

# Нестехиометрия и низкотемпературные магнитные свойства кристаллов FeSi

© Г.С. Патрин<sup>\*,\*\*</sup>, В.В. Белецкий<sup>\*\*</sup>, Д.А. Великанов<sup>\*</sup>, О.А. Баюков<sup>\*</sup>,  
В.В. Вершинин<sup>\*\*</sup>, О.В. Закиева<sup>\*\*</sup>, Т.Н. Исаева<sup>\*</sup>

\* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

\*\* Красноярский государственный университет,  
660041 Красноярск, Россия

E-mail: patrin@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 25 мая 2005 г.)

Представлены результаты экспериментального и теоретического исследования низкотемпературных магнитных свойств кристаллов FeSi. Показано, что особенности магнитной восприимчивости при низких температурах связаны с суперпарамагнитным поведением примесных кластеров. Термомагнитные гистерезисные явления объясняются в модели обменно-связанных кластеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы „РФФИ-Енисей“ (грант № 05-02-977708-а).

PACS: 75.50.Bb, 75.60.Nt

## 1. Введение

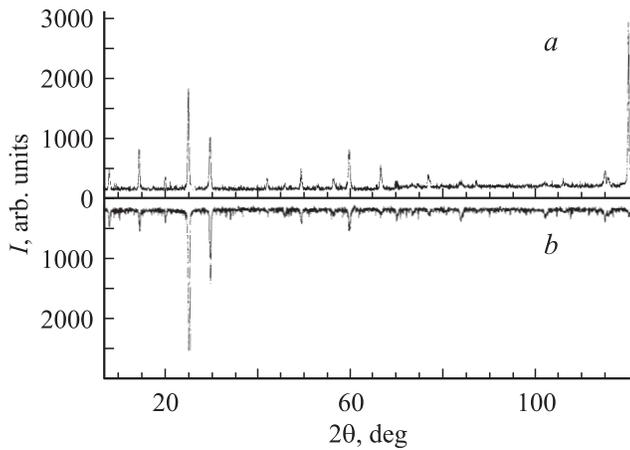
Кристалл FeSi привлекает внимание исследователей на протяжении многих лет ввиду уникальности своих физических свойств. В этом кристалле обнаружено необычное поведение магнитной восприимчивости, тепловых и электрических параметров. Так, при повышении температуры удельное электрическое сопротивление  $\rho$  сначала монотонно уменьшается примерно на четыре порядка, достигая минимума в районе  $T \approx 300$  К (при этом  $\rho(T)$  не описывается простой термоактивационной зависимостью), и далее при увеличении температуры медленно растет. По этому признаку кристалл FeSi относят либо к классу Кондо-соединений [1], либо к материалам, в которых реализуется переход полупроводник-металл [2]. В магнитном отношении этот материал не укладывается в традиционную схему поведения магнетиков. Магнитная восприимчивость ( $\chi \sim 10^{-4} - 10^{-6}$ ) при повышении температуры до  $T \approx 90$  К сначала уменьшается, а затем значительно увеличивается, достигая максимума при  $T \approx 500$  К [3]. Никакого магнитного порядка в этом соединении методами мессбауэровской спектроскопии [4] и нейтронографии [5] не обнаружено, и при  $T > 550$  К температурная зависимость магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри–Вейса. Однако с помощью более детальных экспериментов с поляризованными нейтронами [6] обнаружено наличие магнитного рассеяния, что интерпретируется как существование микрообластей с ферромагнитными корреляциями спиновых флуктуаций.

Считается, что в этих кристаллах ионы железа находятся в четырехвалентном состоянии ( $\text{Fe}^{4+}$ ) и имеют в конфигурации  $d^4$  основное состояние  $e_{2g}^4$  ( $S = 0$ ). Энергетический зазор между основным и первым возбужденным состояниями составляет около  $\Delta \sim 600$  К. Отсюда следует, что при низких температурах магнитный момент должен полностью отсутствовать и

возникать лишь при повышении температуры по мере заселения состояния  $e_{2g}^3 t_{2g}^1$  ( $S = 1$ ). Если в высокотемпературной области получено удовлетворительное описание магнитных свойств, связанное с заселением этого уровня [7], то для низкотемпературной области ясности нет. С одной стороны, существует точка зрения, что низкотемпературные особенности можно объяснить наличием примесных ионов железа, возникающих вследствие нестехиометрии кристалла [3,8,9]. С другой стороны, результаты комплексного исследования магнитных, термоэлектрических и гальваномагнитных свойств кристалла FeSi авторы работ [10–12] интерпретируют в рамках модели Хаббарда с сильными электронными корреляциями. Здесь низкотемпературные особенности физических свойств связываются с образованием спиновых поляронов. Однако до сих пор для описания всего набора физических свойств нет устоявшегося общепринятого подхода. В связи с этим мы провели исследования низкотемпературных магнитных свойств образцов FeSi в зависимости от технологических условий их приготовления.

## 2. Приготовление образцов и методика эксперимента

Были синтезированы как поликристаллические образцы, так и монокристаллы. Как известно [13], фаза  $\epsilon$ -FeSi со структурой цинковой обманки в системе железо–кремний существует в узкой области в окрестности эквимолярного состава. Поликристаллические образцы получались охлаждением расплава со скоростью 3 К/ч. Предварительно смесь железа и кремния в нужном соотношении тщательно перетиралась, а затем нагревалась до плавления и выдерживалась при этой температуре в течение 5 ч. После охлаждения полученное вещество вновь перетиралось и вся процедура повторялась. Проводилось три-четыре цикла. Монокри-



**Рис. 1.** Дифрактограммы кристаллов FeSi. *a* — образец с эквивалентным содержанием железа и кремния (*O1*), *b* — с избыточным содержанием железа (*O2*).

сталлические образцы выращивались методом газового транспорта по стандартной схеме. Размеры кристаллитов для образцов *O1* и *O2* были порядка  $\leq 10^{-2}$  мм, средний поперечный размер монокристалла (в форме тетраэдра) составлял около 1.5 мм. Рентгенографические измерения проводились на нескольких образцах, взятых из разных областей тигля. Для всех синтезированных составов данные рентгеновских измерений совпадали.

Магнитные измерения были выполнены на SQUID-магнитометре в интервале температур  $T = 4.2\text{--}300$  К и диапазоне магнитных полей  $H \leq 0.8$  кОе, а также на высокотемпературном вибрационном магнитометре, работающем до температур  $T \sim 950$  К.

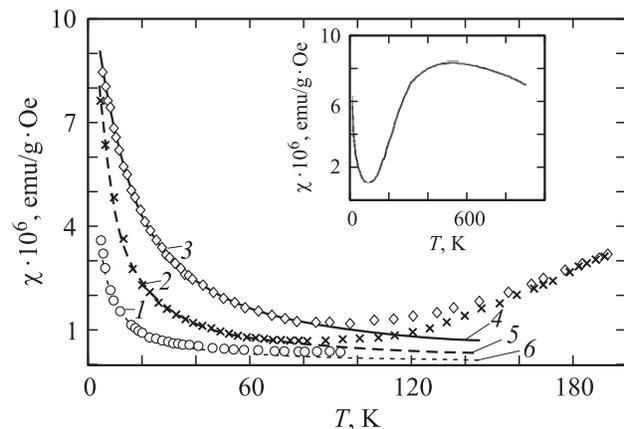
### 3. Экспериментальные результаты

Далее мы приводим экспериментальные результаты, полученные на образцах FeSi (образец *O1*),  $\text{Fe}_{1.005}\text{Si}_{0.995}$  (образец *O2*) и монокристалле. На рис. 1, *a* и *b* приведены рентгенограммы исследованных образцов *O1* и *O2*, которые соответствуют литературным данным. Видно, что их спектры весьма похожи даже в деталях, т. е. имеет место совпадение положения пиков и интенсивностей, за исключением интенсивности пиков при больших углах рассеяния. Поскольку эти пики возникают из-за рассеяния рентгеновских лучей от плоскостей с малым межплоскостным расстоянием, это означает, что при изменении соотношения химических элементов в образце происходит нарушение ближнего окружения ионов железа. Рентгенограмма для монокристаллического образца практически не отличается от рентгенограммы для образца *O1*.

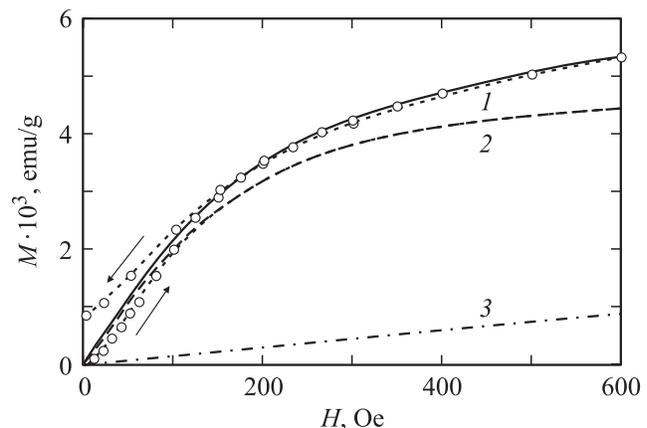
На рис. 2 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости для образцов *O1*, *O2* и монокристалла FeSi (кривые 1–3 соответственно). Обращает на себя внимание тот факт, что в одних и тех

же экспериментальных условиях значение восприимчивости для поликристаллического образца *O1* (номинально стехиометрического) меньше, чем для образца *O2*. При этом различия зависимостей восприимчивости для разных образцов по мере увеличения магнитного поля ( $H \rightarrow 10$  кОе) уменьшаются. В целом кривая температурной зависимости магнитной восприимчивости для образца *O1* имеет вид, приведенный на вставке к рис. 2; такая зависимость является типичной для соединения FeSi.

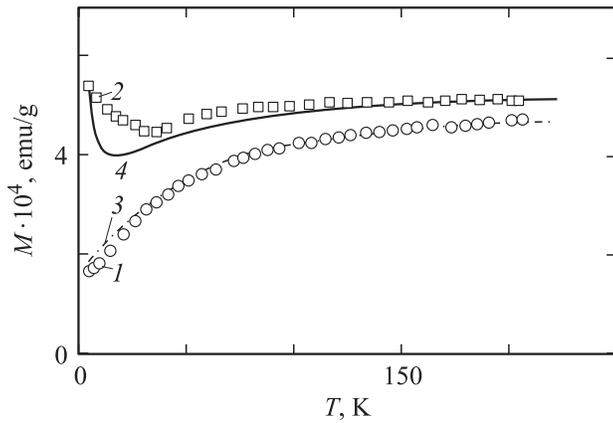
Поскольку было установлено, что наиболее заметно внешние воздействия проявляются в заведомо дефектном образце *O2*, его мы исследовали более детально. Основное внимание уделено исследованию низкополевых особенностей поведения намагниченности. Были за-



**Рис. 2.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов FeSi. 1, 2 — поликристаллические образцы (*O1* и *O2*), 3 — монокристалл. Точки 1–3 — эксперимент, линии 5, 4 и 6 — теоретические подгонки с помощью функций Ланжевена соответственно. Поле измерения  $H = 600$  Ое. На вставке приведена зависимость магнитной восприимчивости во всем интервале температур, возможном для образца *O1*.



**Рис. 3.** Полевые зависимости намагниченности для образца *O2*. Стрелками показаны направления развертки магнитного поля. Точки — эксперимент, кривые 1 — теоретическая подгонка, сплошная линия — функция Ланжевена. 2, 3 соответствуют набору данных для образца *O2* из таблицы.  $T = 4.2$  К.



**Рис. 4.** Температурные зависимости намагниченности для образца *O2*. Точки — эксперимент, линии — расчет. 1, 3 — режим ZFC, 2, 4 — режим FC. Поле измерения  $H = 10$  Oe.

регистрованы кривые намагниченности в зависимости от термомагнитной предыстории. На рис. 3 показано изменение намагниченности при развертке магнитного поля „туда и обратно“ для образца *O2*, охлажденного в нулевом магнитном поле. Видно, что в использованном нами диапазоне магнитных полей насыщения не наступает, что согласуется с другими экспериментальными данными, полученными в больших магнитных полях [11]. В магнитных полях  $H \leq 150$  Oe при  $T = 4.2$  K для образца *O2* на кривой намагничивания наблюдается заметный гистерезис, тогда как для образца *O1* и монокристалла он примерно на порядок меньше. На начальном участке поведение намагниченности явно отклоняется от парамагнитного и проявляет признаки, характерные для системы с взаимодействием.

На рис. 4 приведены температурные зависимости низкполевого намагниченности для образца *O2*, полученные при охлаждении в нулевом магнитном поле (ZFC) и в поле измерения  $H = 10$  Oe (FC). Как следует из этого рисунка, наиболее существенные различия кривых  $M(T)$  наблюдаются до температуры  $T \approx 100$  K, которая соответствует минимуму на температурной кривой намагниченности, далее кривые сближаются и их характер становится подобным. Чем выше поле измерения, тем меньше наблюдаемые различия намагниченности и тем ниже температура, при которой наблюдается различие кривых намагниченности в зависимости от условий охлаждения.

Для обнаружения магнитоупорядоченных областей нами были также проведены мессбуаэровские измерения по естественному содержанию железа на порошках образцов толщиной  $5 \text{ mg/cm}^2$ . Спектры представляют собой парамагнитные дублеты. Были получены следующие параметры сверхтонкой структуры:  $\delta = 0.27 \pm 0.01 \text{ mm/s}$  — изомерный химический сдвиг относительно  $\alpha\text{-Fe}$ ;  $H_{\text{fs}} = 0$  — сверхтонкое поле на ядре железа;  $\varepsilon = 0.5 \pm 0.02 \text{ mm/s}$  — квадрупольное расщепление;  $W = 0.37 \pm 0.02 \text{ mm/s}$  — ширина линий на полувысоте. Оценка по величине химического сдвига дает

содержание кремния в образцах  $\approx 50 \text{ at.}\%$ . Все приведенные нами значения параметров в пределах точности эксперимента соответствуют литературным данным.

## 4. Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные результаты мы интерпретируем в рамках модели примесных центров. Основанием для этого является анализ литературных данных, из которого следует, что от образца к образцу заметно различается величина как низкотемпературной магнитной восприимчивости, так и низкполевого термомагнитного гистерезиса. В этом случае первоочередной является задача определения величины магнитных моментов и количества магнитных примесей (кластеров). Мы провели подгонку экспериментальных кривых, показанных на рис. 2, с помощью функций Ланжевена

$$M(H, T) = mN \left\{ \text{cth} \left( \frac{mH}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{mH} \right\}, \quad (1)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $H$  — поле измерения (в нашем случае  $H = 600$  Oe), а подгоночными параметрами были величины магнитных моментов примесных кластеров  $m$  и их содержание  $N$ . Было получено, что экспериментальные кривые 1 и 3 на рис. 2 хорошо ложатся на теоретические зависимости типа (1), а кривая 2 является суперпозицией двух таких функций (ср. с кривыми 5, 6 и 4 соответственно). В таблице приведены значения магнитных моментов  $m$ , числа атомов в кластере  $n$  и содержание примесных кластеров  $N$  в исследованных образцах.

При определении числа атомов в кластере ( $n$ ) мы использовали результаты работы [14], где проведен расчет магнитных свойств кластеров железа в зависимости от числа частиц. Из расчета следует, что при увеличении размеров кластера магнитный момент, приходящийся на один атом, растет и фактически для кластеров размером в 15 атомов и более на каждый атом железа приходится около  $3\mu_B$ , как у объемного железа. Известно [2], что кристалл  $\text{FeSi}$ , как и собственно чистый  $\text{Si}$ , имеет структуру цинковой обманки с параметром решетки  $a = 0.484 \text{ nm}$ . Элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы. Следовательно, полное число атомов железа в  $1 \text{ cm}^3$  равно  $3.5 \cdot 10^{22}$ , из них только  $\sim 3 \cdot 10^{17}$  (для образца *O2*) входят в состав кластеров. Для этого случая среднее расстояние между частицами составляет  $r_{ij} \sim 50 \text{ nm}$  при среднем поперечном размере

Магнитные моменты кластеров железа  $m$ , число атомов в кластере  $n$  и содержание кластеров в образце  $N$

Образец	$m, 10^{-18} \text{ G}$	$n$	$N, 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
<i>O1</i>	$m_1 = 2.7$	$n_1 = 97$	$N_1 = 2.67$
<i>O2</i>	$m_{21} = 7.5$	$n_{21} = 270$	$N_{21} = 0.68$
	$m_{22} = 0.612$	$n_{22} = 22$	$N_{22} = 7.07$
Монокристалл	$m_3 = 2.2$	$n_3 = 79$	$N_3 = 1.52$

частиц  $d \leq 1$  nm. В то же время для соединений с данной структурой, в частности для кремния [15], образование структурных дефектов (преципитатов) размером до 50 nm является типичным.

Таким образом, можно сделать вывод, что в полях  $H > 100$  Oe система ведет себя аналогично ансамблю суперпарамагнитных частиц. Однако поведение в малых магнитных полях требует специального обсуждения. В принципе учет диполь-дипольного взаимодействия между суперпарамагнитными частицами [16] может быть причиной проявления терромагнитных гистерезисных явлений. Но в нашем случае оценка вклада диполь-дипольного взаимодействия в молекулярное поле ( $H_{dd} \sim m/r_{ij}^3$ ) дает максимальную величину  $H_{dd} \approx 0.5$  Oe, что не может объяснить экспериментальные результаты.

Наиболее показательными являются экспериментальные зависимости 1 и 2 на рис. 4. Эти зависимости удается аппроксимировать следующими эмпирическими кривыми:

а) кривая 3

$$M(H, T)_{ZFC} = M_{22}(T, h)N_{ZFC} + M_{res}, \quad (2)$$

где  $h = H - 1900$  Oe — эффективное поле, действующее на кластер  $m_{22}$ ;  $H = 10$  Oe — поле измерения;  $M_{22}(T, h)$  — функция Ланжевена для кластеров размером  $n_{22}$ ;  $M_{res} \approx M_2$  ( $T = 80$  K,  $H = 600$  Oe) — остаточная намагниченность;

б) кривая 4

$$M(T, H)_{FC} = M_2(T, H) + M_{22}(T, h)N_{FC} + M_{res}, \quad (3)$$

где  $N_{ZFC} = 8 \cdot 10^{-2}$  и  $N_{FC} = 6 \cdot 10^{-2}$  — доля кластеров, вовлеченных во взаимодействие в соответствующих условиях.

Эти зависимости находят объяснение в предположении, что имеет место сегрегация примесных кластеров [15] и вокруг некоторых крупных кластеров размера  $n_{21}$  локализуется часть более мелких кластеров  $n_{22}$ , которые находятся с ними в непосредственном контакте. Пусть  $m_{1l}$  и  $m_{2i}$  — магнитные моменты кластеров, которые не взаимодействуют, а  $m_{1k}$  и  $m_{2j}$  — магнитные моменты, связанные обменным взаимодействием, здесь индексы 1 и 2 относятся к кластерам размером  $n_{21}$  и  $n_{22}$  соответственно. В этом случае выражение для энергии всей системы можно записать в виде

$$E = F_{SP} + E_{int},$$

где

$$E_{SP} = -\left(\sum_l \mathbf{m}_{1l} + \sum_i \mathbf{m}_{2i}\right) \mathbf{H} \quad (4)$$

описывает суперпарамагнитную часть системы (индексы  $l$  и  $i$  нумеруют невзаимодействующие кластеры), а

$$E_{int} = -\left(\sum_k \mathbf{m}_{1k} + \sum_j \mathbf{m}_{2j}\right) \mathbf{H} + \sum_{k,j} \lambda \mathbf{m}_{1k} \mathbf{m}_{2j} \quad (5)$$

описывает ее взаимодействующую часть (индексы  $k$  и  $j$ ). Здесь в скобках указан зеемановский вклад от

кластеров с размерами  $n_{21}$  и  $n_{22}$ , последняя сумма отвечает за обменное взаимодействие между такими кластерами,  $\lambda$  — константа обменного взаимодействия, для простоты принята одинаковой для всех пар. Из формулы (2) следует, что молекулярное поле  $h_{MF}$ , действующее на  $j$ -й кластер из набора  $n_{22}$ , соответствует антиферромагнитному обмену. Из (5) его величину можно определить как  $(\mathbf{h}_{MF})_{2j} = \mathbf{H} - \lambda \mathbf{m}_{1k}$  ( $\lambda > 0$ ), при этом  $\lambda \mathbf{m}_{1k} = 1900$  Oe.

При охлаждении в нулевом магнитном поле (ZFC-режим) каждый кластер из набора  $n_{21}$  с индексом  $k$  ориентирован случайным образом. Поэтому намагниченность этой подсистемы и как следствие средняя намагниченность обменно-связанных с ними кластеров  $n_{22}$  с индексами  $j$  равны нулю. После включения слабого магнитного поля в подсистеме  $m_{1k} \neq 0$  ввиду неравенства  $|\lambda m_{1k}| \gg H$  кластеры  $m_{2j}$  ориентируются в направлении, противоположном вектору внешнего магнитного поля. Далее по мере увеличения температуры на фоне остаточной намагниченности  $M_{res}$  вклад от этой подсистемы в полную намагниченность уменьшается, и как результат получаем кривые 1, 3 на рис. 4. В случае охлаждения в магнитном поле (FC-режим) суммарная намагниченность суперпарамагнитной подсистемы заметно больше, чем остаточная намагниченность; тогда кривые 2 и 4 на рис. 4 получаются в результате сложения намагниченностей суперпарамагнитной и обменно-связанной подсистем. В рамках такой идеализированной системы не находят объяснения величина и поведение остаточной намагниченности  $M_{res}$ . По-видимому, здесь следует учитывать ионы железа собственно матрицы-кристалла, которые взаимодействуют с кластерами железа на их границе. На начальном участке температурной зависимости намагниченности ионов железа матрицы-кристалла ее величина определяется фактором заселения возбужденного состояния  $\exp(-\Delta/k_B T) / [1 + \exp(-\Delta/k_B T)]$ ; легко получить, что при  $T \approx 100$  K заселенность равна  $2.5 \cdot 10^{-3}$  и намагниченность матрицы при этой температуре превосходит намагниченность кластерной подсистемы. Взаимодействие между кластерной подсистемой и ионами железа матрицы-кристалла может индуцировать метастабильные состояния, которые определяют остаточные явления.

## 5. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что низкотемпературное поведение магнитной восприимчивости кристаллов FeSi связано с суперпарамагнитным состоянием кластеров, образующихся вследствие нестехиометрии. Терромагнитные остаточные явления находят объяснение в предположении существования обменной связи между частью магнитных кластеров. Для более качественных образцов как в поликристаллическом состоянии, так и для монокристаллов распределение их по размерам имеет небольшой разброс, о чем свидетельствует хорошая подгонка эксперимента одиночной функцией Ланжевена (хотя не следует исключать

и факта случайного совпадения). Сильное отклонение от стехиометрии обуславливает размытие распределения по размерам и невозможность простого описания эксперимента. При этом избыточное содержание примесного железа ведет не к укрупнению кластеров, а к образованию новых зародышей меньших размеров.

## Список литературы

- [1] G. Aepli, Z. Fisk. *Comments Cond. Matter Phys.* **16**, 155 (1992).
- [2] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura. *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [3] V. Jaccarino, G.K. Wertheim, J.H. Wernick, L.R. Walker, S. Aarj. *Phys. Rev.* **160**, 476 (1967).
- [4] G.K. Wertheim, V. Jaccarino, J.H. Wernick, J.A. Seitchik, H.J. Williams, R.S. Sherwood. *Phys. Lett.* **18**, 89 (1965).
- [5] M. Kohgi, Y. Ishikawa. *Solid State Commun.* **37**, 833 (1981).
- [6] K. Tajima, Y. Endoh, J.E. Fisher, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **38**, 6954 (1988).
- [7] Т. Мория. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. Мир, М. (1988). 287 с.
- [8] M. Mihalik, M. Timko, P. Samuely, N. Tomašovičova-Hudáková, P. Szabo, A.A. Menovsky. *J. Magn. Magn. Mater.* **157/158**, 637 (1996).
- [9] B.C. Sales, E.C. Jones, B.C. Chakoumakos, J.A. Fernandes-Baca, H.E. Harmon, J.W. Sharp, E.H. Volckmann. *Phys. Rev. B* **50**, 8207 (1994).
- [10] N.E. Sluchanko, V.V. Glushkov, S.V. Demishev, M.V. Kondrin, K.M. Petukhov, N.A. Samarin, V.V. Mochalkov, A.A. Menovsky. *Europhys. Lett.* **51**, 557 (2000).
- [11] Н.Е. Случанко, В.В. Глушков, С.В. Демишев, М.В. Кондрин, В.Ю. Иванов, К.М. Петухов, Н.А. Самарин, А.А. Меновски, В.В. Мочалков. *ЖЭТФ* **119**, 359 (2001).
- [12] N.E. Sluchanko, V.V. Glushkov, S.V. Demishev, A.A. Menovsky, L. Weckhusen, V.V. Mochalkov. *Phys. Rev. B* **65**, 064 404 (2002).
- [13] Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.В. Рудь. Силициды. Металлургия, М. (2003). 271 с.
- [14] C.Y. Yang, K.H. Johnson, D.S. Salagub, J. Kaspar, R.P. Messner. *Phys. Rev. B* **24**, 5673 (1981).
- [15] Ю.Ю. Логинов, П.Д. Браун, К. Дьюроуз. Закономерности образования структурных дефектов в полупроводниках  $A_2B_6$ . Логос, М. (2003). 303 с.
- [16] В.П. Щербаков, В.В. Щербакова. Изв. АН СССР. Физика Земли **6**, 69 (1977).