УДК 669.863:538

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $Gd_xCe_{1-x}MnSi$

С. А. Никитин, О. В. Некрасова, Т. И. Иванова, Ю. Ф. Попов

(*кафедра общей физики для естественных факультетов*)

Исследованы магнитные свойства системы редкоземельных соединений $Gd_xCe_{1-x}MnSi$. Определены температуры Нееля T_N сплавов с концентрацией гадолиния $0 \leqslant x \leqslant 0{,}4$ и температуры Кюри T_c сплавов с концентрацией гадолиния $x \geqslant 0{,}5$. Вычислены магнитные моменты, приходящиеся на формульную единицу. В области концентраций гадолиния $0{,}2 < x < 0{,}6$ на кривых зависимости удельной намагниченности σ от магнитного поля обнаружены участки, соответствующие пороговым полям B_{th}, начиная с которых величина σ резко возрастает. Построена магнитная фазовая диаграмма, определены области существования ферри-, антиферро- и парамагнитного состояний. Для объяснения магнитных свойств предложена модель, в которой предполагается существование антиферромагнитного обменного взаимодействия между слоями Mn и ферримагнитного упорядочения магнитных моментов Mn и ионов редких земель.

В научной литературе существует незначительное число сообщений об экспериментальных исследованиях магнитных свойств тройных редкоземельных соединений на основе марганца и кремния RMnSi (R — редкоземельный металл или иттрий). Полностью отсутствуют работы по нейтронографии этих сплавов. Известны результаты магнитных измерений лишь для нескольких соединений: LaMnSi [1, 2], GdMnSi [1—3], YMnSi [2—4], DyMnSi, HoMnSi [1], которые свидетельствуют о том, что замещение одного редкоземельного элемента другим вызывает резкое изменение магнитных свойств этих соединений. Так, например, LaMnSi проявляет слабый ферромагнетизм. Замена La на другой немагнитный элемент Y приводит к появлению антиферромагнетизма в соединении YMnSi. Соединение GdMnSi обнаруживает ферримагнитные свойства. Соединения RMnSi с R=La, Ce, Gd обладают кристаллической решеткой типа PbFCl [5], в то время как кристаллическая решетка DyMnSi и HoMnSi относится к структурному типу TiNiSi [1].

В настоящей работе исследованы магнитные и кристаллические свойства системы изоструктурных соединений $Gd_xCe_{1-x}MnSi$ при замещении гадолиния церием и показано, что при этом наблюдается непрерывный переход от ферримагнитного к антиферромагнитному упорядочению.

Образцы соединений получены методом дуговой плавки на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере спектрально чистого гелия. Приготовленные таким образом сплавы подвергались отжигу в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. в течение 100 ч при температуре 900°С. Рентгеноструктурный анализ, проведенный на дифрактометре УРС-50 ИМ, показал, что полученные соединения изоструктурны и образуют тетрагональную кристаллическую решетку PbFCl. В таблице приведены значения постоянных кристаллической решетки. Видно, что при замещении гадолиния церием постоянные a и c уменьшаются.

Измерения удельной намагниченности соединения системы $Gd_xCe_{1-x}MnSi$ проведены двумя методами: с помощью маятникового магнитометра в магнитных полях до 1,4 Тл при температурах 77—600 К и индукционным методом в импульсных полях до 18 Тл в интервале температур 4,2—180 К.

Магнитные моменты при абсолютном насыщении, приходящиеся на молекулу соединения (μ_0) и на ион марганца (μ^{Mn}), эффективные магнитные моменты молекулы (μ_{eff}) и иона марганца (μ_{eff}^{Mn}), постоянные кристаллических решеток a и c (при $T = 300$ К) для соединений $Gd_xCe_{1-x}MnSi$

x	μ_0 [μ_B]	μ^{Mn} [μ_B]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{eff}^{Mn} [μ_B]	a, Å	c, Å
0,1	—	—	4,15	2,28	—	—
0,2	—	—	—	—	4,110	7,258
0,3	—	—	5,50	2,63	4,098	7,239
0,4	—	—	6,00	2,64	4,085	7,230
0,5	—	—	6,38	2,45	4,087	7,220
0,6	—	—	6,70	2,13	4,074	7,196
0,8	3,42	1,75	7,43	1,87	4,050	7,190
0,9	4,38	1,71	7,80	1,86	—	—
1,0	5,37	1,63	8,16	1,88	4,024	7,180

Результаты измерений удельной намагниченности σ составов с x=0; 0,2—0,6; 0,8—1,0 в импульсных магнитных полях при T=4,2 К приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, на кривых $\sigma(B)$ соединений

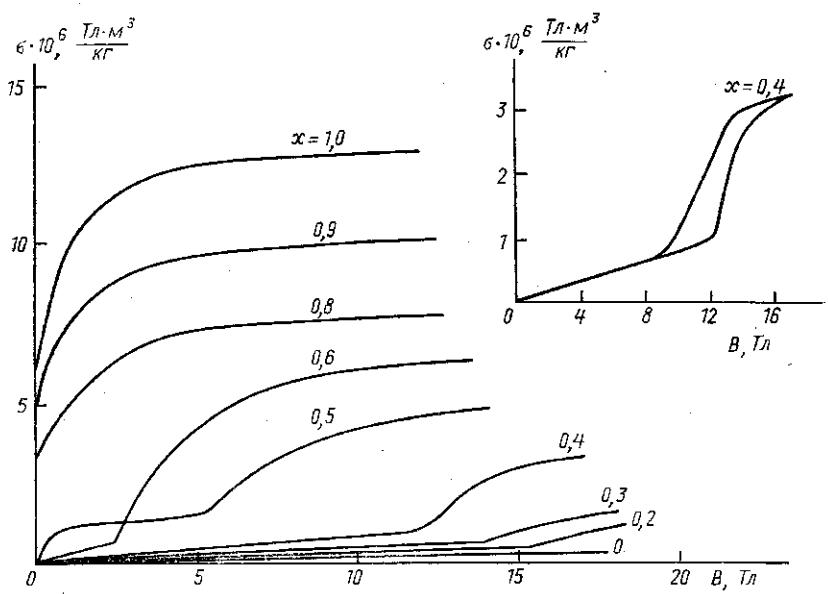

Рис. 1. Изотермы удельной намагниченности σ соединений $Gd_xCe_{1-x}MnSi$ при T=4,2 К. На вставке — петля гистерезиса состава $Gd_{0,4}Ce_{0,6}MnSi$ при T=4,2 К

в области концентраций $0,2 \leqslant x \leqslant 0,6$ имеются участки, соответствующие пороговым полям B_{th}, начиная с которых σ резко возрастает. При этом вблизи B_{th} наблюдается значительный гистерезис (вставка на рис. 1). На изотерме удельной намагниченности $\sigma(B)$ состава CeMnSi вплоть до B=18 Тл таких участков нет.

С ростом содержания гадолиния величина пороговых полей уменьшается и обращается в нуль при $x>0,6$. Для составов с x=0,8; 0,9; 1,0 наблюдается магнитное насыщение в магнитных полях $B>7$ Тл. Со-

единения с $0,2 \leqslant x \leqslant 0,6$ обнаруживают сложный характер зависимости удельной намагниченности σ от температуры в различных магнитных полях. Так, при переходе из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние (ПМ) на кривых $\sigma(T)$ соединений при $x=0,2—0,4$ имеется

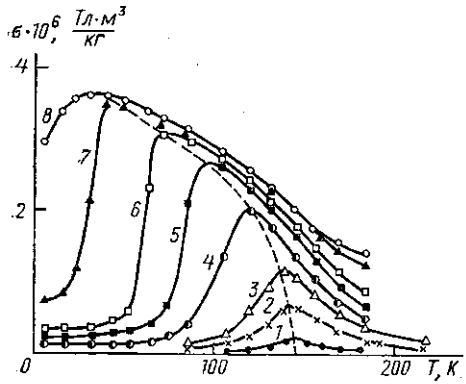

Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности σ соединения $Gd_{0,4}Ce_{0,6}MnSi$ в различных магнитных полях: $B=0,15$ (*1*); 0,47 (*2*); 0,8 (*3*); 2 (*4*); 3 (*5*); 5 (*6*); 10 (*7*) и 15 Тл (*8*)

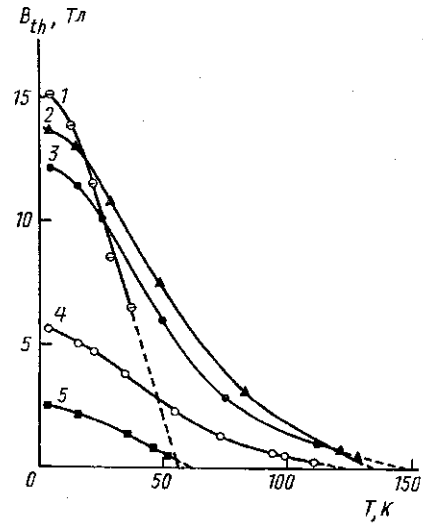

Рис. 3. Температурная зависимость пороговых магнитных полей B_{th} соединений $Gd_xCe_{1-x}MnSi$: $x=0,2$ (*1*); 0,3 (*2*); 0,4 (*3*); 0,5 (*4*) и 0,6 (*5*)

максимум. Этот максимум смещается в область низких температур с ростом магнитного поля, что характерно для перехода парамагнетизм—антиферромагнетизм при температуре Нееля (рис. 2). В слабых магнитных полях в этих составах наблюдается линейная зависимость $\sigma(B)$ при температурах ниже точки Нееля. Сильные магнитные поля $B>B_{th}$ при $T<T_N$ разрушают антиферромагнитное со-

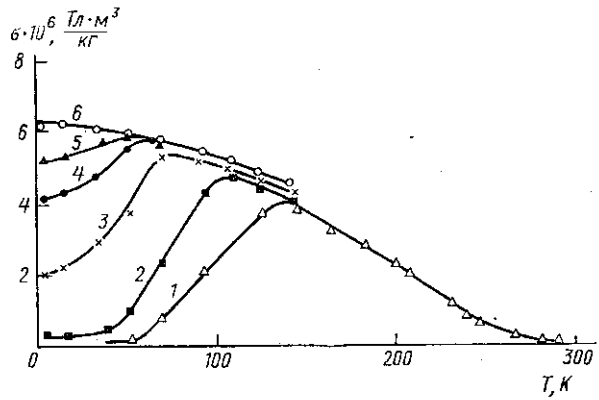

Рис. 4. Зависимость удельной намагниченности σ от температуры $Gd_{0,6}Ce_{0,4}MnSi$ в различных магнитных полях: $B=0,3$ (*1*); 1 (*2*); 3 (*3*); 5 (*4*); 7 (*5*) и 12 Тл (*6*)

стояние. При этом величина B_{th} уменьшается с ростом температуры, стремясь к нулю вблизи температуры Нееля T_N (рис. 3).

Кривые зависимости удельной намагниченности σ от температуры составов с $x=0,5$; 0,6 также имеют максимум, который с ростом магнитного поля смещается в область низких температур. Например, при $x=0,6$ (рис. 4) в магнитном поле $B=0,3$ Тл максимум намагниченности

наблюдается при T_0=138 К, а в поле B=3,0 Тл — при T_0=76 К. При достижении магнитным полем некоторого значения B_m максимум удельной намагниченности исчезает. Величина σ при $B>B_m$ монотонно уменьшается с ростом температуры, причем в полях $B>B_m$ T_{AF} отсутствует. Например, в составе x=0,6 B_m=12 Тл (рис. 4).

С ростом температуры пороговые поля B_{th} в рассматриваемых сплавах уменьшаются и обращаются в нуль при температурах T_0, значительно меньших температур перехода в парамагнитное состояние. Так, у состава x=0,6 T_0=60 К (кривая *5*, рис. 3), в то время как магнитное упорядочение в этом соединении разрушается при температуре T_c=218 К. Для составов с концентрацией гадолиния $x\geqslant$0,6 вблизи температуры T_c перехода из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное зависимость удельной намагниченности σ от магнитного поля B нелинейна и хорошо описывается с помощью известного термодинамического соотношения: $H/\sigma=\alpha+\beta\sigma^2$, где α и β — термодинамические коэффициенты. Подобная зависимость характерна для ферро- и ферримагнетиков вблизи температуры Кюри [6].

Когда концентрация гадолиния в соединениях $Gd_xCe_{1-x}MnSi$ достигает значений $x\geqslant$0,8, пороговые поля исчезают и наблюдается нелинейный рост намагниченности в области слабых полей. Зависимость удельной намагниченности σ от температуры для этих составов имеет «вейсовский» характер, т. е. характеризующийся монотонным уменьшением намагниченности при нагревании и резким ее уменьшением вблизи температуры Кюри T_c. Температуры Кюри T_c указанных соединений, рассчитанные на основе термодинамической теории магнитных фазовых переходов, приведены на рис. 5, *б*.

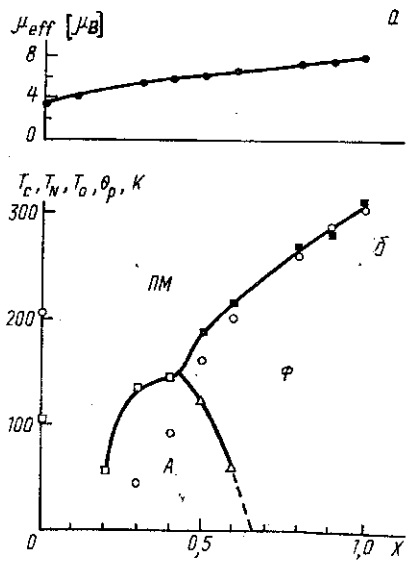

Рис. 5. Зависимость от концентрации гадолиния в соединениях $Gd_xCe_{1-x}MnSi$ эффективных магнитных моментов μ_{eff} на молекулу (черные кружки), температуры Кюри T_c (черные квадраты); температуры Нееля T_N (светлые квадраты); температуры перехода антиферромагнетизм—ферромагнетизм T_0, при которых пороговые поля обращаются в нуль (треугольники); парамагнитных температур Θ_p (светлые кружки). Магнитная фазовая диаграмма: *Ф* — область ферримагнитного упорядочения; *А* — область антиферромагнитного упорядочения; *ПМ* — парамагнитная область

В области температур, превышающих T_c и T_N, величина обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ всех исследуемых составов подчиняется закону Кюри—Вейса. По данным зависимости $1/\chi$ от температуры установлены парамагнитные температуры Кюри Θ_p. Зависимости от концентрации гадолиния температур T_c, T_N, Θ_p и T_0 приведены на рис. 5, *б*. Видно, что по мере уменьшения содержания гадолиния наблюдается уменьшение величин Θ_p, T_c, T_N. Вместе с тем изменяется характер перехода из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние. На основании приведенных выше экспериментальных данных можно сделать вывод, что переход из парамагнитного в ферримагнит-

ное состояние наблюдается при концентрациях гадолиния $x>0{,}4$, в то время как переход парамагнетизм—антиферромагнетизм характерен для $x<0{,}4$. Совокупность рассмотренных экспериментальных данных свидетельствует также о существовании перехода ферримагнетизм—антиферромагнетизм при температуре T_0 в сплавах с $0{,}4<x<0{,}7$. На магнитной фазовой диаграмме (рис. 5, *б*) указаны области магнитных фазовых состояний в зависимости от концентрации гадолиния в соединениях $Gd_xCe_{1-x}MnSi$.

Эффективные магнитные моменты, приходящиеся на молекулу исследуемых соединений (μ_{eff}), определялись по результатам измерений магнитной восприимчивости χ:

$$\chi=\frac{\mu_{eff}^2 N}{3k_B(T-\Theta_p)}, \qquad (1)$$

где Θ_p — парамагнитная температура Кюри, k_B — постоянная Больцмана, N — число магнитных ионов в грамм-молекуле соединения. Зависимость μ_{eff} от концентрации гадолиния представлена на рис. 5, *а*. Эффективные магнитные моменты иона марганца μ_{eff}^{Mn} вычислены на основе предположения о существовании в соединениях эффективного магнитного момента иона церия μ_{eff}^{Ce}, равного эффективному магнитному моменту свободного трехвалентного иона церия (2,52 μ_B). Величина μ_{eff}^{Mn} определялась из соотношения

$$\mu_{eff}^{Mn}=\sqrt{\mu_{eff}^2-x(\mu_{eff}^{Gd})^2-(1-x)(\mu_{eff}^{Ce})^2}, \qquad (2)$$

где μ_{eff}^{Gd} — эффективный магнитный момент иона гадолиния. Значения μ_{eff} приведены в таблице. При расчетах μ_{eff}^{Mn} использованы данные работы [7], где найдено, что магнитный момент гадолиния в соединениях GdM_2Si_2 (M — немагнитный 3*d*-металл) имеет значение $\mu_{eff}^{Gd}\simeq 7{,}94\,\mu_B$. Как следует из экспериментальных данных (см. рис. 1), для составов с высокой концентрацией гадолиния $0{,}8\leqslant x\leqslant 1$ наблюдается магнитное насыщение в сильных полях при 4,2 К. С использованием экспериментальных данных намагниченности и в предположении простой ферримагнитной модели и существования упорядочения магнитной подрешетки церия были вычислены магнитные моменты ионов марганца μ^{Mn} при $T=4{,}2$ К для $x=0{,}8$; 0,9; 1,0. При этом использовалось соотношение

$$\mu_0=x\mu^{Gd}-\mu^{Mn}-(1-x)\,\mu^{Ce}, \qquad (3)$$

где μ^{Gd} выбирался равным магнитному моменту свободного иона: $\mu^{Gd}=7\mu_B$, а μ^{Ce} — магнитному моменту свободного трехвалентного иона церия: $\mu^{Ce}=2{,}14\mu_B$. При этом предполагалась антипараллельная ориентация ионов Gd и Ce, как это обычно наблюдается в интерметаллических соединениях РЗМ с 3*d*-переходными металлами. Результаты вычислений приводятся в таблице. Из работ [8, 9] следует, что величина μ^{Mn} в составах RMn_2Si_2 (R — редкоземельный металл) принимает значения $\mu^{Mn}=(1{,}5\div 3)\,\mu_B$, что хорошо согласуется с результатами наших вычислений (см. таблицу). Расчет μ^{Mn} при $0{,}2\leqslant x\leqslant 0{,}6$ не представляется возможным ввиду отсутствия магнитного насыщения в доступных для измерения магнитных полях. Различия в значениях μ^{Mn}, определенных из измерений намагниченности насыщения при 4,2 К, и μ_{eff}^{Mn}, найденных из измерений парамагнитной восприимчивости, наблюдаются, как правило, в зонных магнетиках [10].

Отсутствие нейтронографических исследований системы $Gd_xCe_{1-x}MnSi$ затрудняет определение магнитной структуры исследуемых соединений. Однако исходя из результатов магнитных измерений можно сделать некоторые предположения о характере магнитных превращений в них. При этом необходимо учитывать особенности кристаллической структуры исследуемых веществ. Как отмечалось выше, все изученные нами составы кристаллизуются с образованием тетрагональной кристаллической решетки PbFCl. Слоистый тип этой структуры может быть представлен чередованием слоев ионов марганца, редкой земли и кремния в следующем порядке: Mn—Si—R—R—Si—Mn [4]. Поведение образцов с $x \leqslant 0{,}4$ в слабых магнитных полях можно объяснить на основе предположения о существовании антипараллельной ориентации ближайших ферромагнитных слоев марганца. При этом магнитная подрешетка гадолиния в составах с $0<x<0{,}5$, вероятно, не упорядочена и магнитные свойства в основном определяются антиферромагнитным упорядочением слоев марганца. Увеличение магнитного поля приводит к упорядочению ферромагнитных слоев гадолиния при $B>B_{th}$ в составах с $0{,}2<x<0{,}4$. Возникающая при этом ферримагнитная обменная связь слоев Mn и Gd преодолевает антиферромагнитное обменное взаимодействие марганцевых слоев. Экспериментально это проявляется в возникновении пороговых магнитных полей. С ростом содержания гадолиния, когда $x>0{,}4$, в области температур $T>T_0$ магнитное упорядочение между слоями Gd становится значительным, что приводит к ферримагнитному упорядочению слоев Gd и Mn и в отсутствие магнитного поля. Появление антиферромагнетизма у составов с $x=0{,}5$; 0,6 при $T<T_0$ можно объяснить преобладанием обменного взаимодействия в этих сплавах между слоями марганца над обменным взаимодействием слоев Mn—Gd. По этой же причине в составах с $x<0{,}5$ в нулевом магнитном поле реализуется антиферромагнетизм и наблюдается переход антиферромагнетизм—парамагнетизм. На усиление взаимодействия внутри слоев Mn и Gd, а также между слоями Mn—Gd при увеличении содержания гадолиния указывает возрастание температур Θ_p и T_c. Положительные значения парамагнитных температур Кюри Θ_p свидетельствуют о преимущественном преобладании ферромагнитного взаимодействия внутри слоев Mn и Gd над ферримагнитным обменным взаимодействием между слоями Mn—Gd.

Таким образом, анализ кристаллических и магнитных свойств системы соединений $Gd_xCe_{1-x}MnSi$ позволяет отнести эти соединения к магнетикам слоистого типа с сильным обменным взаимодействием внутри слоев и слабым межслоевым обменом.

В заключение авторы выражают благодарность Р. С. Торчиновой за помощь в синтезе соединений.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Никитин С. А., Иванова Т. И., Некрасова О. В. и др. // ФММ. 1987. **64**, № 6. С. 1071. [2] Vaneliff Johnson. U.S. patent N 3.969.829, June 15, 1976. [3] Kido H., Shimada M., Koizumi M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1982. **70**. P. K23. [4] Kido H., Hoshikawa T., Shimada M., Koizumi M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1985. **88**. P. K39. [5] Книгенко Л. Д., Мокра И. Р., Бодак О. И. // Вестн. Львовского ун-та. Сер. хим. 1977. № 19. С. 68. [6] Белов К. П. Магнитные превращения. М., 1959. [7] Bushow K. N. J., Mooij D. B. // Philips J. Res. 1986. **41**, N 1. P. 55. [8] Narasimhan K. S. V. L., Rao V. U. S., Wallace W. E., Pop I. // AIP Conf. Proc. (USA). 1976. N 29. P. 594 (21st Annu. Conf. «Magnetism and Magnetic Materials». Philadelphia, 9—12 dec. 1975). [9] Siek S., Szytula A. // // Solid. State. Comm. 1981. **39**, N 7. P. 863. [10] Мория Т. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. М., 1988.

Поступила в редакцию
03.06.91