

Магнитные свойства и структура интерметаллидного соединения Gd–Ti–Ge с нанокристаллической структурой

© Г.Ф. Корзникова, Х.Я. Мулюков, С.А. Никитин*, Ю.А. Овченкова*

Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук,
450001 Уфа, Россия

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

E-mail: korznikova@anrb.ru

(Поступила в Редакцию 18 сентября 2000 г.)

Экспериментально исследованы процессы намагничивания и структура соединения Gd–Ti–Ge в исходном крупнозернистом и наноструктурном состоянии, полученном путем кручения под высоким квазигидростатическим давлением. Установлено, что в нанокристаллическом образце температура магнитного упорядочения на 30 К ниже, коэрцитивная сила в 8 раз больше, намагниченность в 3.7 раз меньше, чем в крупнозернистом образце. Показано, что обнаруженные изменения магнитных свойств связаны прежде всего с превращением части исходной фазы с решеткой типа CeScSi в слабомагнитную фазу с решеткой типа CeFeSi. Обсуждается также влияние структурных дефектов и частичного разупорядочения на магнитные характеристики соединения.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 00-02-17723 и 00-02-17862.

Тройные силициды и германиды редкоземельных и переходных металлов представляют собой новый обширный класс магнитоупорядоченных веществ. В ходе исследования магнетизма этих составов был обнаружен ряд новых соединений типа RScX (R — редкоземельный (P3) металл X—Si или Ge) [1] и RTiGe [2] с высокими температурами магнитного упорядочения. Так, температура магнитного упорядочения соединения серии RTiGe существенно превышает соответствующие значения для чистых P3 металлов, хотя магнитным моментом в данной серии соединений обладают только P3 ионы. Для соединения GdTiGe обнаружено полиморфное превращение [3]: в зависимости от условий синтеза данный состав может кристаллизоваться с образованием различных типов кристаллической решетки — CeFeSi (пр. гр. $P4/nmm$) и CeScSi (пр. гр. $I4/mmm$). Причем изменение структурного типа оказывает существенное влияние на магнитные свойства данного состава.

Имеющиеся данные относятся к монокристаллическим образцам. В то же время известно, что магнитные свойства P3 ферромагнетиков во многом определяются их структурным состоянием. Это становится особенно заметным в образцах с нанокристаллической структурой. В частности, в нанокристаллическом состоянии коэрцитивная сила чистых Dy и Tb увеличивается в тысячи раз [4,5], намагниченность Dy [4,6], Tb [5] и Gd [7] умень-

шается в несколько раз, изменяются точки магнитных превращений [5,6], меняется характер магнитного упорядочения [4,6].

В связи с этим было проведено экспериментальное изучение процессов намагничивания и структуры сплава GdTiGe в нанокристаллическом и крупнозернистом состояниях, результаты которого приводятся в настоящей работе. Выбор метода интенсивной пластической деформации для формирования нанокристаллической структуры обусловлен тем, что этот метод не вносит загрязнений в исходный материал и позволяет получить массивные беспористые образцы, которые не нуждаются в дальнейшем компактировании для проведения структурных и магнитных измерений.

1. Материал и методики измерений

Для исследования использовали тройное соединение GdTiGe (35 at.% Gd–33 at.% Ti–32 at.% Ge) с исходной структурой типа CeScSi (см. таблицу), полученное методом индукционной плавки.

Нанокристаллическая структура была получена методом интенсивной пластической деформации — кручением на наковальнях Бриджмена под давлением 8 GPa при комнатной температуре поворотом на угол 10π.

Структурные и магнитные данные для образцов соединения GdTiGe с различными типами кристаллической решетки

Структура	Пространственная группа	a , nm	c , nm	Тип упорядочения	$T_{C,N}$, К	θ_p , К	μ_{eff} , μ_B
CeFeSi	$P4/nmm$	0.4065(1)	0.7716(2)	Слабый ФМ	412	317	8.3
CeScSi	$I4/mmm$	0.4065(1)	1.5454(1)	ФМ	377	413	8.6

Кривые намагничивания снимали на вибромагнитометре в поле $1.6 \cdot 10^3$ кА/м. Измерения температурной зависимости намагниченности проводили в магнитных весах [6] в вакууме $1.3 \cdot 10^{-2}$ Па в поле 250 кА/м в интервале температур 290–1070 К.

Микроструктуру образцов исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2000EX. Химический состав образцов определяли на сканирующем электронном микроскопе JSM-840 при помощи приставки "Link". Фазовый состав проверяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН 3М по стационарной методике.

2. Результаты исследований

2.1. Магнитные свойства. Измерения коэрцитивной силы показали, что в исходном недеформированном крупнозернистом (КЗ) образце со структурой CeScSi величина H_c не превышает 0.64 кА/м, а в образце с нанокристаллической (НК) структурой H_c увеличивается до 5.2 кА/м.

Кривые намагничивания $\sigma(H)$ приведены на рис. 1. Как видно, ход кривых намагничивания образцов с КЗ (кривая 1) и НК (кривая 2) структурами практически одинаков: в полях до 160 кА/м наблюдается быстрый рост намагниченности, который в дальнейшем выходит на линейный участок. Однако в НК образце величина намагниченности во всем интервале приложенных полей остается существенно меньше намагниченности КЗ образца. Так, например, при $H = 10^3$ кА/м намагниченность КЗ образца в 3.7 раз превышает намагниченность НК образца. Здесь же для сравнения приведена кривая намагничивания образца со структурой CeFeSi, являющегося слабым ферромагнетиком (кривая 3).

Температурная зависимость намагниченности ($\sigma(T)$) для исследуемых структурных состояний приведена на

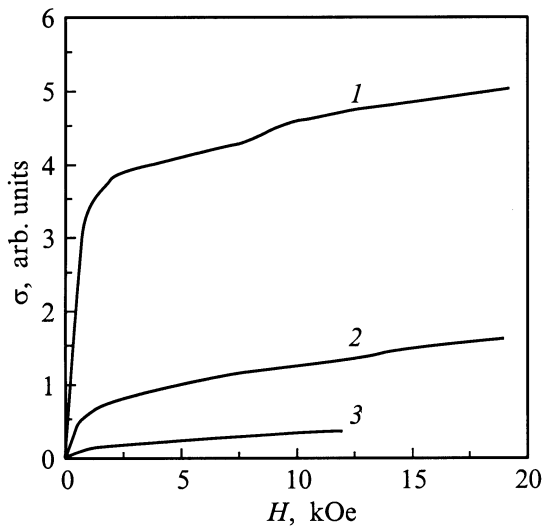


Рис. 1. Кривые намагничивания образцов Gd–Ti–Ge в исходном состоянии (структура типа CeScSi) (1), в нанокристаллическом состоянии (2) и образца со структурой типа CeFeSi (3).

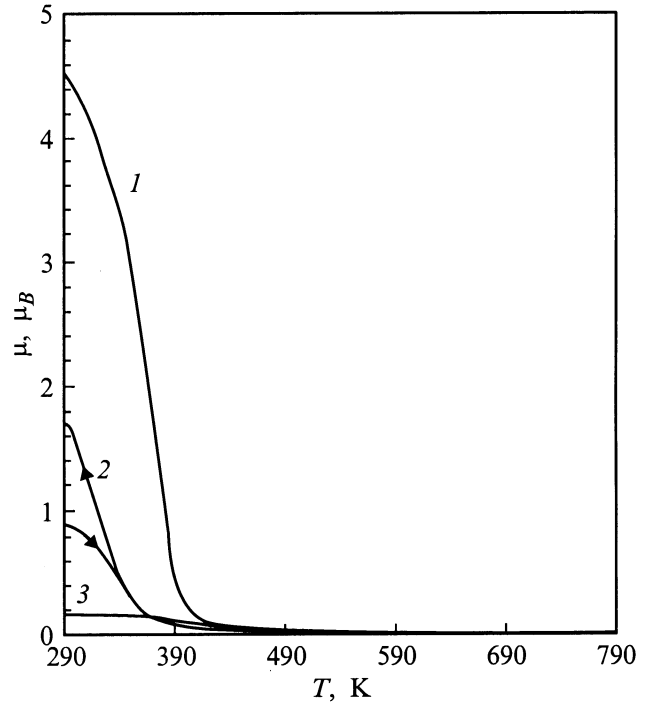


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности образцов Gd–Ti–Ge в исходном состоянии (структура типа CeScSi) (1), в нанокристаллическом состоянии (2) при нагреве и охлаждении и образца со структурой типа CeFeSi (3).

рис. 2. Как видно, величина намагниченности при комнатной температуре для исходного КЗ образца (кривая 1) со структурой CeScSi существенно выше, чем для НК образца (кривая 2). Характер кривых $\sigma(T)$ также несколько отличается: в КЗ образце зависимость $\sigma(T)$ имеет обычный для ферромагнетиков вид, а в НК образце намагниченность уменьшается медленнее. Ферромагнитная точка Кюри, определенная путем экстраполяции наиболее крутого участка кривой $\sigma(T)$ на ось температур, для НК состояния составила 375 К, что на 30 К ниже, чем для КЗ состояния.

Прямой и обратный ход кривой температурной зависимости намагниченности для КЗ образца совпадает полностью. Нагрев и выдержка НК образца при 1070 К в течение 30 min приводят к некоторому повышению намагниченности, как это видно по обратному ходу кривой $\sigma(T)$, однако ферромагнитная точка Кюри при этом не изменяется. Следует отметить, что намагниченность НК образца остается выше намагниченности образца со структурой CeFeSi во всем интервале температур (кривая 3).

2.2. Структурные исследования. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры НК образца приведен на рис. 3. Размер кристаллитов, оцененный по светлопольным снимкам, составляет 10–20 nm. Внутри кристаллитов наблюдается высокая плотность дислокаций. Границы кристаллитов широкие и размытые.

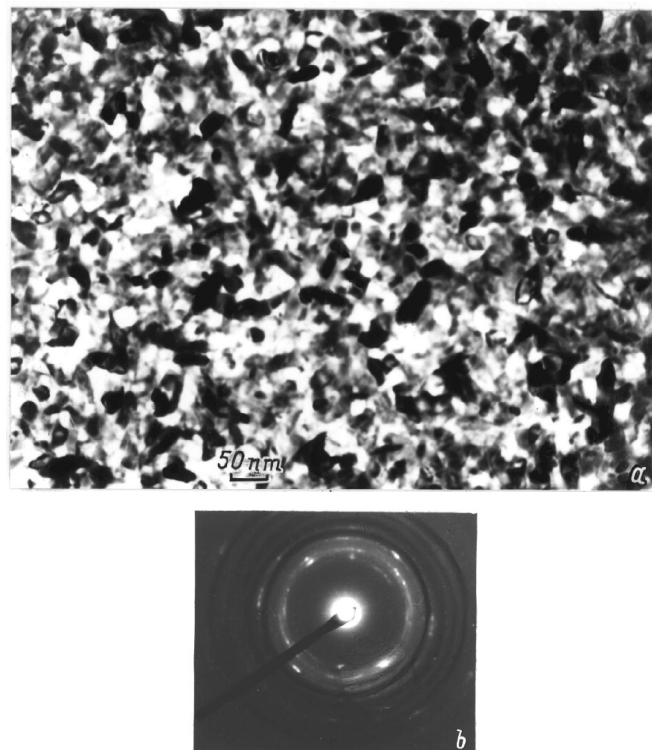


Рис. 3. Тонкая структура и электронограмма нанокристаллического образца Gd-Ti-Ge.

Рентгенографические дифрактограммы образцов приведены на рис. 4. При сравнении дифрактограмм исходного КЗ образца (1) со структурой CeScSi и НК образца (2) видно, что большая часть линий исходной фазы в результате деформации исчезает. Для сравнения приведена также дифрактограмма образца со структурой CeFeSi (3). Видно, что интенсивные отражения на дифрактограмме НК образца соответствуют фазе со структурой CeFeSi. Однако значительное уширение этих линий не позволяет провести количественный анализ фазового состава НК образца. Уширение линий связано, по-видимому, с малым размером кристаллитов и высоким уровнем внутренних напряжений. Учитывая сложный характер кристаллической решетки соединения Gd-Ti-Ge, разделить вклад этих факторов в уширение методом количественного анализа не удастся из-за малой интенсивности линий.

3. Обсуждение

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что магнитные свойства НК и КЗ структурных состояний соединения Gd-Ti-Ge значительно отличаются. В НК образце коэрцитивная сила увеличивается в 8 раз, намагниченность уменьшается в несколько раз. Ферромагнитная точка Кюри, определенная по температурной зависимости намагниченности, на 30 К меньше, чем в КЗ образце. Поскольку все магнитные измерения НК и

КЗ образцов проводились при одинаковых условиях, то обнаруженные отличия могут быть связаны, очевидно, как с разным фазовым составом образцов, так и с особенностями НК структуры, сформировавшейся в результате интенсивной пластической деформации.

Как уже отмечалось выше, отжиг при 1070 К не приводит к существенному изменению характера температурной зависимости намагниченности, хотя, как известно, отжиг при такой высокой температуре на несколько порядков снижает плотность дефектов структуры. Этот факт свидетельствует в пользу предположения, что основной причиной различий магнитных свойств НК и КЗ образцов является превращение части исходной фазы с решеткой типа CeScSi в слабоманнитную фазу с решеткой типа CeFeSi. Значительное уменьшение величины намагниченности образца при переходе в НК состояние, очевидно, также связано с фазовым превращением, причем намагничивание НК образца происходит практически по линейному закону (кривая 2 на рис. 1). Поскольку величина намагниченности НК образца больше намагниченности образца, состоящего

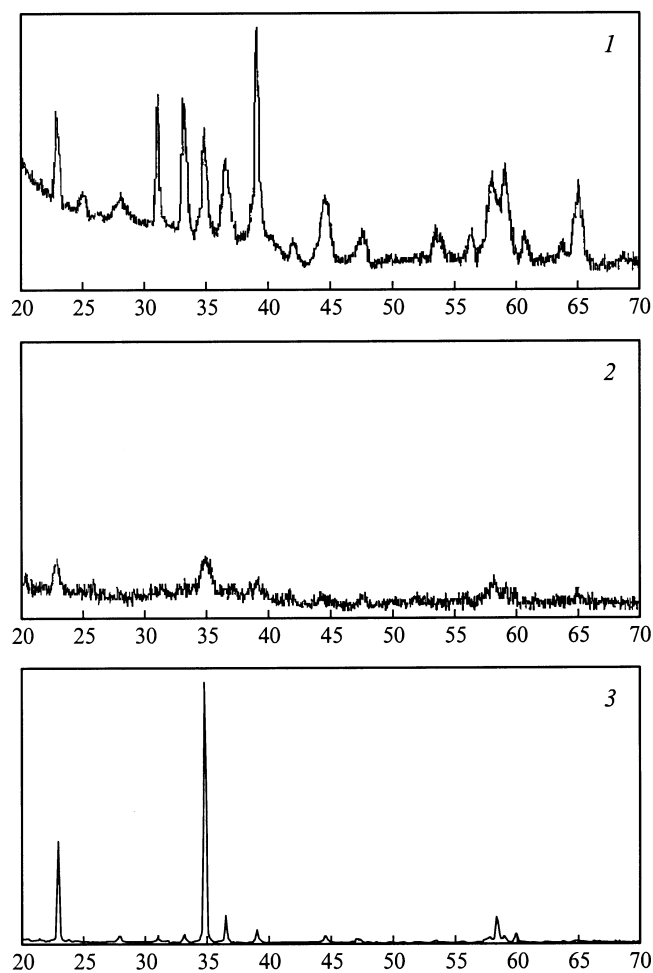


Рис. 4. Рентгенограммы образцов Gd-Ti-Ge в исходном состоянии (структура типа CeScSi) (1), в нанокристаллическом состоянии (2) и образца со структурой типа CeFeSi (3).

только из фазы с решеткой типа CeFeSi, это позволяет заключить, что в результате интенсивной пластической деформации образуется смесь обеих фаз.

Стимулированное деформацией фазовое превращение было обнаружено и в чистом Gd с нанокристаллической структурой, полученной также на наковальнях Бриджмена [6].

Заметное уменьшение точки Кюри в образце с НК структурой на может быть связано с наличием слабомагнитной фазы, поскольку ее температура магнитного упорядочения выше, чем в исходной сильномагнитной фазе. В то же время известно, что уменьшение размера кристаллитов и наличие дефектов приводят к нарушению дальнего порядка, что в свою очередь через обменное взаимодействие приводит к уменьшению как величины намагниченности, так и температуры магнитного упорядочения.

Как уже отмечалось выше, в чистых РЗ ферромагнетиках, подвергнутых интенсивной пластической деформации, наблюдаются похожие изменения магнитных свойств. Эти изменения, как было показано на примере Tb [8], связаны прежде всего с некоторым изменением параметров решетки, высоким уровнем микроискажений решетки и малым размером кристаллитов, что приводит к нарушению периодичности и ослаблению обменного взаимодействия особенно вблизи границ кристаллитов [6,7,9,10]. В отличие от чистых РЗ металлов соединение Gd–Te–Ge обладает очень сложной упорядоченной решеткой, состоящей из чередующихся слоев содержащих и не содержащих РЗ элементы. Взаимодействие между слоями обеспечивает относительно высокую точку магнитного перехода [1–3]. Вместе с тем, как показали недавние исследования упорядоченных интерметаллидных соединений Ni₃Al [11] и TiAl [12], интенсивная пластическая деформация кручением может привести как к частичному, так и полному разупорядочению структуры и формированию твердого раствора. Причем существенное разупорядочение структуры обнаруживается даже после поворота наковален на угол $\sim \pi/2$. Поэтому можно предположить, что деформация на наковальнях Бриджмена образцов Gd–Ti–Ge привела также к частичному разупорядочению структуры. Поскольку максимальные искажения решетки имеют место вблизи границ кристаллитов и в областях скопления дефектов, процесс разупорядочения, связанный с деформацией, развивается, по-видимому, прежде всего вблизи границ кристаллитов и скоплений дислокаций. В этих областях формируется фаза с решеткой типа CeFeSi, проявляющая свойства слабого ферромагнетика.

С другой стороны, такая композитная структура НК образца, состоящая из упорядоченной мало искаженной решетки в центре кристаллитов и разупорядоченной с большими микроискажениями вблизи границ, препятствует смещению границ доменов и вызывает увеличение H_c . Кроме того, разупорядочение структуры уменьшает в целом величину намагниченности и несколько снижает точку магнитных превращений.

Список литературы

- [1] S.A. Nikitin, I.A. Tskhadadze, A.V. Morozkin. Proc. of Moscow Int. Symp. on Magnetism (20–24 June). Moscow, Russia (1999). Pt. 2. P. 368.
- [2] S.A. Nikitin, I.A. Tskhadadze, I.V. Telegina, A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin. J. Magn. Magn. Mater. **183**, 375 (1998).
- [3] I.A. Tskhadadze, V.V. Chernyshev, A.N. Streletskii et al. Materials Reseach Bulletin (including Crystal Engineering) **34**, 10–11, 1773 (1999).
- [4] Kh.Ya. Mulyukov, G.F. Korznikova, S.A. Nikitin. J. of Appl. Phys. **79**, 11, 8584 (1996).
- [5] Kh.Ya. Mulyukov, G.F. Korznikova, R.Z. Sharipov, S.A. Nikitin. Nanostructured Materials **8**, 7, 953 (1997).
- [6] Х.Я. Мулюков, Г.Ф. Корзникова, С.А. Никитин. ФТТ **37**, 8, 2481 (1995).
- [7] Kh.Ya. Mulyukov, G.F. Korznikova, S.A. Nikitin. J. Magn. Magn. Mater. **153**, 241 (1996).
- [8] G.F. Korznikova, Kh.Ya. Mulyukov, I.Z. Sharipov, L.A. Syutina. J. Magn. Magn. Mater. **196–197**, 207 (1999).
- [9] Х.Я. Мулюков, И.З. Шарипов, С.С. Абсалямов. Приборы и техника эксперимента **3**, 149 (1998).
- [10] С.А. Никитин. Магнитные свойства редкоземельных металлов. Изд-во МГУ, М. (1989).
- [11] O. Dimitrov, A.V. Korznikov, G.F. Korznikova, G. Tram. J. Phys. IV France **10**, Pr6–33 (2000).
- [12] A.V. Korznikov, O. Dimitrov, G.F. Korznikova, J.P. Dallas, A. Quivy, R.Z. Valiev, A. Mukherjee. Nanostructured Materials **11**, 1, 17 (1999).