

Магнитные и магнитоупругие свойства соединений TbMnSi и Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi

© Т.И. Иванова, С.А. Никитин, М.В. Масленникова, Э.С. Умхаева

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

E-mail: ivanova@rem.phys.msu.su

(Поступила в Редакцию 5 сентября 2003 г.)

Рентгеноструктурный анализ показал, что замещение тербия немагнитным лантаном в поликристаллическом соединении TbMnSi вызывает структурный переход от орторомбической структуры типа TiNiSi (для TbMnSi) к тетрагональной структуре типа CeFeSi (для Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi). Магнитные измерения (измерения намагниченности, магнитострикции и теплового расширения) обнаружили, что в соединении Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi наблюдается изменение характера магнитного упорядочения, появление ферромагнитной составляющей магнитного момента Mn, резкое увеличение намагниченности по сравнению с TbMnSi, а также возникновение спонтанного магнитного момента. Введение иона лантана в редкоземельную подрешетку TbMnSi приводит к изменению размеров кристаллической ячейки, а следовательно, и межатомных расстояний Mn–Mn, Mn–Si и R–Mn, что в свою очередь вызывает изменение характера обменных взаимодействий в соединении Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi и образование сложной магнитной структуры.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 01-02-17977 и Федеральной программой поддержки ведущих научных школ (грант НШ-205.2003.2).

Редкоземельные марганцевые силициды RMnSi (где R — атом редкоземельного металла) являются интересными объектами для исследования взаимосвязи магнитной и кристаллической структур этих соединений [1–11]. Редкоземельные соединения с кремнием и марганцем кристаллизуются с образованием тетрагональной кристаллической структуры типа CeFeSi (пространственная группа *P4/nmm*) [1] или орторомбической структуры типа TiNiSi (*Pnma*) [9]. Изоструктурные сплавы RMnSi можно представить как чередующиеся слои атомов марганца, кремния и редкоземельного элемента, которые расположены перпендикулярно оси *c* кристаллической ячейки. Подрешетка Mn в отличие от подрешеток других *3d*-переходных металлов обладает существенным локализованным магнитным моментом (1.5–3 μ_B), а соединения RMnSi имеют довольно высокие температуры Кюри и характеризуются сложными магнитными структурами. Тип магнитного упорядочения существенно зависит от межатомных расстояний Mn–Mn, R–Mn и Mn–Si, которые определяют ширину и степень заполнения *3d*-зоны в результате гибридизации орбиталей атомов Mn и Si, а также характер обменных взаимодействий как внутри слоев, так и между ними. Методом нейтронографических исследований обнаружено, что при $d_{Mn-Mn} \leq 2.84 \text{ \AA}$ в плоскостях атомы марганца упорядочены ферромагнитно, а при $d_{Mn-Mn} > 2.90 \text{ \AA}$ — антиферромагнитно [3,6].

Одним из наиболее интересных в семействе RMnSi является соединение TbMnSi, которое может существовать в виде двух кристаллических модификаций: тетрагональной и орторомбической [2,9]. Результаты исследования магнитных характеристик TbMnSi в тетрагональной фазе представлены в работе [2], соединение TbMnSi демонстрирует ферромагнитное упорядочение с $T_C = 265 \text{ K}$.

Нейтронографические исследования TbMnSi [9] обнаружили антиферромагнитное упорядочение данного соединения в кристаллографической фазе TiNiSi. Известно, что структурный переход CeFeSi \rightarrow TiNiSi происходит в соединениях RMnSi при $R^{3+} = 0.9 \text{ \AA}$ (R^{3+} — радиус свободного трехвалентного иона), а $R_{Tb}^{3+} = 0.92 \text{ \AA}$ [5].

Целью данной работы является выяснение влияния на кристаллическую и магнитную структуры TbMnSi замещения редкоземельного тербия немагнитным лантаном в соединении Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi.

1. Методика эксперимента и образцы

Соединения Tb_xLa_{1-x}MnSi синтезировались на основе высокочистых редкоземельных металлов (тербия и лантана), электролитического марганца чистотой 99.9 wt.% и монокристаллического кремния чистотой 99.9999 at.%. Тербия очищался двойной вакуумной дистилляцией, а лантан — методом дуговой зонной перекристаллизации на медном поду с дугообразной лункой. Синтез осуществлялся в дуговой электропечи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере очищенного гелия при избыточном давлении. Равномерность состава соединений обеспечивалась многократным переплавлением и гомогенизирующим отжигом в откачанных кварцевых ампулах при температуре 700°C в течение 200 h.

Микроструктурный анализ и рентгеноструктурные исследования, проведенные на дифрактометре ДРОН-3, показали, что соединения близки к однофазному состоянию. Параметры решетки образцов рассчитывались по порошковым дифрактограммам.

Экспериментальные исследования выполнялись на поликристаллических образцах соединений TbMnSi

и Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi. Были проведены измерения намагниченности на маятниковом магнитометре в интервале температур 78–600 К в магнитных полях до 12 кОе (МГУ) и на SQUID-магнитометре в интервале температур 4.2–400 К в полях до 5 кОе. (Институт низких температур и структурных исследований. Вроцлав, Польша). Измерения магнитострикции осуществлялись тензометрическим методом в полях до 10 кОе в интервале температур 78–300 К (МГУ).

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Магнитные измерения проводились на образце сплава TbMnSi, который кристаллизуется с образованием орторомбической структуры типа TiNiSi. Рентгеноструктурный анализ исследуемых сплавов TbMnSi и Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi показал, что при замещении тербия лантаном происходит переход от орторомбической структуры (для TbMnSi) к тетрагональной структуре типа CeFeSi (для Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi).

1) TbMnSi. Температурная зависимость удельной намагниченности TbMnSi обнаруживает в области низких температур три максимума (при $T_1 = 39$ К, $T_2 = 60.7$ К и $T_3 = 131$ К), которые соответствуют фазовым переходам в этом соединении (рис. 1). Согласно нейтрографическим исследованиям [9], при $T \geq T_3$ происходит переход к коллинеарному антиферромагнетизму, в районе 300 К магнитные моменты расположены вдоль оси [100], причем магнитный момент тербия, по-видимому, индуцируется локальным молекулярным полем, не равным нулю. В области низких температур, меньших T_3 , резко изменяются проекции волнового вектора q_x , характеризующие сложные антиферромагнитные структуры. В частности, в интервале температур $T_3 - T_2$ магнитные моменты тербия и марганца образуют неколлинеарные спиральные структуры, рас-

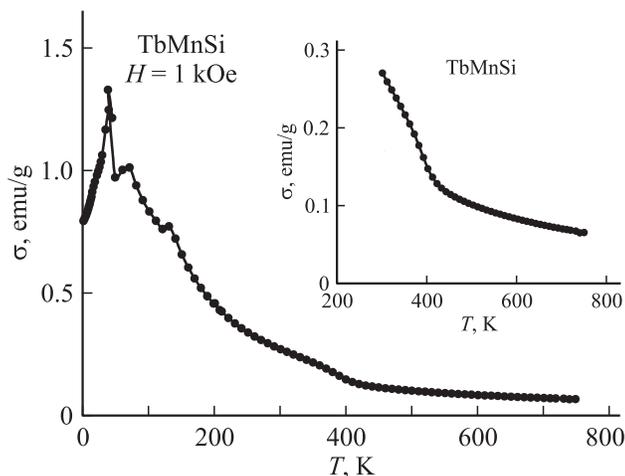


Рис. 1. Температурная зависимость удельной намагниченности соединения TbMnSi в магнитном поле 1.0 кОе.

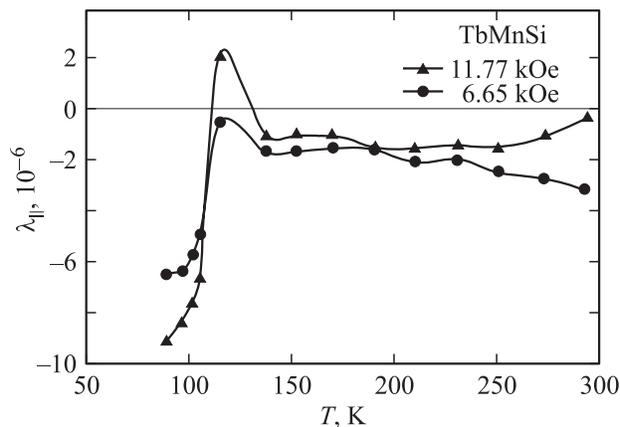


Рис. 2. Температурная зависимость продольной магнитострикции $\lambda_{\parallel}(T)$ соединения TbMnSi в магнитных полях 11.77 и 6.65 кОе.

положенные в плоскости (001). Ниже T_2 , по-видимому, плоскость магнитной спирали (001) сохраняется. Однако величины углов между магнитными моментами Tb и Mn сильно зависят от температуры. Этим можно объяснить наличие максимумов на кривой $\sigma(T)$. При $T = 2$ К плоская спиральная структура существует во всех редкоземельных марганцевых силицидах [9]. Температура Нееля, определенная по кривой температурной зависимости намагниченности, оказалась равной 410 К (см. вставку на рис. 1). В парамагнитном состоянии магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейса. Из линейной части обратной магнитной восприимчивости нами были найдены парамагнитная температура Кюри $\theta_p = 31.07$ К и эффективный магнитный момент $\mu_{\text{eff}} = 10.17\mu_B$; их значения близки по величине к данным [9]. Эффективный магнитный момент иона марганца, определенный по формуле $\mu_{\text{eff}}^{\text{Mn}} = \sqrt{\mu_{\text{eff}}^2 - x(\mu_{\text{eff}}^{\text{Tb}})^2}$, равен $3.07\mu_B$ (x — концентрация редкоземельного иона, $\mu_{\text{eff}}^{\text{Tb}}$ — эффективный магнитный момент свободного иона Tb^{3+}). Результаты измерения магнитоупругих свойств поликристаллического образца TbMnSi согласуются с выводами, полученными на основании измерения намагниченности. На кривых температурной зависимости продольной магнитострикции $\lambda_{\parallel}(T)$ наблюдается четко выраженный максимум в области фазового перехода $T_3 = 131$ К (рис. 2). Кривые температурной зависимости теплового расширения и коэффициента теплового расширения для этого образца также обнаруживают особенность вблизи T_3 (на рисунке эти кривые не показаны). Таким образом, температура фазового перехода к коллинеарному антиферромагнетизму при $T > T_3$ в соединении TbMnSi была определена при использовании трех магнитных методик: измерения намагниченности, магнитострикции и теплового расширения.

2) Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi. Как показали результаты рентгеноструктурного анализа, замещение Tb немагнитным лантаном приводит к образованию однофаз-

Основные магнитные и кристаллографические характеристики соединений TbMnSi и Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi (T_{SR} — температуры магнитного упорядочения)

Соединение	Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	T_{SR}, K	θ_p, K	μ_{eff}, μ_B	$\mu_{\text{Mn}}^{\text{eff}}, \mu_B$	$d_{\text{Mn-Mn}}, \text{Å}$	$d_{\text{Mn-Si}}, \text{Å}$
TbMnSi	<i>Pnma</i> (орторомбическая)	6.981	4.089	7.971	$T_1 = 39$ $T_2 = 70$ $T_3 = 131$ $T_N = 410$	31.07	10.17	3.07	2.990	2.550
Tb _{0.5} La _{0.5} MnSi	<i>P4/nmm</i> (тетрагональная)	4.080	—	7.250	$T_1 = 130$ $T_N = 250$	274.9	5.67	1.97	2.885	2.639

ного тетрагонального антиферромагнетика с формулой Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi и изменению характера кривой намагниченности (рис. 3). На кривой $\sigma(T)$ наблюдается максимум при $T_1 = 136 \text{ K}$, который практически не смещается по температуре, но по величине почти в 3 раза превышает максимум на кривой $\sigma(T)$ для TbMnSi. Этот максимум, по-видимому, также соответствует переходу при $T > T_1$ к коллинеарному антиферромагнетизму. При охлаждении в области низких температур (4.2–30 K) наблюдается возрастание намагниченности, что можно объяснить упорядочением магнитной подрешетки тербия в области низких температур и образованием плоской спиральной структуры в области гелиевых температур при дальнейшем охлаждении [9]. Для более точного определения температуры Нееля ($T_N = 240 \text{ K}$) кроме магнитных данных необходимы дополнительные нейтронографические исследования соединения Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi. В парамагнитной области ($T > 300 \text{ K}$) температурная зависимость обратной восприимчивости Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi подчиняется закону Кюри–Вейса; рассчитанные параметры оказались равными $\theta_p = 274.9 \text{ K}$ и $\mu_{\text{eff}} = 5.67 \mu_B$. Изотермы удельной намагниченности Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi при $T = 4.2$ и 77 K (на рисунке не показаны) демонстрируют появление спонтанного магнитного момен-

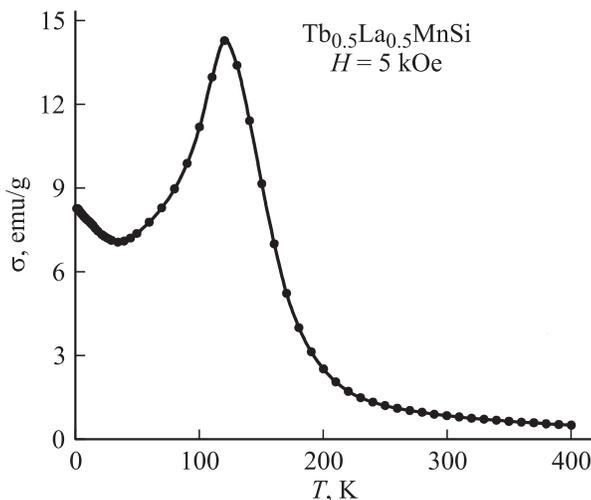


Рис. 3. Температурная зависимость удельной намагниченности соединения Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi в поле 5.0 kOe.

та. Измерение магнитострикции поликристаллического образца Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi обнаруживает на кривых $\lambda_{||}(T)$ четко выраженный максимум в области фазового перехода $T = 136 \text{ K}$ (рис. 4). На кривых температурной зависимости теплового расширения $\Delta L/L(T)$ (рис. 5) и коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ для образца Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi наблюдаются два экстремума при температурах 136 и 240 K, близких к температурам фазовых переходов в этом соединении. Результаты рентгеноструктурных и магнитных исследований соединений TbMnSi и Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi представлены в таблице.

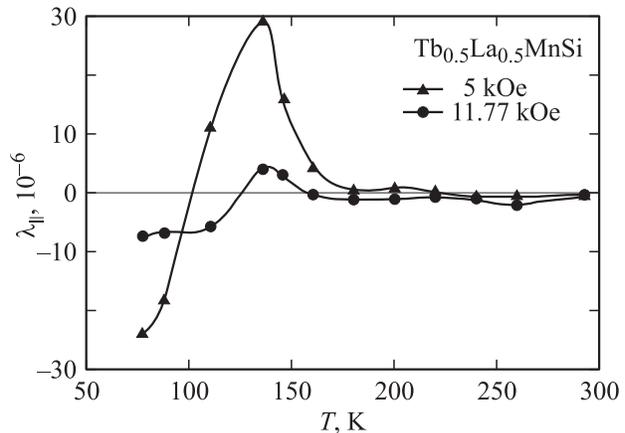


Рис. 4. Температурная зависимость продольной магнитострикции $\lambda_{||}(T)$ соединения Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi в магнитных полях 11.77 и 5.0 kOe.

Итак замещение Tb немагнитным лантаном в сплаве TbMnSi приводит к изменению кристаллической структуры, резкому увеличению намагниченности и появлению ферромагнитного момента в соединении Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi. Наблюдаемые эффекты можно объяснить следующим образом. Введение лантана в редкоземельную подрешетку изменяет параметры кристаллической ячейки (радиус атома лантана больше радиуса атома тербия: $R_{\text{La}} = 1.061 \text{ Å}$, $R_{\text{Tb}} = 0.92 \text{ Å}$), координаты атомов, а также межатомные расстояния Mn–Mn, R–Mn и Mn–Si. Конкуренция обменных взаимодействий R–R, R–Mn и Mn–Mn приводит к образованию сложной магнитной структуры в Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi. Известно, что

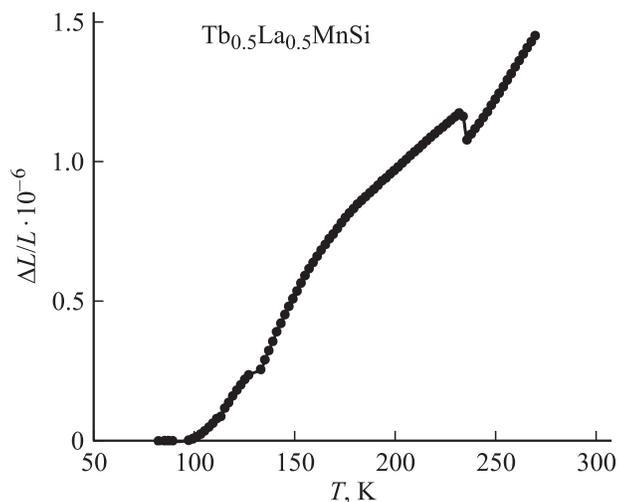


Рис. 5. Температурная зависимость теплового расширения $\Delta L/L(T)$ соединения Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi.

природа редкоземельного элемента R, а именно величина его магнитного момента и ионного радиуса, также существенно влияет на характер магнитного упорядочения соединений RMnSi (например, магнитный момент иона марганца линейно возрастает с ростом радиуса редкоземельного иона в обеих кристаллических структурах CeFeSi и TiNiSi) [3,9]. Межатомные расстояния Mn–Mn в соединениях TbMnSi (TiNiSi) и Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi (CeFeSi) равны 2.990 и 2.885 Å соответственно, причем $d_{\text{Mn-Mn}} = 2.885 \text{ \AA}$ находится вблизи критического значения, разделяющего области ферро- и антиферромагнитного упорядочения соединений RMnSi. Увеличение межатомных расстояний Mn–Si в соединении Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi приводит к уменьшению степени гибридизации орбиталей Mn и Si и, следовательно, к возрастанию магнитного момента. Большие положительные значения парамагнитной температуры Кюри (274.9 K) Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi подтверждают наличие ферромагнитного взаимодействия как между слоями марганца, так и внутри слоев марганца. Появление ферромагнитной составляющей магнитного момента Mn вызывает резкое увеличение намагниченности Tb_{0.5}La_{0.5}MnSi и возникновение спонтанного магнитного момента.

Список литературы

- [1] R. Welter, G. Venturini, B. Malaman. *J. Alloys Comp.* **206**, 55 (1994).
- [2] R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman. *J. Alloys Comp.* **210**, 273 (1994).
- [3] G. Venturini, I. Ijjaali, E. Ressouche, B. Malaman. *J. Alloys Comp.* **256**, 65 (1997).
- [4] R. Welter, I. Ijjaali, G. Venturini, B. Malaman. *J. Alloys Comp.* **265**, 196 (1998).
- [5] A. Szytula. *Crystall structures and magnetic properties of RTX rare earth intermetallics*. Jagiellonian University Press, Krakow, Poland (1998). P. 82.
- [6] I. Ijjaali, R. Welter, G. Venturini, B. Malaman, E. Ressouche. *J. Alloys Comp.* **270**, 63 (1998).
- [7] S.A. Nikitin, T.I. Ivanova, I.A. Tskhadadze, K.P. Skokov, I.V. Telegina. *J. Alloys Comp.* **280**, 1–2, 16 (1998).
- [8] С.А. Никитин, О.В. Некрасова, Т.И. Иванова, Ю.Ф. Попов, Р.С. Торчинова. *ФТТ* **33**, 6, 1640 (1991).
- [9] R. Welter, G. Venturini, I. Ijjaali, B. Malaman. *J. Magn. Magn. Mater.* **205**, 221 (1999).
- [10] I. Ijjaali, R. Welter, G. Venturini, B. Malaman. *J. Alloys Comp.* **292**, 4 (1999).
- [11] С.А. Никитин, Т.И. Иванова, Ю.А. Овченко, М.В. Масленникова, Г.С. Бурханов, О.Д. Чистяков. *ФТТ* **44**, 2, 297 (2002).