

**ГИГАНТСКОЕ ВОЗРАСТАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  $RCo_2$   
ПРИ МАЛЫХ ЗАМЕЩЕНИЯХ МАГНИТНОГО КОБАЛЬТА НЕМАГНИТНЫМ АЛЮМИНИЕМ.**

*В.В.Александрян, К.П.Белов, Р.З.Левитин,  
А.С.Маркосян, В.В.Снегирев*

Обнаружено возрастание температуры магнитного упорядочения  $T_c$  соединений  $RCo_2$  ( $R$  – тяжелый редкоземельный металл) при малых (порядка 10%) замещениях магнитного  $Co$  немагнитным  $Al$ .  $T_c$   $TmCo_2$  возрастает в 15 раз,  $ErCo_2$  в 4,3 раза и т. д. Делается вывод, что при таких замещениях увеличивается плотность состояний на уровне Ферми гибридизированной  $d$ -зоны.

Редкоземельные (РЗ) интерметаллиды  $RCo_2$  (кубическая структура типа фаз Лавеса  $C15$ ) являются коллинеарными ферромагнетиками и имеют две магнитные подсистемы. Одна из этих подсистем образована локализованными моментами РЗ, а другая – моментами коллективизированных  $3d$ -электронов кобальта, гибридизированных с  $5d$ -электроном РЗ. Обмен между  $d$ -электронами недостаточен для самопроизвольного расщепления  $d$ -зоны, поэтому соединения с немагнитными РЗ ( $YCo_2$ ,  $LuCo_2$ ) являются обменно усиленными паулевскими парамагнетиками <sup>1</sup>, а намагничивание подсистемы  $d$ -электронов в соединениях с магнитными РЗ обусловлено  $R-d$ -обменным взаимодействием, наиболее сильным в  $GdCo_2$ .

В соответствии с вышеизложенным в системах  $R(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_2$ , где магнитный кобальт замещается на немагнитный элемент ( $M = \text{Al}, \text{Ni}$ ), температура магнитного упорядочения  $T_c$ , как показано в работах <sup>2-4</sup>, резко падает при уменьшении концентрации кобальта вплоть до такой, при которой происходит разупорядочение  $d$ -подсистемы (обычно  $x \sim 0,5$ ), а затем изменение  $T_c$  с  $x$  становится более плавным. В работах <sup>2-4</sup> исследование влияния замещенной кобальта на свойства соединений  $R\text{Co}_2$  проводилось с большим шагом по концентрации ( $\Delta x \approx 0,2$ ).

Нами изучались магнитные и магнитоупругие свойства соединений  $R(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  со значительно меньшим шагом по концентрации ( $\Delta x \approx 0,01$ ) и было обнаружено необычное явление: малые замещения кобальта алюминием приводят не к уменьшению  $T_c$ , а к ее резкому возрастанию. Затем, с ростом  $x$ , она проходит через максимум (при  $x = 0,1 \div 0,125$ ) и дальнейшее поведение  $T_c(x)$  соответствует изложенной выше картине <sup>1)</sup> (рис. 1).

Возрастание  $T_c$  сравнительно невелико в системе с гадолинием и сильно увеличивается при переходе к тяжелым РЗ, достигая гигантских значений в системах  $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ,  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  и особенно в системе  $\text{Tm}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ . Так, в смешанных соединениях с гольмием максимальная величина  $T_c$  в 2,1 раза, с эрбием в 4,3 раза, а с тулием в 15 раз больше, чем в соответствующих неразбавленных соединениях  $R\text{Co}_2$ .

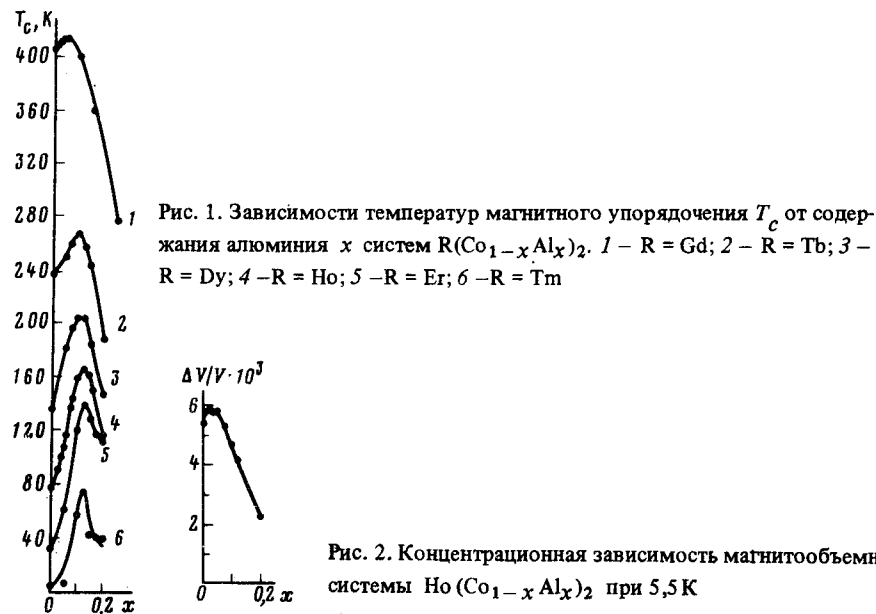


Рис. 1. Зависимости температур магнитного упорядочения  $T_c$  от содержания алюминия  $x$  систем  $R(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ . 1 -  $R = \text{Gd}$ ; 2 -  $R = \text{Tb}$ ; 3 -  $R = \text{Dy}$ ; 4 -  $R = \text{Ho}$ ; 5 -  $R = \text{Er}$ ; 6 -  $R = \text{Tm}$

Рис. 2. Концентрационная зависимость магнитообъемной аномалии системы  $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  при 5,5 К

При обсуждении причин возрастания  $T_c$  в смешанных соединениях  $R(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  необходимо учесть, что замещение алюминием приводит к увеличению объема элементарной ячейки <sup>6</sup>. Из работ <sup>7, 8</sup> следует, что в  $R\text{Co}_2$   $T_c$  уменьшается при всестороннем давлении. Поэтому увеличение объема элементарной ячейки при введении алюминия вместо кобальта должно приводить к возрастанию  $T_c$ . Однако, наши расчеты показывают, что "объемный эффект" сравним с наблюдаемым экспериментально возрастанием  $T_c$  только в системах

<sup>1)</sup> Отметим, что соединения  $R(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  изоструктурны соединениям  $R\text{Co}_2$  при малых ( $x < 0,25$ ) и при больших ( $x > 0,75$ ) замещениях алюминием, а составы с промежуточным содержанием алюминия ( $0,25 < x < 0,74$ ) образуют гексагональную фазу лавеса  $\text{C14}$  <sup>5, 6</sup>. Изменение типа кристаллической структуры связывается с возрастанием концентрации  $s$ -электронов проводимости при замещении кобальта алюминием: структурные переходы происходят при такой концентрации  $s$ -электронов, когда поверхность Ферми пересекает границу зоны Бриллюэна. В данной работе обсуждаются только свойства соединений с малыми (до  $x = 0,2$ ) разбавлениями алюминием, имеющих структуру  $\text{C15}$ .

$Gd(Co_{1-x}Al_x)_2$  и  $Tb(Co_{1-x}Al_x)_2$ . В других системах этот "тривиальный" вклад в зависимости  $T_c(x)$  значительно меньше, чем экспериментально наблюдаемое возрастание  $T_c$ .

Вторая возможная причина возрастания температуры магнитного упорядочения в смешанных соединениях  $R(Co_{1-x}Al_x)_2$  связана с увеличением концентрации электронов проводимости. Замещение атома кобальта на атом алюминия добавляет в  $s$ -зону один лишний электрон. Поскольку в данных соединениях обмен РЗ-РЗ и РЗ-Со осуществляется через электроны проводимости, это также может привести к возрастанию  $T_c$ . Однако данный механизм также не объясняет гигантское возрастание  $T_c$ , так как оно происходит при малых концентрациях алюминия. В модели РККИ обменное взаимодействие пропорционально квадрату концентрации электронов проводимости <sup>9</sup> и при  $x \approx 0,1$  общая концентрация электронов проводимости возрастает незначительно (примерно на 5%). Таким образом, в нашем случае ситуация качественно отличается от наблюдаемой в смешанных халькогенидах европия  $Eu_{1-x}Gd_xT$  ( $T = O, S, Se$ ), где халькогениды  $EuO, EuS, EuSe$  являются диэлектриками (концентрация электронов проводимости равна нулю), и поэтому механизм РККИ "не работает". Добавки трехвалентного гадолиния "включают" обмен через электроны проводимости, что приводит к сильному увеличению  $T_c$  <sup>10</sup>.

Наиболее вероятный механизм гигантского возрастания  $T_c$  соединений  $RCO_2$  при замещении кобальта алюминием с нашей точки зрения заключается в следующем. Согласно современным представлениям уровень Ферми  $d$ -зоны в соединениях  $RCO_2$  расположен на спадающем участке кривой зависимости плотности состояний от энергии. Это обуславливает такие интересные особенности магнитного поведения соединений  $RCO_2$  как зонный метамагнетизм кобальтовой подсистемы <sup>11</sup>: магнитное упорядочение в системе  $d$ -электронов возникает скачком при достижении определенного критического эффективного поля. Введение алюминия уменьшает концентрацию  $d$ -электронов, что в модели жесткой зоны приводит к смещению уровня Ферми в сторону меньших энергий, и, следовательно, к возрастанию плотности состояний на уровне Ферми  $N(\epsilon_F)$ . При этом система  $d$ -электронов приближается к выполнению критерия Стонера зонного ферромагнетизма  $IN(\epsilon_F) > 1$  ( $I$  — интеграл обменного взаимодействия в системе  $d$ -электронов), а критическое поле перехода этой системы из парамагнитного в ферромагнитное состояние уменьшается. Поэтому кобальт намагничивается в более слабых эффективных полях, действующих со стороны РЗ подсистемы, что приводит к возрастанию  $T_c$  смешанных соединений.

На правильность сделанного вывода указывают наши измерения магнитообъемной аномалии в  $Ho(Co_{1-x}Al_x)_2$  (рис. 2). Как известно, эта аномалия пропорциональна квадрату магнитного момента кобальта  $\mu_{Co}$  и его концентрации

$$\Delta V/V = n_{Co} \mu_{Co}^2 (1-x)$$

Из рис. 2 видно, что величина  $\Delta V/V$  по крайней мере не уменьшается при малых концентрациях алюминия. Это свидетельствует о некотором возрастании магнитного момента кобальта при таких концентрациях, что согласуется с приведенным выше предположением об увеличении плотности состояний на уровне Ферми при малых замещениях кобальта алюминием.

Отметим, что магнитообъемная аномалия является более чувствительным параметром к малым изменениям магнитного момента кобальта, чем намагниченность, так как в последнем случае эти изменения приходится выделять на фоне полного магнитного момента всего соединения, и, кроме того, на поликристаллических образцах на результаты магнитных измерений сильно влияет магнитная анизотропия.

Высказанное выше предположение о механизме возрастания  $T_c$  при замещении кобальта алюминием в соединениях  $R(Co_{1-x}Al_x)_2$  позволяет также объяснить, почему этот эффект является наименьшим в системах с гадолинием и тербием, обладающими самыми высокими среди  $RCO_2$   $T_c$ . При относительно высоких температурах ( $> 200K$ ) термические

эффекты изменяют вид кривой плотности состояний таким образом, что исчезает метамагнитная зависимость момента  $d$ -электронов от магнитного поля <sup>11</sup>. Вместе с этим исчезает эффект возрастания  $T_c$  при уменьшении концентрации  $d$ -электронов.

#### Литература

1. *Kirchmayr H.R., Poldy C.A.* J. Magn. Magn. Mat., 1978, 8, 1.
2. *Oesterreicher H.* J. Phys. Chem. Sol., 1973, 34, 1267.
3. *Маркосян А.С.* ФММ, 1982, 54, 1109.
4. *Burzo E.* J. Less. Comm. Met., 1981, 77, 251.
5. *Oesterreicher H.* Inorg. Chem., 1974, 13, 2807.
6. *Тейлор К.* Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М.: Мир, 1974.
7. *Chatterjee D., Taylor K.N.R.* J. Less. Comm. Met., 1971, 25, 423.
8. *Voiron J., Beille J., Bloch D., Vettier C.* Sbl. St. Com., 1973, 13, 201.
9. *Kasuya T.* Progr. Theor. Phys., 1956, 16, 45.
10. *Метфессель З., Маттис Д.* Магнитные полупроводники. М.: Мир, 1972.
11. *Cyrot M., Gignoux D., Givord F., Lavagna M.* J. de Physique, 1979, 40, 171.
12. *Nakamura Y.* J. Magn. Magn. Mat., 1983, 31, 829.

Московский  
государственный университет  
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию  
14 июня 1984г.