

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

Исследование магнитных свойств интерметаллидов в системе РЗМ–In в твёрдом и жидком состояниях

О. К. Кувандилов, Х. О. Шакаров, А. Абдурахмонов

Самаркандский государственный университет,
бульв. Университетский, 15,
703004 Самарканд, Узбекистан

Методом Фарадея впервые исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ редкоземельных металлов (РЗМ — Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) и их соединений с In в широком интервале температур 20–1700°C, охватывающем твёрдое состояние, процесс плавления и жидкое состояние этих соединений. Установлено, что для всех изученных соединений зависимость $\chi(T)$, за исключением соединений системы Gd–In, подчиняется линейному закону, а для соединений системы Gd–In — модифицированному закону Кюри–Вейсса, как в твёрдом, так и в жидком состояниях. По зависимости $\chi^{-1}(T)$ соединений рассчитаны парамагнитная температура Кюри θ_p , константа Кюри–Вейсса C , температурно-независимая компонента восприимчивости χ_0 и эффективные числа магнитных моментов μ_{eff} , приходящихся на атом РЗМ. Показано, что парамагнитные состояния изученных образцов удовлетворительно описываются теорией парамагнетизма Ван Флека.

Методом Фарадея вперше досліджено температурну залежність магнетної сприйнятливості $\chi(T)$ рідкісноземельних металів (РЗМ — Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) та їх сполук з In в широкому інтервалі температур 20–1700°C, що охоплює твердий стан, процес топлення і рідкий стан цих сполук. Установлено, що для всіх вивчених сполук залежність $\chi(T)$, за виключенням сполук системи Gd–In, підпорядковується лінійному закону, а для сполук системи Gd–In — модифікованому закону Кюри–Вейсса, як у твердому, так і в рідкому станах. За залежністю $\chi^{-1}(T)$ сполук розраховано парамагнетну температуру Кюри θ_p , константу Кюри–Вейсса C , температурно-незалежну компоненту сприйнятливості χ_0 та ефективні числа магнетних моментів μ_{eff} , що припадають на атом РЗМ. Показано, що парамагнетні стани вивчених зразків задовільно описуються теорією парамагнетизму Ван Флека.

Temperature dependence of the magnetic susceptibility, $\chi(T)$, of rare-earth metals (REM: Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) and their compounds with In is inves-

tigated for the first time by the Faraday method within the wide temperature range 20–1700°C that covers the solid state, melting process, and the liquid state of the compounds. As found for the investigated samples, the $\chi(T)$ dependence obeys the linear Curie–Weiss law, except for Gd–In compounds, where this dependence obeys the modified Curie–Weiss law in both the solid state and the liquid one. Experimental data of $\chi^{-1}(T)$ are used to calculate the paramagnetic Curie temperature (θ_p), Curie–Weiss constant (C), temperature independent component of susceptibility (χ_0), and effective magnetic moment per REM atom (μ_{eff}). As shown, the paramagnetic states of the studied samples can be described satisfactory in terms of the Van Vleck’s theory of paramagnetism.

Ключевые слова: редкоземельный металл, магнитная восприимчивость, магнитный момент, парамагнитная температура, плавление, жидкое состояние.

(Получено 26 марта 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В свободных 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. Наличие $4f$ -электронов в РЗМ и их соединениях определяет особенности их физических, в том числе магнитных свойств этих материалов, которые находят широкое практическое применение в различных областях техники.

Магнитная восприимчивость РЗМ и соединений на их основе непосредственно отражает энергетические характеристики обменного взаимодействия (θ_p), особенности заполнения $4f$ -оболочек, их трансформацию с изменением состава и структуры, а также степень их локализованности.

Проведено достаточно много экспериментов по исследованию магнитных свойств чистых РЗМ при температурах ниже 20°C. Много работ посвящено изучению их магнитных свойств в твёрдом парамагнитном состоянии в интервале температур 20–1200°C [1–5] и их соединений с немагнитными металлами, в том числе с индием (например, РЗМ₂In [6], РЗМIn [7], РЗМIn₃ [8]) в их магнитноупорядоченном состоянии при температурах ниже 20°C. Результаты этих исследований обобщены в обзорах [5, 9, 10]. Число работ, посвященных изучению магнитных свойств чистых РЗМ в жидком состоянии и их соединений с In выше 20°C, крайне ограничено [11–14]. Такие исследования имеют важное научное значение для развития теории электронного строения и магнетизма соединений РЗМ с немагнитными металлами при высоких температурах, охватыва-

ющих их жидкое состояние.

Целью настоящей работы является изучение влияния немагнитного металла (индия) на электронные и магнитные характеристики тяжёлых РЗМ (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) путем измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$, и проверка применимости теории парамагнетизма Ван Флека [15] в широком интервале высоких температур, охватывающих и жидкое состояние. Настоящая статья является продолжением и обобщением наших исследований в этом направлении.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мы впервые исследовали температурную зависимость магнитной восприимчивости чистых РЗМ (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) и их соединений с индием в широком интервале температур (от комнатной температуры до 1700°C), охватывающем твёрдое состояние, процесс плавления и жидкое состояние этих объектов.

При выборе условий синтеза соединений и измерения их зависимости $\chi(T)$ использовались диаграммы состояний изучаемых систем, построенные нами ранее [16, 17].

Магнитную восприимчивость измеряли методом Фарадея с помощью высокотемпературных маятниковых весов [18] в герметичном тигле из молибдена в атмосфере очищенного гелия с избыточным давлением. Максимальная относительная ошибка измерения χ не превышала 3%.

Зависимости $\chi^{-1}(T)$ для образцов системы Gd–In, Tb–In, Dy–In, Ho–In, Er–In и Tm–In приведены на рис. 1 и 2. Прежде всего, следует отметить, что измеренные нами значения магнитной восприимчивости находятся в неплохом согласии с данными эксперимента других авторов для чистых РЗМ [2–5] при температурах выше 20°C и для соединений РЗМ₂In [6], РЗМIn [7], РЗМIn₃ [8] при температурах около 20°C.

Анализ рисунков 1 и 2 показывает, что политермы $\chi^{-1}(T)$ для чистых тяжелых редкоземельных металлов (ТРЗМ) и всех изученных их соединений с In, за исключением образцов системы Gd–In, имеют линейный характер. Это свидетельствует о том, что зависимости $\chi(T)$ для этих образцов описываются линейным законом Кюри–Вейсса:

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

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

Как видно из рисунка 1, a , для образцов системы Gd–In зависимости $\chi(T)$ удовлетворительно описываются модифицированным

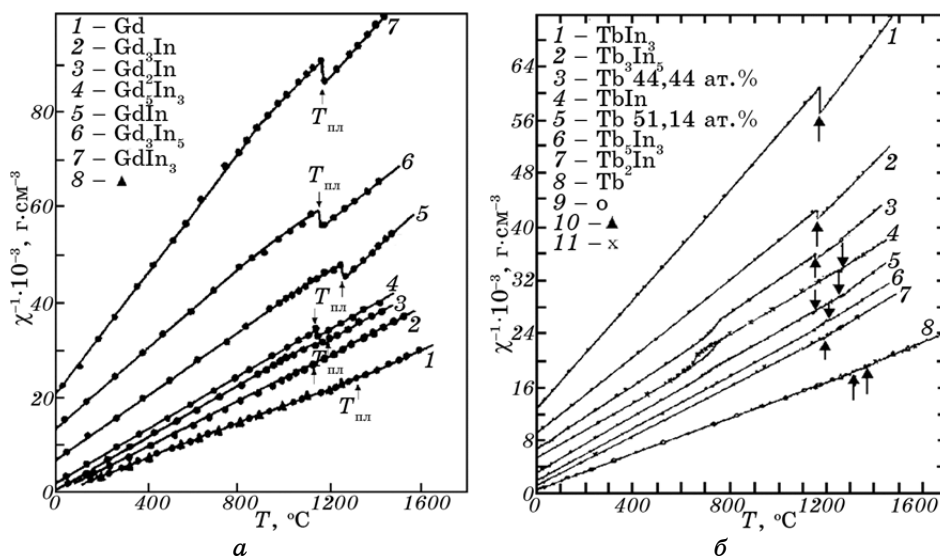


Рис. 1. Зависимости $\chi^{-1}(T)$ для образцов Gd-In и Tb-In. Зависимость 8 (а) отображает данные работы [3], зависимости 9 и 10 (б) — данные работ [3] и [4] соответственно, 11 — измерено при охлаждении.

законом Кюри-Вейсса:

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \theta_p), \quad (2)$$

где χ_0 — температурно-независимое слагаемое восприимчивости.

Из рисунков 1, б и 2, а, в видно, что на зависимости $\chi^{-1}(T)$ соединений эквиатомного состава TbIn, DyIn и ErIn наблюдается тепловой гистерезис в интервале температур 600–720°C, несмотря на длительные (30–40 мин) изотермические выдержки между измерениями. По-видимому, это явление связано с перестройкой кристаллической решетки этих соединений. Авторы работы [7] предполагают, что TbIn претерпевает полиморфный переход при температуре примерно 900°C из тетрагональной модификации к высокотемпературной кубической. Это является косвенным доказательством надёжности наших объяснений причины наблюдаемого теплового гистерезиса.

Из данных рисунков 1 и 2 видно, что процесс плавления обуславливает излом зависимости $\chi^{-1}(T)$ для всех образцов, кроме РЗМIn, РЗМ₃In₅ и РЗМIn₃, для которых отмечен слабый скачок. Это свидетельствует о том, что энергетическое состояние 4f-электронов в изученных объектах в процессе плавления почти не изменяется.

Известно [1], что для большинства ионов РЗМ³⁺ (за исключением Sm³⁺ и Eu³⁺) энергетическая щель между основным и первым воз-

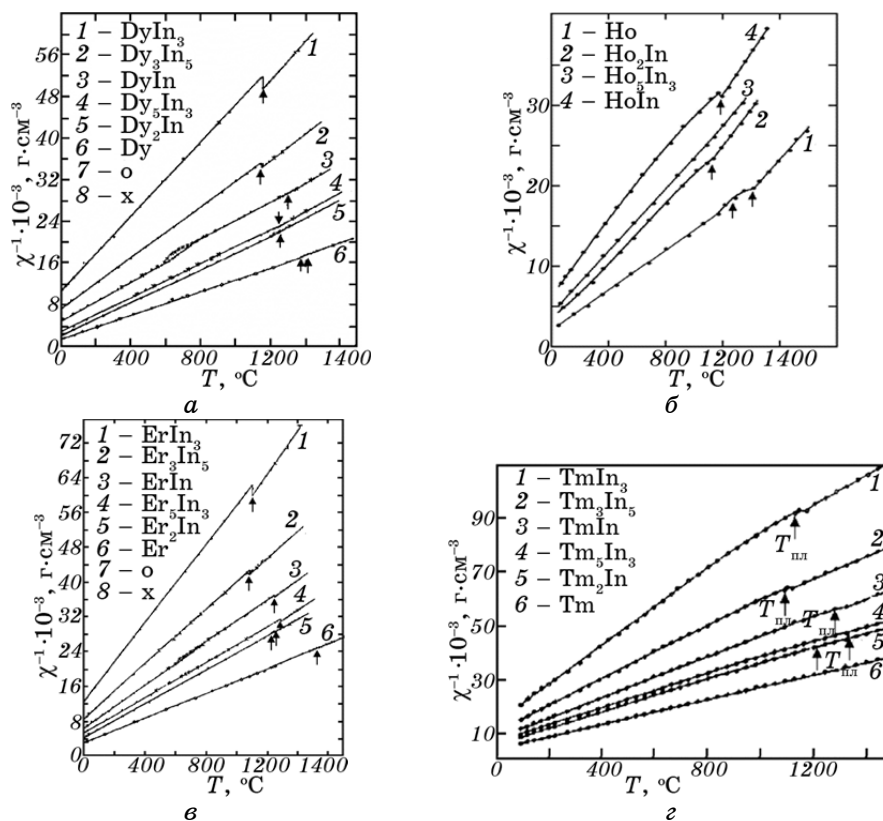


Рис. 2. Зависимости $\chi^{-1}(T)$ для образцов РЗМ-In (РЗМ — Dy, Ho, Er, Tm). Зависимости 7 отображают данные работ [3] (а) и [2] (в); зависимости 8 измерены при охлаждении.

бужденным уровнем $4f$ -электронов ($\Delta E = E_{J+1} - E_J$) велика по сравнению с тепловой энергией ($k_B T$) при комнатной температуре, а заселенность первого возбужденного уровня мала. В этом случае (случай широких мультиплетов) в рамках теории парамагнетизма Ван Флека [1, 15] для зависимости $\chi(T)$ ансамбля свободных ионов получено следующее выражение [1, 19–21]:

$$\chi = \frac{N_A}{M} \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} + \frac{N_A}{M} \alpha_J, \tag{3}$$

где N_A — число Авогадро, M — атомная масса данного РЗМ, k_B — постоянная Больцмана, μ_B — магнетон Бора,

$$g_J = 1 + \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{4}$$

— фактор Ланде,

$$\alpha_J = \frac{\mu_B^2}{6(2J+1)} \left(\frac{F_{J+1}}{E_{J+1} - E_J} - \frac{F_J}{E_J - E_{J-1}} \right) \quad (5)$$

при

$$F_J = J^{-1}[(S+L+1)^2 - J^2][J^2 - (S-L)^2]. \quad (6)$$

Здесь S , L и J — квантовые числа основного состояния электронов $4f$ -слоя ионов РЗМ³⁺.

Первое слагаемое в (3) описывает температурно-зависимую составляющую магнитной восприимчивости (χ_T), т.е. вклад $4f$ -электронов, а второе — температурно-независимый парамагнетизм Ван Флека. После обозначения

$$\chi_0 = \frac{N_A \alpha_J}{M}, \quad C = \frac{N_A g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{M 3k_B} \quad (7)$$

и замены T на $T - \theta_p$ (т.е. с учетом магнитного взаимодействия ионов РЗМ³⁺) из (3) получается эмпирическое выражение модифицированного закона Кюри–Вейсса (2), а при $\chi_0 = 0$ — выражение линейного закона Кюри–Вейсса (1).

В числителе формулы (7) можно выделить выражение для теоретического значения магнитного момента свободного иона РЗМ³⁺ (которое можно вывести из векторной модели атома [1]):

$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B. \quad (8)$$

Учитывая (7) и (8), из выражения (1) находим формулу для вычисления экспериментальных значений эффективных магнитных моментов, приходящихся на один ион РЗМ³⁺:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B MC}{N_A \mu_B^2}} \mu_B = 2,83 \sqrt{MC} \mu_B. \quad (9)$$

Когда один из компонентов бинарного соединения (In) не имеет магнитного момента, тогда целесообразно рассчитывать значение μ_{eff} , приходящиеся на один ион магнитной компоненты (РЗМ³⁺), по следующей формуле [22]:

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83 \sqrt{C \left(M_1 + \frac{x M_2}{100 - x} \right)} \mu_B, \quad (10)$$

где M_1 и M_2 — соответственно, атомные массы РЗМ и индия, x — содержание индия в ат. %.

ТАБЛИЦА 1. Значения χ_0 для образцов системы Gd-In.

Образец	Gd	Gd ₃ In	Gd ₂ In	Gd ₃ In ₅	GdIn	Gd ₃ In ₅	GdIn ₃
$\chi_0, 10^{-6} \text{ Г·см}^{-3}$	7,5	1,2	1,8	3,0	7,2	8,9	7

Значения χ_0 для образцов системы Gd-In, найденные по их экспериментальным зависимостям $\chi(1/T)$, приведены в табл. 1. Следует отметить, что χ_0 существенно не влияет на линейный характер зависимости $\chi^{-1}(T)$ (рис. 1, а) образцов системы Gd-In.

Построением и анализом экспериментальных зависимостей $\chi(1/T)$ установлено, что для всех изучаемых образцов систем РЗМ-In, кроме образцов системы Gd-In, значения χ_0 пренебрежимо малы.

Обработкой методом наименьших квадратов экспериментальных зависимостей $\chi^{-1}(T)$ образцов бинарных систем (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)-In были рассчитаны значения θ_B , C и μ_{eff} . Результаты расчетов приведены на рис. 3 и в табл. 2. Видно, что экспериментальные значения μ_{eff} , найденные по (10), как для твердого, так и для жидкого состояния образцов, очень близки к их теоретическим значениям μ_J , рассчитанным по формуле (8), равным 7,92, 9,72, 10,64, 10,60, 9,58 и 7,57 (в ед. μ_B) соответственно для свободных ионов Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ и Tm³⁺.

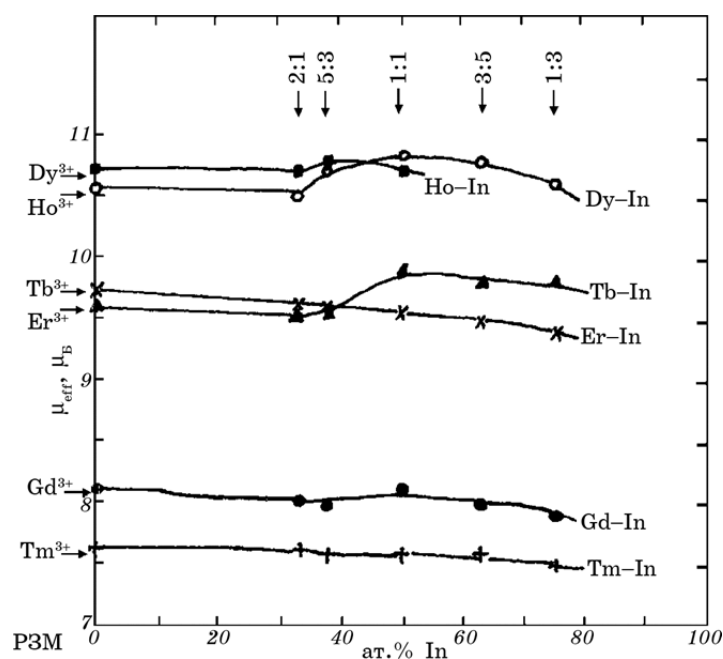


Рис. 3. Концентрационные зависимости значения μ_{eff} для системы РЗМ-In.

ТАБЛИЦА 2. Магнитные свойства интерметаллидов в системах РЗМ–In.

Соединение	Твердое состояние			Жидкое состояние		
	θ_p , К	C , $10^{-2} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \Gamma^{-1}$	μ_{eff} , μ_B	θ_p , К	C , $10^{-2} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \Gamma^{-1}$	μ_{eff} , μ_B
Gd	313	4,25	8,10	323	5,33	8,60
Gd ₃ In	278	5,70	9,40	378	3,41	7,30
Gd ₂ In	238	3,70	8,00	223	3,69	7,95
Gd ₅ In ₃	228	3,51	7,95	305	3,48	7,90
GdIn	53	3,04	8,15	173	2,98	8,05
Gd ₃ In ₅	–27	2,35	8,00	58	2,47	8,30
GdIn ₃	–40	1,55	7,90	68	1,62	6,70
Tb	233	7,3	9,60	339	6,64	9,17
Tb ₂ In	210	5,25	9,54	325	4,74	9,06
Tb ₅ In ₃	175	4,98	9,53	273	4,41	8,97
α -TbIn	15	4,50	9,93	–	–	–
β -TbIn	–30	4,46	9,89	277	2,63	8,92
Tb ₃ In ₅	–38	3,43	9,80	258	2,81	8,87
TbIn ₃	–40	2,40	9,83	275	2,01	9,00
Dy	160	8,60	10,58	180	8,44	10,48
Dy ₂ In	150	6,23	10,47	268	5,66	9,98
Dy ₅ In ₃	88	6,21	10,73	310	5,23	9,85
α -DyIn	15	5,31	10,86	–	–	–
β -DyIn	–91	5,61	11,16	182	4,73	10,25
Dy ₃ In ₅	–23	4,11	10,79	121	3,77	10,28
DyIn ₃	–25	2,78	10,63	100	2,67	10,40
Ho	90	7,04	10,70	500	6,23	9,60
Ho ₂ In	8	8,87	10,71	325	7,64	9,94
Ho ₅ In ₃	8	9,20	10,81	225	7,89	10,00
HoIn	–30	9,55	10,70	91	8,49	10,09
Er	58	7,04	9,71	110	6,76	9,51
Er ₂ In	52	5,13	9,61	98	4,98	9,47
Er ₅ In ₃	23	4,89	9,63	160	4,47	9,20
α -ErIn	5	4,04	9,56	–	–	–
β -ErIn	–19	4,15	9,68	95	3,87	9,35
Er ₃ In ₅	–3	3,14	9,50	80	3,04	9,35
ErIn ₃	–6	2,20	9,49	174	1,99	9,02
Tm	18	4,31	7,63	–	–	–
Tm ₂ In	7	4,78	7,60	–196	5,73	8,32
Tm ₅ In ₃	–7	4,83	7,58	–34	4,64	7,43
TmIn	–11	5,06	7,58	125	4,94	7,49
Tm ₃ In ₅	–10	5,27	7,55	–197	6,33	8,27
TmIn ₃	–5	5,48	7,50	–3,6	7,20	8,60

Значения μ_{eff} для твердого и жидкого состояния мало отличаются друг от друга. Это свидетельствует о том, что немагнитная среда (индий) и высокая температура (1500°C) почти не изменяет количество и степень локализованности электронов $4f$ -оболочек в узлах кристаллических подрешеток изучаемых соединений.

Все это указывает на то, что $4f$ -электроны, преимущественно обуславливающие парамагнетизм изучаемых соединений, защищены от внешних влияний почти в такой же степени, как в чистых ТРЗМ. Иначе говоря, в указанных объектах $4f$ -электроны лежат глубоко под $5s^25p^6$ -оболочкой ионов ТРЗМ $^{3+}$. Энергетические состояния $4f$ -электронов в этих соединениях довольно хорошо соответствуют основному состоянию $4f$ -электронов свободных ионов РЗМ $^{3+}$ как в твердом, так и в жидком состояниях. Не изменяется электронная конфигурация и квантовые числа J этих электронов в указанных объектах при переходе из твердого состояния в жидкое.

3. ВЫВОДЫ

1. Впервые измерены зависимости $\chi(T)$ соединений РЗМ (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) с In в интервале температур $20\text{--}1700^\circ\text{C}$, охватывающем их твердое состояние, процесс плавления и жидкое состояние. Установлено, что зависимость $\chi(T)$ для соединений системы Gd-In описывается модифицированным законом, а для остальных соединений — линейным законом Кюри–Вейсса.

2. При плавлении всех изученных соединений величина μ_{eff} изменяется незначительно и близка к теоретическому значению для свободных ионов РЗМ $^{3+}$. Это свидетельствует о том, что немагнитная среда (индий) и высокая температура (1500°C) почти не влияют на квантовое состояние $4f$ -электронов в чистых РЗМ. Ионы РЗМ в конденсированном состоянии изученных объектов ведут себя практически как свободные ионы, и их парамагнитное состояние удовлетворительно описывается теорией парамагнетизма Ван Флека для трехзарядных свободных ионов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
2. S. Arajs and D. S. Miller, *J. Appl. Phys.*, **31**, No. 5: 3255 (1960).
3. S. Arajs and R. V. Colvin, *J. Appl. Phys.*, **32**, No. 3: 336S (1961).
4. M. Muller, E. Huber, and H. J. Guntherodt, *J. Phys.*, **40**, No. 5: C5-260 (1979).
5. С. Аражс, Р. В. Кольвин, *Новые исследования редкоземельных металлов* (Москва: Мир: 1964).
6. H. Gameri-Seale, T. Anagnostopuls, and T. R. Vakinhos, *J. Appl. Phys.*, **50**, No. 1: 434 (1979).
7. P. Lethuillier and A. Percheron-Gougen, *J. Less-Common Met.*, **46**: 85 (1976).

8. K. H. J. Buschow, H. W. de Wijn, and A. M. Van Diepen, *J. Chem. Phys.*, **50**, No. 1: 137 (1969).
9. К. Тейлор, *Интерметаллические соединения редкоземельных металлов* (Москва: Мир: 1974).
10. K. H. J. Bushov, *Rep. Prog. Phys.*, **42**, No. 8: 1373 (1979).
11. А. А. Алуф, Х. О. Шакаров, А. А. Семянников, С. П. Яценко, *Изв. вузов. Цветная металлургия*, № 5: 90 (1989).
12. О. К. Кувандиков, Х. О. Шакаров, Ш. Усанов, Н. С. Хамраев, *Изв. вузов. Физика*, № 7: 115 (1988).
13. Х. О. Шакаров, *Изв. вузов. Физика*, № 12: 7 (2004).
14. Х. О. Шакаров, *Изв. вузов. Физика*, № 1: 88 (2005).
15. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Oxford: Oxford Univ. Press: 1932).
16. Х. О. Шакаров, А. А. Семянников, С. П. Яценко, О. К. Кувандиков, *Изв. АН СССР. Металлы*, № 2: 243 (1981).
17. S. P. Yatsenko, A. A. Semyannikov, H. O. Shakarov, and E. G. Fedorova, *J. Less-Common Met.*, **90**, No. 1: 95 (1983).
18. О. К. Кувандиков, Х. О. Шакаров, К. М. Иргашев, *Оптико-акустические, электрические, магнитные исследования конденсированных сред* (Самарканд: СамГУ: 1982).
19. П. Сельвуд, *Магнетохимия* (Москва: ИЛ: 1958).
20. С. Г. Кринчик, *Физика магнитных явлений* (Москва: Изд-во МГУ: 1976).
21. К. Тейлор, М. Дарби, *Физика редкоземельных соединений* (Москва: Мир: 1974).
22. В. А. Антропов, И. З. Радовский, С. П. Давгополь, П. В. Гельд, *УФЖ*, **21**, № 3: 360 (1976).