет 6.8), а также довольно низкие значения температуры Кюри и большая восприимчивость в сильных полях дают основания предположить зонный характер магнетизма в рассматриваемых системах, что подтверждается температурным ходом спонтанной намагниченности. Этот ход гораздо лучше описывается зависимостью  $\sigma_s = f(T^2)$ , обусловленной стонеровскими возбуждениями, чем зависимостью  $\sigma_s = f$

Вещество	$q_s$	$q_c$	$q_c/q_s$
$Mn_{0.76}Cr_{0.24}Si_{1.683}$	0.13	0.76	5.8
$Mn(Si_{0.988}Ge_{0.012})_{1.704}$	0.03	0.22	7.3

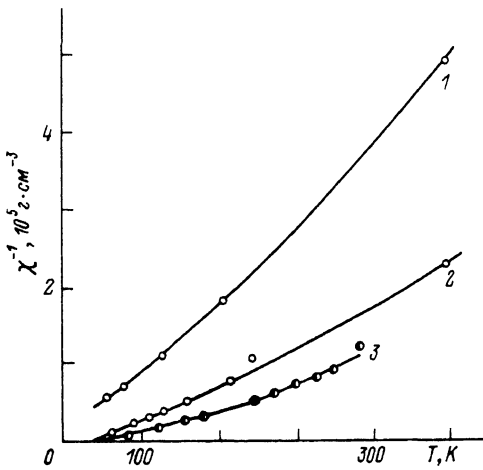


Рис. 4. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости.

1 —  $\text{Mn}(\text{Si}_{0.988}\text{Ge}_{0.012})_{1.7}$ , 2 —  $\text{Mn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{Si}_{1.7}$ , 3 —  $\text{Mn}_{0.76}\text{Cr}_{0.24}\text{Si}_{1.683}$ .

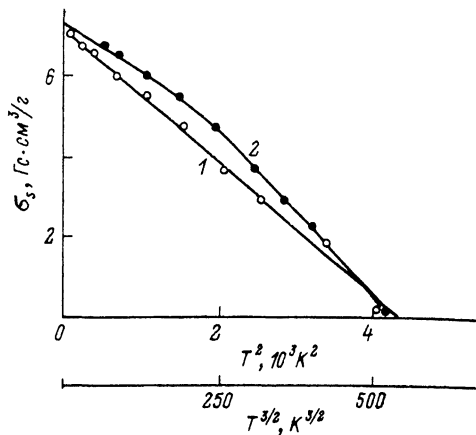


Рис. 5. Зависимость спонтанной намагниченности  $\sigma_s$  от температуры от  $T^2$  (1) и  $T^{3/2}$  (2).

( $T^{3/2}$ ), вызываемой возбуждением спиновых волн (рис. 5). Наиболее удивительным результатом является постоянство температуры Кюри ВСМ, легированного германием, в то время как его намагниченность растет с ростом концентрации легирующего элемента. Такая ситуация возможна, если ферромагнетизм возникает не однородно по всему образцу, а в некоторых областях конечных размеров, характеризующихся вполне определенной температурой Кюри; тогда спонтанная намагниченность определяется количеством таких областей в единице объема. Особенности кристаллического строения ВСМ, легированного германием, способствуют именно такому «зародышевому» возникновению ферромагнетизма, поскольку при введении атомов германия возможно локальное разрушение солитонной структуры.

В твердых растворах ВСМ с дисилицидом хрома, по-видимому, реализуется ситуация, аналогичная наблюдаемой в системе  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ , в которой возникает слабо магнитное упорядочение (при  $x = 0.25 \div 0.95$ ), хотя исходные вещества слабо магнитны ( $\text{FeSi}$  парамагнитен,  $\text{CoSi}$  диамагнитен [8]). Смещение уровня Ферми в глубь зоны при замещении марганца на хром приводит к выполнению критерия Сторнера:  $J N(E_f) > 1$ , где  $J$  — интеграл обменного взаимодействия,  $N(E_f)$  — плотность состояний на уровне Ферми.

Таким образом, ферромагнитное упорядочение в ВСМ может возникать в результате как увеличения концентрации носителей тока, так и воздействия примесей на диаграмму несоразмерного состояния.

#### Список литературы

- [1] Зайцев В. К., Ордин С. В., Рахимов К. А., Енгальчев А. Э. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 2. С. 621—623.
- [2] Зайцев В. К., Енгальчев А. Э., Ктиторев С. А., Петров Ю. В., Рахимов К. А. // Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. 1983. № 856. 48 с.
- [3] Зайцев В. К., Федоров М. И., Рахимов К. А., Енгальчев А. Э., Попов В. В. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 3. С. 819—824.
- [4] Зайцев В. К., Ордин С. В., Тарасов В. И., Федоров М. И. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 8. С. 2517—2520.
- [5] Levinson L. M. // J. Sol. St. Chem. 1973. V. 6. P. 126—135.

- [6] Nakajima T., Schelten T. // *J. of Magnetism and Magn. Mater.* 1980. V. 21. P. 157—166.
- [7] Williams H. J., Wernick J. H., Sherwood R. C., Wertheim G. K. // *J. Appl. Phys.* 1966. V. 37. N 3. P. 1256.
- [8] Гельд П. В., Повзнер А. А., Страшников О. Г. // *ДАН СССР.* 1984. Т. 274. № 2. С. 304—308.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
3 апреля 1992 г.

---