

Л. А. Боярский^{1,2}, А. Г. Блинов^{1,2}, Д. П. Пищур¹

¹ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: boy@che.nsk.su

АНТИФЕРРОМАГНИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ ТЕРБИЙ – ГОЛЬМИЙ

В дополнение к полученным ранее данным о поведении магнитной восприимчивости эквивалентных сплавов тербий – гольмий, измерены кривые производной электросопротивления и теплоемкости подобных образцов. Показано, что критическое поведение сплавов аналогично поведению чистого диспрозия.

Ключевые слова: редкоземельные металлы и сплавы, антиферромагнетизм, критическое поведение.

Введение

Проблема фазовых переходов второго рода на протяжении многих десятилетий привлекала внимание исследователей. Совершенствование экспериментальных методик стимулировало создание новых теоретических подходов в описании магнитных, сегнетоэлектрических, ориентационных и других фазовых превращений. Во второй половине прошлого века была создана флуктуационная теория, описывающая с общих позиций все многообразие подобных превращений (см., например, [1]).

Характерная особенность современной теории состоит в том, что в фазово-переходной области в качестве хорошей термодинамической переменной выступает приведенная температура $\tau = |T - T_c| / T_c$. Все физические величины, испытывающие влияние происходящего фазового перехода, претерпевают аномалии, выражаемыми простыми степенными функциями приведенной температуры типа

$$f(\tau) = A + B\tau^{-\lambda}.$$

Показатели степени, различные для разных величин, получили наименование критических индексов. Те или иные значения индексов, как следует из ренорм-групповой теории фазовых переходов, зависят от числа

компонентов параметра порядка n и размерности пространства d . Число n определяется как число различных энергетически эквивалентных равновесных спиновых конфигураций в кристалле [2]. В качестве модельного класса веществ, удобных для экспериментальной проверки флуктуационной теории, были использованы, в частности, редкоземельные металлы (РЗМ) [3]. Для геликоидальных антиферромагнетиков (Тб, Ду, Но) $n = sl_p$, где s – количество возможных ориентаций вектора геликоида, а l_p – число степеней свободы спиновой поляризации при фиксированном положении вектора геликоида. Для упомянутых антиферромагнетиков характерен четырехкомпонентный параметр порядка. В этом случае критический индекс магнитной части теплоемкости (а также температурных производных электросопротивления и магнитной восприимчивости) должен быть равен $-0,17$. Из теории следует, что значения критического индекса слева ($T < T_N$) и справа ($T > T_N$) должны быть одинаковыми. Также, в силу изоморфизма явления, все указанные выше характеристики должны быть пропорциональны друг другу. В случае РЗМ означенный изоморфизм наблюдается только для левых ветвей изучаемых функций и притом только для достаточно чистых монокристаллических образцов. Критерий чистоты

образца сказывается, в частности, на значении критического индекса.

Антиферромагнетизм редких земель

Магнитные свойства РЗМ определяются их незаполненными $4f$ электронными оболочками, локализованными на ионах и экранированными от зоны проводимости заполненными оболочками $5s$ и $5p$. Зона проводимости содержит обобществленные электроны наружных оболочек, в основном состоянии ионы большинства РЗМ имеют заряд $3+$. Прямое обменное взаимодействие между f -оболочками пренебрежимо мало, дальний магнитный порядок возникает только вследствие взаимодействия через электроны проводимости (s - f обмен, или, иначе, РККИ). Это взаимодействие характеризуется двумя особенностями. Во-первых, оно является дальнедействующим, и его амплитуда убывает по степенному закону. Во-вторых, взаимодействие носит осциллирующий, знакопеременный характер, т. е. данный магнитный ион может быть связан со своими удаленными соседями как ферро-, так и антиферромагнитно. Поэтому по виду гамильтониана нельзя сразу заключить, какой именно магнитный порядок нас ждет. Решение той или иной конкретной задачи сопряжено с необходимостью учета взаимодействий с несколькими разной степени удаленности соседями.

Разнообразные магнитные структуры, наблюдаемые в РЗМ и их соединениях, возникают в результате совместного действия трех видов энергии: обменной, кристаллического поля и магнитоупругой. Обменная энергия играет, несомненно, решающую роль в случае неколлинеарных структур в силу особенностей функции РККИ. Другие виды энергии, вносящие вклад в гамильтониан, имеют тенденцию локализоваться в решетке, определяя ориентацию момента и приводя к ферромагнетизму или, по крайней мере, к соизмеримости кристаллической и магнитной структур при низких температурах.

Следует отметить, что подробное исследование магнитных, электрических, тепловых свойств чистых монокристаллов РЗМ позволило подтвердить все основные выводы флуктуационной теории фазовых переходов, а также выявить и изучить ряд

тонких эффектов (например, перехода соизмеримость – несоизмеримость магнитных структур) [4]. Также было изучено влияние малых примесей на критическое поведение РЗМ. В частности, выяснено, что в образцах с примесями экспериментальные значения температуры Нееля, различаются в зависимости от измеряемой величины.

Интерес представлял также вопрос о сохранении характера критического поведения в концентрированных бинарных сплавах.

При изучении неупорядоченных бинарных сплавов тяжелых РЗМ друг с другом, а также с иттрием, скандием и торием, исходят из возможности варьирования ионной конфигурации как концентрированных, так и магниторазбавленных систем. Строго говоря, только иттрий может играть в чистом виде роль магнитного разбавителя, поскольку его присутствие не приводит к заметному изменению объема ГПУ-структуры, а конфигурация внешних электронных оболочек иттрия идентична конфигурации тяжелых РЗМ. Тем не менее в случае неупорядоченных сплавов можно говорить об однородной зонной структуре электронов проводимости, передающих РККИ-взаимодействие. С кристаллографической точки зрения сплавы тербий – гольмий образуют непрерывный ряд твердых растворов. Параметры обеих компонент достаточно близки. Антиферромагнитные структуры однопипны – простая спираль. Отличия, причем существенные, заключаются в магнитных периодах структуры – у тербия длина геликоида вдвое больше, чем у гольмия. Магнитный параметр в РЗМ определяется суммой различных вкладов (взаимодействий) – обменного, магнитно-упругого, анизотропии и др. Тонкие различия в этих вкладах могут привести к появлению неоднородностей или, по крайней мере, неаддитивности при усреднении параметров в эквипериметрических сплавах. Выяснению этого вопроса было посвящено исследование магнитной восприимчивости исследуемых сплавов.

В силу дальнедействующего характера функции Рудермана – Киттеля (то или иное направление момента устанавливается в результате взаимодействия со многими соседями) в сплавах мы наблюдаем однородную магнитную структуру. Однородность (или неоднородность) магнитной структуры определяется, очевидно, тонкими соотношениями между обменным взаимодействием

ем и величинами одноионной анизотропии различных компонентов сплава [5].

Как сказано выше, сходными магнитными структурами обладают три металла: тербий, диспрозий и гольмий, что было надежно подтверждено методами структурной нейтронографии (см., например, [6]). Антиферромагнитные фазы всех трех металлов геликоидальны (структура типа «простая спираль»). Магнитные моменты лежат в базисной плоскости гексагонального кристалла. В тербии антиферромагнитная область узка, составляет всего около 13 К (218–230 К), в диспрозии антиферромагнетизм имеет место между 180 и 90 К, в гольмии – между 133 и 20 К. Периоды магнитной структуры несоизмеримы со значениями кристаллографических параметров, составляя примерно 9, 4,5 и 3,5 длины гексагональной оси для тербия, диспрозия и гольмия соответственно. Некоторые данные приведены в таблице (см. ниже).

Видно, что, если усреднение по спину в экваторном сплаве Tb–Ho является точным, то по параметрам решетки и другим кристаллофизическим параметрам это не совсем так. В силу этого спиновые (магнитные) свойства сплава должны соответствовать свойствам чистого диспрозия. В то же время такие характеристики, как электросопротивление и удельная теплоемкость, для сплава и диспрозия могут отличаться в той или иной степени. Следует напомнить, что речь идет о поведении веществ вблизи температуры антиферромагнитного превращения. Первая часть этого предположения была подтверждена в работе [7]. Выяснению второй части высказанных соображений должны были способствовать наши эксперименты.

Магнитные измерения

Итак, в работе [7] на примере экваторных Tb–Ho составов было показано сходство критического поведения магнитной восприимчивости бинарных систем и диспрозия. Были изучены два образца, содержавшие соответственно 49 и 51 ат. % тербия [7]. Сырьем для изготовления сплавов служили металлы чистоты не хуже 99,71 %. Перед измерениями образцы отжигались в вакууме при температуре 800 °С в течение 6 ч и протравливались в водном растворе азотной кислоты. Измерения магнитной восприимчивости проведены на вибрационном магнитометре в поле 30 Э, в области температур от 160 до 300 К. Результаты представлены на рис. 1 вместе с кривой для чистого диспрозия.

Анализ результатов привел к следующим выводам. Значения критических индексов для сплавов в пределах точности определения не отличаются от значений, полученных для диспрозия соответствующей чистоты. Период магнитной структуры сплавов также соответствовал значению для чистого диспрозия. Точка Нееля для сплава может быть определена при помощи эмпирической формулы:

$$T_N \propto (c_1 G_1 + c_2 G_2)^{2/3},$$

где c_i – концентрации;

$$G_i = (g_i - 1)^2 J_i (J_i - 1) - \text{фактор Дежена.}$$

При этом для отыскания коэффициента пропорциональности следует воспользоваться значениями T_N для чистых металлов. Для изученных нами сплавов вычисленные величины составили 186,5 и 188,5 К. Эксперимент же дал 186,55 и 189,05 К для 49 и 51 %-го сплава соответственно, что свиде-

Параметры тербия, диспрозия и гольмия

Элемент	Постоянные решетки		Плотность, г/см ³	Спиновый момент	Длина геликоида	Точка Нееля, К
	<i>a</i>	<i>c</i>				
Tb	3,6055	5,6966	8,230	9,0	9,0	226
Dy	3,5915	5,6501	8,551	10,0	4,5	180
Ho	3,5778	5,6178	8,795	11,0	3,5	120
Tb _{0,5} Ho _{0,5}	3,5902	5,6572	8,513	10,0	4,5	~ 180

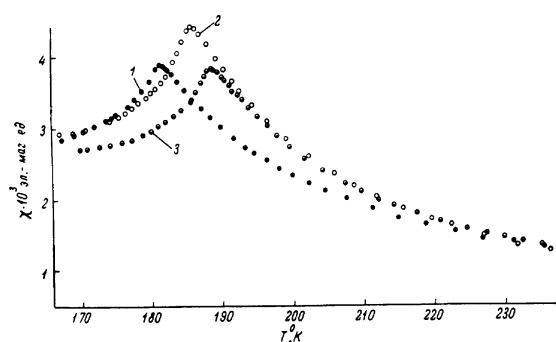


Рис. 1. Магнитная восприимчивость сплавов Tb–Ho: 1 – диспрозий; 2 – сплав 49 % Tb; 3 – сплав 51 % Tb

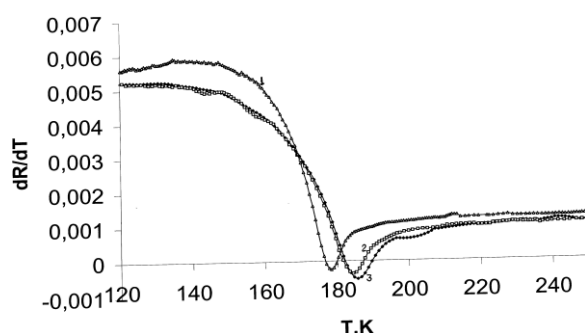


Рис. 2. Температурная зависимость производной электросопротивления: 1 – диспрозий; 2 – Tb_{0,5}Ho_{0,5}; 3 – Tb_{0,52}Ho_{0,48}

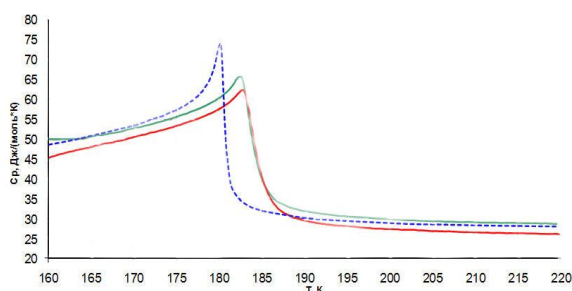


Рис. 3. Результаты измерения теплоемкости. Синяя кривая – диспрозий; зеленая – Tb_{0,5}Ho_{0,5}; красная – Tb_{0,52}Ho_{0,48}

тельствует о хорошем совпадении расчета и эксперимента, особенно если учесть качественный характер термодинамической теории.

Новые измерения

Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости сплавов Tb–Ho, таким образом, подтвердили высказанное предположение. Открытым оставал-

ся вопрос о том, в какой мере этот вывод окажется справедливым в случае измерений электросопротивления и теплоемкости. Ведь, как было показано, примеси по-разному влияют на поведение различных характеристик вещества в критической области. Уровень этого влияния явно зависит от связи измеряемого свойства с фоновым спектром вещества. Характерная для примесных образцов «сдвигка» температуры антиферромагнитного превращения оказывается максимальной для точки, определяемой по измерениям теплоемкости, по сравнению с магнитными и электрическими определениями. Конечно, здесь речь идет о малых примесях «инородных» элементов. В нашем же исследовании использованы концентрированные бинарные сплавы со сходными параметрами решетки и массами атомов. К сожалению, полный анализ критического поведения сплавов представляет собой весьма сложную задачу. В частности, для детального определения характера поведения магнитного вклада в теплоемкость вещества необходимо из полученных экспериментальных данных вычлест регулярную часть. В случае чистых элементов РЗМ в качестве регулярной части теплоемкости используются данные по немагнитному элементу – лютецию. Этот прием обладает ограниченной точностью, а для бинарных сплавов представляется вообще некорректным. В силу этих причин мы вынуждены ограничиться лишь качественным анализом данных и оценками регулярности поведения измеряемых величин в критической области, а также сравнениями значений температур Нееля, полученных из различных измерений.

Для измерений электрических свойств и теплоемкости были использованы образцы бинарных сплавов и диспрозия из той же партии, что и в работе по изучению магнитной восприимчивости.

Электросопротивление измерялось четырехконтактным методом при условиях непрерывного нагрева со скоростью около 1 К/мин. Компьютерная регистрация позволяла непосредственно получать значения температурной производной сопротивления. Погрешности измерения температуры не превышали 10 мК, а производной сопротивления – 5 %. Результаты измерений представлены на рис. 2.

Из графика видно, что значения температур Нееля (минимум dR/dT) сдвинуты относительно значений, полученных из изме-

рения восприимчивости, примерно на 3 К. Это означает, что уже на электрических свойствах сказывается различие фононных (решеточных) параметров сплавов и чистого диспрозия.

Аналогичный вывод следует также из результатов измерения удельной теплоемкости. Для получения необходимых данных была использована установка дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix. Прибор работает с малыми, порядка 100 мг, навесками образцов. Точность измерений теплоемкости составляет около 3 %, а температуры – около 100 мК. Результаты измерений представлены на рис. 3.

Полученные данные полностью соответствуют высказанным предположениям о свойствах эквиатомных сплавов редких земель. В соответствии с фазовой диаграммой полученные сплавы представляют собой однородную смесь компонент, а их критическое поведение близко к наблюдаемому в чистом диспрозии. Одним словом, сплавы тербий – гольмий ведут себя как единое, достаточно однородное вещество, свойства которого в области эквиатомной концентрации достаточно близки к свойствам чистого диспрозия, занимающего промежуточное место в таблице элементов.

Заключение

1. В интервале от 100 до 250 К измерены кривые температурной зависимости теплоемкости и производной электросопротивления двух сплавов: Tb_{0,5}Ho_{0,5} и Tb_{0,52}Ho_{0,48}, а также чистого диспрозия.

2. Получено практически полное соответствие характеров кривых в критической

области всех трех изученных характеристик для всех образцов.

3. Подтверждено предположение об однородности полученных сплавов, отсутствии сверхструктур, а также усреднении всех магнитных и связанных с ними характеристик.

4. Значения температур Нееля по всем изученным свойствам отличаются в соответствии с гипотезой о влиянии фононного спектра на поведение тех или иных свойств антиферромагнетика при фазовом переходе.

Список литературы

1. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. 2-е изд. М.: Наука, 1982. 382 с.
2. Fisher M. E. The Renormalization Group in the Theory of Critical Behavior // Rev. Modern Phys. 1974. Vol. 46. P. 597–616.
3. Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений М.: Мир, 1974. 374 с.
4. Боярский Л. А. Особенности магнитного упорядочения в тяжелых редкоземельных металлах // ФНТ. 1996. Т. 22. С. 912–919.
5. Lindgard P. A. Theory of Random Anisotropic Magnetic Alloys // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 14. P. 4074–4086.
6. Dietrich O. W., Als-Nielsen J. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Long-Range Order in Tb // Phys. Rev. 1967. Vol. 162. P. 315–320.
7. Боярский Л. А., Земеров Ф. М., Романенко А. И. Магнитная восприимчивость сплавов тербий – гольмий вблизи точки Нееля // ФТТ. 1974. Т. 16. С. 3112–3114.

Материал поступил в редколлегию 20.07.2009

L. A. Boyarsky, A. G. Blinov, D. P. Pishchur

ANTIFERROMAGNETIC TRANSITION IN BINARY ALLOYS THERBIUM – HOLMIUM

In addition to received earlier data on the magnetic susceptibility behavior of equiatomic alloys Terbium – Holmium, There were measured the curves of electroresistance derivative and heat capacity of similar samples. It is shown, that the critical behaviour of alloys is similar to behavior of pure Dysprosium.

Keywords: rear Earth metals and alloys, antiferromagnetism, critical behavior.