

Влияние межатомных расстояний на магнитное упорядочение соединений $RMnSi$ ($R = La, Y, Sm, Gd$)

© С.А. Никитин, Т.И. Иванова, Ю.А. Овченкова, М.В. Масленникова, Г.С. Бурханов*, О.Д. Чистяков*

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

* Институт металлургии им. А.А. Байкова Российской академии наук,
117334 Москва, Россия

E-mail: ivanova@rem.phys.msu.su

(Поступила в Редакцию 15 мая 2001 г.)

Выявлена зависимость характера магнитного упорядочения соединений $RMnSi$ от расстояния d_{Mn-Mn} между атомами марганца внутри магнитных слоев, расположенных в плоскостях, перпендикулярных оси c . С этой целью были исследованы соединения $SmMnSi$ и $GdMnSi$, для которых эти расстояния находятся вблизи критического значения d_{Mn-Mn} , разделяющего область ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочения соединений $RMnSi$. Введение лантана и иттрия (которые соответственно увеличивают и уменьшают размеры кристаллической ячейки) в редкоземельную подрешетку приводит к появлению магнитных фазовых переходов в этих соединениях.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 00-02-17862) и Федеральной программой поддержки ведущих научных школ (грант № 00-15-96695).

Тройные силициды редкоземельных и переходных металлов представляют собой новый широкий класс магнитоупорядоченных веществ; в последнее десятилетие данные соединения привлекают к себе внимание многих исследователей [1–6]. Соединения $RMnSi$ являются магнетиками с двумя магнитными подрешетками: подрешеткой редкой земли (R) и подрешеткой Mn , причем магнитные атомы располагаются в изолированных слоях, разделенных слоями Si и чередованием $R-Si-Mn_2-Si-R$. Подрешетка Mn , как правило, обладает существенным локализованным магнитным моментом ($1.5-3 \mu_B$) и упорядочена при довольно высоких температурах. При рассмотрении магнитного упорядочения в данных составах необходимо учитывать различные типы обменных взаимодействий: $R-R$, $R-Mn$ и $Mn-Mn$. Следует отметить, что характер магнитного упорядочения соединений $RMnSi$, а также величина и знак обменного интеграла внутри подрешетки Mn сильно зависят от межатомного расстояния $Mn-Mn$ внутри магнитных слоев, расположенных в базисной плоскости тетрагональной кристаллической решетки. Например, для составов $La_{1-x}Y_xMnSi$ с единственной магнитной подсистемой обнаружено, что при расстояниях внутри слоев Mn $d_{Mn-Mn} > 2.88 \text{ \AA}$ происходит антиферромагнитное упорядочение внутри слоев Mn , а при $d_{Mn-Mn} < 2.85 \text{ \AA}$ слои Mn упорядочены ферромагнитно. Кроме того, характер обменной связи между слоями Mn также коррелирует с межатомными расстояниями внутри слоев d_{Mn-Mn} [7].

Цель данной работы — выявление корреляции между межатомными расстояниями d_{Mn-Mn} как внутри слоев Mn , так и между слоями Mn и характером магнитного упорядочения соединений $RMnSi$ ($R = Sm$ и Gd) при замещениях в редкоземельной подрешетке.

1. Методика эксперимента и образцы

Сплавы соединений $RMnSi$ ($R = Sm, Y, La, Gd$) были получены в электродуговой печи сплавлением шихты на медном водоохлаждаемом поду с вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона. Приготовленные сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре $800-850^\circ\text{C}$ в течение $100-150$ часов. Химический состав соединений определялся методом рентгенофлуоресцентного анализа. Однофазность соединений контролировалась рентгеновским методом с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием CuK_α -излучения. Анализ дифрактограмм порошков показал, что исследуемые поликристаллические соединения однофазны и имеют простую тетрагональную структуру типа $CeFeSi$. Параметры решетки образцов рассчитывались по дифрактограммам с точностью $\Delta a = \pm 0.001 \text{ \AA}$, $\Delta c = \pm 0.003 \text{ \AA}$.

В настоящей работе проводились измерения удельной намагниченности исследуемых соединений в статических магнитных полях (до 13.5 kOe) в интервале температур $77-350 \text{ K}$. Методика измерений подробно описана в [8].

2. Экспериментальные результаты

Для решения поставленной задачи были проведены исследования образцов соединений $SmMnSi$ и $GdMnSi$ с замещениями гадолиния и самария немагнитными редкоземельными элементами иттрием и лантаном.

Ферримагнитное упорядочение $GdMnSi$ при температурах ниже температуры Кюри, равной 310 K (рис. 1), было обнаружено ранее при исследовании температурной и полевой зависимостей удельной намагниченности

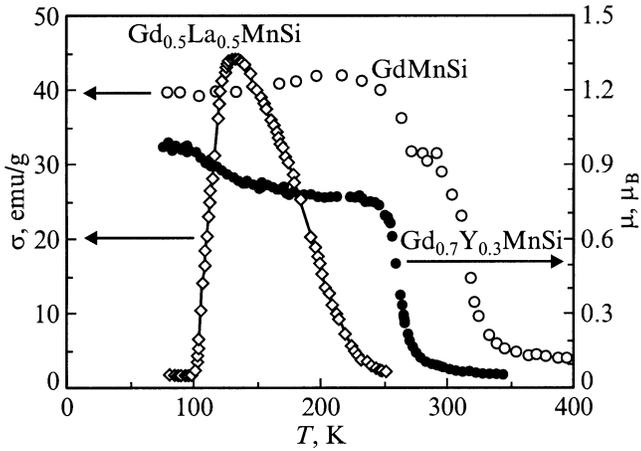


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности соединений $Gd_{0.5}La_{0.5}MnSi$ в поле 2 кОе, $GdMnSi$ и $Gd_{0.7}Y_{0.3}MnSi$ в поле 1.5 кОе.

ти σ [1]. В области T_c наблюдается линейная зависимость H/σ от σ^2 , характерная для ферримагнитного и ферромагнитного упорядочений. Этот экспериментальный факт позволяет сделать вывод о ферримагнитном упорядочении магнитных моментов подрешеток Mn и Gd при $T < T_c$.

Замещение гадолиния лантаном существенно изменяет магнитные фазовые переходы в соединениях $La_{1-x}Gd_xMnSi$. Например, $La_{0.5}Gd_{0.5}MnSi$ демонстрирует два перехода: антиферромагнетизм–ферримагнетизм при $T_1 = 100$ К и ферримагнетизм–парамагнетизм при $T_c = 180$ К (рис. 1). При увеличении концентрации гадолиния ($x > 0.5$) магнитный момент подрешетки гадолиния возрастает, в то время как обменное взаимодействие между ионами Gd и Mn остается антиферромагнитным. Это приводит к разрушению антиферромагнитной обменной связи между подрешетками Mn, магнитный момент которых ориентируется антипараллельно магнитному моменту подрешетки Gd. Таким образом, взаимодействие подрешеток Mn и Gd приводит к ферримагнитному упорядочению соединения $Gd_xLa_{1-x}MnSi$. Появление антиферромагнетизма у составов с $0.5 < x < 0.6$, по-видимому, связано с тем, что при понижении температуры (при $T < T_1$) отрицательное обменное взаимодействие между слоями Mn превышает обменное взаимодействие между слоями Mn и Gd, вследствие чего ниже T_1 возникает антиферромагнитное упорядочение подрешеток марганца. Существование положительной парамагнитной температуры Кюри θ_p указывает на преобладание положительного обменного взаимодействия внутри слоев Mn и Gd над отрицательным обменом между слоями.

Замещение гадолиния иттрием (соединение $Gd_{0.7}Y_{0.3}MnSi$) приводит к уменьшению намагниченности. Как видно, характер кривых температурной зависимости намагниченности подобен $\sigma(T)$ для $GdMnSi$, хотя точка перегиба на кривых отсутствует. Можно заключить, что малые добавки иттрия не изменяют в

основном характер магнитного упорядочения соединения $Gd_{0.7}Y_{0.3}MnSi$, которое остается ферримагнетиком при $T < T_c = 260$ К.

Далее рассмотрим температурные зависимости намагниченности соединений $Sm_{1-x}R_xMnSi$ с $R = La, Y$, измеренные в магнитном поле $H = 10$ кОе (рис. 2).

Комплексные исследования кристаллических, магнитных и электрических свойств соединения $SmMnSi$ представлены в работе [9]. Температурная зависимость намагниченности данного состава демонстрирует аномальное поведение, которое характеризуется большим температурным гистерезисом, двумя магнитными фазовыми переходами и точкой магнитной компенсации (рис. 2, а). Эти аномалии также проявляются на температурных зависимостях удельного электросопротивления и теплового расширения. Объяснение такого поведения намагниченности можно дать на основе модели, в соответствии с которой при $T < T_N$ ($T_N = 240$ К) возникает слабый ферромагнитный момент подрешетки Mn μ_{Mn} , который индуцирует магнитный момент подрешетки Sm μ_{Sm} с ориентацией, противоположной μ_{Mn} . Величина магнитного момента μ_{Sm} возрастает при пониже-

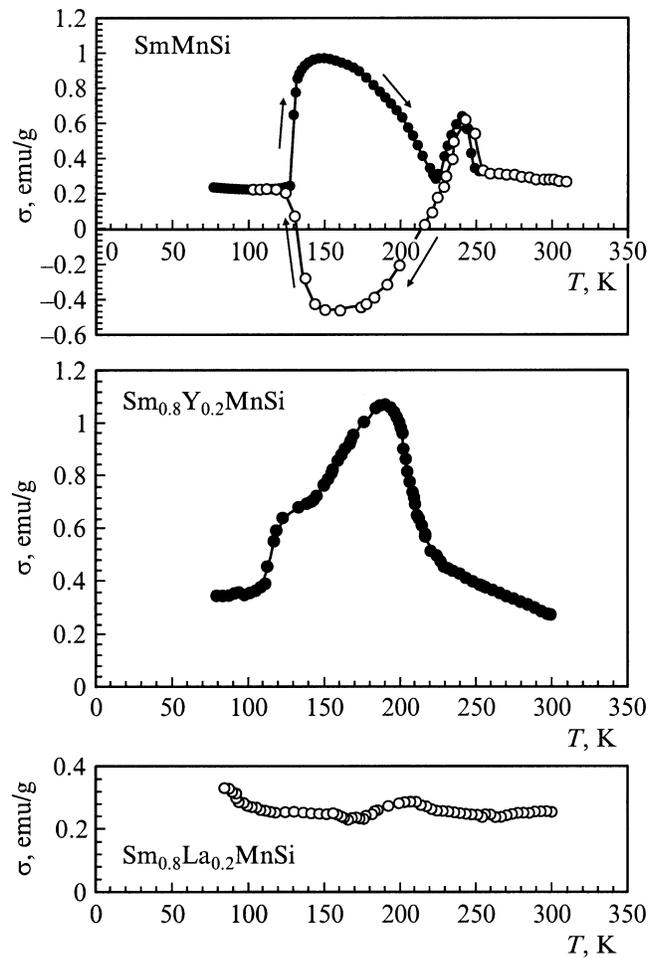


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности соединений $SmMnSi$, $Sm_{0.8}Y_{0.2}MnSi$ и $Sm_{0.8}La_{0.2}MnSi$.

Параметры кристаллической ячейки a и c , межатомные расстояния внутри слоев Mn d_{Mn-Mn} , тип и температуры магнитного упорядочения исследованных соединений $RMnSi$ ($R = La, Y, Sm, Gd$)

Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$d_{Mn-Mn}, \text{Å}$	Тип и температуры магнитного упорядочения	
$Sm_{0.8}La_{0.2}MnSi$ $SmMnSi$	4.051 (4)	7.198 (6)	2.864	АФМ	$T_N \approx 195 \text{ K}$
	4.044 (4)	7.159 (7)	2.860	АФМ	$T_1 = 130 \text{ K}$
$Sm_{0.8}Y_{0.2}MnSi$	4.033 (2)	7.133 (6)	2.852	Угловая фаза	$T_N = 250 \text{ K}$
				АФМ	$T_1 = 115 \text{ K}$
$Gd_{0.5}La_{0.5}MnSi$	4.11	7.275	2.906	Угловая фаза	$T_N = 205 \text{ K}$
				АФМ	$T_1 = 100 \text{ K}$
$Gd_{0.7}Y_{0.3}MnSi$ $Gd_{0.7}Sm_{0.3}MnSi$ $GdMnSi$	4.052	7.005	2.865	ФМ	$T_C = 180 \text{ K}$
	4.013 (4)	7.172 (7)	2.838	ФМ	$T_C = 260 \text{ K}$
	4.016 (1)	7.160 (1)	2.840	ФМ	$T_C = 295 \text{ K}$
				ФМ	$T_C = 310 \text{ K}$

нии температуры быстрее, чем μ_{Mn} . При температуре $T_k = 215 \text{ K}$ μ_{Sm} оказывается равным μ_{Mn} , в результате чего возникает компенсация магнитного момента соединения. Понижение температуры приводит к резкому уменьшению коэрцитивности данного состава. Внешнее магнитное поле 10 kOe недостаточно для перемагничивания образца в интервале температур $130-220 \text{ K}$, и магнитный момент в этом поле становится отрицательным. В районе $T < 130 \text{ K}$ в результате антиферромагнитного упорядочения подрешеток Mn происходит фазовый переход 1 рода в антиферромагнитную фазу с нулевым спонтанным магнитным моментом. Для выявления корреляции знака интеграла обменного взаимодействия в подрешетках марганца и величины межатомных расстояний d_{Mn-Mn} были определены параметры тетрагональной кристаллической решетки, тип и температуры магнитного упорядочения исследованных составов (см. таблицу).

Введение Y (состав $Sm_{0.8}Y_{0.2}MnSi$) приводит к небольшому уменьшению межатомных расстояний. Характер магнитного упорядочения данного состава близок к зависимости для исходного состава $SmMnSi$, а температуры магнитных фазовых переходов от антиферромагнитной фазы к неколлинеарной (T_1) и из неколлинеарной антиферромагнитной фазы в парамагнитную (T_N) несколько смещаются в область низких температур (рис. 2). Широкого температурного гистерезиса с отрицательными значениями намагниченности, характерного для соединения $SmMnSi$, в магнитном поле 10 kOe для состава $Sm_{0.8}Y_{0.2}MnSi$ обнаружить не удалось.

Исследование магнитных свойств состава $Sm_{0.8}La_{0.2}MnSi$ показало, что это соединение является антиферромагнетиком с максимумом намагниченности и восприимчивости при температуре Нееля $T_N = 195 \text{ K}$.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Сопоставление результатов исследования магнитных свойств и кристаллической структуры соединений $RMnSi$ показывает зависимость характера магнитного упорядо-

чения от межатомных расстояний d_{Mn-Mn} внутри слоев Mn, расположенных в базисных плоскостях, перпендикулярных тетрагональной оси c (см. таблицу). Для составов $SmMnSi$ и $GdMnSi$ эти расстояния находятся вблизи критического значения d_{Mn-Mn} , разделяющего область ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочения соединений $RMnSi$. Например, соединения $SmMnSi$ и $Sm_{0.8}Y_{0.2}MnSi$, межатомные расстояния которых больше критического, обладают антиферромагнитным упорядочением при температурах $T < T_N$. Можно предположить, что в замещенных соединениях $Sm_{0.8}Y_{0.2}MnSi$ и $Sm_{0.8}La_{0.2}MnSi$ в области низких температур $T < 77 \text{ K}$ возникает магнитное упорядочение, в котором сосуществуют две составляющие магнитного момента иона марганца μ_{Mn} : одна компонента направлена вдоль тетрагональной оси $[001]$, другая расположена в базисной плоскости (001) , что, возможно, приводит к возникновению неколлинеарной структуры в этих составах.

Для составов $GdMnSi$, $Gd_{0.7}Y_{0.3}MnSi$ и $Gd_{0.7}Sm_{0.3}MnSi$ расстояние d_{Mn-Mn} меньше критического (2.85 Å), для них характерно ферромагнитное упорядочение с высокими значениями намагниченности.

При замещении гадолиния лантаном увеличивается расстояние d_{Mn-Mn} и усиливается антиферромагнитное обменное взаимодействие внутри марганцевой подсистемы, в результате чего в замещенных составах $La_{1-x}Gd_xMnSi$ при $x < 0.5$ наблюдаются два перехода: парамагнетизм–ферромагнетизм при температуре Кюри T_C и при дальнейшем понижении температуры переход ферромагнетизм–антиферромагнетизм (температура T_1). Например, для состава $La_{0.5}Gd_{0.5}MnSi$ d_{Mn-Mn} оказывается равным 2.906 Å (больше критического 2.85 Å), что приводит к возникновению антиферромагнитного состояния в области низких температур при $T < 100 \text{ K}$.

В соединениях с магнитной редкоземельной подрешеткой существенное влияние на магнитное упорядочение должно оказывать взаимодействие между редкоземельной и марганцевой подрешетками ($R-Mn$). Поскольку разность между обменной энергией подрешеток Mn

в антиферромагнитном и ферримагнитном состояниях является небольшой, то возрастающее с понижением температуры обменное взаимодействие $R-Mn$ приводит к магнитным фазовым переходам ферромагнетизм–антиферромагнетизм.

Список литературы

- [1] С.А. Никитин, О.В. Некрасова, И.Т. Иванова, Ю.Ф. Попов, Р.С. Торчинова. ФТТ **33**, 6, 1640 (1991).
- [2] R. Welter, G. Venturini, B. Malaman. *J. Alloys Compounds* **206**, 55 (1994).
- [3] R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman. *J. Alloys Compounds* **210**, 273 (1994).
- [4] A. Szytula. *Crystall structures and magnetic properties of RTX rare earth intermetallics*. Jagiellonian University Press, Krakov, Poland (1998). 82 p.
- [5] S.A. Nikitin, T.I. Ivanova, I.A. Tskhadadze, K.P. Skokov, I.V. Telegina. *J. Alloys Compounds* **280**, 1, 16 (1998).
- [6] S.A. Nikitin, I.A. Tskhadadze, A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin. *J. Magn. Magn. Mater.* **196**, 1, 632 (1999).
- [7] I. Ijjaali, R. Welter, G. Venturini, B. Malaman, E. Ressouche. *J. Alloys Compounds* **270**, 63 (1998).
- [8] Ю.А. Овченкова. Дисс. канд. физ.-мат. наук. МГУ, М. (2000).
- [9] S.A. Nikitin, I.A. Tskhadadze, M.V. Makarova, A.V. Morozkin. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, 6, L23 (1999).