

- [1] Jones D. H. // *Hyperfine Interactions*. 1989. V. 47. P. 289—297.  
 [2] Крупянский Ю. Ф., Суздальев И. П. // *ЖЭТФ*. 1973. Т. 65. № 4. С. 1715—1725.  
 [3] Дзялошинский И. Е. // *ЖЭТФ*. 1957. Т. 32. № 6. С. 1547—1562.  
 [4] Araj S. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 35. N 10. P. 4810—4811.  
 [5] Kundig W., Bommel H., Constabaris G., Lindquist R. H. // *Phys. Rev.* 1966. V. 142. N 2. P. 327—333.  
 [6] Белозерский Г. Н., Павлюхин Ю. Т. // *ФТТ*. 1977. Т. 19. № 5. С. 1279—1287.  
 [7] Picone P. J., Haneda K., Morrish A. H. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1982. V. 15. N 2. P. 317—327.  
 [8] Morup S. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1983. V. 37. N 1. P. 39—50.  
 [9] Morup S., Christensen P. H., Clausen B. S. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1987. V. 68. N 1. P. 160—170.  
 [10] Morup S., Madsen M. B., Franck J., Villadsen J., Koch C. J. W. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1983. V. 40. N 1. P. 163—174.  
 [11] Morup S. // *IEEE Trans. Mag.* 1987. V. MAG-23. N 5. P. 3518—3519.  
 [12] Qiu Z. Q., Du Y. W., Tang H., Walker J. C. // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 63. N 8. P. 4100—4104.

Институт атомной энергии  
им. И. В. Курчатова  
Москва

Поступило в Редакцию  
9 января 1991 г.

УДК 548 : 537.621.611.46 : 669.351 : 56.'24.'181.1 © Физика твердого тела, том 33, № 9, 1991  
Solid State Physics, vol. 33, N 9, 1991

## АНОМАЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФИДОВ $\text{LnNi}_4\text{P}_2$

С. И. Чихрий, Ю. К. Гореленко, С. В. Орицин, Р. В. Сколосёра,  
Ю. Б. Кузьма

Фосфи́ды  $\text{LnNi}_4\text{P}_2$  характеризуются кристаллической структурой типа  $\text{ZrFe}_4\text{Si}_2$  (пространственная группа  $P4_2/mnm$ ,  $a=0.7116$ ,  $c=0.3614$  нм для  $\text{TbNi}_4\text{P}_2$ ) [1]. Структура фосфидов  $\text{LnNi}_4\text{P}_2$  подтверждена в [2], где также синтезированы изоструктурные арсениды  $\text{LnNi}_4\text{As}_2$ . Сообщается, что соединения  $\text{LnNi}_4\text{As}_2$  являются ланжевенновскими парамагнетиками со значениями эффективных магнитных моментов  $\mu_{\text{эфф}}$  на формульную единицу, соответствующими  $\mu_{\text{эфф}}$  ионов  $\text{Ln}^{3+}$ . Магнитное упорядочение Ln-подрешетки в  $\text{LnNi}_4\text{As}_2$  (атомы Ni немагнитны) происходит при температурах, характерных для взаимодействия РККИ. Однако авторы [2] не приводят магнитных характеристик фосфидов  $\text{LnNi}_4\text{P}_2$ .

В настоящей работе сообщаются результаты изучения намагниченности  $\sigma$  соединений  $\text{LnNi}_4\text{P}_2$  в интервале 293—800 К.

Для получения образцов использовали исходные вещества чистотой не менее 0.998 мас. доли основного компонента. Порошки никеля и красного фосфора перемешивали, прессовали в брикеты и сплавляли с кусочками компактных РЗМ в электродуговой печи в атмосфере очищенного аргона. Потери при плавке вследствие улетучивания фосфора составляли не более 2 мас. %; в противном случае образец готовился заново. Для гомогенизации сплавы подвергали термическому отжигу при 1070 К на протяжении 320 ч. Фазовый состав образцов контролировали рентгеноструктурным и микроструктурным методами, оба метода показали наличие в образце только фазы  $\text{LnNi}_4\text{P}_2$ . Так как на намагниченность могли бы влиять примеси железа и кобальта, то проведен рентгеновский спектральный анализ образцов (САМЕВАХ МВХ), который не выявил примесей этих элементов в границах чувствительности метода (0.01 мас. %).

Измерение намагниченности проводили на вибромагнитометре собственной конструкции в магнитных полях напряженностью до 0.8 МА/м в интервале температур 293—800 К.

Намагниченность исследованных образцов имеет небольшие значения и не достигает насыщения (рис. 1), что свидетельствует о кристаллографической магнитной анизотропии исследованных веществ. Температурные зависимости соединений  $\text{LnNi}_4\text{P}_2$ , где  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}$ , характерны для ферримагнетиков с точкой компенсации  $T_k$  (рис. 2, а), для остальных соединений с ростом  $T$  значение  $\sigma$  уменьшается (рис. 2, б). Значения точек Кюри  $T_c$  определены графически из зависимостей  $\sigma^2(T)$ .

Исследованные фосфиды обладают аномально высокими значениями  $T_c$  по сравнению с другими интерметаллидами РЗМ и никеля или фос-

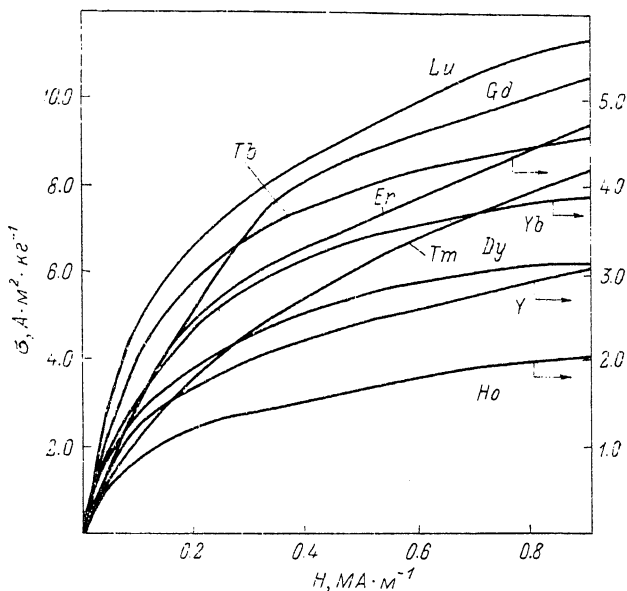


Рис. 1. Зависимость  $\sigma(H)$  соединений  $\text{LnNi}_4\text{P}_2$  при 293 К.

фора [3-5]. Наиболее высокими значениями  $T_c$  среди интерметаллидов никеля и РЗМ характеризуются фазы  $\text{Ln}_2\text{Ni}_{17}$  (205 К для  $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$  и ниже для остальных) [3]. Кроме соединений  $\text{Ln}_2\text{Ni}_{17}$ , магнитный момент никеля может иметь небольшие значения в фазах  $\text{LnNi}_3$  и  $\text{Ln}_2\text{Ni}_7$ , однако их температуры магнитного упорядочения значительно ниже, чем фаз  $\text{Ln}_2\text{Ni}_{17}$ . Исчезновение магнитного момента на атомах никеля с уменьшением его содержания связывают с заполнением  $3d$ -полосы никеля. Уменьшение содержания никеля в  $\text{LnNi}_4\text{P}_2$  (57.1 ат.%) должно привести к заполнению его  $3d$ -зоны, поэтому механизм появления магнитного упорядочения в  $\text{LnNi}_4\text{P}_2$  остается неясным. В каждом случае обменное взаимодействие типа РККИ между атомами  $\text{Ln}-\text{Ln}$  не проявляется при таких высоких температурах, как для соединений  $\text{LnNi}_4\text{P}_2$ . Учитывая магнитные свойства изоструктурных арсенидов  $\text{LnNi}_4\text{As}_2$ , можно сделать вывод, что появление аномальных магнитных свойств  $\text{LnNi}_4\text{P}_2$  связано с наличием фосфора в составе соединений и образованием локализованных магнитных моментов на атомах никеля (последнее подтверждается магнитными свойствами  $\text{YNi}_4\text{P}_2$  и  $\text{LuNi}_4\text{P}_2$ , где  $\text{Y}$  и  $\text{Lu}$  — немагнитные атомы). Возможно, что в фосфидах  $\text{LnNi}_4\text{P}_2$  происходит образование ковалентных связей  $\text{Ni}-\text{P}$  с частичным сдвигом электронной плотности к атомам  $\text{P}$  (электроотрицательность  $\text{P} = 2.06$ ,  $\text{Ni} = 1.76$  [6]), вследствие чего  $d$ -подуровень никеля остается частично незаполненным. Образование таких ковалентных связей может подтверждаться межатомными расстояниями  $\text{Ni}-\text{P}$  (0.230 и

0.232 нм), которые меньше суммы металлических радиусов никеля и фосфора (0.252 нм). Обменное взаимодействие между атомами никеля, вызывающее упорядочение их моментов, может быть прямое ( $\delta_{Ni-Ni}$  равны

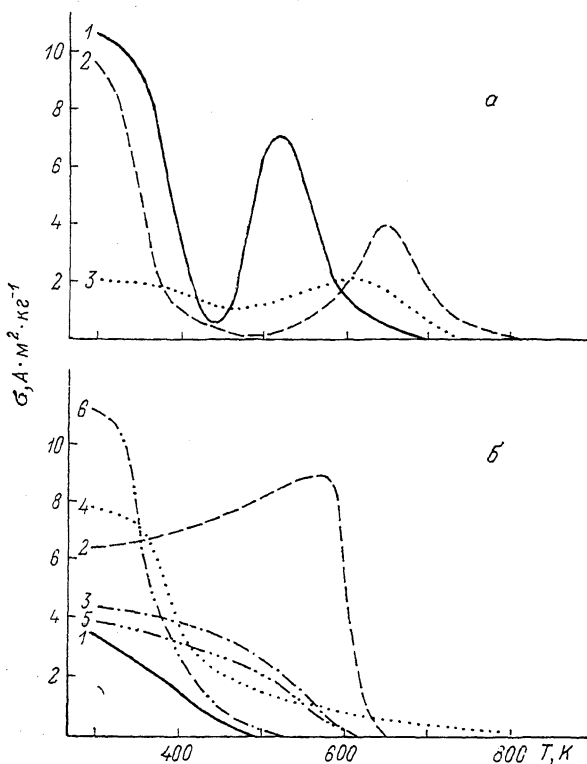


Рис. 2. Зависимость  $\sigma(T)$  соединений (в скобках приведены  $T_c$ ).

$\alpha$ : 1 —  $GdNi_4P_2$  (590 К), 2 —  $TbNi_4P_2$  (730 К), 3 —  $HoNi_4P_2$  (720 К);  $\beta$ : 1 —  $YNi_4P_2$  (440 К), 2 —  $DyNi_4P_2$  (610 К), 3 —  $ErNi_4P_2$  (600 К), 4 —  $TmNi_4P_2$  (450 К), 5 —  $YbNi_4P_2$  (600 К), 6 —  $LuNi_4P_2$  (390 К).

0.271—0.245 нм) и косвенное, через связи  $Ni^+—P^-—Ni^+$ . В соединениях  $LnNi_4P_2$  (кроме  $YNi_4P_2$  и  $LuNi_4P_2$ ) также проявляется взаимодействие  $Ln—Ni$ , о чем свидетельствует наличие на зависимостях  $\sigma(T)$  некоторых фосфидов точек компенсации.

#### Список литературы

- [1] Чихрий С. И. и др. // ДАН УССР. Сер. А. 1985. № 7. С. 81.
- [2] Pivan J. et al. // J. Less-Common Metals. 1989. V. 153. N 2. P. 285.
- [3] Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. М.: Мир, 1974.
- [4] Jeitschko W. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1987. V. 48. N 7. P. 667.
- [5] Reehuis M. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50. N 6. P. 563.
- [6] Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1975.

Львовский государственный университет  
им. И. Франко

Поступило в Редакцию  
18 февраля 1991 г.