

# Влияние малых замещений никеля железом и медью на магнитные свойства интерметаллидов $YNi_3$ и $Y_2Ni_7$

© Р.З. Левитин, А.С. Маркосян, А.Б. Петропавловский, В.В. Снегирев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 25 апреля 1997 г.)

Измерены намагниченность в статических полях до 60 кОе и магнитная восприимчивость в слабых переменных полях интерметаллидов  $Y(Ni_{1-x}M_x)_3$  и  $Y_2(Ni_{1-x}M_x)_7$ , где  $M = Fe, Cu$ ,  $x_{max} = 0.2$ , а также теплоемкость некоторых составов этих систем. Обнаружено, что эти интерметаллиды ферромагнитны при низких температурах и их спонтанные намагниченности  $M_s$  при 4.2 К и температуры Кюри  $T_C$  монотонно уменьшаются при возрастании концентрации меди и монотонно увеличиваются при возрастании концентрации железа. В системе  $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_3$  при  $0.06 \lesssim x \lesssim 0.2$  обнаружено резкое уменьшение магнитной восприимчивости при понижении температуры ниже некоторой характерной температуры  $T_*$ . Показано, что одной из возможных причин такой аномалии может быть возникновение в указанном интервале концентраций состояния возвратного спинового стекла в этой системе при низких температурах. Полученные результаты показали, что модель жесткой  $d$ -зоны неприменима при теоретической интерпретации эволюции магнитных свойств  $YNi_3$  и  $Y_2Ni_7$  при малых замещениях никеля железом и медью.

Интерметаллические соединения  $YNi_3$  (кристаллическая структура типа  $PuNi_3$ ) и  $Y_2Ni_7$  (кристаллическая структура типа  $Gd_2Co_7$ ) являются типичными зонными ферромагнетиками с низкими температурами Кюри (33 и 58 К соответственно) и с малыми магнитными моментами насыщения ( $0.05 \mu_B/atomNi$  и  $0.06 \mu_B/atomNi$  соответственно) [1,2].

Расчеты зонной структуры [3] показывают, что уровень Ферми зонных  $d$ -электронов в этих соединениях лежит вблизи локального максимума плотности  $d$ -электронных состояний, слева от этого максимума в  $Y_2Ni_7$  и справа от него в  $YNi_3$ . Такая электронная структура приводит к значительной чувствительности магнитных свойств к изменению концентрации  $d$ -электронов, возникающей при малых замещениях никеля на другие элементы. Это было продемонстрировано в наших работах [4,5], в которых исследовались магнитные свойства систем  $Y(Ni_{1-x}M_x)_3$  и  $Y_2(Ni_{1-x}M_x)_7$ , где  $M = Co$  и  $Al$ . Было обнаружено, что при малых замещениях никеля кобальтом "работает" (во всяком случае качественно) модель жесткой  $d$ -зоны, тогда как в соединениях, замещенных алюминием, для объяснения магнитных свойств необходимо принять во внимание деформацию энергетической зависимости плотности состояний  $d$ -электронов  $N(\epsilon)$  при замещениях. Это различие можно объяснить тем, что кобальт (электронная конфигурация  $3d^7$ ) является, как и никель (электронная конфигурация  $3d^8$ ),  $3d$ -переходным металлом и электронные характеристики этих металлов близки друг к другу. В то же время алюминий ( $3d^0$ ) не относится к группе  $3d$ -переходных элементов и его электронные характеристики значительно отличаются от характеристик никеля и кобальта.

Для более точного анализа влияния различных факторов на магнитные свойства исследованных соединений при замещениях интересно исследовать эволюцию магнитных свойств  $YNi_3$  и  $Y_2Ni_7$  при частичном замещении никеля другими переходными  $d$ -элементами.

В настоящей работе сообщаются результаты исследований магнитных свойств этих соединений при замещении никеля железом (электронная конфигурация  $3d^6$ ) и медью ( $3d^{10}$ ).

Поликристаллические образцы систем  $Y(Ni_{1-x}M_x)_3$  и  $Y_2(Ni_{1-x}M_x)_7$ , где  $M = Fe$  или  $Cu$ , были выплавлены в индукционной печи в атмосфере спектрально чистого аргона в условиях квазилевитации, а также в другой печи на холодном поду. Для гомогенизации образцы отжигались при температуре  $1050^\circ C$  в течение одной недели в динамическом вакууме. Однофазность полученных слитков контролировалась рентгенографически, а также методом магнитно-фазового анализа. Поскольку нас интересовали малые замещения, предельная концентрация замещающих элементов была выбрана  $x_{max} = 0.2$ .

Были измерены намагниченность полученных образцов в полях до 60 кОе, а также их магнитная восприимчивость в слабых переменных полях. Для некоторых образцов измерялась также теплоемкость.

1) Система  $Y(Ni_{1-x}M_x)_3$ . Свойства этой системы исследовались нами наиболее подробно.

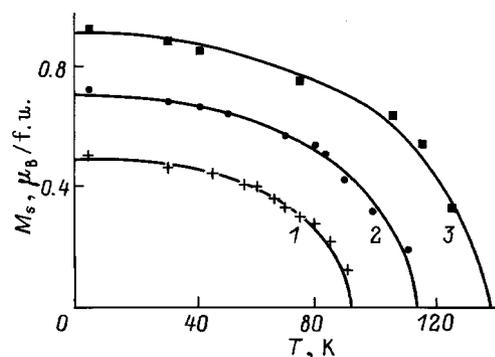
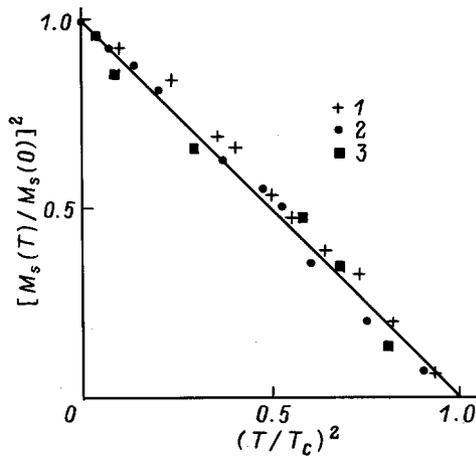
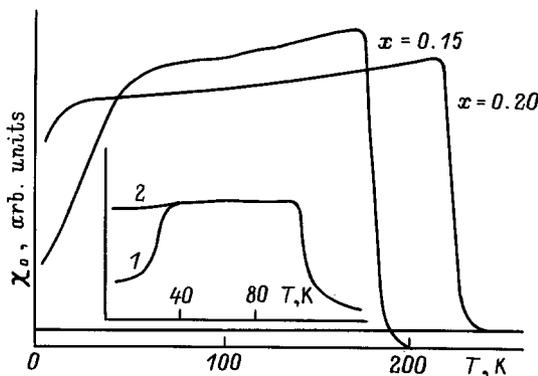


Рис. 1. Температурные зависимости спонтанной намагниченности некоторых составов системы  $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ .  $x = 0.04$  (1),  $0.07$  (2),  $0.10$  (3).



**Рис. 2.** Зависимости  $[M_s(T)/M_s(0)]^2$  от  $(T/T_c)^2$  некоторых составов системы  $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ .  $x = 0.04$  (1),  $0.07$  (2),  $0.10$  (3).



**Рис. 3.** Температурные зависимости начальной восприимчивости некоторых составов системы  $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_3$  (в относительных единицах). На вставке — влияние магнитной предыстории на магнитную восприимчивость соединения  $Y(Ni_{0.93}Fe_{0.07})_3$ : 1 — охлаждение в нулевом поле, 2 — охлаждение при  $H = 1$  Т.

Измерения намагниченности показали, что смешанные соединения  $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ , так же как и исходное соединение  $YNi_3$ , являются ферромагнетиками. Их спонтанная намагниченность монотонно уменьшается при возрастании температуры (рис. 1). При этом температурные зависимости спонтанной намагниченности хорошо описываются соотношением, характерным для очень слабых зонных ферромагнетиков с малыми спиновыми флуктуациями (рис. 2),

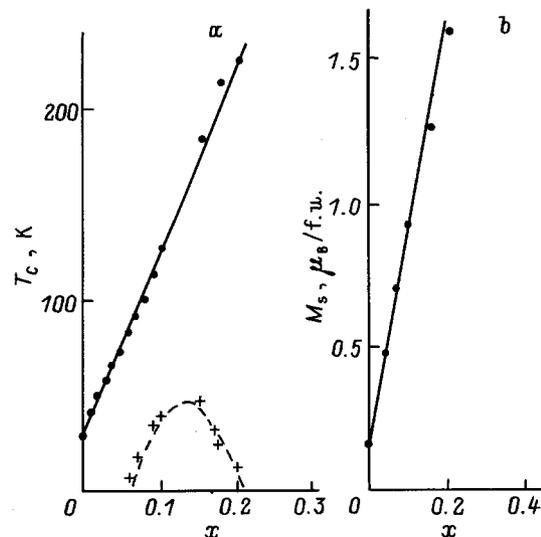
$$M_s(T)/M_s(0) = [1 - (T/T_c)^2]^{1/2}.$$

Температуры Кюри изученных соединений определялись нами по особенностям температурной зависимости восприимчивости в слабых переменных полях. Примеры таких зависимостей показаны на рис. 3. Отметим необычную особенность на температурных зависимостях магнитной восприимчивости: в некоторых составах наряду с характерным максимумом магнитной восприимчивости в точке Кюри  $T_c$  наблюдается при понижении

температуры ниже некоторой характерной температуры  $T_s$  резкое уменьшение магнитной восприимчивости.

Магнитная фазовая  $T-x$ -диаграмма системы  $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_3$  представлена на рис. 4, а. Видно, что температура Кюри  $T_c$  возрастает линейно при увеличении концентрации железа. В то же время область существования низкотемпературной особенности ограничена сравнительно узким концентрационным интервалом  $0.06 \lesssim x \lesssim 0.2$ . Наблюдается также линейное возрастание спонтанной намагниченности  $M_s$  при 4.2 К при увеличении концентрации железа (рис. 4, б). Из полученных данных следует, что каждый атом железа, замещая никель, "вносит" момент, равный примерно  $2.4 \mu_B/f.u.$ , что сравнимо или больше, чем в металлическом железе, и равно магнитному моменту железа в  $YFe_3$ .

Полученные экспериментальные результаты не могут быть описаны даже качественно в приближении жесткой  $d$ -зоны. Действительно, как уже отмечалось, из теоретических расчетов следует, что уровень Ферми в  $YNi_3$  лежит справа от локального максимума плотности  $d$ -состояний. При замещении никеля ( $3d^8$ -конфигурация) железом ( $3d^6$ ) с меньшей концентрацией  $d$ -электронов уровень Ферми должен смещаться в сторону меньших энергий, а плотность состояний на уровне Ферми должна возрастать при малых замещениях, а затем при увеличении концентрации железа уменьшаться. Это должно в свою очередь привести к немонокотным зависимостям температуры Кюри и спонтанной намагниченности при замещении никеля железом (аналогично тому, как это наблюдалось в системе  $Y(Ni_{1-x}Co_x)_3$  [4,5]). Отсутствие таких зависимостей в эксперименте свидетельствует о неприменимости модели жесткой  $d$ -зоны к системе  $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_3$ . Измерения теплоемкости свидетельствуют о том, что



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости температуры Кюри (1) и точки низкотемпературной аномалии восприимчивости (2) системы  $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_3$  и спонтанной намагниченности системы  $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_3$  при 4.2 К (б).

при замещении никеля железом плотность состояний на уровне Ферми меняется незначительно. На рис. 5 приведены зависимости  $C_V/T(T^2)$  для  $YNi_3$  ( $T_C = 28$  К) и  $Y(Ni_{0.8}Fe_{0.2})_3$  ( $T_C = 244$  К) при низких температурах. Вследствие небольшой величины магнитного момента магнитный вклад в теплоемкость мал и его можно не учитывать. При низких температурах теплоемкость может быть представлена в виде

$$C_V = \gamma T + \beta T^3,$$

где первый член описывает электронный вклад в теплоемкость, а второй — решеточный вклад. Значение  $\gamma$  непосредственно связано с плотностью состояний на уровне Ферми [6]

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(\epsilon_F).$$

Из данных рис. 5 следует, что  $\gamma$  несколько больше в исходном соединении  $YNi_3$  ( $\gamma = 35.7$  мДж/К<sup>2</sup> · моль); следовательно, резкое возрастание температуры Кюри при замещениях не связано с увеличением плотности состояний на уровне Ферми. Это возрастание можно приписать к существенному увеличению  $d-d$ -обменного взаимодействия при замещении никеля железом.

Необходимо обсудить природу отмеченной выше низкотемпературной аномалии магнитной восприимчивости системы  $Y(Ni_{1-x}Fe_x)_3$  (см. рис. 3 и 4, а). Одной из возможных причин этой аномалии может быть возникновение в интервале концентраций  $0.06 \lesssim x \lesssim 0.2$  состояния возвратного спинового стекла. На возможность такой интерпретации указывает то, что ниже  $T_s$  наблюдается отличие зависимостей восприимчивости от температуры, снятых при охлаждении в нулевом магнитном поле и в поле, отличном от нуля (вставка к рис. 3).

2) Система  $Y_2(Ni_{1-x}Fe_x)_7$ . В этой системе железо замещает никель до концентрации не более 3 at.%, а составы с большим количеством железа являются неоднородными. Это не позволяет детально исследовать эволюцию магнитных свойств при замещениях, однако имеющиеся результаты показывают, что приближение

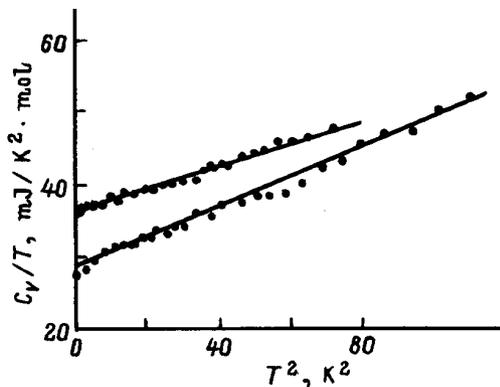


Рис. 5. Зависимость  $C_V/T$  от  $T^2$  интерметаллидов  $YNi_3$  (1) и  $Y(Ni_{0.8}Fe_{0.2})_3$  (2), рассчитанная по низкотемпературным данным.

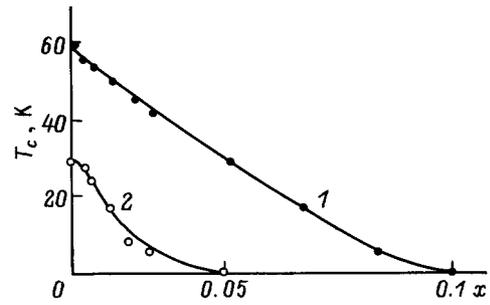


Рис. 6. Концентрационные зависимости температуры Кюри систем  $Y_2(Ni_{1-x}Cu_x)_7$  (1) и  $Y(Ni_{1-x}Cu_x)_3$  (2).

жесткой  $d$ -зоны для этой системы также неприменимо. Как следует из экспериментальных данных, температура Кюри растет при увеличении концентрации железа. В то же время в приближении жесткой  $d$ -зоны должно иметь место уменьшение температуры Кюри, так как в  $Y_2Ni_7$  уровень Ферми расположен слева от максимума на зависимости  $N(\epsilon)$  и уменьшение концентрации  $d$ -электронов при замещении никеля железом должно приводить к понижению плотности состояний.

3) Системы  $Y(Ni_{1-x}Cu_x)_3$  и  $Y_2(Ni_{1-x}Cu_x)_7$ . При замещении никеля медью концентрация  $d$ -электронов увеличивается, и, следовательно, уровень Ферми в модели жесткой  $d$ -зоны должен смещаться в сторону больших энергий. В таком приближении это должно привести к монотонному уменьшению температуры Кюри в первой системе и к максимуму на зависимости  $T_C(x)$  во второй. Однако экспериментальные факты не подтверждают этих теоретических предсказаний: в обеих системах температура Кюри монотонно уменьшается при увеличении содержания меди (рис. 6). Следовательно, модель жесткой  $d$ -зоны не может адекватно описать магнитное поведение этих систем.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что модель жесткой  $d$ -зоны неприменима при теоретической интерпретации влияния замещений железом и медью на магнитные свойства слабых зонных ферромагнетиков  $YNi_3$  и  $Y_2Ni_7$  и необходимо учитывать эффекты, связанные с деформацией  $d$ -зоны в этих соединениях при замещениях.

## Список литературы

- [1] D. Paccard, R. Pauthenet. Compt. Rend. **B264**, 1056 (1967).
- [2] R. Lemaire, D. Paccard, R. Pauthenet. Compt. Rend. **B265**, 1280 (1967).
- [3] M. Shimizu, J. Inoue, S. Nagasawa. J. Phys. F: Met. Phys. **14**, 2673 (1984).
- [4] I.S. Dubenko, R.Z. Levitin, A.S. Markosyan, A.B. Petropavlovsky, V.V. Snegirev. J. Magn. Magn. Mater. **90&91**, 715 (1990).
- [5] Р.З. Левитин, А.С. Маркосян, А.Б. Петропавловский, В.В. Снегирев. ЖЭТФ **99**, 4, 1336 (1991).
- [6] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.