

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

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

Проведено экспериментальное исследование температурной и полевой зависимостей намагниченности соединений $Gd_xLa_{1-x}MnSi$ (x изменяется от 0 до 1.0 с интервалом $\Delta x=0.1$) в интервале температур 4.2—180 К в импульсных магнитных полях до 15 Тл и в интервале температур 77—600 К в постоянных магнитных полях до 1.4 Тл. Определены концентрационные зависимости температуры Кюри T_C и Нееля T_N , парамагнитной температуры Кюри Θ_p и эффективного магнитного момента $\mu_{эфф}$ этих соединений. Объяснение магнитных свойств соединений $Gd_xLa_{1-x}MnSi$ проводится на основе модели, согласно которой магнитные моменты Gd подмагничиваются обменным полем антиферромагнитно упорядоченных ионов Mn. Получена магнитная фазовая диаграмма этих соединений.

В предыдущей статье [1] мы сообщали результаты исследований магнитных свойств соединений $RMnSi$ ($R=La, Gd, Dy, Ho$). Оказалось, что замещение одного редкоземельного элемента другим в этих сплавах ведет к резкому изменению магнитного поведения исследуемых образцов. Однако сравнительный анализ магнитных свойств вышеуказанных соединений затруднен ввиду их неизоструктурности. Так, $LaMnSi$ и $GdMnSi$ образуют тетрагональную кристаллическую решетку $PbFCl$, в то время как $HoMnSi$ и $DyMnSi$ обладают кристаллической решеткой $TiNiSi$. В связи с этим представляет интерес исследование изоструктурных соединений, полученных путем частичного замещения магнитного редкоземельного элемента немагнитным. С этой целью была изготовлена и исследована система образцов $Gd_xLa_{1-x}MnSi$, где x принимает значения от 1.0 до 0 с интервалом $\Delta x=0.1$.

Магнитный момент μ_0 , приходящийся при насыщении при 4.2 К на формальную единицу соединений $Gd_xLa_{1-x}MnSi$;
магнитный момент μ_{Mn} , приходящийся на ион марганца;
эффективные магнитные моменты на молекулу соединений $\mu_{эфф}$
и на ион марганца $\mu_{эфф}^{Mn}$, постоянные кристаллической решетки a и c

x	$\mu_{эфф}^{Mn}$, μ_B	μ_{Mn} , μ_B	$\mu_{эфф}$, μ_B	$\mu_{эфф}^{Mn}$, μ_B	a , Å	c , Å
0	0.24	—	2.00	2.00	4.180	7.370
0.1	—	—	3.37	2.24	—	—
0.2	1.62	—	4.20	2.24	—	—
0.3	1.86	—	4.90	2.26	4.131	7.321
0.4	2.17	—	5.50	2.24	4.120	7.302
0.5	2.40	—	6.00	2.12	4.110	7.275
0.6	2.92	—	6.47	2.01	4.091	7.256
0.7	3.12	1.78	6.90	1.87	4.074	7.228
0.8	—	—	7.35	1.89	—	—
0.9	—	—	7.78	1.95	4.040	7.210
1.0	5.37	1.63	8.16	1.90	4.024	7.180

Образцы получены методом дуговой плавки на медном водоохлаждаемом паду в атмосфере спектрально чистого гелия с последующим отжигом в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. при температуре 900°C в течение 100 ч. Рентгеноструктурный анализ сплавов проводился на дифрактометре УРС-50ИМ с излучением железного анода. Установлено, что все соединения изоструктурны и образуют тетрагональную кристаллическую решетку PbFC1 . Постоянные решетки приведены в таблице.

Измерения удельной намагниченности σ соединений исследуемой системы $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{MnSi}$ проведены индукционным методом в импульсных магнитных полях до 15 Тл в интервале температур

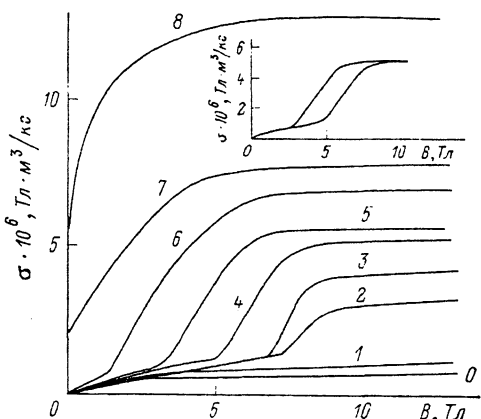


Рис. 1. Изотермы удельной намагниченности σ соединений $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{MnSi}$ при 4.2 K . $x=0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.6 (6), 0.7 (7), 1.0 (8).

На вставке — петли гистерезиса состава $\text{Cd}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnSi}$ при 4.2 K . $x=0.4$.

$4.2\text{--}180\text{ K}$. В области температур $77\text{--}600\text{ K}$ удельная намагниченность измерена на маятниковом магнитометре в полях до 1.4 Tl .

Для установления экспериментальной зависимости продольной магнитострикции λ от температуры и магнитного поля сплава $\text{Gd}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnSi}$ использован тензометрический метод. Измерения λ проведены в интервале температур $100\text{--}160\text{ K}$ в магнитных полях до 1.4 Tl .

В области магнитного упорядочения установлен сложный характер зависимости удельной намагниченности σ от температуры T и магнитного поля H . На рис. 1 приведены изотермы $\sigma(B)$ соединений с $x=0\text{--}0.7, 1.0$ для $T=4.2\text{ K}$. Как видно из этого рисунка, при $0.2 \leq x \leq 0.6$ на кривых $\sigma(B)$ имеются критические поля $B_{\text{кр}}$, начиная с которых величина σ резко возрастает. С уменьшением содержания гадолиния $B_{\text{кр}}$ растет. При $x=$

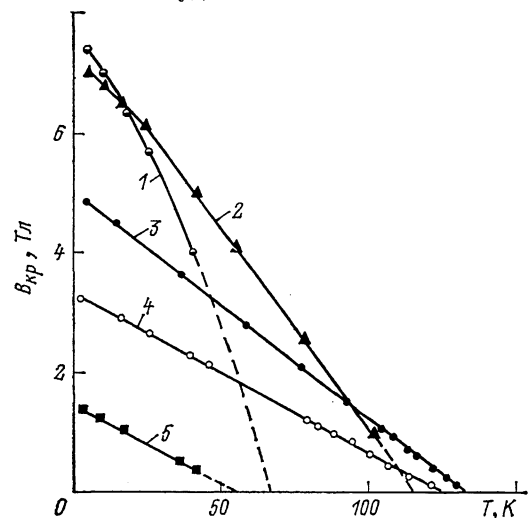


Рис. 2. Температурная зависимость критических магнитных полей $B_{\text{кр}}$ соединений $\text{Cd}_x\text{La}_{1-x}\text{MnSi}$. $x=0.2$ (1), 0.3 (2), 0.4 (3), 0.5 (4), 0.6 (5).

$=0.1$ на изотермах $\sigma(B)$ критические поля отсутствуют вплоть до 15 Tl . Вблизи $B_{\text{кр}}$ наблюдается значительный гистерезис (вставка на рис. 1). Зависимости $B_{\text{кр}}$ от температуры изображены на рис. 2. Для составов с $x=0.7, 1.0$ критических полей не обнаружено, здесь имеет место насыщение в полях больше 5.0 Tl . В таблице приведены значения магнитных моментов насыщения, приходящиеся на молекулу соединений μ_0 , определенные из намагниченности насыщения при $T=4.2\text{ K}$.

У составов $0.2 \leq x \leq 0.4$ кривая $\sigma(T)$ характеризуется максимумом при температуре перехода из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное.

доченное. Этот максимум смещается в область низких температур при увеличении магнитного поля, что характерно для поведения антиферромагнетика вблизи точки Нееля T_N (рис. 3). При увеличении магнитного поля

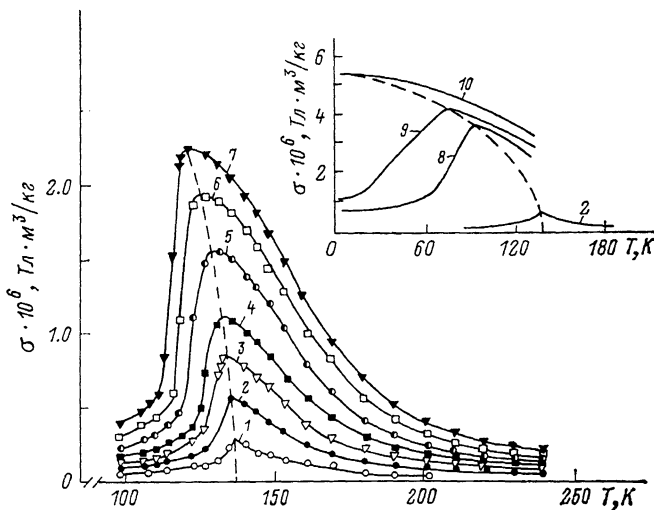


Рис. 3. Температурная зависимость удельной намагниченности σ $\text{Gd}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnSi}$ при $B=0.08$ (1), 0.15 (2), 0.25 (3), 0.3 (4), 0.5 (5), 0.65 (6), 0.8 (7), 3 (8), 5 (9) и 9 Тл (10).

до некоторого значения B_m (для $x=0.4$ $B_m=9.0$ Тл) максимум исчезает, а кривая $\sigma(T)$ в полях $B \geq B_m$ характеризуется монотонным уменьшением намагниченности при увеличении температуры (вставка на рис. 3). Вблизи

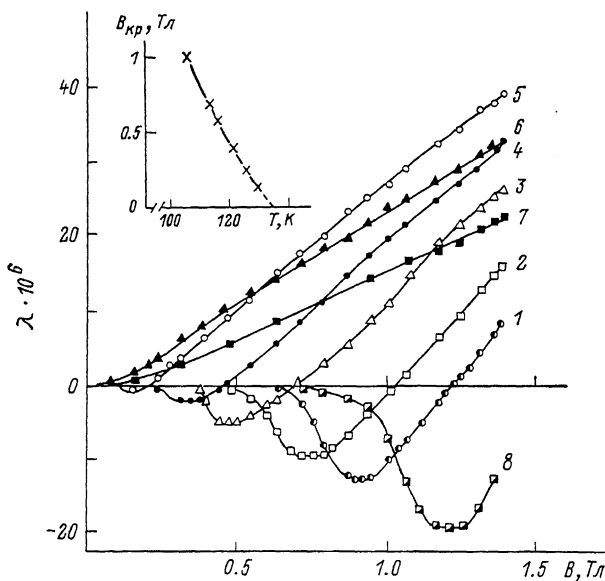


Рис. 4. Изотермы продольной магнитоэрикции λ соединений $\text{Gd}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnSi}$. $T=114$ (1), 116.3 (2), 121.5 (3), 126 (4), 129.5 (5), 147 (6), 161 (7), 106 К (8).

На вставке — температурная зависимость магнитных полевых B_m , установленная по изотермам $\lambda(B)$.

температур перехода в области слабых полей кривые $\sigma(B)$ являются линейными. Эти данные указывают на тот факт, что в слабых магнитных полях при нагревании происходит переход из антиферромагнитного (АФ) в парамагнитное (ПМ) состояние при температуре Нееля T_N . Однако это

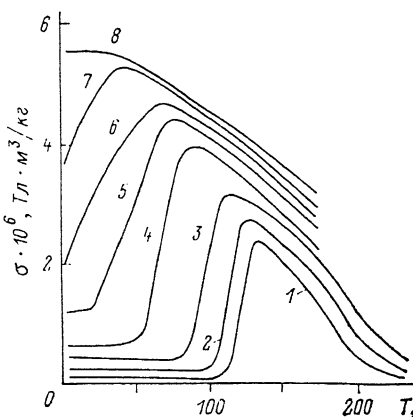
АФ состоянии разрушается в полях $B > B_{кр}$. Следует подчеркнуть, что критические поля для этих составов стремятся к нулю по мере приближения к температуре T_N .

К аналогичным выводам приводит анализ изотерм продольной магнитострикции $\lambda(B)$ состава $Gd_{0.4}La_{0.6}MnSi$. Как следует из рис. 4, на кривых $\lambda(B)$ имеются также критические поля, начиная с которых величина λ при увеличении поля резко увеличивается после достижения некоторого минимума в области отрицательных значений λ . Дальнейший рост магнитного поля приводит к увеличению магнитострикции с последующей заменой знака на положительный. Значения критических полей с ростом температуры уменьшаются до нуля вблизи T_N (вставка на рис. 4). При этом наблюдается совпадение температурных зависимостей $H_{кр}$, определенных из кривых $\sigma(H)$ и $\lambda(H)$.

При увеличении содержания гадолиния критические поля обращаются в нуль при температурах значительно ниже температур перехода в парамагнитное состояние. Например, для состава $Gd_{0.5}La_{0.5}MnSi$ (рис. 5) исчезновение $B_{кр}$ наблюдается при $T = 133$ К. Переход из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное происходит при более высоких температурах. В этой области температур от 150 до 200 К зависимость намагниченности от магнитного поля является нелинейной и может быть описана на основе соотношения

$$\alpha + \beta\sigma^2 = H/\sigma, \quad (1)$$

Рис. 5. Зависимость удельной намагниченности σ от температуры $Gd_{0.5}La_{0.5}MnSi$ при $B=0.2$ (1), 0.5 (2), 1 (3), 2 (4), 3 (5), 4 (6), 5 (7), 8 Тл (8).



следующего из термодинамической теории. Температура Кюри, определенная термодинамическим методом на основе этого уравнения, равна 190 К. Ниже T_C намагниченность возрастает до максимального значения в некоторой точке $T_{АФ}$, зависящей от величины магнитного поля. Возрастание магнитного поля сильно смещает максимум в область низких температур. Так, при $B=0.2$ Тл $T_{АФ}=138$ К, в то время как при $B=3.0$ Тл $T_{АФ}=76$ К. В сильном магнитном поле при $B \geq 8.0$ Тл температурная зависимость $\sigma(T)$ характеризуется монотонным уменьшением σ с ростом температуры; при этом переход $T_{АФ}$ не наблюдается. Зависимость $\sigma(B)$ в полях $B < B_{кр}$ почти линейна.

При $x \geq 0.7$ критические поля на изотермах $\sigma(B)$ отсутствуют, а кривые $\sigma(T)$ имеют вейссовский характер. Температуры Кюри T_C этих составов могут быть рассчитаны на основе термодинамической теории магнитных фазовых переходов.

В области температур, превышающих T_C и T_N , магнитная восприимчивость χ подчиняется закону Кюри—Вейсса. Из линейной зависимости обратной восприимчивости $1/\chi$ от температуры были определены парамагнитные температуры Кюри Θ_p и эффективные магнитные моменты молекул исследуемых соединений $\mu_{эфф}$ (рис. 6). Концентрационная зависимость T_C , T_N и температур, при которых критические поля обращаются в нуль T_0 , приведены на рис. 6. Из этого рисунка видно, что с уменьшением содержания гадолиния Θ_p и T_C уменьшаются. При этом происходит изменение характера перехода в магнитоупорядоченное состояние из парамагнитного. При $0.5 \leq x \leq 1.0$ наблюдается переход из ПМ состояния в ферримагнитное (ФМ), а при $0.2 \leq x \leq 0.4$ — из ПМ в АФ состояние.

В интервале концентраций $0.4 < x < 0.7$ наблюдается переход АФ—ФМ. Области магнитных фазовых состояний показаны на рис. 6.

По нашим измерениям LaMnSi обнаруживает слабый ферромагнитный момент с величиной магнитного насыщения $\sigma_0 = 6 \text{ Гс см}^3/\text{г}$, что соответствует $0.24 \mu_B$ из расчета на молекулу соединения. Известно, что магнитный момент иона марганца в соединениях типа RMn_2Si_2 находится в пределах $1.5\text{--}3 \mu_B$ [2, 3]. Малое значение μ_{Mn} в соединении LaMnSi можно объяснить тем, что магнитные моменты подрешеток Mn составляют некоторый угол, что дает слабый ферромагнитный момент. Можно предположить, что аналогичный характер магнитного упорядочения имеет место в соединениях с концентрациями гадолиния в интервале $0 \leq x \leq 0.1$.

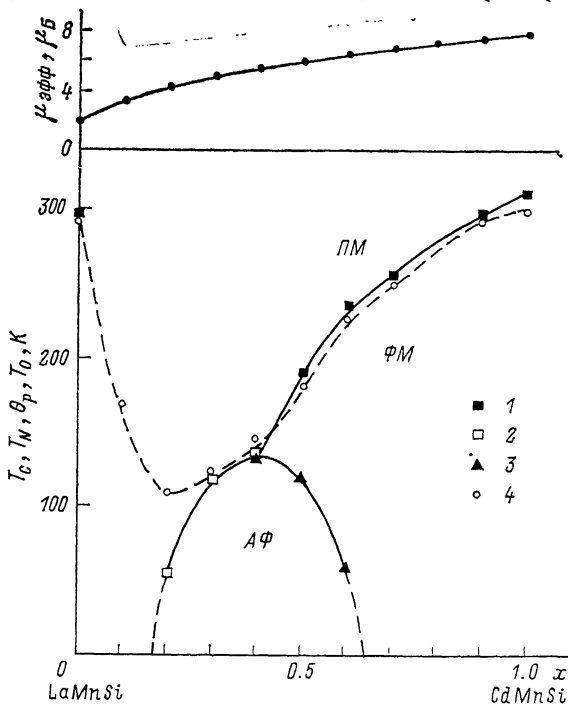


Рис. 6. Концентрационные зависимости температуры Кюри T_c (1), Нееля T_N (2), перехода антиферромагнетизм—ферримагнетизм T_0 (3), парамагнитной температуры Кюри θ (4) и эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ в соединениях $\text{Cd}_x\text{La}_{1-x}\text{MnSi}$.

АФ — область антиферромагнитного упорядочения, ФМ — область ферримагнитного упорядочения, ПМ — парамагнитная область.

Используя формулу $\mu_0 = \mu_{\text{Gd}} - \mu_{\text{Mn}}$, получаем, что на один ион марганца приходится $1.63 \mu_B$ и $1.78 \mu_B$ для $x=1.0$ и $x=0.7$ соответственно, что находится в хорошем согласии с литературными данными [2, 3]. Существование меньших μ_{Mn} при $0.3 \leq x \leq 0.6$ можно объяснить наличием неколлинерной магнитной структуры в данных соединениях.

Низкие значения μ_{Mn} , вычисленные на основе простой ферримагнитной модели, расходятся со значениями эффективных магнитных моментов иона марганца $\mu_{\text{эфф}}^{\text{Mn}}$ найденными по формуле

$$\mu_{\text{эфф}}^{\text{Mn}} = \sqrt{\mu_{\text{эфф}}^2 - x(\mu_{\text{эфф}}^{\text{Gd}})^2} \quad (2)$$

из данных по молярной магнитной восприимчивости

$$\chi = \mu_{\text{эфф}}^2 N / 3k(T - \theta_p),$$

где N — число Авогадро, k — постоянная Больцмана (см. таблицу). Так, для LaMnSi $\mu_{\text{Mn}} = 0.24 \mu_B$, а $\mu_{\text{эфф}}^{\text{Mn}} = 2 \mu_B$. При расчете $\mu_{\text{эфф}}^{\text{Mn}}$ использовались результаты работы [4], где ион Gd^{3+} в соединении GdM_2Si_2 (M — немагнитный 3d-металл) имеет $\mu_{\text{эфф}}^{\text{Gd}} = 7.94 \mu_B$.

Для интерпретации магнитных свойств этих соединений важен учет кристаллической структуры. Как известно, кристаллическая структура соединений RMnSi , принадлежащих к структурному типу PbFCl (пр. гр. $P 4/nmm$), характеризуется последовательным чередованием слоев Mn-Si-R-R-Si-Mn [5]. Хотя нейтронографические исследования этих соединений не проводились, интерпретация магнитных свойств может быть проведена в предположении, что магнитные моменты ближайших слоев марганца в составе LaMnSi , ориентированные в основном антипараллельно, образуют небольшой угол. Это подтверждает существование слабого ферромагнитного момента у LaMnSi . По-видимому, такой же характер имеет магнитное упорядочение и у соединений $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{MnSi}$ при $x < 0.2$. Антиферромагнетизм у этих соединений с концентрацией гадолиния в интервале $0.2 < x < 0.4$ можно объяснить следующим образом. В отсутствие магнитного поля поведение этих сплавов в основном определяется поведением упорядоченных антиферромагнитно магнитных моментов слоев марганца. Малое содержание гадолиния незначительно меняет магнитные свойства в слабых полях. По всей видимости, ионы гадолиния не упорядочены в этих составах. При увеличении магнитного поля происходит упорядочение гадолиниевой подрешетки, которая антиферромагнитно связана с магнитными моментами слоев марганца. Это взаимодействие нарушает антиферромагнитную связь марганцевых слоев, что приводит к возникновению пороговых полей и росту σ при $B > B_{\text{пр}}$. При концентрации $x \geq 0.5$ магнитное упорядочение подрешетки гадолиния становится значительным, так как обменное взаимодействие между ионами Gd и Mn является отрицательным; это приводит к разрушению антиферромагнитной обменной связи между подрешетками Mn, магнитный момент которых ориентируется антипараллельно магнитному моменту подрешетки Gd. Следовательно, взаимодействие подрешеток марганца и гадолиния приводит к ферромагнитному упорядочению. Появление антиферромагнетизма у составов с $0.5 < x < 0.6$ при понижении температуры, по-видимому, связано с тем, что отрицательное обменное взаимодействие между слоями Mn в нулевом поле при всех температурах больше взаимодействия между слоями Mn и Gd, вследствие чего антиферромагнитное упорядочение подрешеток марганца сохраняется при всех температурах. Существование положительной парамагнитной температуры Кюри Θ_p указывает на преимущественное преобладание обменного взаимодействия внутри слоев Mn и Gd над обменом между слоями. Величину отрицательных обменных взаимодействий между слоями Mn-Gd можно оценить по величине $H_{\text{пр}}$, которая не превышает 7.6 Тл (рис. 2). Это поле соответствует некоторой эффективной температуре $T_{\text{Mn-Gd}} \approx 2 \mu_B s H_{\text{пр}} / k$, где $s = 7/2$ ($T_{\text{Mn-Gd}} = 35 \text{ K}$). Эффективное поле внутри слоев, определенное по значениям Θ_p , T_N и T_C , имеет на порядок большую величину, чем $H_{\text{пр}}$.

Таким образом, исследованные соединения являются слоистыми магнетиками с сильным обменным взаимодействием внутри слоев и слабым межслоевым обменным взаимодействием.

Список литературы

- [1] Никитин С. А., Иванова Т. И., Некрасова О. В., Торчинова Р. С., Попов Ю. Ф., Корясова О. Н., Ключникова Е. А. // ФММ. 1987. Т. 64. № 6. С. 1071—1075.
- [2] Narasimhan K. S. V. L., Rao V. U. S., Wallace W. E. // *Pop. J. Magnetism and Magnetic Materials*. 1975. 21 st. Annu. Conf. Philadelphia, 1976. N 4. P. 594—595.
- [3] Sick S., Szytula A. // *Solid. Stat. Commun.* 1981. V. 39. N 7. P. 863—866.
- [4] Bushow K. N. J., de Mooij D. B. // *Philips. J. Res.* 1986. V. 41. N 1. P. 55—76.
- [5] Kido H., Hoshikawa T., Shimada M., Koizumi M. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1985. V. 88. P. K39—K43.