

УДК 538.221 : 668.15/86,018

С. А. НИКИТИН, А. М. БИСЛИЕВ

ЭФФЕКТИВНЫЕ ОБМЕННЫЕ ПОЛЯ В СОЕДИНЕНИЯХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЖЕЛЕЗОМ ТИПА RFe_2 И RFe_3

Определена температурная зависимость намагниченности редкоземельной подрешетки в соединениях типа RFe_2 и RFe_3 , где R — тяжелый редкоземельный металл. Установлено, что эффективное обменное поле, действующее на редкоземельные ионы, в этих соединениях составляет $2 \div 3 \cdot 10^6$ Э. Эффективное обменное поле, действующее на ионы железа, равно $8 \cdot 10^6$ Э. Выявлено влияние этих обменных полей на температуру Кюри Θ . Показано, что вытекающая из теории молекулярного поля пропорциональность величины $\Theta \Delta\Theta$ фактору де Жана $G = (g-1)^2 I(I+1)$ подтверждается экспериментально ($\Delta\Theta = \Theta - \Theta_0$, где Θ_0 — точка Кюри соединения с немагнитным ионом иттрия). Обнаружен скачок эффективного обменного поля вблизи температуры магнитной компенсации.

Несмотря на то что магнитные свойства соединений типа RFe_2 и RFe_3 (где R — тяжелый редкоземельный элемент) исследовались, например в работах [1—6], до сих пор неизвестны величины обменных взаимодействий в данных соединениях. В настоящей работе оценка обменных полей для ферритов-гранатов была произведена по методу, предложенному в [7]. Нейтронографические исследования [8] показали, что магнитная структура соединений RFe_2 и RFe_3 состоит из двух магнитных подрешеток, магнитные моменты которых ориентированы антипараллельно. Для решения поставленной задачи мы выделили намагниченность подрешеток, основываясь на результатах измерений самопроизвольной намагниченности, которые практически совпадают с ранее опубликованными данными [3, 5]. Приготовление образцов и методика измерений подробно описаны в [5].

Из нейтронографических данных [8] и магнитных измерений абсолютной намагниченности насыщения соединений $GdFe_2$ и $GdFe_3$ [3—5] следует, что с достаточной для наших целей точностью в соединениях RFe_2 магнитный момент, приходящийся на ион железа, при $0^\circ K$ равен $\mu_{Fe} = 1,7 \mu_B$, а для RFe_3 $\mu_{Fe} = 1,8 \mu_B$. Считаем, что температурная зависимость намагниченности железной подрешетки в соединениях RFe_2 и RFe_3 такая же, как и в соединениях YFe_2 и YFe_3 , т. е. при одних и тех же значениях T/θ (где θ — т. Кюри), имеется одна и та же относительная намагниченность μ_1/μ_{10} . Для области температур, где вычислялось эффективное обменное поле, относительное изменение μ_1/μ_0 мало и не превышает 25%, так что ошибка в величине μ_1/μ_{10} в

этой области температур за счет различия в функциональной зависимости μ_1/μ_{10} от T/θ , вообще говоря, мала. Сверхтонкие поля [9] в рассматриваемых соединениях на ядрах железа меняются не более чем на 10%. Это также указывает на малое изменение железной подрешетки в данных соединениях.

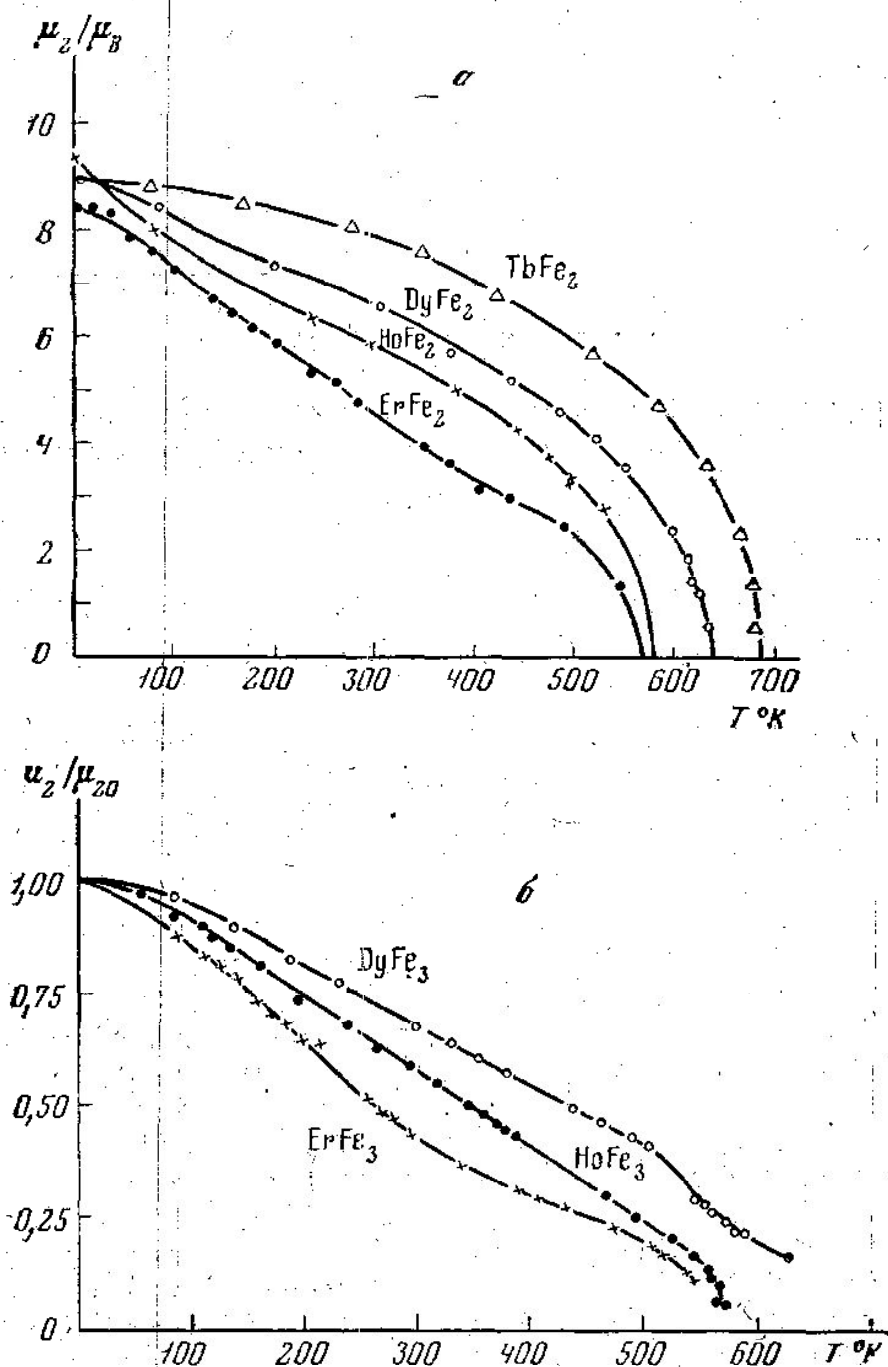


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности: а — редкоземельной подрешетки μ_2 в расчете на молекулу для соединений типа RFe_2 , б — редкоземельной подрешетки μ_2/μ_{20} для соединений RFe_3

Магнитный момент редкоземельной подрешетки μ_2 можно найти, исходя из ферримагнитной структуры этих сплавов [8]: $\mu_2 = \mu - \mu_1$, где μ , μ_1 и μ_2 — намагниченности образца, железной и редкоземельной подрешетки в расчете на молекулу.

Результаты такой обработки экспериментальных данных представлены на рис. 1. Видно, что при повышении температуры μ_2 уменьшается

тем быстрее, чем меньше значение спина редкоземельного иона. Величина μ_2 довольно велика вплоть до т. Кюри в отличие от редкоземельных ферритов-гранатов [7], где спад кривой $\mu_2(T)$ происходит при $T < 100^\circ \text{K}$. Весьма примечательно, что величина $d\mu_2/dT$ имеет разные значения в соединениях ErFe_3 , HoFe_3 и DyFe_3 при температурах ниже и выше точки магнитной компенсации (ErFe_3 — 240° , HoFe_3 — 393° и DyFe_3 — 535°K).

Из данных для намагниченности μ_2 можно вычислить эффективное обменное поле, действующее на редкоземельные ионы, с помощью формул, вытекающих из теории молекулярного поля; при этом следует учесть, что для тяжелых редких земель связь спина S_2 и полного момента I_2 дается соотношением $S_2 = (g-1)I_2$. Согласно теории молекулярного поля относительные намагниченности двух взаимодействующих подрешеток описываются следующими уравнениями:

$$\sigma_1 = \frac{\mu_1}{\mu_{10}} = B_{S_1}(y_1), \quad \sigma_2 = \frac{\mu_2}{\mu_{20}} = B_{I_2}(y_2), \quad (1)$$

где

$$y_1 = \frac{m_{10}}{kT} H + \frac{2\mu_B S_1}{kT} H_{s1},$$

$$y_2 = \frac{m_{20}}{kT} H + \frac{2\mu_B S_2}{kT} H_{s2}. \quad (2)$$

Здесь m_{10} , S_1 — магнитный момент и спин иона железа, m_{20} , S_2 — магнитный момент и спин редкоземельного иона, k — постоянная Больцмана, H_{s1} — эффективное обменное поле, действующее на ионы железа; H_{s2} — эффективное обменное поле, действующее на редкоземельные ионы. H_{s1} и H_{s2} можно выразить через относительные намагниченности подрешеток σ_1 и σ_2 и коэффициенты молекулярного поля h_{ij} :

$$H_{s1} = h_{11}\sigma_1 + h_{12}\sigma_2;$$

$$H_{s2} = h_{21}\sigma_1 + h_{22}\sigma_2, \quad (3)$$

где

$$h_{11} = \frac{z_{11}A_{11}S_1}{\mu_B}, \quad h_{12} = \frac{z_{12}A_{12}S_2}{\mu_B},$$

$$h_{21} = \frac{z_{21}A_{21}S_1}{\mu_B}, \quad h_{22} = \frac{z_{22}A_{22}S_2}{\mu_B}, \quad (4)$$

z_{ij} — число ближайших соседей из подрешетки j для атома i -той подрешетки, A_{ij} — соответствующий обменный интеграл, S_i — спин иона из i -той подрешетки.

Величину эффективного обменного поля, действующего на редкоземельные ионы, легко найти из уравнения (2), если известна величина y_2 при $H=0$:

$$H_{s2} = \frac{kT}{2\mu_B S_2} y_2. \quad (5)$$

Значения y_2 были определены из уравнения (1) подстановкой в это уравнение найденных значений μ_2 (см. рис. 1) с использованием табличных значений для функций Бриллюэна [10].

На рис. 2 представлены полученные таким образом H_{s2} . Видно, что H_{s2} меняется сравнительно мало при переходе от одного состава к другому (в пределах $2 \div 3 \cdot 10^6$ Э). Наблюдающуюся небольшую тем-

температурную зависимость H_{32}/σ_1 можно объяснить вкладом в H_{32} поля обменного взаимодействия редкоземельных атомов (член $h_{22}\sigma_2$ в уравнении (3)); зависимостью обменных интегралов от изменяющихся с температурой параметров решетки (часто привлекается для интерпре-

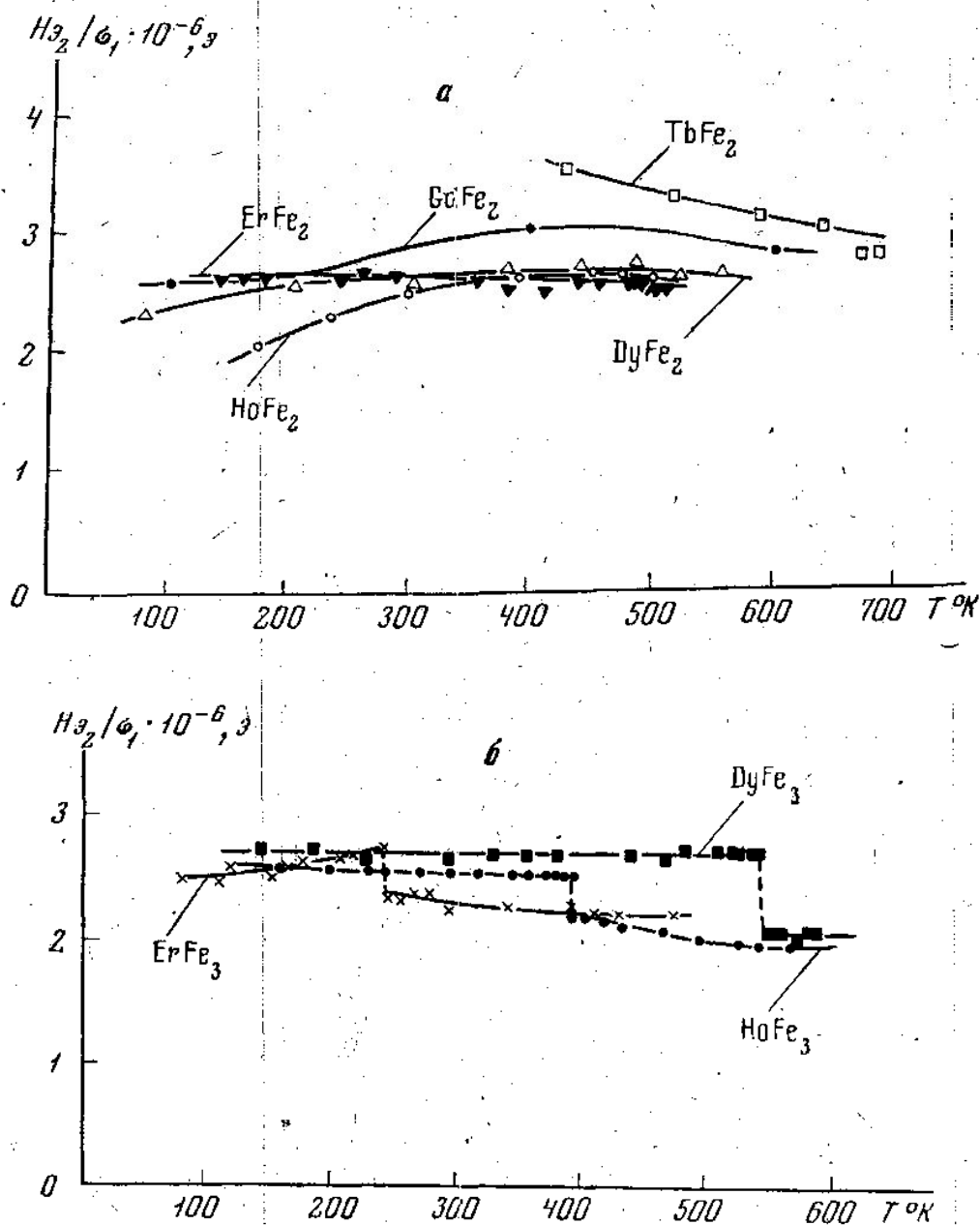


Рис. 2. Эффективное обменное поле, действующее на редкоземельные ионы, поделенное на относительную намагниченность железной подрешетки, в зависимости от температуры: а — для соединений RFe_2 , б — для соединений RFe_3

тации температурной зависимости коэффициентов молекулярного поля в оксидных ферримагнетиках [10]), а также несовершенством теории молекулярного поля.

Скачок величины H_{32} (рис. 2, а), а также скачок производной $d\mu_2/dT$ (см. рис. 1, а), при переходе через точку компенсации, как мы полагаем, обусловлен изменением энергетического спектра электронов проводимости. Электроны проводимости, согласно теории косвенного обмена, подмагничены [11], причем направление поляризации естественно связать с направлением суммарной намагниченности подрешеток.

При переходе через точку компенсации направления μ_2 и $H_{\theta 2}$ меняются на противоположные по отношению к полю H , общей намагниченности μ и связанному с μ направлению поляризации электронов проводимости μ_n (μ_n — параллельно, либо антипараллельно μ). Это приводит к тому, что вклад в $H_{\theta 2}$ за счет электронов проводимости меняет знак. В редкоземельных ферритах-гранатах, которые являются полупроводниками с малой проводимостью, $H_{\theta 2}$ не испытывает аномалий в районе точки компенсации [7].

Большие по величине эффективные поля, действующие на редкоземельные ионы, позволяют объяснить сильное возрастание температур Кюри в ряду соединений RFe_2 и RFe_3 при замещении немагнитного иона редкоземельными ионами, обладающими магнитным моментом. Разлагая бриллюэновские функции в уравнениях (1) и (2) в окрестности t . Кюри, где $y_1 \ll 1$ и $y_2 \ll 1$, можно показать, что t . юри ферримагнетика с железной и редкоземельной подрешетками равна

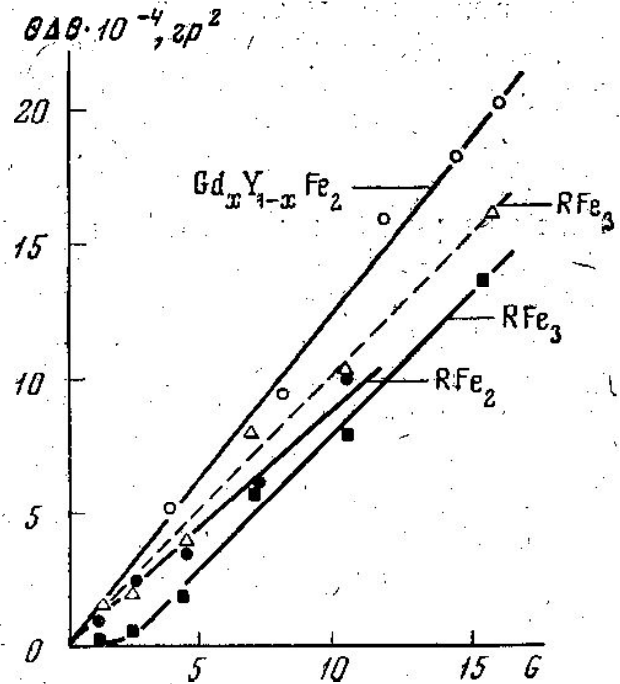


Рис. 3. Зависимость $\theta \Delta \theta$ от фактора де Жана для соединений RFe_2 , $Gd_x Y_{1-x} Fe_2$ и RFe_3

$$\theta = \frac{\theta_0}{2} + A_2 G + \sqrt{\left(\frac{\theta_0}{2} - A_2 G\right)^2 + A_1 G h_{21}^2}. \quad (6)$$

Здесь θ_0 — t . Кюри для соединения, где $\mu_{20} = 0$, $G = (g-1)^2 I_2 (I_2 + 1)$ — фактор де Жана, v_1 — число ионов железа в молекуле, v_2 — число редкоземельных ионов в молекуле;

$$A_1 = \frac{4\mu_B^2}{9k_2} \frac{v_2}{v_1} \frac{S_1 + 1}{S_1}, \quad (7)$$

$$A_2 = \frac{z_{22} A_{22}}{3k}. \quad (8)$$

Из формулы (6) видно, что в том случае, когда имеется только редкоземельная подрешетка ($\theta_0 = 0$, $h_{21} = 0$), t . Кюри прямо пропорциональна фактору де Жана:

$$\theta = 2A_2 G. \quad (9)$$

Этот результат совпадает с формулой, следующей из теории косвенного обмена для редкоземельных металлов [11].

Соотношение (6) после преобразований можно привести к виду

$$\frac{\theta \Delta \theta}{G} = A_1 h_{21}^2 + 2A_2 \Delta \theta, \quad (10)$$

где

$$\Delta \theta = \theta - \theta_0.$$

Вследствие малой величины обменного взаимодействия между редкоземельными ионами по сравнению с обменным взаимодействием ионов редкой земли и железа (см. рис. 3), величина $\theta\Delta\theta$ прямо пропорциональна фактору де Жана G , а вторым слагаемым в (10) можно пренебречь в первом приближении (с точностью до 10%). Однако коэффициенты пропорциональности для RFe_2 и $Gd_xY_{1-x}Fe_2$ различны. За θ_0 принималась т. Кюри YFe_2 , равная $535^\circ K$. Для соединений RFe_3 прямая $\theta\Delta\theta=f(G)$ не проходит через начало координат, если в качестве θ_0 взять значение т. Кюри YFe_3 ($537^\circ K$). Если θ_0 принять равной величине $504^\circ K$, то прямая $\theta\Delta\theta=f(G)$ смещается параллельно самой себе и проходит через начало координат (пунктирная прямая на рис. 3).

Исходя из экспериментальных значений $\theta\Delta\theta/G$, которые можно найти из рис. 3, и полагая $S_1=1/2$, по (10) и (7) мы получили $H_{32}\simeq h_{21}$ для RFe_2 — $5,5\cdot 10^6$ Э, для RFe_3 — $5,7\cdot 10^6$ Э. Эти значения близки к величинам, найденным из зависимости намагниченности редкоземельной подрешетки от температуры. Эффективное обменное поле, действующее внутри железной подрешетки, можно определить [10], зная величину θ_0 из уравнений (1) и (2) при $\sigma_2=0$: $H_{31}\sim 8\cdot 10^6$ Э.

Таким образом, эффективные обменные поля, действующие на ионы редких земель H_{32} и на ионы железа H_{31} , весьма велики и сравнимы по порядку величины.

В заключение выражаем благодарность проф. К. П. Белову за обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mansmann M., Wallace W. J. Chem. Phys., 40, 1167, 1964.
2. Buschow K., van Stapele R. J. de Phys., 32, 672, 1971; J. Appl. Phys., 41, 4066, 1970.
3. Burzo E. Anew Z. Phys., 32, 127, 1971.
4. Givord D., Givord F., Lemaire R. J. de Phys., 32, 228, 1971.
5. Белов К. П., Никитин С. А. и др. ЖЭТФ, 64, 2154, 1973.
6. Белов К. П., Бислиев А. М. ФММ, 34, 470, 1972.
7. Белов К. П., Никитин С. А. Phys. Stat. Sol., 12, 453, 1965.
8. Morean J., Michel C. J. de Phys., 32, 670, 1971.
9. Taylor K. Adv. Phys., 20, No. 87, 1971.
10. Смарт Д. Эффективное поле в теории магнетизма. М., 1968.
11. Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1971.

14.6 1973 г.

Кафедра общей физики
для биологов