

PACS numbers: 64.70.dj, 75.30.Cr, 75.30.Et, 75.50.Cc, 75.50.Mm

Изучение магнитных свойств интерметаллидов в системе Er–Cu в твёрдом и жидком состоянии

О. К. Кувандигов, Х. О. Шакаров, З. М. Шодиев, Б. У. Амонов,
А. Абдурахмонов

Самаркандский государственный университет,
Университетский бульвар, 15,
703004 Самарканд, Узбекистан

Методом Фарадея впервые исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости интерметаллических соединений в системе Er–Cu в широком интервале температур от комнатной до 1600°C, охватывающем твёрдое состояние, процесс плавления и жидкое состояние этих соединений. Установлено, что для изученных соединений зависимость $\chi(T)$ подчиняется линейному закону Кюри–Вейсса как в твёрдом, так и в жидком состояниях. Обработкой зависимости $\chi^{-1}(T)$ соединений рассчитаны парамагнитная температура Кюри θ_p , константа Кюри–Вейсса C и эффективные числа магнитных моментов $\mu_{\text{эф}}$, приходящиеся на атом эрбия. Полуэмпирически вычислено значение параметра косвенного обменного взаимодействия в изученных соединениях.

Методом Фарадея вперше досліджено температурну залежність магнетної сприйнятливості інтерметалевих сполук у системі Er–Cu в широкому інтервалі температур від кімнатної до 1600°C, який охоплює твердий стан, процес топлення та рідкий стан цих сполук. Установлено, що для вивчених сполук залежність $\chi(T)$ підпорядковується лінійному закону Кюри–Вейсса як у твердому, так і в рідкому станах. Обробленням залежності $\chi^{-1}(T)$ сполук розраховано парамагнетну температуру Кюри θ_p , константу Кюри–Вейсса C та ефективні числа магнетних моментів $\mu_{\text{эф}}$, які припадають на атом ербію. Напівемпірично розраховано значення параметра непрямої обмінної взаємодії у вивчених сполуках.

Temperature dependence of the magnetic susceptibility $\chi(T)$ of Er–Cu intermetallic compounds is investigated for the first time by the Faraday method within the wide temperature range from the room temperature to 1600°C that covers the solid state, melting process, and the liquid state of the compounds. As found, the $\chi(T)$ dependence for the investigated samples obeys the linear Curie–Weiss law in the solid and liquid states. Experimental data of $\chi^{-1}(T)$ are used to calculate the magnetic parameters of the investigated sam-

ples: paramagnetic Curie temperature θ_p , Curie–Weiss constant C , and effective magnetic moment μ_{ef} per Er atom. The parameter of indirect exchange interaction for the investigated samples is determined by semi-empirical calculation.

Ключевые слова: магнитная восприимчивость, обменное взаимодействие, магнитный момент, плавление, парамагнитная температура.

(Получено 26 марта 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В изолированных атомах (ионах) редкоземельных металлов (РЗМ) происходит последовательная застройка ранее пропущенного $4f$ -слоя электронной оболочки. Этот слой лежит глубоко и экранирован от внешних воздействий слоем $5s^25p^6$ даже в кристаллическом состоянии РЗМ. Поэтому прямое обменное взаимодействие между электронами $4f$ -слоев почти невозможно. Однако исследования показывают, что РЗМ и их соединения с другими металлами обладают магнитным упорядочением, обусловленным косвенным обменным взаимодействием локализованных в узлах кристаллической решетки электронов этих слоев через электроны проводимости — взаимодействием РККИ (Рудермана–Киттеля–Касуя–Йосиды) [1–4].

Магнитная восприимчивость РЗМ и соединений на их основе непосредственно отражает энергетические характеристики обменного взаимодействия, особенности заполнения $4f$ -оболочки, их трансформацию с изменением состава и структуры, а также степень их локализации. Представляет большой научный и практический интерес изучение влияния других металлов на квантовое состояние $4f$ -электронов РЗМ при высоких температурах, охватывающих их твердое и жидкое состояния.

На сегодня выполнено достаточно много экспериментальных работ по исследованию магнитных свойств чистых РЗМ и соединений на их основе при температурах ниже 20°C . Немало работ посвящено изучению магнитных свойств чистых РЗМ в твердом парамагнитном состоянии в интервале температур 20 – 1200°C . Эти исследования обобщены в работах [5–7]. В работе [8] исследованы магнитные свойства Er в твердом и жидком состояниях. Магнитные свойства соединений на основе РЗМ при высоких температурах, охватывающих их твердое состояние, процесс плавления и жидкое состояние, изучены недостаточно. Такие исследования имеют важное прикладное и теоретическое значение.

Цель данной работы — экспериментальное исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ эрбия и его соединений с медью в интервале высоких температур, охватывающих их твердое состояние, процесс плавления и жидкое состояние,

и проверка применимости теории парамагнетизма Ван Флека [9] и РККИ [1–4] для данных объектов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Магнитная восприимчивость образцов системы Er–Cu измерялась методом Фарадея с помощью высокотемпературных маятниковых весов в твердом и жидком состояниях в широком интервале температур от комнатной до 1600°C. Методика измерения магнитной восприимчивости подробно изложена в [10, 11]. Максимальная относительная ошибка измерения χ не превышала 3%.

Экспериментальные зависимости $\chi^{-1}(T)$ представлены на рис. 1. Следует отметить, что результаты наших измерения для чистого Er удовлетворительно соответствуют результатам измерений работ [5, 8]. Анализ зависимостей $\chi^{-1}(T)$ показывает (см. рисунок), что для всех образцов они имеют линейный характер как в твердом, так и в жидком состояниях. Это свидетельствует о том, что зависимость $\chi(T)$ всех образцов подчиняется закону Кюри–Вейсса:

$$\chi = C/(T - \theta_p), \quad (1)$$

где C — постоянная Кюри–Вейсса, θ_p — парамагнитная температура Кюри.

Из рисунка видно, что плавление чистого Er и изученных соединений меняет ход их зависимостей $\chi^{-1}(T)$ слабым скачком и увели-

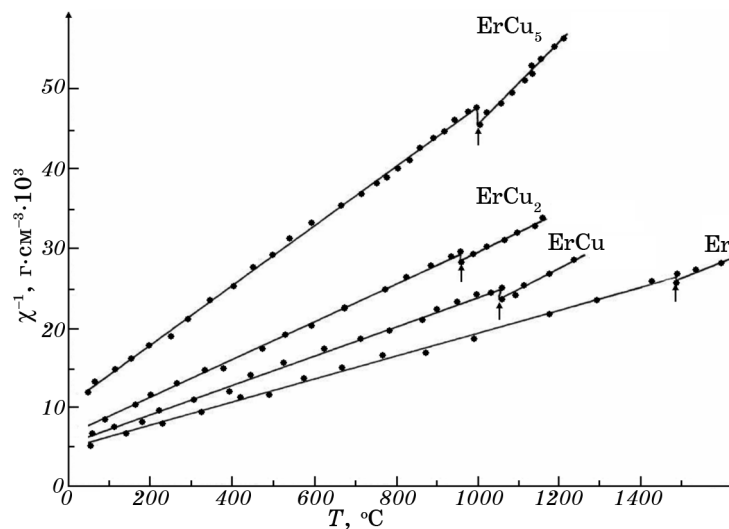


Рис. 1. Зависимости $\chi^{-1}(T)$ для образцов системы Er–Cu.

чивает наклон этих зависимостей (температуры плавления изучаемых образцов определяли по диаграмме состояния системы Er–Cu [12]). Отсюда можно сделать вывод, что квантовое состояние $4f$ -электронов в изученных объектах в процессе их плавления почти не изменяется.

Обработкой методом наименьших квадратов экспериментальных зависимостей $\chi^{-1}(T)$ исследуемых образцов определены их основные магнитные характеристики: θ_p — парамагнитная температуры Кюри, C — постоянная Кюри–Вейсса, а затем по значению C были вычислены эффективные числа магнитных моментов $\mu_{\text{эф}}$, приходящихся на атом эрбия по формуле [1, 13]:

$$\mu_{\text{эф}} = 2,83 \left[C \left(M_1 + \frac{xM_2}{100-x} \right) \right]^{1/2} \mu_B, \quad (2)$$

где M_1 и M_2 — атомная масса первого (магнитоактивного — Er) и второго (немагнитного — Cu) металлов соответственно, x — содержание меди в ат. %. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Анализ данных в таблице показывает, что значение $\mu_{\text{эф}}$ для эрбия и изученных соединений меняется при плавлении незначительно и близко к теоретическому значению $\mu_J = 9,59\mu_B$ для свободного иона Er^{+3} , рассчитанному по формуле

$$\mu_J = g_J [J(J+1)]^{1/2} \mu_B, \quad (3)$$

где g_J — спектроскопический фактор Ланде, J — полный механический момент основного состояния иона Er^{+3} . Это свидетельствует о том, что квантовое состояние $4f$ -электронов, ответственное за магнитные свойства изученных образцов, находится в состоянии близком к состоянию у свободного Er^{+3} во всем исследуемом интервале температур.

Теория парамагнетизма Ван Флека для постоянной C , входящей в формулу эмпирического закона Кюри–Вейсса (1), даёт следующее

ТАБЛИЦА 1. Магнитные характеристики образцов системы Er–Cu.

Образец	Твердое состояние				Жидкое состояние			
	θ_p, K	$C \cdot 10^3, \text{Г}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{K}$	$\mu_{\text{эф}}, \mu_B$	$A/k_B, \text{K}$	θ_p, K	$C \cdot 10^3, \text{Г}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{K}$	$\mu_{\text{эф}}, \mu_B$	$A/k_B, \text{K}$
Er	57	70,3	9,7	67,06	113	66,7	9,45	132,9
ErCu	-17	51,4	9,74	-40	448	36,4	8,2	1054
ErCu ₂	8	39,4	9,64	28,57	53	33,8	8,92	189,3
ErCu ₅	≈ 0	25,4	9,93	≈ 0	403	18,46	8,47	2812

выражение [1, 9]:

$$C = \frac{N_A \mu_J^2}{M 3k_B}, \quad (4)$$

где N_A — число Авогадро, k_B — постоянная Больцмана.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что магнитные свойства изученных образцов объясняются в рамках теории парамагнетизма Ван Флека, основанной на модели свободных трехзарядных ионов редкоземельных металлов.

Из таблицы видно, что значения $\mu_{эф}$ зависят от концентрации меди сложным образом, т.е. здесь не наблюдается общая закономерность. Значения температуры θ_p исследуемых соединений меньше по величине, чем у чистого Er, и зависят от концентрации атомов меди в них так же, как $\mu_{эф}$, сложным образом.

Известно, что парамагнитная температура Кюри является энергетической характеристикой косвенного обменного взаимодействия магнитных моментов до магнитного фазового перехода порядок-беспорядок (парамагнетизм). В рамках теории РККИ, использованием представления молекулярного поля для объяснения экспериментальных значений парамагнитной температуры Кюри РЗМ получено [1, 7, 14, 15] следующее выражение:

$$\theta_p = \frac{3\pi n^2}{k_B \Omega^2 E_F} A_{sf}^2(0) G \sum_{n \neq m} F(2k_F |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|), \quad (5)$$

где n — концентрация электронов проводимости на атом, Ω — атомный объем, $A_{sf}(0)$ — интеграл s - f -обменного взаимодействия, не зависящий от \mathbf{k}_F , E_F и \mathbf{k}_F — энергия и волновой вектор на поверхности Ферми, $|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|$ — расстояние между магнитными ионами в узлах n и m , $F(2k_F |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|) = F(y)$ — функция Рудермана-Киттеля, определяемая выражением

$$F(y) = (y \cos y - \sin y) / y^4, \quad (6)$$

$$G = (g_J - 1)^2 J(J + 1), \quad (7)$$

G — фактор де Жена [14] для РЗМ, g_J — фактор Ланде.

В рамках теории РККИ для вычисления интеграла (параметра) косвенного обменного взаимодействия получено следующее выражение [1, 7]:

$$A = \frac{9\pi n^2}{E_F \Omega^2} A_{sf}^2(0) \sum_{n \neq m} F(2k_F |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|). \quad (8)$$

Экспериментально полученные значения θ_p были использованы для

нахождения зависимости A от содержания меди в изученных соединениях.

Фактор G для изученных соединений можно определить выражением

$$G = (1 - x)G_{\text{Er}} + xG_{\text{Cu}}, \quad (9)$$

где G_{Er} и G_{Cu} — факторы де Жена для Er и Cu соответственно, x — содержание ионов Cu в атомных долях.

Отмеченное выше удовлетворительное соответствие экспериментальных значений $\mu_{\text{эф}}$ со значением магнитного момента свободного иона Er^{+3} свидетельствует о том, что энергетический интервал между основным и первым возбужденным уровнем электронов $4f$ -оболочек велик по сравнению с тепловой энергией и заселенность возбужденного уровня мала. Поэтому, при расчетах $G_{\text{РЗМ}}$ можно использовать значение J и g_J для основного уровня иона Er^{+3} ($J = 15/2$, $g_J = 6/5$).

Поскольку основному состоянию одновалентного иона меди соответствует терм 1S_0 , то $G_{\text{Cu}} = 0$. Учитывая это, из выражений (5), (8) и (9) находим

$$A / k_B = 3\theta_p / [(1 - x)G_{\text{РЗМ}}]. \quad (10)$$

Вычисленные значения параметра A/k_B по этой формуле приведены также в таблице, из которой видно, что значение этого параметра с изменением концентрации атомов меди изменяется без какой-либо закономерности как для твердого, так и для жидкого состояний соединений.

3. ВЫВОДЫ

1. Впервые изучены зависимости $\chi(T)$ интерметаллических соединений ErCu , ErCu_2 и ErCu_5 в твердом и жидком состояниях. По экспериментальным зависимостям $\chi^{-1}(T)$ определены основные магнитные характеристики: парамагнитная температура Кюри, константа Кюри–Вейсса и эффективные значения магнитных моментов, приходящих на атом Er ($\mu_{\text{эф}}$).

2. Установлено, что для изученных соединений величина $\mu_{\text{эф}}$ изменяется незначительно и близка к теоретическому значению свободных ионов Er^{+3} . Это свидетельствует о том, что $4f$ -электроны, ответственные за магнитные свойства этих соединений, имеют сходные конфигурации и квантовые числа в их твердом и жидком состояниях. Ионы Er^{+3} в конденсированном состоянии ведут себя как свободные ионы, и их парамагнитное состояние удовлетворительно описывается теорией парамагнетизма Ван Флека для свободных

ионов РЗМ.

3. Полуэмпирической оценкой значения параметра косвенного обменного взаимодействия установлено, что для изученных соединений характерно обменное взаимодействие типа РККИ, как и для чистых РЗМ.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
2. M. A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.*, **96**, No. 1: 99 (1954).
3. T. A. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.*, **16**, No. 1: 45 (1956).
4. K. Yosida, *Phys. Rev.*, **106**, No. 5: 893 (1957).
5. S. Arajs and D. S. Miller, *Appl. Phys.*, **31**, No. 5: 3255 (1960).
6. С. Аражс, Р. В. Кольвин, *Новые исследования редкоземельных металлов* (Москва: Мир: 1964).
7. К. Тейлор, *Интерметаллические соединения редкоземельных металлов* (Москва: Мир: 1974).
8. X. O. Шакаров, *Известия вузов. Физика*, № 12: 7 (2004).
9. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Oxford: Oxford Univ. Press: 1932).
10. О. К. Кувандилов, X. O. Шакаров, К. М. Иргашев, *Оптико-акустические, электрические, магнитные исследования конденсированных сред* (Самарканд: Издательство Самаркандского университета: 1982).
11. О. К. Кувандилов, *Магнитные и кинетические свойства конденсированных сплавов и соединений на основе переходных и редкоземельных металлов* (Ташкент: ФАН: 2009).
12. Н. П. Лякишев, *Диаграммы состояния двойных металлических систем* (Москва: Машиностроение: 1997), т. 2, с. 1024.
13. В. А. Антропов, И. З. Радовский, С. П. Давгополь, П. В. Гельд, *УФЖ*, **21**, № 3: 360 (1976).
14. P. G. De Gennes, *Comptes Rendus*, **247**: 836 (1958).
15. Y. Rocher, *Phys. Chem. Sol.*, **23**: 1621 (1962).