

Магнитная структура интерметаллических соединений $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$

© А.Е. Теплых, А.Н. Пирогов, А.Г. Кучин

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: teplykh@imp.uran.ru

Нейтроннографическим методом исследована магнитная структура интерметаллических соединений $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ с концентрацией $0 \leq x \leq 3.0$. На нейтронограммах, полученных при 4.2 К, присутствуют сателлиты, которые указывают на модулированную структуру с волновым вектором $\mathbf{k} = [0, 0, \tau]$. С ростом концентрации x значение τ увеличивается, тогда как средний магнитный момент Fe/Mn атомов уменьшается. Изменение величин среднего магнитного момента и волнового вектора \mathbf{k} объясняется конкуренцией обменных взаимодействий на расстояниях ближайших соседних атомов переходных элементов.

Работа выполнена при частичной поддержке программ фундаментальных исследований ОФН РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ (Проект № 24 УрО РАН), Президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“ (проект № 13 УрО РАН), Госконтракта № 02.518.11.7026.

1. Введение

Магнитные состояния редкоземельных интерметаллических соединений R_2Fe_{17} характеризуются широким спектром типов магнитного порядка и обусловлены конкуренцией положительных и отрицательных обменных взаимодействий между ближайшими атомами Fe [1]. В $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ ионы церия находятся в состоянии с промежуточной валентностью $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{4+}$ и поэтому имеют наименьшие размеры среди лантанидов. В результате в $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ расстояния между ближайшими атомами Fe оказываются достаточно короткими для доминирования отрицательных обменных взаимодействий Fe–Fe [1].

Частичное замещение в R_2Fe_{17} ($\text{R} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}$) железа марганцем вызывает монотонное уменьшение температуры Кюри и спонтанной намагниченности [2]. В соединениях $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ реализуются обменные взаимодействия трех типов: Fe – Fe, Mn – Mn и Fe – Mn. Они имеют одинаковый характер зависимости от расстояния между атомами, но различные значения критического состояния для смены знака, что может приводить к ряду особенностей в поведении магнитной структуры и свойств квазибинарных соединений $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$.

Магнитная фазовая диаграмма для системы $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0-2.0$), построенная, в основном, по данным магнитных измерений, представлена в работах [3–5]. Бинарное соединение $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ имеет коллинеарную ферромагнитную структуру при температурах ниже $T_f = 94$ К и модулированную структуру с волновым вектором $\mathbf{k} = 2\pi/c(0, 0, \tau)$, где $\tau = 0.33$ при 100 К. В интервале температур от T_i до температуры Нееля T_N (204 К) волновой вектор возрастает до $\mathbf{k} = 2\pi/c(0, 0, 0.45)$. По мере замещения в $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ железа марганцем ферромагнитное состояние исчезает, и составы с $0.5 \leq x \leq 1.3$ являются модулированными антиферромагнетиками во всем интервале температур от 4.2 до T_N . Величина T_N монотонно убывает от 204 до 152 К при увеличении

содержания марганца до $x = 3.0$, имея лишь слабо выраженный максимум при $x \approx 0.5$. Согласно [3–5], в составах с $x > 1.3$ при низких температурах вновь формируется состояние со спонтанной намагниченностью.

Итак, в интерметаллических соединениях $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ наблюдается большое разнообразие магнитных состояний: от коллинеарного ферромагнетика до модулированной структуры с ферромагнитной компонентой. Однако количественное описание магнитной структуры (значение вектора \mathbf{k} , направления и величины магнитных моментов Fe-атомов) имеется только для составов $x = 0$ [6], 0.5 и 1.0 [7,8], а также для $x = 1.7$ [9]. Эти данные не позволяют построить концентрационные зависимости волнового вектора и магнитных моментов.

Цель настоящей работы — определение магнитной структуры интерметаллических соединений $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ с x от 0 до 3.0, установление зависимостей волнового вектора, а также величин и ориентаций магнитных моментов атомов железа от концентрации при 4.2 К.

2. Образцы и методика эксперимента

Поликристаллические образцы $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ с концентрацией $x = 0; 0.2; 0.35; 0.5; 1.0; 1.5; 1.6; 1.7; 2.0, 2.2; 2.5; 3.0$ были получены методом индукционной плавки в алундовых тиглях. Сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу в течение трех дней в вакууме при температуре 900°C с последующей закалкой в воде.

Нейтроннографические измерения выполнены на дифрактометре Д-2 (длина волны нейтронов $\lambda = 0.1805$ nm), установленном на реакторе ИВВ-2М (г. Заречный, Россия). Измерения проводились при двух значениях коллимации нейтронного пучка: обычная коллимация с расходимостью нейтронного пучка 1.6° и жесткая, равная 0.22°, позволяющая получить нейтронограммы в области малых углов. Количественный анализ

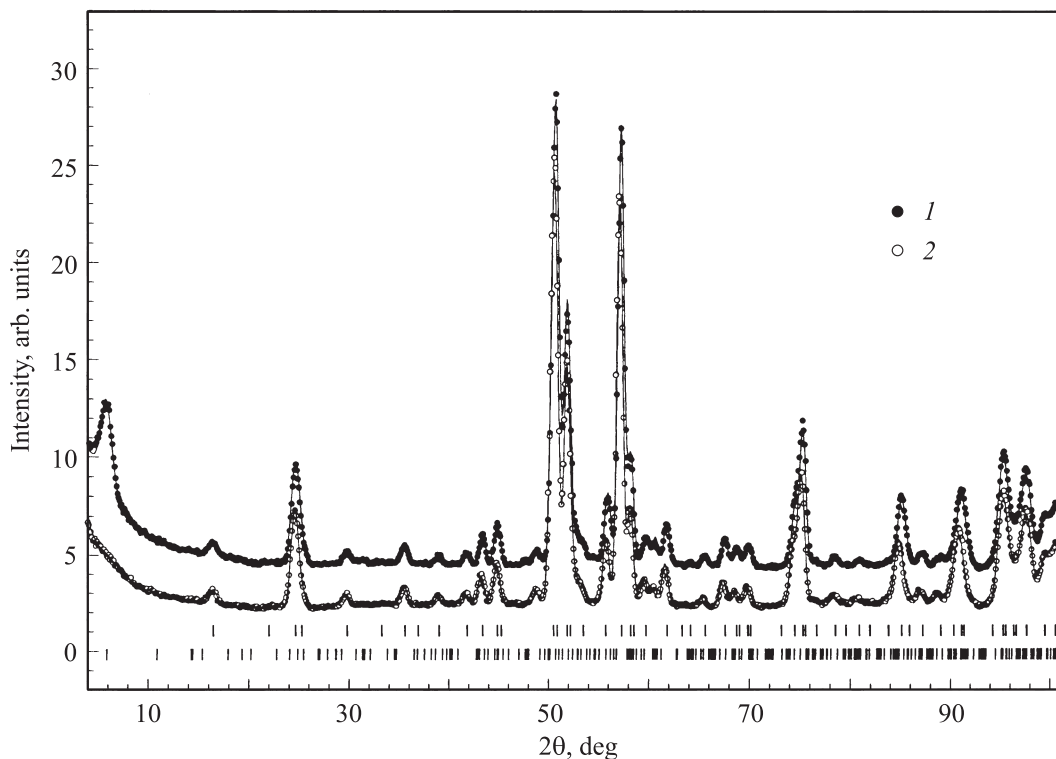


Рис. 1. Нейтронogramмы образца $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{Mn}_3$ при комнатной и гелиевой температурах. Экспериментальные точки на нейтронogramмах: 1 — 4.2 К, 2 — 293 К, сплошные линии — расчетные нейтронogramмы. Штрихами обозначены положения рефлексов для ядерной (верхние) и магнитной (нижние) структуры. Для наглядности нейтронogramмы сдвинуты по вертикали друг относительно друга.

нейтронogramм проводили с использованием программы полнопрофильного анализа „Fullprof“.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены нейтронogramмы для порошкового образца $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{Mn}_3$, измеренные в условиях обычной коллимации при температурах 4.2 и 293 К. Расчеты нейтронogramм показали, что соединение имеет ромбоэдрическую структуру типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (пространственная группа $R\bar{3}c$), а численные значения структурных параметров при 293 К совпадают с приведенными в работе [3]. На нейтронogramме, измеренной при 4.2 К, присутствуют сверхструктурные отражения, которые свидетельствуют о возникновении дальнего антиферромагнитного порядка. Из анализа угловых положений этих отражений следует, что вектор $\mathbf{k} = 2\pi/c(0, 0, 0.45)$, т.е. магнитная структура является модулированной. Нейтронogramмы соединений с концентрацией $2 \leq x \leq 3$ качественно подобны дифрактограммам, приведенным на рис. 1 для состава $x = 3.0$.

Для всех ($6c$, $9d$, $18f$ и $18h$) кристаллографических позиций, занятых атомами железа в группе $R = 3c$, нами был проведен симметричный анализ магнитных структур, которые могут реализоваться в соединениях

$\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$, если вектор $\mathbf{k} = 2\pi/c(0, 0, \tau)$. Оказалось, что возможными магнитными структурами являются модулированные структуры типа продольной или поперечной спиновой волны. В такой модели магнитной структуры предполагается, что магнитные моменты атомов, формирующих одну орбиту, коллинеарны и перпендикулярны оси c . Для $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{Mn}_3$ мы получили, что антиферромагнито-упорядоченная компонента момента Fe/Mn-атома равна $0.3(1)\mu_B$.

В случае соединений с $x < 2.0$ имело место резкое возрастание фона в области малых углов, что не позволяло нам определить с необходимой точностью волновой вектор магнитной структуры и интенсивность первого отражения (сателлит (000^+)) из дифрактограмм, полученных в условиях обычной коллимации падающего пучка нейтронов. Поэтому мы получили также дифракционные картины в условиях жесткой коллимации нейтронного пучка. Фрагменты этих нейтронogramм показаны на рис. 2 и 3. Отметим, что на нейтронogramмах вычтен фон — как аппаратный, так и обусловленный криогенной системой. В случае бинарного сплава $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ фон области малых углов практически не возрастает, а угловые положения магнитных и ядерных рефлексов совпадают. Это указывает на отсутствие структурных и магнитных неоднородностей в $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ и свидетельствует о хорошо развитом

дальнем ферромагнитном порядке с вектором $\mathbf{k} = 0$. С возрастанием содержания марганца до $x = 0.2$ и 0.35 мы приближаемся к критической концентрации исчезновения ферромагнитного порядка, что сопровождается появлением (рис. 2, 3) магнитного критического малоуглового рассеяния (в диапазоне $2\Theta = 1-4^\circ$) и уменьшением магнитного вклада в структурные рефлексы. Предполагая, что Fe-атомы, занимающие разные кристаллографические позиции, имеют одинаковые значения магнитных моментов, мы получили следующие величины намагниченностей: $1.4(2)$, $1.2(2)$ и $1.0(2) \mu_B$ для составов $x = 0$, 0.02 и 0.35 соответственно. Эти результаты удовлетворительно согласуются с данными магнитных измерений [3,4].

На нейтронограммах составов с $x \geq 0.5$ сателлит $(000)^+$ уменьшается по интенсивности и смещается в сторону больших углов рассеяния по мере замещения железа марганцем. В рамках предложенной выше модели модулированной магнитной структуры это означает, что величина упорядоченного антиферромагнитного момента Fe/Mn-атома уменьшается. Длина волнового вектора магнитной структуры возрастает с ростом концентрации атомов марганца. В пределах погрешности наших измерений можно считать, что ферромагнитный вклад в структурные рефлексы на нейтронограммах соста-

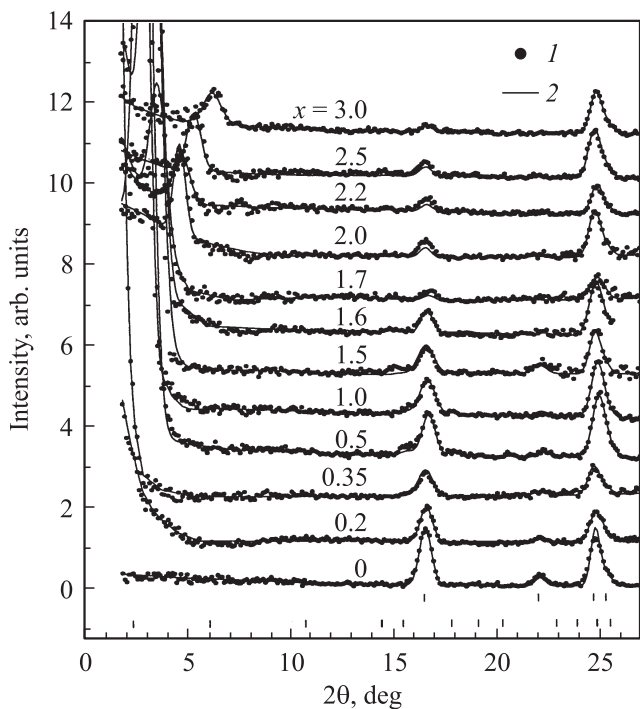


Рис. 2. Фрагменты нейтронограмм для $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0-3.0$) при температуре жидкого гелия, измеренные в условиях жесткой коллимации. 1 — экспериментальные точки, 2 — расчетная интенсивность. Штрихами обозначены положения рефлексов для ядерной (верхние) и магнитной (нижние) структур образца $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{Mn}_3$. Для наглядности нейтронограммы сдвинуты по вертикали друг относительно друга.

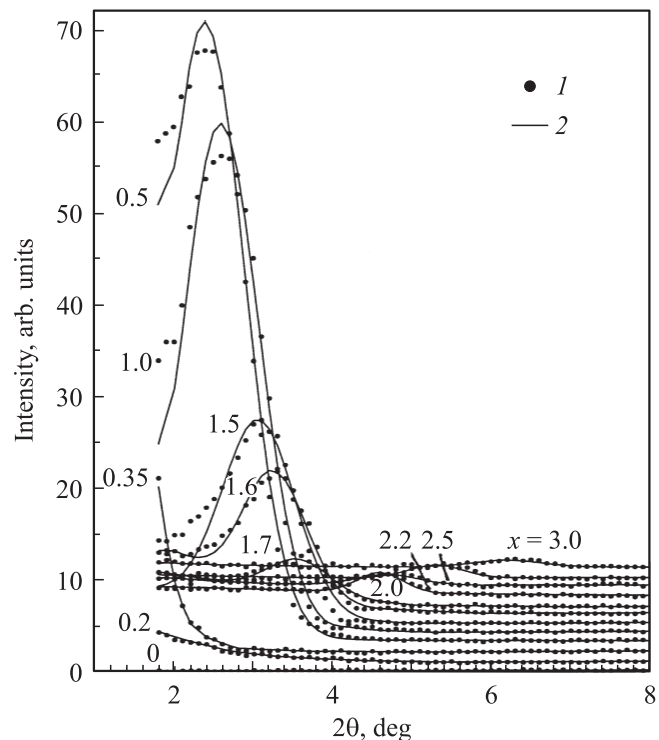


Рис. 3. Фрагменты нейтронограмм в области малых углов для $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0-0.3$) при температуре жидкого гелия, измеренные в условиях жесткой коллимации. Обозначения те же, что и на рис. 2.

вов с $x > 1.3$ отсутствует при 4.2 К. Это согласуется с нейтронографическими данными, полученными в работе [9] для состава $x = 1.7$. Возможно, что в соединениях с $x > 1.3$ реализуется модулированная антиферромагнитная структура с ненулевой ферромагнитной компонентой. Поскольку нейтронограммы для этих соединений качественно похожи на дифрактограмму для $x = 3.0$, это позволило нам определить численные параметры для антиферромагнитной компоненты в рамках предложенной выше модели.

На рис. 4 приведена зависимость величины волнового вектора магнитной структуры от концентрации марганца. Волновой вектор возрастает от 0.295 до 0.704 при $T = 4.2$ К для $x > 0.5$. Здесь же представлены ранее полученные данные для составов с $x = 0.5$, 1.0 и 1.7 [7-9]. Значение вектора \mathbf{k} бинарного сплава $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ при температуре 4.2 К получено экстраполяцией от более высоких температур. Интересно отметить аналогию в поведении величины волнового вектора с изменением концентрации Mn и ростом температуры [6] для указанных соединений. И в том и другом случае волновой вектор возрастает. Очевидно, что рост концентрации атомов марганца в образце, как и повышение температуры, приводит к уменьшению влияния эффективного антиферромагнитного взаимодействия на упорядочение магнитных моментов.

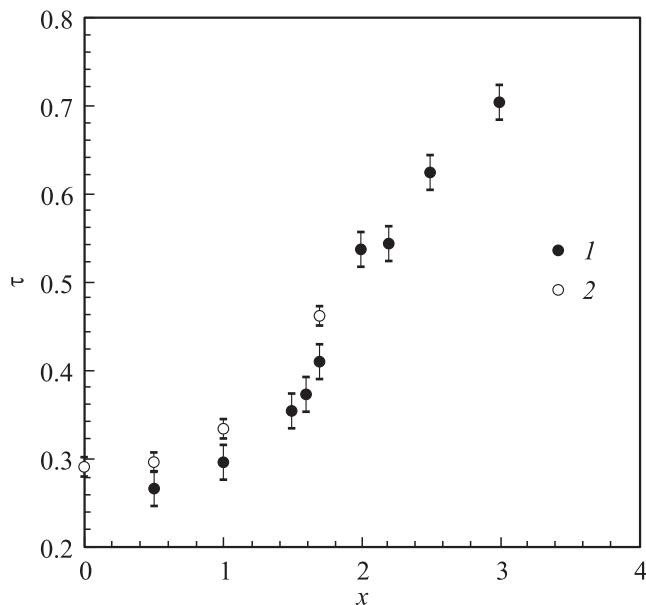


Рис. 4. Зависимость волнового вектора антиферромагнитной структуры для соединений $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$ от концентрации марганца. 1 — наши результаты, 2 — данные работ [7,8] (для $x = 0.5, 1.0$) и [9] (для $x = 1.7$).

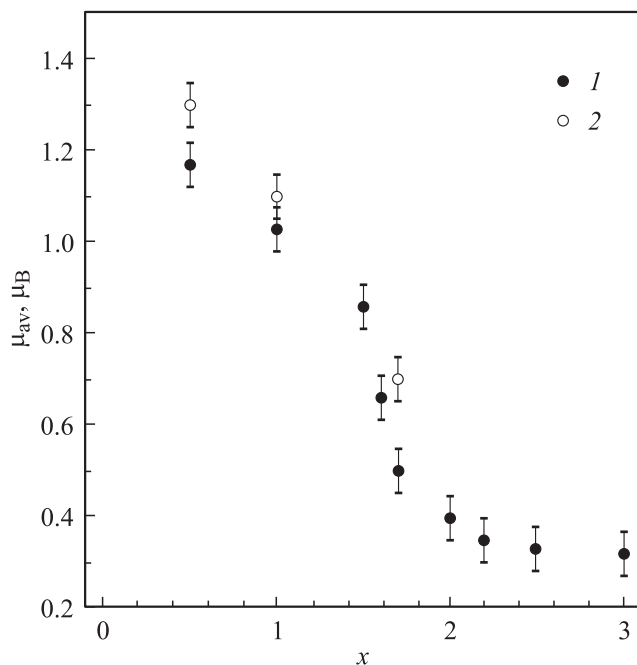


Рис. 5. Зависимость величины упорядоченного среднего магнитного момента μ_{av} атомов переходного металла Fe/Mn в антиферромагнитном состоянии для соединений $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$ от концентрации марганца. 1 — наши результаты, 2 — данные работ [7,8] (для $x = 0.5, 1.0$) и [9] (для $x = 1.7$).

На рис. 5 представлена концентрационная зависимость величины антиферромагнитной компоненты момента Fe/Mn-атома. Антиферромагнитная составляющая момента немонотонно уменьшается от 2.0 до $0.30 \mu_B$ с

повышением концентрации марганца от $x = 0$ до 3.0. Если учесть, что с ростом концентрации x параметр решетки увеличивается, то поведение антиферромагнитной компоненты качественно согласуется с представлениями об уменьшении антиферромагнитных взаимодействий с увеличением межатомных расстояний.

Отмеченное поведение концентрационных зависимостей среднего магнитного момента переходных атомов и волнового вектора магнитной структуры, по нашему мнению, указывает на ферромагнитный характер обменного взаимодействия между ближайшими соседними переходными атомами Fe и Mn. Увеличение концентрации Mn приводит в итоге к уменьшению эффективного антиферромагнитного взаимодействия и вследствие этого к уменьшению температуры Нееля и антиферромагнитной компоненты магнитного момента Fe/Mn-атомов, а также к возрастанию волнового вектора магнитной структуры.

Итак, в системе соединений $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$ замещение атомов железа атомами марганца сопровождается переходом от коллинейрной ферромагнитной структуры к модулированной антиферромагнитной структуре типа поперечная спиновая волна. Волновой вектор равен $k = 2\pi/c(0, 0, \tau)$. Значение τ увеличивается от 0.295 до 0.704 с ростом концентрации марганца от 0 до 3.0. В этом интервале концентраций антиферромагнитная компонента магнитного момента Fe/Mn-атомов уменьшается от 2.0 до $0.3 \mu_B$.

Список литературы

- [1] D. Givord, R. Lemaire. IEEE Trans. Mang. MAG-10, **2**, 109 (1974).
- [2] J.L. Wang, M.R. Ibarra, C. Marquina, B. Garcia-Landa, W.X. Li, N. Tang, F.M. Yang, G.H. Wu. J. Appl. Phys. **92**, 153 (2002).
- [3] A.G. Kuchin, A.N. Pirogov, V.I. Khrabrov, A.E. Teplykh, A.S. Ermolenko, E.V. Belozero. J. Appl. Comp. **313**, 7 (2000).
- [4] A.G. Kuchin, V.I. Khrabrov, Z. Arnold, O. Prokhnenko, A.N. Pirogov, A.E. Teplykh, I.V. Medvedeva, E.V. Belozero, G.M. Makarova, J. Kamarad, A.S. Ermolenko. Phys. Met. Metallogr. **93**, S 40 (2002).
- [5] А.Г. Кучин, О. Прохненко, З. Арнолд, И. Камарад, К. Риттер, О. Иснард, В. Ивасечко, Г. Друлис, А.Е. Теплых, В.И. Храбров, И.В. Медведева, Т.П. Лапина. Изв. РАН. Сер. физ. **71**, 1655 (2007).
- [6] O. Prokhnenko, C. Ritter, Z. Arnold, O. Isnard, J. Kamarad, A. Pirogov, A. Teplykh, A. Kuchin. J. Appl. Phys. **92**, 385 (2002).
- [7] A. Teplykh, A. Pirogov, A. Kuchin, O. Prokhnenko, C. Ritter, Z. Arnold, O. Isnard. Appl. Phys. A **74** (Suppl.) S 577 (2002).
- [8] O. Prokhnenko, C. Ritter, Z. Arnold, O. Isnard, A. Teplykh, A. Pirogov, A. Kuchin. Appl. Phys. A **74** (Suppl.) S 610 (2002).
- [9] O. Prokhnenko, Z. Arnold, J. Kamarad, C. Ritter, O. Isnard, A. Kuchin. J. Appl. Phys. A **97**, 11 390 (2005).