

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ CoSi

*В. Н. Нарожный**, *В. Н. Краснорусский*

*Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина Российской академии наук
142190, Троицк, Москва, Россия*

Статья написана по материалам доклада
на 36-м Совещании по физике низких температур
(Санкт-Петербург, 2–6 июля 2012 г.)

Для монокристаллов CoSi проведены измерения магнитных свойств в интервале температур $T = (5.5–450)$ К и магнитных полях $H \leq 11$ кЭ. Сравнение результатов, полученных нами для образцов, выращенных в различных лабораториях, позволило определить температурную зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T) = M(T)/H$ гипотетического «идеального» (т. е. не содержащего магнитных примесей и дефектов) кристалла CoSi. Во всем исследованном интервале температур восприимчивость такого кристалла CoSi оказалась диамагнитной, причем значительно увеличивающейся по абсолютной величине при понижении температуры. При самых низких температурах зависимость $\chi(T)$ идеального CoSi насыщается. Для четырех типов реальных монокристаллов CoSi определены парамагнитные вклады в их восприимчивость, а также выделены нелинейные по полю вклады в намагниченность, которые учитывались при определении $\chi(T)$.

DOI: 10.7868/S0044451013050108

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединение CoSi принадлежит к ряду моносилицидов переходных металлов, кристаллизующихся в кубической структуре без центра инверсии (тип B20). Наиболее подробно из этого ряда изучено соединение MnSi, которое, как считают, является зонным магнетиком и испытывает переход в длинно-периодное геликоидально-упорядоченное состояние при $T_N = 28.8$ К. Соединение CoSi, в котором ионы Co (как и ионы Fe в FeSi) не несут магнитного момента, изучено менее подробно, а результаты по его магнитным свойствам зачастую весьма противоречивы [1–4].

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе были изучены статические магнитные свойства четырех монокристаллов CoSi, выращенных в различных лабораториях. Выращенные в лабораториях Ames Lab (USA), Института физики металлов УрО РАН и TU Braunschweig (Германия)

(2 образца) монокристаллы в дальнейшем будут обозначаться соответственно как «Ames», «Ural», а также «№ 17» и «№ 144». Образцы выращивались методами Бриджмена (Ames) и Чохральского (Ural, № 17 и № 144) (подробнее, см. [5]). Масса образцов составляла (130–280) мг. Намагниченность M образцов CoSi измерялась с помощью вибрационного магнитометра фирмы «Lake Shore Cryotronics» с продувным криостатом. Измерения проводились в магнитных полях $H \leq 11$ кЭ в интервале температур $T = (5.5–450)$ К. Измерялись зависимости $M(H)$ при постоянной температуре и зависимости $M(T)$ при постоянном поле. Непосредственно перед измерениями намагниченности образцы травились в смеси кислот с добавкой глицерина (HCl:HF:HNO₃:глицерин в соотношении 20:20:20:40). Такое травление было весьма существенно, так как выдержка образцов на открытой атмосфере в течение суток приводила к существенному изменению кривых $M(H)$: появлялась ферромагнитная (ФМ) петля гистерезиса даже при комнатной температуре.

Для измерений образцы приклеивались к кварцевому держателю. Ввиду того, что при варьировании температуры намагниченность образцов при

*E-mail: narozhnyivn@gmail.com

$H = 10$ кЭ была весьма мала и изменялась в диапазоне $(-650+300)$ мкГс·см³ при изменении температуры, необходимо было для каждого образца определять сигнал от пустого держателя. Вклад держателя составлял при $H = 10$ кЭ (в таком поле обычно измерялась зависимость $M(T)$ образцов) $(260-420)$ мкГс·см³ в зависимости от его положения, определяемого длиной измеряемого образца. (Центр образца при измерениях должен находиться в центре поля электромагнита магнитометра, поэтому для образцов различной длины положения держателя различались.) При определении намагниченности изучаемого образца в отдельном эксперименте измерялась намагниченность пустого держателя, которая затем вычиталась из данных для системы «образец + держатель». Обычно при измерении $M(H)$ магнитное поле изменялось от нуля до +11 кЭ, затем до -11 кЭ и потом вновь до +11 кЭ. Такая процедура позволяла выявлять появление необратимостей в $M(H)$, связанных с ФМ-упорядочением части магнитных центров при достаточно низких температурах.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения зависимостей $M(H)$ показали, что в полях больших примерно 3 кЭ эти зависимости близки к линейным для всех образцов и при всех температурах. В меньших полях наблюдались некоторые нелинейности в зависимостях $M(H)$, более отчетливо проявлявшиеся при низких температурах, см. рис. 1. Характер этих нелинейностей существенно зависит от температуры, при которой проводились измерения.

При $T \geq 150$ К для всех образцов кривые $M(H)$ были обратимы, а относительно небольшой по величине нелинейный по полю вклад в намагниченность мог быть легко определен путем вычитания из полученных данных по $M(H)$ превалирующего линейного вклада, который, в свою очередь, мог быть определен обычным образом из результатов в сильных полях, при которых нелинейный вклад насыщается, см. рис. 1. Полученный в результате описанной выше процедуры нелинейный вклад в намагниченность может быть связан с суперпарамагнитным поведением небольшой части магнитных центров, присутствующих в изучаемых образцах.

При понижении температуры примерно до 100 К на кривых $M(H)$ всех образцов за исключением № 144 появлялся гистерезис, характерный для ФМ-упорядочения, т. е. небольшая часть магнит-

ных центров испытывала переход в упорядоченное ФМ-состояние. При дальнейшем понижении температуры ширина петли гистерезиса значительно возрастала. Оценка концентрации магнитных центров (участвующих в ФМ-упорядочении) дает величину порядка $(0.1-1)ppm$. Для образца № 144 гистерезис на кривых $M(H)$ вплоть до $T = 5.5$ К не обнаружен.

Экстраполируя результаты, полученные в сильных полях, к $H = 0$, мы получили величины намагниченности насыщения $M_{sat}(T)$, характеризующие нелинейный по магнитному полю вклад в намагниченность измеряемых образцов. Величины $M_{sat}(T)$ вычитались из экспериментально определяемых при $H = 10$ кЭ зависимостей $M(T)$. Таким образом определялись температурные зависимости намагниченности, линейно зависящей от поля при всех T , при которых проводились измерения. Величины поправок $M_{sat}(T)$ для всех образцов не превышали 6% от намагниченности, измерявшейся в поле 10 кЭ при $T = 300$ К.

На рис. 2 для четырех образцов CoSi показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T) = M(T)/H$, измеренной в поле 10 кЭ по описанной выше процедуре. Видно, что при $T > 40$ К все образцы являются диамагнитными, причем при $T > 220$ К для всех образцов наблюдается рост намагниченности при повышении температуры. В первом приближении зависимости $M(T)$ при $T > 220$ К близки к линейным. При низких температурах для всех образцов отчетливо видны парамагнитные «хвосты». При этом парамагнитный вклад в намагниченность образца № 17 примерно на порядок меньше, чем у трех других образцов. Если эти три образца при $T < 40$ К становятся парамагнитными, то образец № 17 остается диамагнитным во всем рабочем интервале температур. С другой стороны, при высоких температурах (близких к $T = 450$ К) величины намагниченностей образцов № 17, Ames и Ural весьма близки, в то же время намагниченность образца № 144 лежит существенно ниже. В какой-то мере это коррелирует с отличием в поведении нелинейного по полю вклада в намагниченность этого образца по сравнению с тремя другими образцами (см. ниже).

Сравнение результатов, полученных нами для различных образцов, позволило определить температурную зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ гипотетического идеального (т. е. не содержащего магнитных примесей и дефектов) кристалла CoSi. Подобное сравнение позволило избежать сложностей с выделением парамагнитного вклада в вос-

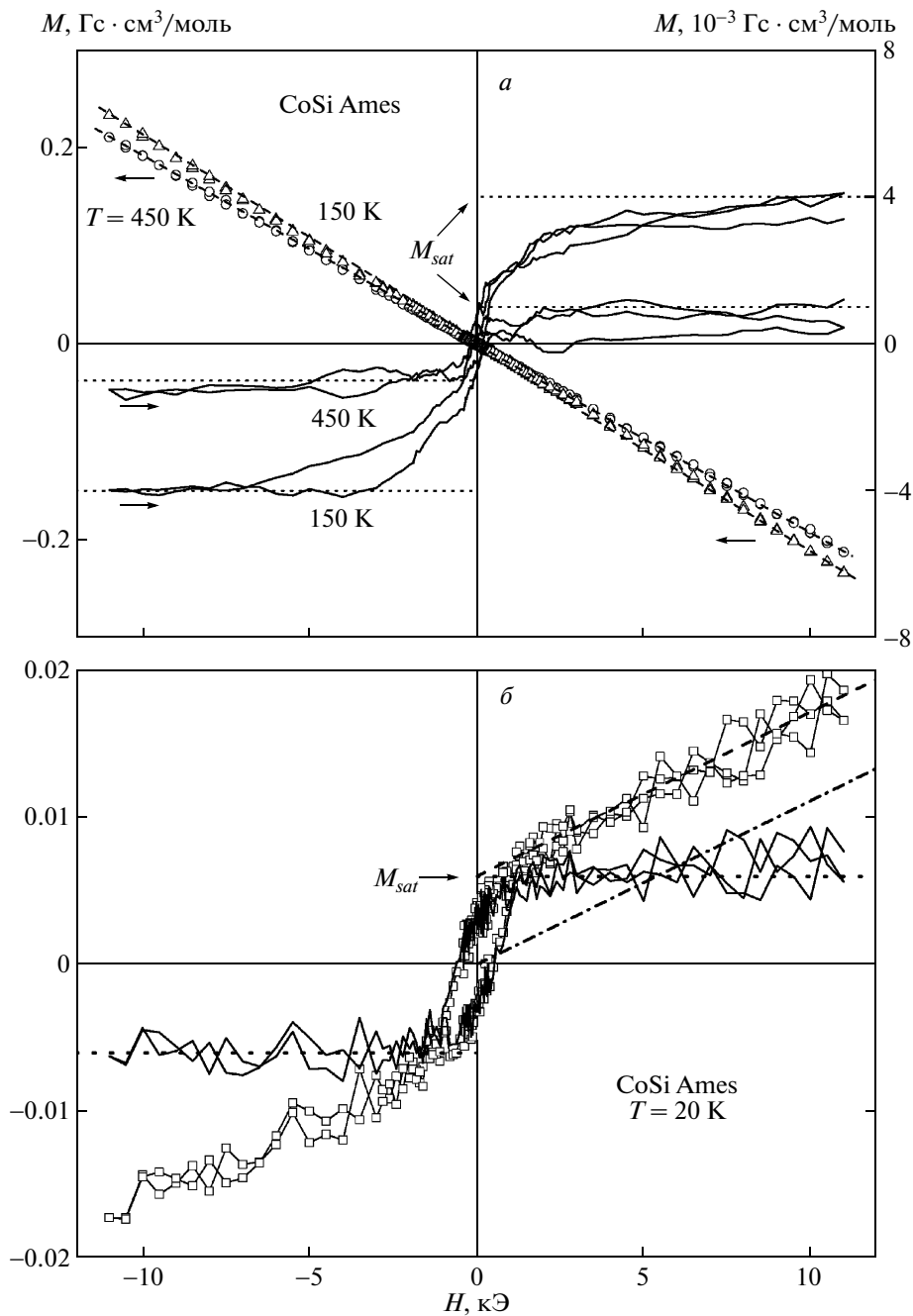


Рис. 1. Примеры зависимостей $M(H)$ для монокристалла CoSi (образец Ames), измеренных в диамагнитной ($T = 450 \text{ K} - \circ, T = 150 \text{ K} - \Delta$) и в парамагнитной ($T = 20 \text{ K} - \square$) областях. На рис. б показано разделение полученных данных по намагнитченности на линейный (штрихпунктир) и нелинейный (сплошная линия) вклады. Способ определения линейного вклада в $M(H)$ в больших полях ($H \geq 3 \text{ кЭ}$) показан штриховой линией на рис. б. Штриховые прямые, проведенные через экспериментальные точки на рис. а, показывают (как и на рис. б) способ выделения линейного по полю вклада в намагнитченность. Сплошными линиями на рис. а представлены в увеличенном масштабе нелинейные вклады в намагнитченность при $T = 150, 450 \text{ K}$ (правая шкала). (Линейный вклад в намагнитченность для температур $T = 150, 450 \text{ K}$ на рис. а не показан.) Пунктиром отмечены величины намагнитченности насыщения M_{sat} при трех температурах

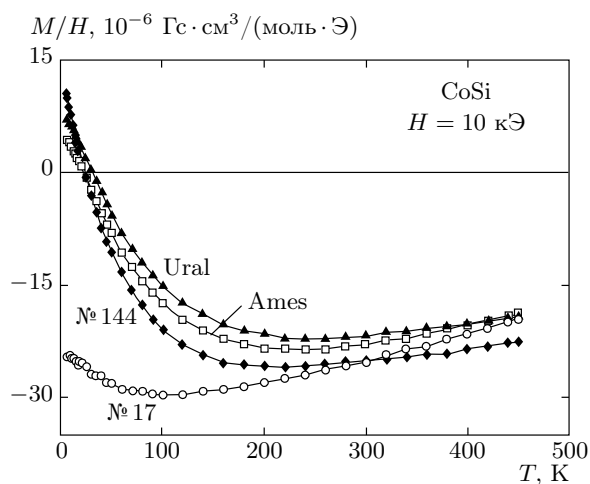


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $M(T)/H$, измеренные при $H = 10$ кЭ, для четырех образцов CoSi. Линии, соединяющие символы, проведены для наглядности

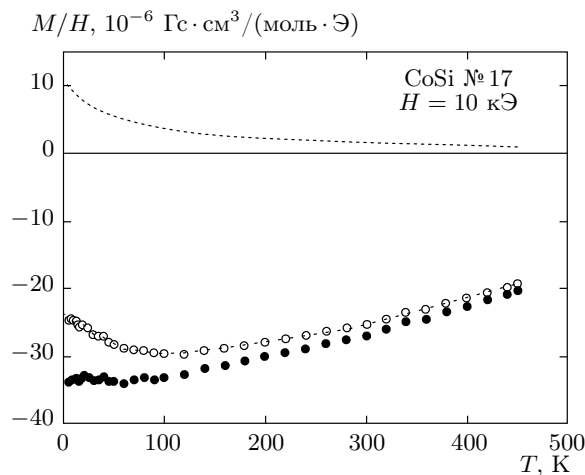


Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $M(T)/H$, измеренная для монокристалла CoSi №17 в поле $H = 10$ кЭ (○); выделенный парамагнитный вклад в восприимчивость — штриховая линия; восприимчивость гипотетического, «идеального» CoSi — ●; зависимость та же, что и показанная темными символами на рис. 3. Пунктир, проходящий через светлые символы, — сумма вкладов, указанных штриховой линией и темными символами

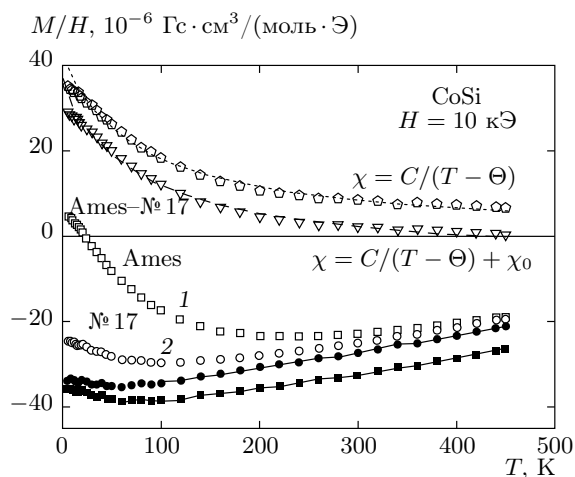


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $M(T)/H$ монокристаллов CoSi образца Ames (□) и №17 (○), измеренные при $H = 10$ кЭ; ▽ — разность зависимостей для образцов Ames и №17; штриховая линия — приближение этой разности модифицированным законом Кюри–Вейсса $\chi(T) = C/(T - \Theta) + \chi_0$; пунктир — приближение Кюри–Вейсса без постоянной χ_0 ; пятиугольник — выделенный парамагнитный вклад образцов; температурная зависимость магнитной восприимчивости гипотетического чистого CoSi, полученная на основе данных для образца Ames (■) и для образца №17 (●). Линии, соединяющие темные символы, проведены для наглядности

приимчивость, связанных с сильной температурной зависимостью диамагнитного вклада при относительно высоких температурах.

Процедура выделения парамагнитного вклада в $\chi(T)$ заключалась в следующем. Вычитая из результатов, полученных для одного из образцов, данные для другого образца (например, из данных для образца Ames данные для образца №17), в первом приближении можно избавиться от зависящей от температуры диамагнитной составляющей в намагниченности и надежно определить параметры парамагнитного вклада, а значит, и корректно восстановить восприимчивости идеального кристалла CoSi, см. рис. 3, 4. В идеальном случае, при одинаковости свойств «матриц» различных образцов, можно полагать, что полученная разница $\chi(T)$ должна была бы хорошо приближаться законом Кюри–Вейсса $\chi(T) = C/(T - \theta)$ (без χ_0). В реальности из-за небольшого различия в свойствах «матриц» используемых образцов, приготовленных в разных лабораториях, при приближении экспериментальных данных по разнице в $\chi(T)$ необходимо использовать модифицированную зависимость Кюри–Вейсса $\chi(T) = C/(T - \theta) + \chi_0$ с учетом постоянного вклада χ_0 . Для всех анализируемых подобным образом пар образцов вклады χ_0 весьма малы, что и характеризует близость свойств матриц различных образцов.

Таблица. Магнитные характеристики четырех монокристаллов CoSi

Образец	Ames	Ural	№ 17	№ 144
$C, 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$	3.7	4.9	0.84	2.8
$\Theta, \text{ К}$	-76	-96	-76	-51
$n_{PM} (\text{Fe}^{3+}, \mu_{eff} = 5.9\mu_B), ppm$	850	1100	190	640
$n_{PM} (\text{Co}^{3+}, \mu_{eff} = 4.9\mu_B), ppm$	1200	1600	280	930
$n_{FM+SPM} (\text{Fe}^{3+}, \mu = 5\mu_B), ppm$	0.2	0.2	0.4	0.2
$T_C, \text{ К}$	125	75	75	< 5.5
$T_M, \text{ К}$	~ 20	~ 20	~ 20	~ 20

Примечание. n_{PM} — концентрация парамагнитных центров в образцах в предположении, что каждый из них несет эффективный магнитный момент $\mu_{eff} = 5.9\mu_B$ (что соответствует моменту свободного иона Fe^{3+}), либо $\mu_{eff} = 4.9\mu_B$ (что соответствует моменту свободного иона Co^{3+}); n_{FM+SPM} — концентрация магнитных центров, участвующих в ферромагнитном и суперпарамагнитном поведении в предположении, что каждый из них имеет проекцию магнитного момента $\mu = 5\mu_B$ (что соответствует спиновому моменту свободного иона Fe^{3+} $S = 5/2$); T_C — температура Кюри, T_M — температура начала отклонения от закона Кюри–Вейсса.

Качественно полученные зависимости $\chi(T)$ идеального кристалла CoSi весьма близки для всех проанализированных пар реальных образцов. Во всем исследованном интервале температур восприимчивость гипотетического идеального кристалла CoSi оказалась диамагнитной, причем значительно увеличивающейся по абсолютной величине при понижении температуры. При самых низких температурах зависимость $\chi(T)$ идеального CoSi насыщается. Подобное поведение восприимчивости идеального CoSi можно, по-видимому, связать с влиянием зонных эффектов, подобных отмечавшимся в работе [6] для FeSi.

Необходимо отметить, что при $T < T_M \approx 20 \text{ К}$ для всех реальных образцов CoSi наблюдаются отклонения в сторону меньших намагниченностей от зависимостей типа Кюри–Вейсса, характерных для более высоких температур. Наиболее отчетливо эти отклонения видны для образцов Ames и Ural (см. рис. 2, 3). Эти отклонения, по-видимому, связаны с каким-то типом магнитного упорядочения (возможно, с установлением ближнего магнитного порядка) в системе магнитных центров, приводящих при более высоких температурах ($T > 20 \text{ К}$) к парамагнитному вкладу в $\chi(T)$, хорошо описываемому модифицированным законом Кюри–Вейсса $\chi(T) = C/(T - \theta) + \chi_0$.

Природа парамагнитных центров, приводящих к вкладу в $\chi(T)$, близкому к закону Кюри–Вейсса, неясна. С одной стороны, результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа показывают, что во всех образцах, кроме № 17, содержание примеси железа не превышает $50 ppm$ (по массе), что недостаточно для объяснения парамагнитных «хвостов», наблюдаемых при низких температурах, см. таблицу. (Для образца № 17 содержание Fe оценивается в $200 ppm$, т. е. для него, в принципе, нельзя исключить связи парамагнитного хвоста именно с примесью железа.) К тому же, нет свидетельств того, что в CoSi примесные атомы железа несут магнитный момент. (Железо в изоструктурном соединении FeSi немагнитно, как и кобальт в CoSi. В то же время, твердые растворы $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ практически при всех промежуточных концентрациях являются магнитными, см., например, [7].) С другой стороны, при введении примеси железа в CoSi отмечалась возможность образования магнитных моментов не на самих примесных атомах железа, а на атомах кобальта, ближайших к ним [2, 8, 9]. Заметим, что близкие к случаю замещения Co железом величины магнитных моментов (в пересчете на атом примеси) были получены при замещении Co на Ni, Ru и Rh, что, по-видимому, свидетельствует о связи образующихся при замещении моментов, скорее, с Co, а не с

атомами примеси [2]. Также рассматривалась возможность локализации носителей на дефектах [4] (в работе [5] локализация носителей на дефектах связывается с эффектом автолегирования из-за поливалентного характера Co и нестехиометрии, присущей CoSi). Нельзя исключить и образование магнитных моментов на атомах Co, ближайших к какому-либо структурному дефекту (например, к вакансии по Co или Si). В работе [10] отмечалось (правда, для случая примеси Co в FeSi), что для образования магнитного центра важно одновременное наличие атомов Co и Fe на соседних позициях в решетке. Другими словами, для образования магнитных центров, согласно работе [10], важна гибридизация Fe–Co.

4. ВЫВОДЫ

Сравнение результатов, полученных нами для образцов, выращенных в различных лабораториях, позволило определить температурную зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T) = M(T)/H$ гипотетического идеального (т. е. не содержащего магнитных примесей и дефектов) кристалла CoSi. Во всем исследованном интервале температур восприимчивость такого кристалла CoSi оказалась диамагнитной, причем значительно увеличивающейся по абсолютной величине при понижении температуры. При самых низких температурах зависимость $\chi(T)$ идеального CoSi насыщается. Для четырех типов реальных монокристаллов CoSi определены парамагнитные вклады в их восприимчивость, а также выделены нелинейные по полю вклады в намагниченность, которые учитывались при определении $\chi(T)$. Для выяснения природы парамагнитных центров в CoSi необходимы дальнейшие исследования.

Авторы благодарят С. М. Стишова за предоставление образцов и обсуждение полученных результатов, а А. В. Гулютина — за проведение спектрометрического анализа состава образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Shinoda and S. Asanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, 555 (1966).
2. J. H. Wernick, G. K. Wertheim, and R. C. Sherwood, *Mat. Res. Bull.* **7**, 1431 (1972).
3. A. Amamou, P. Bach, F. Gautier et al., *J. Phys. Chem. Sol.* **33**, 1697 (1972).
4. A. E. Petrova, V. N. Krasnorussky, A. A. Shikov et al., *Phys. Rev. B* **82**, 155124 (2010).
5. S. M. Stishov, A. E. Petrova, V. A. Sidorov et al., *Phys. Rev. B* **86**, 064433 (2012).
6. V. Jaccarino, G. K. Wertheim, J. H. Wernick et al., *Phys. Rev.* **160**, 476 (1967).
7. N. Manyala, Y. Sidis, J. F. DiTusa et al., *Nature* **404**, 581 (2000).
8. G. K. Wertheim, J. H. Wernick, and D. N. E. Buchanan, *J. Appl. Phys.* **37**, 3333 (1966).
9. S. Kawarazaki, H. Yasuoka, and Y. Nakamura, *Sol. St. Comm.* **10**, 919 (1972).
10. J. Guevara, V. Vildosova, J. Milano et al., *Phys. Rev. B* **69**, 184422 (2004).