

УДК 537.618.4

©1994

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СИЛИЦИДОВ МАРГАНЦА И КОБАЛЬТА $\text{RMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$

*С.А. Никитин, Т.И. Иванова, И.Г. Магро, М.Б. Минько, Ю.Ф. Попов,
Г.С. Бурханов, О.Д. Чистяков*

Исследованы магнитные и кристаллические свойства редкоземельных силицидов $\text{CdMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$, а также RMnSi и RCoSi ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}$). Обнаружено, что соединение CeCoSi при $T > 78$ К является парамагнетиком Кюри–Вейсса, в то время как LaCoSi является паулиевским парамагнетиком с магнитной восприимчивостью, практически не зависящей от температуры выше 100 К. В ферромагнитной системе $\text{GdMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) увеличение содержания кобальта приводит к резкому уменьшению магнитного момента соединения и понижению температуры Кюри T_c . Намагниченность соединений, за исключением GdMnSi не достигает насыщения в магнитных полях вплоть до 200 при $T = 4.2$ К. Соединения системы $\text{GdMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ характеризуются преобладанием положительного обменного взаимодействия внутри $3d$ -подрешетки марганца или кобальта при действии более слабого отрицательного взаимодействия между подрешетками редкоземельных и $3d$ -переходных металлов.

Интерес к тройным системам редкая земля (R)– $3d$ -переходной металл (M)–кремний обусловлен тем, что в зависимости от температуры и концентрации компонентов в этих соединениях наблюдаются различные типы магнитного упорядочения: ферромагнетизм, антиферромагнетизм, ферримагнетизм. В то же время некоторые из них являются парамагнетиками. Специфика обменных взаимодействий и электронной структуры этих соединений до сих пор не выяснена, а природа магнитных фазовых превращений и взаимодействий, ответственных за возникновение различных магнитных фаз, еще не изучена в достаточной мере.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния замещения марганца кобальтом на магнитные и структурные свойства соединений $\text{GdMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$, которые до сих пор не изучались. Кроме того, для сравнения проведены измерения намагниченности соединений RMnSi и RCoSi ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}$). Большинство работ по магнетизму соединений редких земель с кремнием посвящено двойным редкоземельным силицидам $[\text{R}^{1-3}]$ типа RM_2Si_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$). Известно лишь ограниченное число работ, посвященных магнитным и структурным свойствам соединений типа RMSi $[\text{R}^{4-9}]$. Из них наименее изучены соединения с кобальтом. Ранее в работе $[\text{R}^7]$ нами были подробно исследованы магнитные свойства соединения LaMnSi — слабый ферромагнетик с $T_c = 301$ К и соединения CeMnSi — антиферромагнетик с $T_N = 375$ К (магнитные данные при-

Магнитные и структурные данные редкоземельных силицидов типа RMnSi

Соединение	Тип магнитного упорядочения	T_c, T_N, K	Θ_p, K	$\mu_{\text{эф}}, \mu_B$	μ^*, μ_B	μ_{3d}^*, μ_B	μ_0, μ_B	a, nm	c, nm	d_{M-M}^a, nm	V_0, nm^3
LaMnSi	Слабый ферромагнетик, парамагнетизм Паули	301	297	2.10	0.29	0.29	0.29	0.4189	0.7378	0.2962	0.1295
LaCoSi								0.4069	0.7180	0.2877	0.1189
CeMnSi	Антиферромагнетик, парамагнетизм Кюри-Вейсса	375	121	3.30	0.60			0.4130	0.7279	0.2920	0.1242
CeCoSi								-40	2.97	0.4036	0.6935
GdMnSi	Ферримагнетик	310	298	8.16	5.37	1.63	5.37	0.4024	0.7180	0.2845	0.1163
$\text{GdMn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Si}$								238	240	8.21	4.97
$\text{GdMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$	То же	200	211	8.18	4.51	2.49		0.3968	0.6916	0.2806	0.1089
$\text{GdMn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Si}$	« »		184	7.80	5.14	1.86		0.3993	0.6873	0.2823	0.1096
GdCoSi	« »	166 ~	180	6.95	3.59	3.41		0.3975	0.6746	0.2811	0.1066

Примечание. μ^* и μ_{3d}^* — магнитные моменты, приходящиеся на молекулу соединения и $3d$ -оболочку переходного металла соответственно в магнитном поле $H = 200 \text{ KOe}$ при $T = 4.2 \text{ K}$.

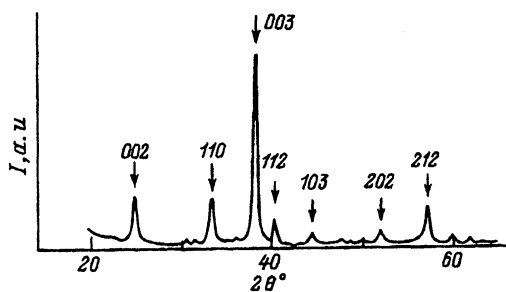


Рис. 1. Дифрактограмма поликристалла CeCoSi при комнатной температуре ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

ведены в таблице). В этой работе для сравнения мы приводим новые данные по соединениям с кобальтом.

Слитки сплавов получались методом дуговой плавки на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере спектрально-чистого гелия. Навески готовились из компонент чистотой 99.95 mass% для Gd, Ce и La, 99.9 mass% для Co, Mn, 99.999 mass% для Si. После плавки слитки подвергались отжигу при 800 °C на протяжении 150 h.

Химический состав определялся рентгенофлуоресцентным методом. Однофазность соединений контролировалась рентгеновским методом с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Анализ порошковых дифрактограмм показал, что исследуемые поликристаллические соединения в основном однофазны, за исключением GdCoSi , и имеют простую тетрагональную кристаллическую структуру типа PbFCl .

На рис. 1 представлена дифрактограмма порошка CeCoSi , положения рефлексов характерны для PbFCl (пространственная группа $P4/nmm$) [5]. Соединения типа RMSi являются слоистыми магнетиками [4,5], т.е. их кристаллическая решетка состоит из атомных слоев, расположенных перпендикулярно оси c в следующей последовательности: M-Si-R-R-Si-M . Из дифрактограмм определялись параметры кристаллической решетки a и c и объем элементарной ячейки V_0 . Численные значения параметров a , c и V_0 приведены в таблице. Периоды a и c соединений определялись в основном по двум углам отражения с индексами 003 и 112. Для уменьшения систематической ошибки в порошок добавлялся высокочистый кремний в качестве внутреннего стандарта, поэтому погрешность измерений a и c не превышала 0.0005 нм. Как видно из таблицы, при замещении марганца кобальтом параметры кристаллической ячейки a и c уменьшаются, так же как и объем элементарной ячейки V_0 .

Удельная намагниченность σ в области температур 77–400 K и магнитных полях до 12 KOe измерялась на маятниковом магнитометре (чувствительность установки $\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{Gs} \cdot \text{m}^3$) и в импульсных магнитных полях до 200 KOe индукционным методом [10] в интервале температур 4.2–300 K.

На рис. 2 представлена зависимость $\sigma(T)$ для CeCoSi (кривая 1) и LaCoSi (кривая 2). Измерения магнитной восприимчивости χ показали, что соединение LaCoSi в широком интервале температур от 100 K и выше является парамагнетиком Паули. Магнитная восприимчивость в измеренном интервале температур 100–300 K не зависит от температуры ($\chi \sim 10^{-5} \text{cm}^3/\text{g}$). Несомненно, что в данном соединении Co

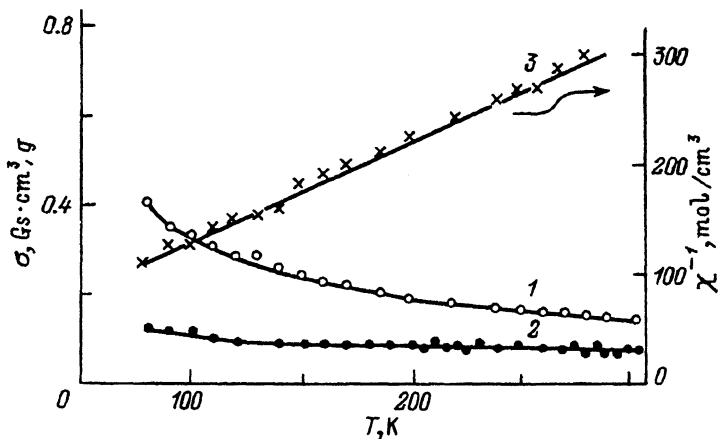


Рис. 2. Зависимость удельной намагниченности σ от температуры для соединений CeCoSi (1) и LaCoSi (2) в магнитном поле $H = 9$ кОе и зависимость величины обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} от температуры для соединения CeCoSi (3).

не несет локализованного магнитного момента, иначе должен был бы выполняться закон Кюри–Вейсса. Температурная зависимость магнитной восприимчивости CeCoSi (кривая 1) характерна для парамагнетиков с локализованным магнитным моментом. Она подчиняется закону Кюри–Вейсса с парамагнитной температурой Кюри $\Theta_p \approx -40$ К: $\chi = C/(T - \Theta_p)$, где C — постоянная Кюри. Замена немагнитного лантана ($5d6s^2$) церием в CeCoSi приводит к увеличению намагниченности почти в два раза при $T \sim 250$ К. Эффективный магнитный момент, приходящийся на молекулу соединения CeCoSi, рассчитанный графически по результатам зависимости величины обратной восприимчивости χ^{-1} от температуры T (рис. 2), оказался равным $\mu_{\text{eff}} = (2.97 \pm 0.03)\mu_B$. Для иона Ce^{3+} (электронная конфигурация внешней оболочки в нейтральном состоянии $4f5s^25p^65d6s^2$) эффективный магнитный момент, вычисленный по формуле $\mu_{\text{eff}} = g[J(J+1)]^{1/2}$, равен $2.54\mu_B$ [1]. Во многих интерметаллидах типа CeM_2Si_2 церий находится в так называемом «смешанно-валентном» состоянии, причем в этих соединениях церий никогда не проявляет своей высшей валентности, равной 4, а достигает лишь значений 3.2–3.4 [12,13]. По результатам наших измерений, если сравнить между собой кривые $\sigma(T)$ рис. 2 для CeCoSi (кривая 1) и LaCoSi (кривая 2), можно сделать вывод, что Ce в соединении CeCoSi находится в основном в трехвалентном состоянии. Магнитный момент, приходящийся на ион Co в данных соединениях, $\mu \approx 0$. Это можно объяснить тем, что межатомные расстояния Co–Si в соединениях LaCoSi и CeCoSi заметно сокращены по сравнению с суммами соответствующих атомных радиусов (0.239 и 0.236 нм соответственно вместо $0.125 + 0.177 = 0.242$ нм). В результате электронные орбитали Co и Si сильно перекрываются с образованием ковалентной связи, что приводит к заполнению $3d$ -оболочек кобальта валентными электронами ($3s^23p^2$) кремния, в результате чего магнитный момент кобальта исчезает.

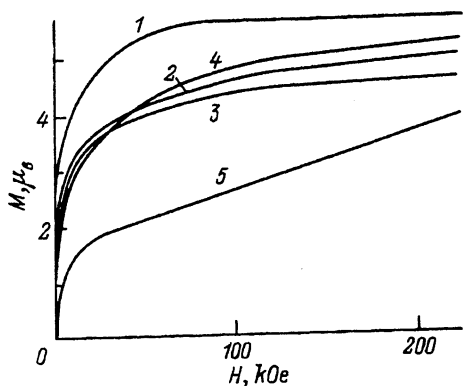


Рис. 3. Изотермы удельной намагниченности σ соединений $\text{GdMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ в импульсных магнитных полях при $T = 4.2$ К.
 $x = 1$ (1), 0.7 (2), 0.5 (3), 0.3 (4), 0 (5).

Замещение La или Ce на Gd в соединении GdCoSi должно приводить к обменно-усиленному парамагнетизму [14] подрешетки Co в результате индуцирования подрешеткой гадолиния магнитного момента на кобальте вследствие перекрытия плотности валентных электронов ($5d6s^2$) гадолиния с $3d$ -электронами Co. В этом случае наблюдается большое значение магнитного момента, приходящегося на ион кобальта. По результатам намагниченности в импульсных магнитных полях (рис. 3) видно, что значения магнитных моментов в соединениях $\text{GdMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ при $T = 4.2$ К и $H = 200$ КОе заметно меньше значения магнитного момента свободного иона гадолиния ($\mu^{\text{Gd}^{3+}} = 7\mu_B$). Данный факт можно объяснить только антипараллельной ориентацией магнитных моментов подрешеток гадолиния и $3d$ -атомов Mn и Co. Магнитный момент GdMnSi в полях свыше 70 КОе выходит на насыщение: $\mu_0 = 5.37\mu_B$, что указывает на магнитное насыщение подрешетки гадолиния в полях $H > 70$ КОе и согласуется с небольшим значением констант одноионной анизотропии гадолиния в редкоземельных соединениях. Для иона Gd^{3+} орбитальный момент $L = 0$, поэтому ионы гадолиния обладают минимальной анизотропией среди парамагнитных ионов редких земель [15]. Установлено, что в соединениях тяжелых редкоземельных металлов с $3d$ -переходными металлами намагниченности подрешеток R и M антипараллельны [11], т.е. эти соединения являются ферримагнетиками. В предположении ферримагнитного упорядочения в соединении GdMnSi ($\mu = \mu^{\text{Gd}} - \mu^{\text{Mn}}$) магнитный момент, приходящийся на ион Mn, имеет значение $\mu^{\text{Mn}} = 1.63\mu_B$. Основываясь на ферримагнитной модели при замещении марганца кобальтом магнитный момент μ_{3d}^* , приходящийся на $3d$ -подрешетку (при 4.2 К и $H = 200$ КОе), возрастает в соединениях $\text{GdMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ от 1.63 до $3.4\mu_B$ и достигает своего максимального значения в соединении GdCoSi (см. таблицу). Следовательно, подрешетка Gd индуцирует значительный магнитный момент на $3d$ -ионах. Отметим, что в этих соединениях, за исключением GdMnSi , отсутствует насыщение намагниченности в полях до 200 КОе. Отсутствие насыщения на кривых намагничивания можно связать со смещением $3d$ -подзон со спином «вверх» и «вниз» под действием магнитного поля, что, согласно модели обменно-усиленного парамагнетизма [14], должно приводить к непрерывному росту намагниченности при наложении поля.

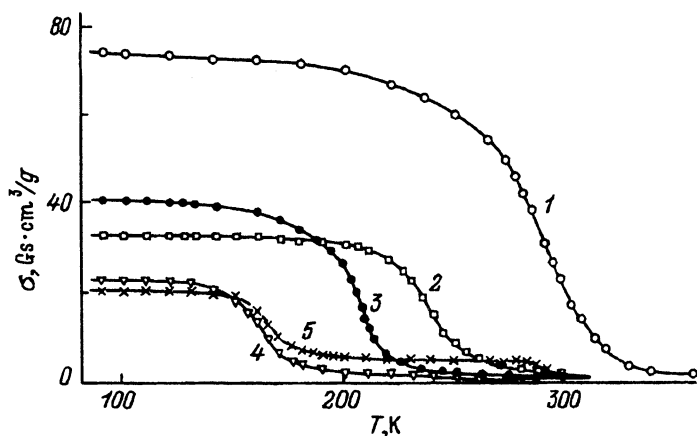


Рис. 4. Зависимости удельной намагниченности σ от температуры соединений $\text{GdMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ в магнитном поле $H = 1.55$ кОе. $x = 1$ (1), 0.7 (2), 0.5 (3), 0.3 (4), 0 (5).

Для определения температур Кюри T_c использовался термодинамический метод [16]. T_c определялась как температура, при которой прямая $H/\sigma(\sigma^2)$ проходит через нуль. Однако для образца $\text{GdMn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Si}$ не удалось определить температуру Кюри таким методом, что, возможно, связано с сильным изменением намагниченности $3d$ -подрешетки под действием магнитного поля. Зависимость магнитного момента M от внешнего поля для такого образца является нелинейной, при этом отсутствует приближение к насыщению (рис. 3, кривая 4). При замещении марганца кобальтом в системе $\text{GdMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ сильно понижается температура Кюри: так, для GdMnSi $T_c = 310$ К (рис. 4, кривая 1), а для GdCoSi $T_c = 166$ К (кривая 5) (значение T_c у GdCoSi рассчитывалось для основной кристаллической фазы типа PbFCl).

У всех исследуемых образцов соединений $\text{GdMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ зависимость величины обратной восприимчивости χ^{-1} от температуры в парамагнитной области следует закону Кюри-Вейсса. Из наклона кривых $\chi^{-1}(T)$ определялись значения эффективных магнитных моментов и парамагнитные температуры Кюри Θ_p (см. таблицу). Высокие положительные значения Θ_p вместе с высокими значениями температур T_c во всех образцах системы $\text{GdMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ свидетельствуют о сильном положительном обменном взаимодействии. Для GdMnSi и других образцов системы $\text{GdMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ с $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7$ температурная и полевая зависимости намагниченности ниже температур Кюри характерны для ферро- и ферримагнетиков.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что соединения $\text{GdMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ характеризуются преобладанием положительного обменного взаимодействия внутри $3d$ -подрешетки марганца или кобальта при действии более слабого отрицательного взаимодействия между подрешетками редкоземельных и $3d$ -атомов переходных металлов. Двойные соединения GdMn_2Si_2 и GdCo_2Si_2 , напротив, являются антиферромагнетиками и имеют отрицательные значения парамагнитных температур Кюри Θ_p [1].

Представляет интерес сравнить влияние на магнитные свойства особенностей слоистой структуры соединений RM_2Si_2 и $RMSi$, где $M = Mn$ или Co . Атомы $3d$ -переходного металла в тех и других соединениях оказываются окруженными слоями атомов R и Si . Переходные элементы в двойных соединениях RM_2Si_2 отделены друг от друга тремя слоями



При этом расстояния между ближайшими слоями $3d$ -переходного металла порядка $c/2 \approx 0.5$ nm, где c — параметр кристаллической ячейки. Например, для $GdCo_2Si_2$ $c = 0.9799$ nm, а для $GdMn_2Si_2$ $c = 1.0479$ nm [17]. Переходные элементы в соединениях $RMSi$ разделены четырьмя слоями атомов



В этом случае расстояние между ближайшими слоями $3d$ -металла равно $c \approx 0.7$ nm (см. таблицу для образцов системы $GdMn_xCo_{1-x}Si$). Поскольку в обеих системах расстояние между M -слоями намного превышает сумму атомных радиусов $3d$ -переходного металла, то можно пренебречь обменным взаимодействием между соседними M -слоями. Следовательно, обменное взаимодействие внутри подрешетки $3d$ -атомов определяется главным образом взаимодействием $3d$ -атомов внутри M -слоя. Внутри этих слоев расстояние между ближайшими $3d$ -ионами равно $a\sqrt{2}$, как в случае двойных соединений RM_2Si_2 , так и в случае одинарных $RMSi$. Параметр кристаллической ячейки a для $GdCo_2Si_2$ $a = 0.3912$ nm [17]. Для системы $GdMn_xCo_{1-x}Si$ a изменяется в пределах $0.4024-0.3975$ nm, т.е. $a \approx 0.4$ nm. Следовательно, в соединении $GdCo_2Si_2$ расстояние между ближайшими ионами Co внутри слоев $d_{Co-Co}^a \approx 0.24$ nm, в то время как для образцов системы $GdMn_xCo_{1-x}Si$ $d_{Co-Co}^a \approx 0.28$ nm. Электронный радиус $3d$ -оболочки изолированного атома $Co \sim 0.13$ nm.

Таким образом, в соединении $GdCo_2Si_2$ наблюдаются значительное перекрытие $3d$ -орбиталей ближайших ионов Co и преобладание отрицательного антиферромагнитного взаимодействия между ними. В соединении $GdCoSi$ такое перекрытие незначительно благодаря тому, что межатомное расстояние $Co-Co$ заметно превышает сумму электронных радиусов $3d$ -оболочки (0.28 вместо 0.26 nm). Это приводит к положительному ферромагнитному взаимодействию между атомами кобальта внутри магнитного слоя M .

Данная работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований и Международным научным фондом Дж. Сороса.

Список литературы

- [1] Szytula A., Leciejewicz J. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 1989. V. 12. P. 154-157.
- [2] Vinokurova L., Ivanov V., Szytula A. // J. MMM. 1991. V. 99. P. 193-198.
- [3] Iwata N., Honda K., Shigeoka T. et al. // J. MMM. 1990. V. 90-91. P. 63-64.
- [4] Бодак О.И., Гладышевский Е.И., Крипьякевич П.И. // Журн. структурной химии. 1970. Т. 11. № 2. С. 305-310.
- [5] Бодак О.И., Гладышевский Е.И., Левин Е.М., Луцив Р.В. // ДАН УССР. Сер. А. 1977. № 12. С. 1129-1132.

- [6] Welter R., Venturini G., Malaman B. // J. Alloys and Compounds. 1992. V. 189. P. 49-58.
- [7] Иванова Т.И., Махро И.Г., Минько М.Б., Никитин С.А., Попов Ю.Ф., Чистяков О.Д. // ФММ. 1993. Т. 76. № 2. С. 134-139.
- [8] Книженко Л.Д., Мокра И.Р., Бодак О.И. // Вестник Львовского университета. Сер. хим. 1977. Т. 19. С. 68-71.
- [9] Никитин С.А., Некрасова О.В., Иванова Т.И., Попов Ю.Ф., Торчинова Р.С. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 6. С. 1640-1645.
- [10] Попов Ю.Ф. // Автореф. канд. дис. М., МГУ, 1971. 18 с.
- [11] Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. М.: Мир, 1974. 374 с.
- [12] Финкельштейн Л.Д., Самсонова Н.Д. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 10. С. 3167-3169.
- [13] Neifeld R.A., Croft M., Mihalisin T. et al. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 10. P. 6928-6931.
- [14] Bloch D., Lemaire R. // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. N 7. P. 2648-2650.
- [15] Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и сплавов. М., МГУ, 1989. 247 с.
- [16] Белов К.П. Магнитные превращения. М.: Физматгиз, 1959. 259 с.
- [17] Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов, 1982. 255 с.

Московский государственный
университет им. М.В.Ломоносова
Институт металлургии
им. А.А.Байкова РАН
Москва

Поступило в Редакцию
26 апреля 1994 г.