

Магнитные и кристаллические свойства соединений $Gd_xLa_{1-x}FeSi$

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

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

(Поступила в Редакцию 22 мая 1996 г.

В окончательной редакции 24 июля 1996 г.)

Исследованы магнитные и кристаллические свойства поликристаллических соединений $Gd_xLa_{1-x}FeSi$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.45, 0.55, 0.65, 0.8, 1$) и монокристалла $GdFeSi$. Все соединения имеют тетрагональную структуру типа $CeFeSi$. Исследования температурных зависимостей намагниченности и начальной восприимчивости показали, что для этих соединений характерно ферромагнитное поведение; исключение составляет паулиевский парамагнетик $LaFeSi$. Замещение гадолиния немагнитным лантаном приводит к резкому понижению температуры Кюри T_c , уменьшению магнитного момента насыщения μ_0 , эффективного магнитного момента μ_{eff} , парамагнитной температуры Кюри Θ_p . Из измерений на монокристалле $GdFeSi$ следует, что осью легкого намагничивания соединения является ось c , поле анизотропии $H_a \sim 4 \text{ kOe}$. Магнитный момент на ионе железа во всех исследуемых соединениях не обнаружен.

Среди соединений редкоземельных и $3d$ -переходных металлов значительный интерес вызывают силициды редких земель. Систематическое изучение магнитных свойств этих соединений началось лишь в последние годы [1–4]. Соединения характеризуются разнообразными магнитными структурами, такими как ферромагнитные, неколлинеарные антиферромагнитные и ферромагнитные структуры. Недавно появились работы по исследованию магнитных структур этого класса соединений методом нейтронной дифракции [5–7].

Наименее изучены соединения типа $RMSi$. Они обладают довольно высокими температурами Кюри и интересны отчетливо выраженной зависимостью обменных взаимодействий от зонной структуры $3d$ -подрешетки. Весьма разнообразные магнитные фазовые превращения этих соединений также не изучены в достаточной мере.

Целью данной работы является изучение влияния замещения гадолиния немагнитным лантаном на характер обменных взаимодействий и типы магнитного упорядочения в соединениях $Gd_xLa_{1-x}FeSi$.

1. Методика эксперимента и образцы

Сплавы соединений $Gd_xLa_{1-x}FeSi$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.45, 0.55, 0.65, 0.8, 1$) были получены в электродуговой печи сплавлением шихты на медном водоохлаждаемом поду с вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона. Приготовленные сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре $800\text{--}850^\circ\text{C}$ в течение $100\text{--}150 \text{ h}$. Химический состав соединений определялся методом рентгенофлуоресцентного анализа. Однофазность соединений контролировалась рентгеновским методом с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Анализ порошковых дифрактограмм показал, что исследуемые поликристаллические соединения

однофазны и имеют простую тетрагональную структуру типа $CeFeSi$.

Соединение $GdFeSi$ было получено индукционным методом в атмосфере очищенного аргона, а затем подвергнуто длительному высокотемпературному отжигу. Такой метод позволил получить небольшие (порядка нескольких mm и массой $2\text{--}4 \text{ mg}$) монокристаллические образцы $GdFeSi$. С помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллов (методами Лауэ и вращения) были установлены пространственная группа и направление главных кристаллографических осей монокристаллических образцов. Анализ полученных рентгенограмм показал, что $GdFeSi$ имеет тетрагональную кристаллическую решетку (пространственная группа $P4/nmm$) с периодами $a = 3.996 \text{ \AA}$, $c = 6.817 \text{ \AA}$, при этом элементарная ячейка содержит две формульные единицы.

Параметры решетки образцов рассчитывались по порошковым рентгенограммам с точностью $\Delta a = \pm 0.001 \text{ \AA}$ и $\Delta c = \pm 0.003 \text{ \AA}$. Для образца $GdFeSi$ были также проведены температурные измерения параметров решетки.

В настоящей работе приводятся результаты измерения магнитных свойств: удельной намагниченности исследуемых соединений в статических магнитных полях (до 13.5 kOe) в интервале температур $77\text{--}350 \text{ K}$ и начальной восприимчивости при температурах $4.2\text{--}300 \text{ K}$. Кроме того, было исследовано удельное электросопротивление поликристаллического образца $GdFeSi$ в температурном интервале $77\text{--}300 \text{ K}$. Методика измерений подробно описана в [8].

2. Экспериментальные результаты

1) Рентгеноструктурные исследования. Параметры кристаллической решетки исследуемых соединений приведены в табл. 1. При замещении гадолиния лантаном в системе $Gd_xLa_{1-x}FeSi$ параметры

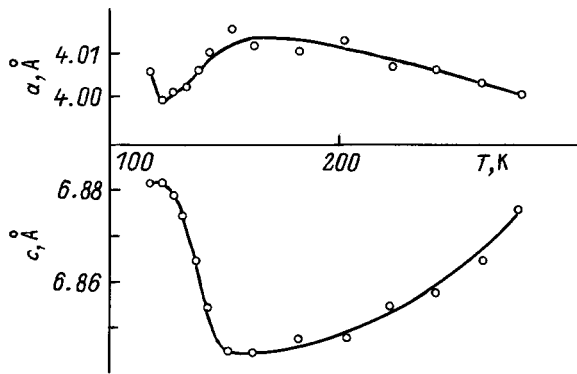


Рис. 1. Температурная зависимость параметров решетки a и c соединений GdFeSi .

решетки и объем элементарной ячейки увеличиваются. Анализ межатомных расстояний для соединений GdFeSi и LaFeSi показал, что самыми короткими в структуре соединений являются расстояния Fe–Si и R–Fe, в то время как другие межатомные расстояния гораздо больше суммы радиусов соответствующих изолированных ионов.

Температурные исследования параметров решетки соединения GdFeSi (рис. 1) показали, что в результате разрушения магнитного упорядочения при нагревании образца в интервале температур 120–140 К происходит сильное сжатие параметра решетки c ($\Delta c/c \sim 0.6\%$) и небольшое расширение параметра a ($\Delta a/a \sim 0.2\%$). При этом объем элементарной ячейки увеличивается в этом интервале температур приблизительно на 0.4%. Это показывает, что в соединении GdFeSi при разупорядочивании подрешетки гадолиния сжатие вдоль оси c компенсируется расширением в базисной плоскости. При дальнейшем увеличении температуры ($T > 160\text{ К}$) в парамагнитной области температурная зависимость параметров решетки существенно меняется: параметр c увеличивается, а параметр a и атомный объем уменьшаются. Выше температуры магнитного упорядочения $T_c \approx 125\text{ К}$ инвариантное поведение параметра решетки

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки соединений $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{FeSi}$ по результатам рентгеновской дифракции

x	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	$V, \text{Å}^3$
0	4.125	7.187	1.742	122.29
0.1	4.112	7.154	1.740	120.96
0.3	4.087	7.032	1.721	117.46
0.45	4.079	7.002	1.717	116.50
0.55	4.062	6.955	1.712	114.76
0.65	4.053	6.920	1.707	113.67
0.8	4.028	9.852	1.701	111.17
1	3.996	6.817	1.706	108.85

ки a и объема V вплоть до 280 К сопровождается увеличением межплоскостных расстояний в слоистой структуре GdFeSi .

2) Особенности электросопротивления соединения GdFeSi . Измерения температурной зависимости электросопротивления поликристаллического образца GdFeSi показали, что данное соединение обладает металлическим типом проводимости: удельное электросопротивление ρ линейно растет с увеличением температуры. При температуре 124 К на кривой $\rho(T)$ наблюдается излом ($\rho = 160\text{ мОм} \cdot \text{см}$ при $T = 124\text{ К}$).

3) Магнитные свойства соединений $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{FeSi}$. Магнитные данные для соединений $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{FeSi}$ представлены в табл. 2. Температура Кюри T_c определялись по максимуму кривых начальной восприимчивости $\chi_0(T)$, а для составов с концентрацией $x = 0.8, 1$ они рассчитывались также термодинамическим методом; парамагнитные точки Кюри Θ_p и значения эффективного магнитного момента μ_{eff} были определены из зависимостей $\chi_0^{-1}(T)$; магнитный момент абсолютного насыщения в расчете на молекулу соединения μ_0 получен по результатам измерения намагниченности при 4.2 К. Эффективный магнитный момент соединения $\text{Gd}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{FeSi}$ определить не удалось из-за малого значения намагниченности в области температур 77 К и выше.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ_0 соединений с $x \geq 0.3$ характерны для ферромагнетиков (рис. 2). В парамагнитной области все соединения подчиняются закону Кюри–Вейсса. Исключение составляет LaFeSi , который является паулиевским парамагнетиком. Парамагнитные точки Кюри Θ_p для всех соединений с гадолинием положительны, что свидетельствует о преобладании положительных обменных взаимодействий.

Кривые намагничивания $\mu(H)$ для всех соединений, кроме LaFeSi , достигают насыщения в полях $H > 5\text{ кОе}$. Для поликристаллического образца GdFeSi магнитный момент насыщения в расчете на молекулу соединения μ_0 при 4.2 К оказался равным $\approx 7\mu_B$. При замещении гадолиния немагнитным лантаном значение μ_0 линейно убывает в соответствии с

Таблица 2. Магнитные данные для соединений $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{FeSi}$

x	$T_c, \text{К}$	$\Theta_p, \text{К}$	μ_{eff}, μ_B	μ_0, μ_B
0.1	–	–	–	0.65
0.3	5	54	3.24	1.92
0.45	16	51	5.14	3.02
0.55	33	67	5.0	3.62
0.65	52	82	5.16	4.44
0.8	89	107	7.3	5.41
1	112	125	8.07	6.9

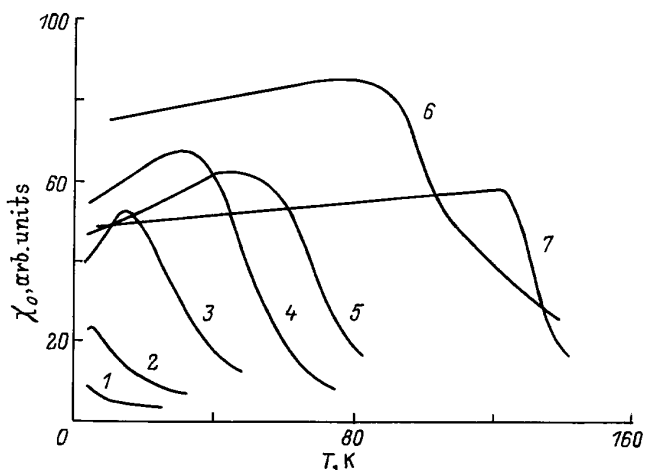


Рис. 2. Температурная зависимость начальной восприимчивости χ_0 соединений $Gd_xLa_{1-x}FeSi$ ($H = 0.3$ Oe). x : 1 — 0.1, 2 — 0.3, 3 — 0.45, 4 — 0.55, 5 — 0.65, 6 — 0.8, 7 — 1.

зависимостью $\mu_0 = xgJ$, где x — концентрация Gd. Это свидетельствует об отсутствии локализованного магнитного момента на ионе Fe в данном соединении, что коррелирует с нейтронографическими данными для соединений RFeSi ($R = Nd, Tb, Dy$) [5].

4) Измерения намагниченности монокристалла $GdFeSi$. Нами впервые были проведены исследования магнитных свойств монокристалла $GdFeSi$. Кривые намагничивания с учетом размагничивающего поля вдоль направлений [001] (ось c) и [100] (ось a) при 78 K представлены на рис. 3. Измерения показали, что осью легкого намагничивания соединения является ось c .

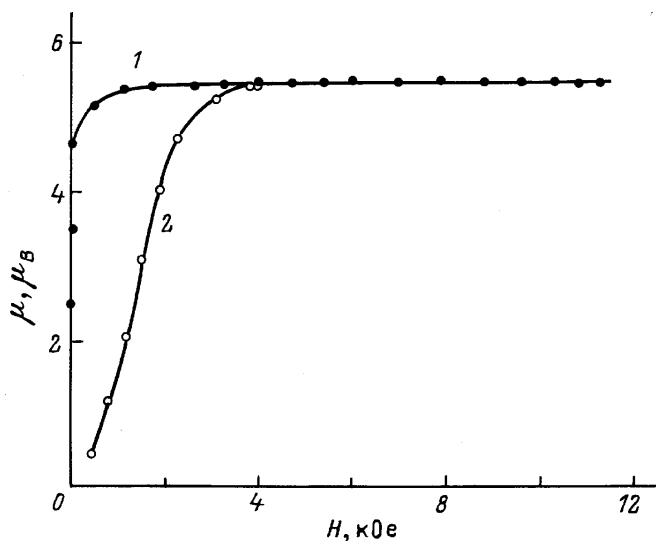


Рис. 3. Кривые намагничивания для монокристалла $GdFeSi$ вдоль направлений [001] (1) и [100] (2) при 78 K.

3. Обсуждение результатов

Отличительная особенность кристаллической структуры соединений RFeSi состоит в том, что структура этих соединений имеет симметрию низкого порядка (пр. гр. $P4/nmm$) и является слоистой с чередованием $BaAl_4$ и W-атомных блоков в соответствии с [6]. Магнитная структура состоит из двух кристаллических ячеек. В пределах одной элементарной ячейки существуют два вида обменных взаимодействий между слоями редкой земли. Поскольку расстояния R-R и Fe-Fe значительно больше суммы атомных радиусов изолированных атомов, магнитное упорядочение в данном классе магнетиков должно определяться главным образом косвенными обменными взаимодействиями через $5d-6s$ -электроны проводимости, которые генетически связаны с ионами Gd, и с участием $3s-3p$ -электронов проводимости кремния. Между магнитными ионами гадолиния, разделенными слоями $3d$ -металла, также могут действовать обменные взаимодействия через делокализованные $3d$ -электроны. Чтобы понять природу магнитного поведения таких соединений, необходимо рассматривать несколько видов R-R-обменных взаимодействий: взаимодействие внутри R-плоскостей, обмен через $BaAl_4$ -блок между редкоземельными ионами, расположенными в разных кристаллических ячейках, обмен между соседними плоскостями внутри ячейки (W-блок) и между ближайшими R-плоскостями соседних ячеек.

Замещение гадолиния немагнитным лантаном приводит к резкому понижению температуры Кюри T_c , уменьшению магнитного момента насыщения μ_0 , эффективного магнитного момента μ_{eff} , парамагнитной температуры Кюри Θ_p (рис. 4). Это указывает на уменьшение положительных обменных взаимодействий между редкоземельными ионами, что можно связать с увеличением расстояний между редкоземельными ионами как внутри слоя (001), так и между слоями.

Небольшое значение поля магнитной анизотропии ($H_a \sim 4$ kOe) в соединении объясняется тем, что основной вклад в магнитную анизотропию соединения дает $4f$ -оболочка Gd, которая находится в s -состоянии (орбитальный момент иона Gd $L = 0$). Поскольку магнитная анизотропия соединения $GdFeSi$ невелика, она вряд ли дает большой вклад в анизотропию теплового расширения. Эта анизотропия обусловлена главным образом различной зависимостью интегралов обменных взаимодействий от межатомных расстояний вблизи и ниже T_c . На фоновую часть теплового расширения налагается спонтанная магнитострикция, которая приводит к аномалиям теплового расширения вблизи и ниже T_c . Наибольшее значение спонтанная магнитострикция имеет вдоль оси c . Подобная зависимость параметров решет-

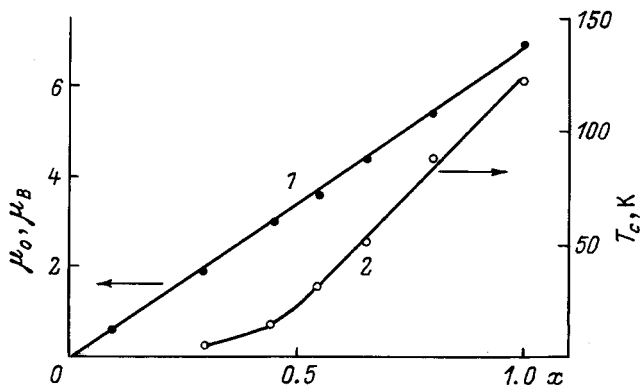


Рис. 4. Зависимость магнитного момента насыщения μ_0 (1) и температуры Кюри T_c (2) от концентрации x в соединениях $Gd_xLa_{1-x}FeSi$.

ки наблюдается в металлическом Gd при $T < T_c$ ($T_c = 290$ K). Как было показано ранее [9], аномалии теплового расширения Gd обусловлены спонтанной магнитострикцией. В отличие от теплового расширения металлического Gd в соединении GdFeSi аномалия теплового расширения выше T_c сохраняется. Атомный объем при $T > T_c$ сокращается. Возможно, что такая аномалия связана с существованием спиновых флуктуаций в парамагнитной области [10]. В парамагнитной области средний квадрат амплитуды спиновой плотности S_L^2 в слабо ферромагнитном металле возрастает с температурой при $T > T_c$. По этой причине существует магнитный вклад в тепловое расширение и в парамагнитной области, который может быть рассчитан по формуле

$$W_m(T) = N_0^2(D_0/B)[S_L^2(T) - S_L^2(0)], \quad (1)$$

где N_0 — число атомов в кристалле, B — магнитоупругая постоянная, D_0 — некоторая постоянная, связанная с зависимостью параметров электронной структуры от межатомных расстояний. В магнитоупорядоченной области в соединении GdFeSi локализованный момент на ионе Fe отсутствует, но при $T > T_c$ возможны спиновые флуктуации на ионах Fe, которые могут вносить вклад в аномальное тепловое расширение в парамагнитной области.

В соединении GdFeSi характер проводимости аналогичен характеру проводимости металлического Gd, т. е. перенос заряда осуществляется электронами проводимости s - и d -типов. Роль p -электронов Si, по видимому, в основном заключается в образовании валентных связей и заполнении вакансий в локальных $3d$ -зонах, что приводит к исчезновению локализованного магнитного момента на ионах Fe. Излом на кривой температурной зависимости электросопротивления $\rho(T)$ в точке Кюри можно объяснить резким изменением магнитного вклада в электросопротивление при переходе через $T_c = 125$ K. При $T > T_c$ ρ_m имеет максимальную величину вследствие рассеяния

электронов проводимости на спиновом беспорядке. Чтобы оценить вклад ρ_m в полное электросопротивление соединения GdFeSi, необходимо провести измерение удельного электросопротивления изоструктурного паулиевского парамагнетика LaFeSi.

На магнитные характеристики соединений $Gd_xLa_{1-x}FeSi$ наиболее существенное влияние оказывает уменьшение обменных взаимодействий между ионами Gd в результате замещения их немагнитным La, так как магнитный момент в этих соединениях на Fe не локализован. В [11] проведены самосогласованные зонные расчеты силицидов хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, а также иттрия и лантана в формализме функционала плотности. По результатам расчета построены уравнения состояния, определены теоретические равновесные постоянные решеток для некоторых силицидов, вычислены локальные парциальные плотности состояний. Согласно этим зонным расчетам, во многих силицидах дно валентной зоны образовано в основном s -состояниями кремния с некоторой примесью s -состояний $3d$ -переходного металла. Наличие узких d -зон, полученных в результате коллективизации $3d$ -электронов внутри широкой зоны, образованной кремнием, определяет характер химической связи силицидов. p - d -гибридизация приводит к тому, что существует конечная вероятность обнаружить p -электрон кремния в узле $3d$ -атома, и наоборот, существует вероятность обнаружить $3d$ -электрон переходного металла на атоме кремния. В результате происходит перенос заряда между атомными сферами кремния и переходного металла. По мере заполнения $3d$ -зоны она сужается, сдвигаясь в глубь валентной зоны [1]. Аналогично ведет себя p -зона металлоида (Si). Согласно полученным нами данным, в отличие от соединений с Mn $3d$ -оболочка атомов Fe полностью заполняется. Это заполнение происходит вследствие того, что межатомные расстояния M-Si в соединениях с Fe меньше, чем в соединениях с Mn, и существует значительное перекрытие $3d$ -электронных волновых функций с волновыми функциями ближайшего окружения. Резкое уменьшение температур магнитного упорядочения (рис. 3) при магнитном "разбавлении" подрешетки Gd в системе $Gd_xLa_{1-x}FeSi$ обусловлено как уменьшением обменно взаимодействующих пар атомов Gd, так и увеличением расстояний между редкоземельными ионами (внутри (001)-слоя и между слоями). Эти обменные взаимодействия являются положительными, на что указывают высокие значения Θ_p в исследуемых соединениях.

Авторы выражают благодарность К.П. Скокову за получение монокристалла GdFeSi и О.Д. Чистякову за приготовление образцов соединений $Gd_xLa_{1-x}FeSi$.

Результаты исследования, изложенные в этой публикации, получены благодаря поддержке гранта № *MI2300* от Международного научного фонда и Российского правительства и гранта Российского фонда фундаментальных исследований № *94-02-04656*.

Список литературы

- [1] A. Szytula, J. Leciejewicz. Magnetic properties of ternary intermetallic compounds of the RT_2X_2 type. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (1989). V. 12. P. 133–211.
- [2] С.А. Никитин, Т.И. Иванова, О.В. Некрасова, Р.С. Торчинова, Ю.Ф. Попов, О.Н. Корясова, Е.А. Ключникова. ФММ **64**, 6, 1071 (1987).
- [3] 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).
- [4] H. Kido, M. Shimada, M. Koizumi. Phys. Stat. Sol. (a) **70**, 1, K23 (1982).
- [5] R. Welter, G. Venturini, B. Malaman. J. Alloys Comp. **201**, 191 (1993).
- [6] R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman. J. Alloys Comp. **210**, 279 (1994).
- [7] R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman. J. Alloys Comp. **206**, 55 (1994).
- [8] И.Г. Махро. Канд. дис. МГУ (1995). С. 59–69.
- [9] С.А. Никитин. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. МГУ, М. (1989). 248 с.
- [10] Т. Мория. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. Мир, М. (1988). 288 с.
- [11] Л.И. Винокурова, А.В. Власов, Э.Т. Кулатов. Тр. ИОФАН: Силициды **32**, 26 (1991).