

Особенности электронного и магнитного состояния бинарного соединения Y_3Co в системе твердых растворов $(Gd_{1-x}Y_x)_3Co$

© С.Ф. Дубинин, В.И. Максимов, В.Д. Пархоменко

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: dubinin@uraltc.ru

(Поступила в Редакцию 5 мая 2009 г.

В окончательной редакции 4 сентября 2009 г.)

Методами нейтронной дифракции и электрических измерений исследованы электронные и магнитные свойства монокристалла Y_3Co . Установлено, что указанные параметры в кристаллах Y_3Co и $(Gd_{1-x}Y_x)_3Co$ существенно различаются. Обсуждаются наиболее вероятные модели модификации физических свойств бинарного соединения.

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.006 13394) при частичной поддержке РФФИ (гранты № 07-02-00020, 07-02-00910-а), Минобрнауки РФ (контракт № 02.518.11.7026) и в рамках программ фундаментальных исследований: Президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“ (проект № 9 УрО РАН) и ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи“.

1. Введение

В последние десятилетия наряду с традиционными магнитными материалами из сплавов группы железа (T) все более широкое применение получают магнитные материалы, основу которых составляют интерметаллические соединения редкоземельных металлов (R). Физической основой уникальных магнитных свойств R – T -интерметаллидов является сочетание гигантской анизотропии и магнитоstriction R с относительно высокими температурами магнитного упорядочения.

С научной точки зрения R – T -интерметаллиды представляют собой сложные электронные системы, в которых сочетается локализованный магнетизм R -подрешетки с коллективизированным магнетизмом $3d$ -подрешетки.

В настоящей работе повышенное внимание уделяется системе интерметаллидов $(Gd_{1-x}Y_x)_3Co$. При этом наиболее детально обсуждается структурное и магнитное состояние монокристалла Y_3Co , которое существенно изменяется при частичном замещении ионов иттрия ионами гадолиния [1].

2. Образцы и методики исследования

Для получения монокристаллических интерметаллидов использовались редкоземельные металлы иттрия и гадолиния и металл группы железа — кобальт. Исходные компоненты сплавились на медном водоохлаждаемом поддоне в дуговой электропечи в атмосфере гелия частотой 99.99%. Полученные сплавы сразу после выплавки имели крупнозернистую структуру. Для дальнейшего укрупнения зерна сплавы помещались в печь с большим градиентом температур и медленно охлаждались ниже их температуры плавления. Для измерений из полученных слитков вырезались монокристаллы, в которых

дезориентация структурных доменов не превышала 0.5° . Затем образцы огранивались перпендикулярно главным кристаллографическим осям с точностью не хуже $1-2^\circ$. В наших экспериментах использовались монокристаллы, объем которых был примерно в 5 раз меньше одного кубического сантиметра.

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов были выполнены на многодетекторном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны падающих на образец нейтронов λ , сформированная двойным кристалл-монохроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла 0.1567 нм. Эффективная монохроматизация первичного пучка и оптимальный выбор длины волны нейтронов позволили подавить на нейтронограмме монокристалла эффекты кратных дифракционных гармоник. Это обстоятельство существенно повышает чувствительность нашей нейтронографической методики.

Измерения электрического сопротивления проводились на постоянном токе четырехконтактным методом.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Принимая во внимание, что тепловые нейтроны существенно глубже (по отношению к рентгеновским лучам) проникают в объем массивного монокристалла, мы провели подробное нейтронографическое исследование структурного состояния полученных кристаллов. Наиболее подробно нами был исследован кристалл Y_3Co при 300 К, а именно были измерены 30 картин рассеяния вдоль различных кристаллографических направлений. При этом никаких посторонних фаз в кристалле не было обнаружено. В качестве примера на рис. 1 приведены картины нейтронной дифракции кристалла Y_3Co , измеренные вдоль трех симметричных кристаллографиче-

ских направлений. На рис. 1, *a* нейтронограмма получена вдоль направления $[001]$, на рис. 1, *b* картина рассеяния измерена вдоль направления $[010]$, а на рис. 1, *c* дифракционная картина снята также вдоль направления $[010]$, но относительно узла обратной решетки (002) . Как

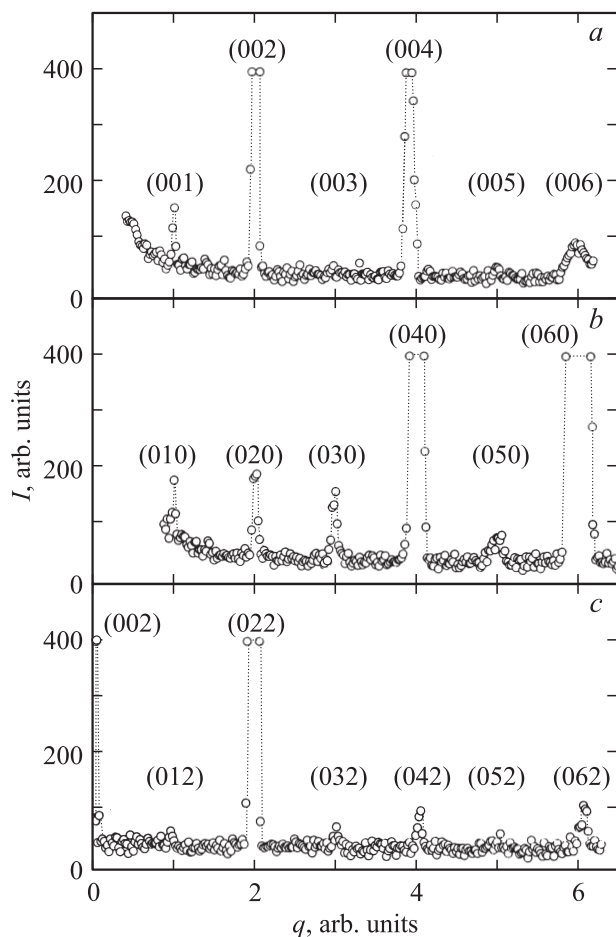


Рис. 1. Картины нейтронной дифракции картины Y_3Co , измеренные при 300 К вдоль различных направлений. *a* — $[00l]$, *b* — $[0k0]$, *c* — $[0k2]$.

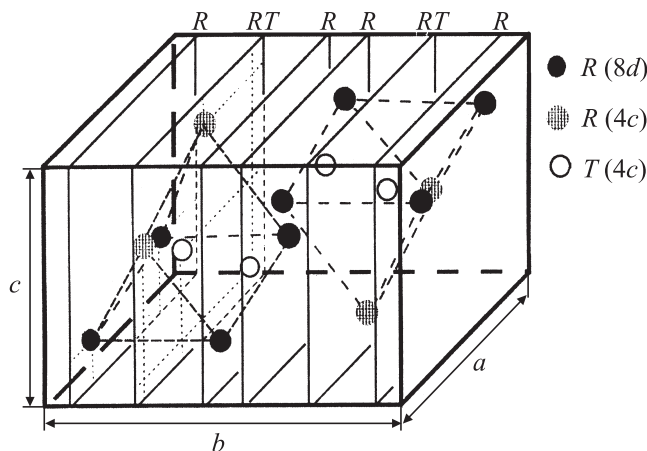


Рис. 2. Элементарная ячейка орторомбической структуры соединений $(Gd_{1-x}Y_x)_3Co$.

видно из рисунка, все индексы дифракционных максимумов соответствуют орторомбической кристаллической решетке с параметрами a, b, c , указанными в соответствующей колонке таблицы.

Параметры решеток орторомбических кристаллов соединений $(Y_xGd_{1-x})_3Co$ при 300 К

Состав	a, nm	b, nm	c, nm
$X = 0.6$	0.7055	0.9480	0.6325
$X = 1.0$	0.7050	0.9450	0.6335

На рис. 2 представлена структура элементарной ячейки соединений $(Y_xGd_{1-x})_3Co$, определенная в работах [2,3]. Светлыми кружками на этом рисунке указаны позиции ионов кобальта, а темные и заштрихованные кружки соответствуют координатам редкоземельных ионов.

На рис. 3 приведены температурные зависимости электрического сопротивления ρ кристаллов $(Gd_{0.4}Y_{0.6})_3Co$ и Y_3Co , измеренные вдоль направления $[001]$. Эти результаты наиболее характерно свидетельствуют о различии электронных и магнитных состояний в данных соединениях. Как видно из этого рисунка, электрическое сопротивление кристалла, содержащего ионы гадолиния, вначале постепенно уменьшается по мере понижения температуры, свидетельствуя о металлоподобном состоянии [4] соединения $(Gd_{0.4}Y_{0.6})_3Co$, а затем ниже 60 К происходит более резкое снижение

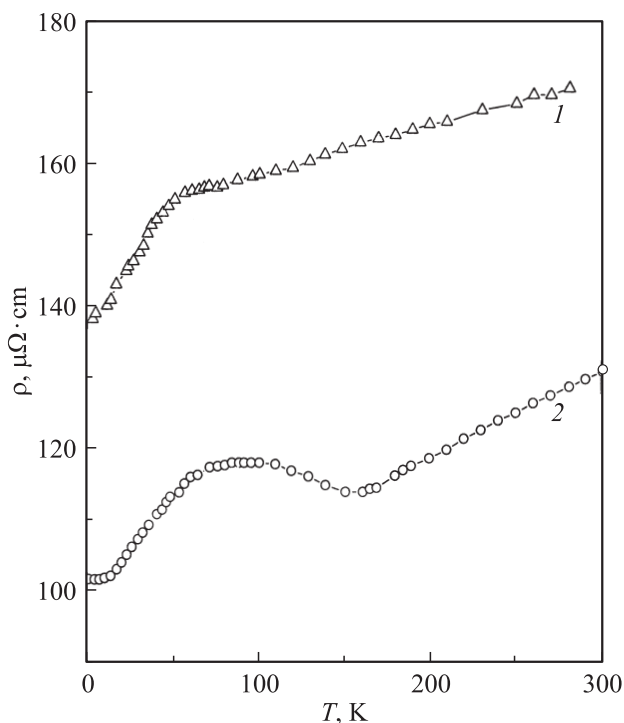


Рис. 3. Температурные зависимости электрического сопротивления кристаллов $(Gd_{0.4}Y_{0.6})_3Co$ (1) и Y_3Co (2).

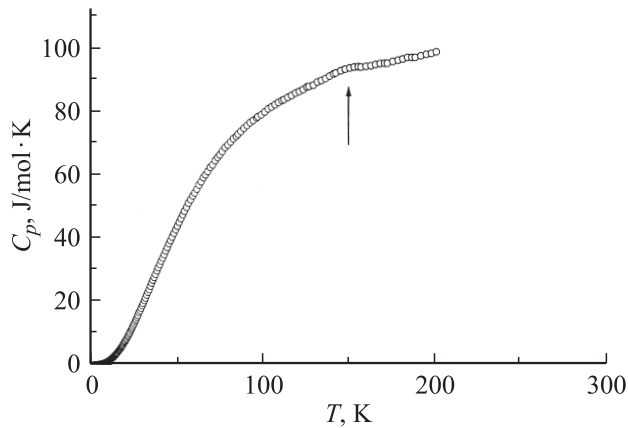


Рис. 4. Температурная зависимость изобарической теплоемкости в кристалле Y_3Co .

сопротивления. В соответствии с [1] в низкотемпературном интервале осуществляется переход соединения $(Gd_{0.4}Y_{0.6})_3Co$ из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. В случае кристалла Y_3Co величина сопротивления, во-первых, во всем интервале температур меньше, чем в $(Gd_{0.4}Y_{0.6})_3Co$, и, во-вторых, в области $150 > T > 100$ К сопротивление возрастает по мере понижения температуры, свидетельствуя о полупроводниковом характере проводимости. При охлаждении бинарного соединения ниже 100 К сопротивление вновь уменьшается. Более подробно происхождение этого эффекта обсуждается далее.

Итак, более высокий уровень сопротивления в металлоподобном кристалле $(Gd_{0.4}Y_{0.6})_3Co$ на рис. 3 обусловлен, по нашему мнению, локальными структурными и магнитными неоднородностями, возникшими в окрестности ионов гадолиния, неупорядоченно расположенных в редкоземельной подрешетке. Полупроводниковый характер проводимости в упорядоченном бинарном соединении Y_3Co может осуществляться в связи с тем, что в кристалле данного класса с идеальной кристаллической решеткой по мере понижения температуры имеются все условия для формирования валентной зоны и зоны проводимости, разделенных небольшой по величине энергетической щелью. Таким образом, в кристалле Y_3Co имеет место переход металл–полупроводник при $T = 150$ К, в пользу которого свидетельствуют и результаты измерений теплоемкости [1]. В работе [1] был обнаружен максимум температурной зависимости C_p при 150 К (рис. 4). По нашему мнению, наличие небольшого максимума на рисунке обусловлено изменением электронной составляющей на изобарической зависимости теплоемкости.

Как видно из рис. 3, в области низких температур ($T < 100$ К) в кристалле Y_3Co электрическое сопротивление вновь уменьшается при $T \rightarrow 0$. По нашему мнению, данный эффект, так же как и в соединении $(Gd_{0.4}Y_{0.6})_3Co$ может быть обусловлен особенностями магнитного состояния Y_3Co . В пользу этого убе-

дительно свидетельствуют результаты низкотемпературных нейтронографических исследований кристалла Y_3Co .

Тщательное нейтрон-дифракционное исследование кристалла Y_3Co при температуре 78 К не выявило наличия дополнительной сверхструктуры. Дополнительный (по отношению к высокотемпературной картине) эффект рассеяния был обнаружен в непосредственной окрестности очень малого по величине структурного пика (001). Результаты нейтронных измерений за вычетом инструментального фона представлены на рис. 5. Темными и светлыми кружками на рисунке указаны величины рефлекса (001) при 170 и 78 К. При этом сканирование дифракционного максимума (001) осуществлялось в направлении [010], вдоль которого имеет место максимально высокое разрешение по волновому вектору q . Жирной кривой на рис. 5 показан диффузный максимум, полученный вычитанием высокотемпературной картины рассеяния из эффекта рассеяния при 78 К. По нашему мнению, происхождение диффузного максимума может быть связано только с возникновением в Y_3Co ниже 100 К магнитных корреляций, поскольку его интенсивность модулируется квадратом магнитного

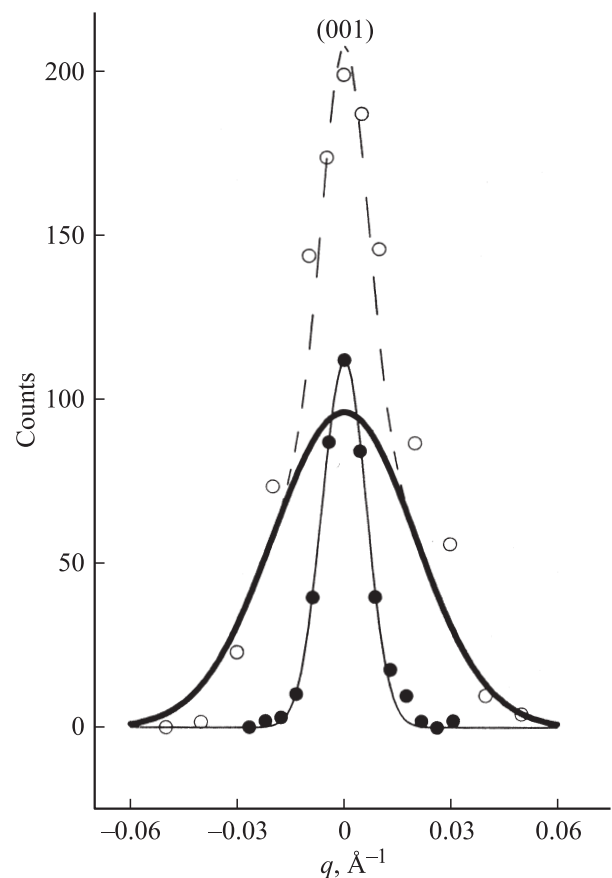


Рис. 5. Картины нейтронной дифракции кристалла Y_3Co , измеренные вдоль направления [010] относительно точки обратной решетки (001). Светлыми и темными кружками показаны профили дифракционного максимума при 78 и 170 К. Жирная линия — профиль пика, отвечающий разности низкотемпературной и высокотемпературной картин рассеяния.

формфактора [5]. При этом магнитные корреляции на дифракционной картине наблюдаются только вдоль направления [001], т.е. вдоль наименьшего из трех периодов орторомбической решетки кристалла (см. таблицу). К сожалению, из полученных данных не представляется возможным однозначно определить конкретный тип обнаруженных корреляций вдоль [001]. Таким образом, в рамках элементарной ячейки, представленной на рис. 2, возможно как ферромагнитное, так и антиферромагнитное расположение компонент магнитных моментов. Наиболее вероятно, что носителями магнитных моментов в полупроводниковом состоянии кристалла Y_3Co являются ионы кобальта (рис. 2, позиции 4c). Длину корреляций магнитных компонент спинов можно оценить с помощью соотношения [6]

$$L = 2\pi/\Delta q, \quad (1)$$

где $\Delta q = (\Delta q_{\text{obs}}^2 - \Delta q_{\text{inst}}^2)^{1/2}$ — истинная полуширина диффузного максимума на рис. 5, а Δq_{obs}^2 и Δq_{inst}^2 — соответственно величины наблюдаемой и инструментальной полуширин. В соответствии с (1) величина L является довольно значительной, поскольку составляет около 10 nm.

Итак, ниже температуры перехода металл—полупроводник становится вероятным возникновение в соединении Y_3Co магнитных корреляций, которые увеличиваются по мере $T \rightarrow 0$.

4. Заключение

В настоящей работе проведено исследование электронного и магнитного состояния массивного монокристалла Y_3Co хорошего качества. Именно это обстоятельство позволило выявить ряд электронных и магнитных особенностей данного бинарного соединения в системе твердых растворов $(Gd_{1-x}Y_x)_3Co$, представляющих, по нашему мнению, фундаментальный интерес.

Авторы признательны Н.В. Баранову за предоставление результатов измерений электрического сопротивления в кристаллах Y_3Co , $(Gd_{0.4}Y_{0.6})_3Co$ и полезную дискуссию.

Список литературы

- [1] N.V. Baranov, A.A. Yermakov, P.E. Markin, U.M. Possokhov, H. Michor, B. Weingartner, G. Hilscher, B. Kottur. *J. Alloys Comp.* **329**, 22 (2001).
- [2] K.H.J. Buschow, A.S. van der Goot. *J. Less-Common Met.* **18**, 303; 309 (1969).
- [3] A. Deryagin, N. Baranov. *ФММ* **49**, 1245 (1980).
- [4] А.Ф. Иоффе. *Физика полупроводников*. Изд-во АН СССР, М.—Л. (1957). 471 с.
- [5] И.И. Гуревич, Л.В. Тарасов. *Физика нейтронов низких энергий*. Наука, М. (1965). 607 с.
- [6] М.А. Кривоглаз. *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами*. Наука, М. (1967). 335 с.