

Корреляция магнитных свойств интерметаллида $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ с локальными особенностями электронной и кристаллической структур: анализ данных XAFS-спектроскопии

А. П. Менушенков^{*1)}, А. А. Ярославцев^{*,+}, О. В. Гришина^{*}, Р. В. Черников^{*, Δ} , А. Г. Кучин ^{∇}

^{*}Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

⁺НИЦ “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

^{Δ} HASYLAB, DESY, D-22607 Гамбург, Германия

^{∇} Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 27 мая 2011 г.

С помощью спектроскопии протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) выше K -края поглощения Ce исследована перестройка локального окружения церия в зависимости от содержания марганца и температуры в интерметаллидах $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 1, 2$). Одновременно при тех же условиях методом спектроскопии околопороговой структуры рентгеновского поглощения (XANES) выше L_3 -края поглощения Ce изучено валентное состояние церия. Установлена корреляция между наблюдаемыми изменениями локальной электронной и кристаллической структур соединений $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ и реализующимися в них типами магнитных состояний.

Интерметаллические соединения типа R_2Fe_{17} (где R – редкоземельный элемент) обладают большими магнитными моментами и относительно низкими температурами Кюри. Температуры Кюри T_c возрастают при незначительном частичном замещении железа алюминием, кремнием, галлием, кобальтом и другими элементами [1, 2], а также при внедрении в решетку атомов водорода, азота или углерода [3]. Соединения R_2Fe_{17} , модифицированные таким образом, могут быть использованы при изготовлении мощных и сравнительно дешевых постоянных магнитов.

Интерметаллиды R_2Fe_{17} кристаллизуются в ромбоэдрическую кристаллическую структуру типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$. В зависимости от температуры они проявляют как ферромагнитные, так и антиферромагнитные свойства, обусловленные взаимодействием между $3d$ -атомами. При замещении части атомов железа в R_2Fe_{17} на марганец определяющими являются обменные $3d$ -взаимодействия трех типов: Fe–Fe, Mn–Mn и Fe–Mn. Они имеют одинаковый характер зависимости от расстояния между атомами, но различные значения критического расстояния для смены знака обменного взаимодействия: два атома железа на расстоянии меньше критического, равного 2.45 Å, взаимодействуют антиферромагнитно, а на большем расстоянии – ферромагнитно [4]. Частичное замещение в R_2Fe_{17} (R = Y, Pr, Nd,

Gd, Tb, Er) железа марганцем вызывает монотонное уменьшение температуры Кюри и спонтанной намагниченности.

Соединение $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ занимает особое место в ряду R_2Fe_{17} . Объем элементарной ячейки $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ приблизительно на 4 % меньше значения, экстраполированного из зависимости объемов элементарной ячейки прочих соединений R_2Fe_{17} . Замещение части атомов железа в $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ на марганец приводит к появлению необычных магнитных свойств: при низких температурах основное состояние – ферромагнитное, но в области содержания марганца $x = 0.5 - 1.0$ соединение является геликоидальным антиферромагнетиком [5]. Причиной немонотонного поведения магнитных параметров могут быть как особенности локальной кристаллической структуры, так и нестабильность валентного состояния Ce [6]: уровень $4f$ церия вследствие гибридизации с $3d$ -электронами железа и марганца влияет на магнитное состояние всего соединения [7].

Целью настоящей работы являлось установление корреляций между особенностями локальной структуры и магнитными свойствами квазибинарных интерметаллидов $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$. Методом спектроскопии рентгеновского поглощения (EXAFS) выше K -Ce края поглощения исследовано влияние замещения железа марганцем на локальную кристаллическую структуру соединений $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$. Одновременно методом спектроскопии околопороговой структуры рентгеновского поглощения (XANES) вы-

¹⁾e-mail: menushen@htsc.mephi.ru

ше L_3 -Ce края поглощения исследовано валентное состояние иона церия в $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$.

Образцы $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ были приготовлены с помощью высокочастотной плавки исходных компонентов в атмосфере аргона в тигле из Al_2O_3 . Полученные слитки были отожжены в вакууме в течение 3 дней при температуре 1173 K, а затем закалены охлаждением в воде. Значения температуры магнитного фазового перехода типа ферромагнетик–антиферромагнетик Θ_T и температуры Нееля антиферромагнитного упорядочения T_N представлены в табл. 1 [8]. Спектры рентгеновского поглощения

Таблица 1

Температуры магнитных фазовых переходов в $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ [8]

x	Θ_T, K	T_N, K
0	94.4	204
1	—	198
1.7	54.6	180.6
2	80	168

(XAFS) были получены на линии C накопительного кольца DORIS III (DESY, Гамбург, Германия) выше краев поглощения K -Ce (40443 эВ) и L_3 -Ce (5723 эВ). Энергетическое разрешение двухкристального монохроматора Si (311) при энергии 40 кэВ с шириной коллимационной щели 1.0 мм составляло 2.5 эВ, а при энергии 6 кэВ и ширине коллимационной щели 0.3 мм – около 1.2 эВ (для монохроматора Si (111)). Положение кристалла монохроматора было отстроено на 50 % от максимума интенсивности в целях минимизации прохождения высших гармоник. Низкотемпературные измерения были проведены с использованием прокачанного гелиевого криостата с нестабильностью температуры не более $\pm 1 \text{ K}$ при 300 K и $\pm 0.1 \text{ K}$ при 5 K. Выделение EXAFS-функций $\chi(k)$ из исходных спектров рентгеновского поглощения $\mu(E)$, фурье-анализ и моделирование функций $\chi(k)$ были проведены с помощью программного комплекса VIPER [9].

На рис. 1 показаны выделенные EXAFS-функции $\chi(k)k^2$, снятые выше K -Ce края поглощения, для образцов $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 1, 2$) при температуре 8 K, а также модули их фурье-преобразований (FT). Первый расщепленный максимум в области $R \sim 2\text{--}3.5 \text{ \AA}$ модуля преобразования Фурье (рис. 1b) содержит 6 координационных сфер, включающих атомы $3d$ -металлов Fe(Mn) в четырех разных кристаллографических позициях. Большой вклад в этот пик вносит первая сфера, состоящая из 6 атомов $3d$ -металлов, занимающих кристаллографичес-

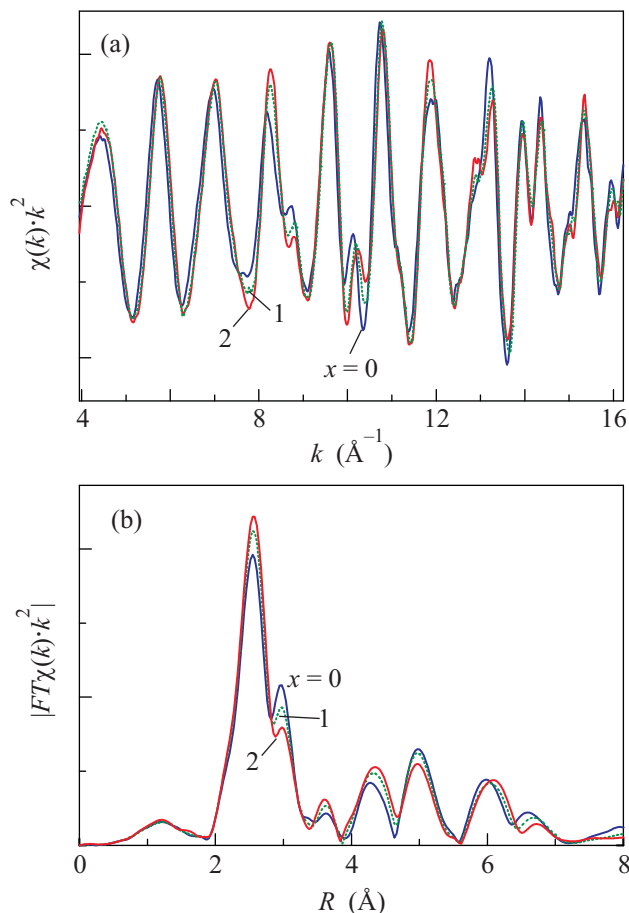


Рис. 1. (a) – K -Ce EXAFS-функции $\chi(k)k^2$ при температуре 8 K. (b) Модули их фурье-преобразований

кую позицию $18f$ в плоскости базисных векторов **a** и **b**. Следующий небольшой пик при $R \sim 3.7 \text{ \AA}$ отвечает одному атому Ce, расположенному вдоль оси c относительно поглощающего атома. Как видно, с ростом концентрации Mn форма максимумов изменяется. В результате анализа были получены данные о координационных сферах вокруг атома Ce, содержащих атомы церия и атомы $3d$ -металлов. Разделить вклады Fe и Mn в экспериментальный спектр не представлялось возможным из-за малой концентрации Mn, а также вследствие того, что Fe и Mn, будучи соседними элементами Периодической таблицы, имеют близкие фазы и амплитуды обратного рассеяния фотоэлектрона.

Радиус координационной сферы, содержащей 1 атом церия, или расстояние $R_{\text{Ce-Ce}}$ между двумя атомами Ce вдоль оси c монотонно увеличивается от 3.84–3.86 \AA до 3.88–3.92 \AA в различных образцах с уменьшением температуры от 300 до 8 K (рис. 2). Это хорошо коррелирует с температурной зависимостью параметра решетки $c(T)$ из работ [10–12], вос-

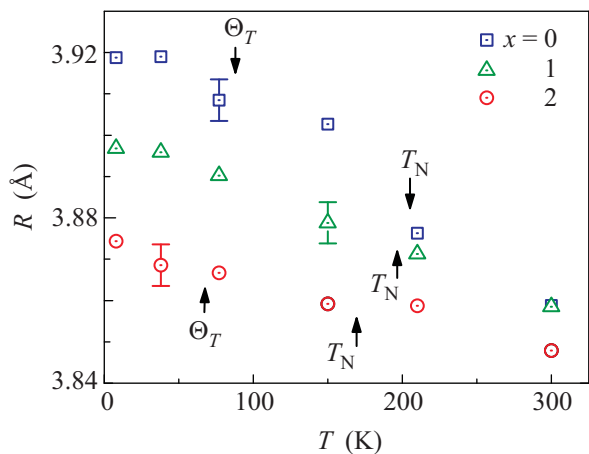


Рис. 2. Температурные зависимости расстояния $R_{\text{Ce-Ce}}$ до ближайшего атома Се в образцах $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$

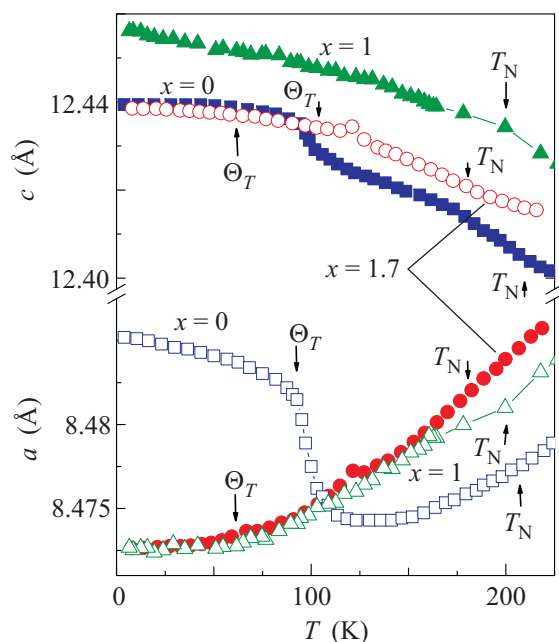


Рис. 3. Температурные зависимости параметров решетки $a(T)$ и $c(T)$ в $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ [10–12]

произведенной на рис. 3. Рост $c(T)$ при охлаждении образцов вызван сильными спонтанными магнито-стрикционными деформациями, обычно значительными для сплавов типа R_2Fe_{17} [13]. Магнито-стрикционные деформации в R_2Fe_{17} начинаются при температурах заметно выше температуры магнитного упорядочения из-за существования ближнего магнитного порядка [14]. Для бинарного сплава $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ на зависимости $R_{\text{Ce-Ce}}(T)$ ниже температуры Нееля наблюдается ряд слабых особенностей, в том числе при $T = \Theta_T$, как и на зависимости $c(T)$. Зависимость $R_{\text{Ce-Ce}}(T)$ для сплава $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2$ – более гладкая, ли-

шенная существенных особенностей по сравнению с $x = 0$ (рис. 2), как и зависимости параметров решетки $c(T)$, $a(T)$ близкого по составу и родственного по магнитной структуре сплава $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{Mn}_{1.7}$ (рис. 3). Это может быть связано с родственной геликоидальной магнитной структурой ферромагнитного и антиферромагнитного состояний ниже и выше Θ_T [11] в сплаве $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2$.

Температурные зависимости радиуса 1-й координационной сферы $R_{\text{Ce-Fe(Mn)}}(T)$, содержащей атомы 3d-металлов, для изученных сплавов (рис. 4) ка-

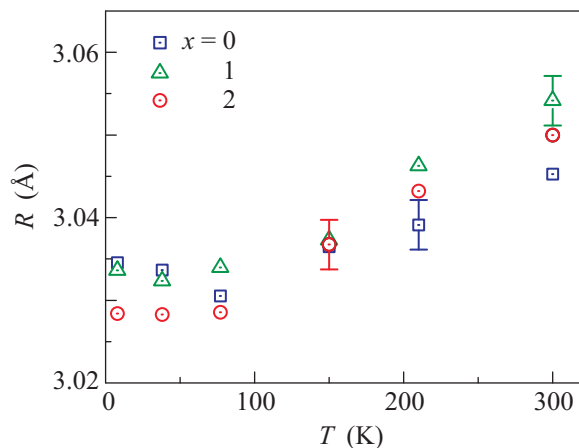


Рис. 4. Температурные зависимости радиуса $R_{\text{Ce-Fe(Mn)}}(T)$ первой координационной сферы вокруг атома Се, содержащей 6 атомов 3d-металлов, в образцах $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$

чественно коррелируют с параметрами решетки $a(T)$ (рис. 3). В бинарном сплаве $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ зависимость $R_{\text{Ce-Fe}}(T)$ имеет минимум при 77 К, отвечающий присущему этому сплаву резкому скачку $a(T)$ при $T \sim 90$ К. При охлаждении ниже и нагреве выше этой температуры радиус $R_{\text{Ce-Fe}}(T)$ возрастает аналогично зависимости $a(T)$. В сплавах с $x = 1, 2$ радиус $R_{\text{Ce-Fe(Mn)}}(T)$ уменьшается аналогично $a(T)$ при охлаждении, что также соответствует форме зависимости $a(T)$ для близкого по структуре сплава $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{Mn}_{1.7}$ [11] (рис. 3). Следует отметить, что радиус первой координационной сферы $R_{\text{Ce-Fe(Mn)}}$ имеет небольшую составляющую вдоль оси c . Поэтому деформация вдоль оси c влияет и на температурную зависимость $R_{\text{Ce-Fe(Mn)}}(T)$.

Температурные изменения расстояния $R_{\text{Ce-Fe(Mn)}}(T)$ более чувствительны к магнитным превращениям в сплавах типа R_2Fe_{17} по сравнению с расстоянием $R_{\text{Ce-Ce}}(T)$. Причина заключается в том, что расстояние $R_{\text{Ce-Fe(Mn)}}$ характеризует сближение атомов 3d-металлов внутри координационной сферы,

вызывающее усиление отрицательных и ослабление положительных $3d-3d$ обменных взаимодействий. Полученные зависимости $R_{Ce-Fe(Mn)}(T)$, $R_{Ce-Ce}(T)$ и данные о параметрах кристаллической структуры сплавов [10–12] позволили напрямую вычислить температурную зависимость расстояния между атомами $3d$ -металлов, составляющими первую координационную сферу (кристаллографическая позиция $18f$) (рис. 5). Как видно из рисунка, рубеж

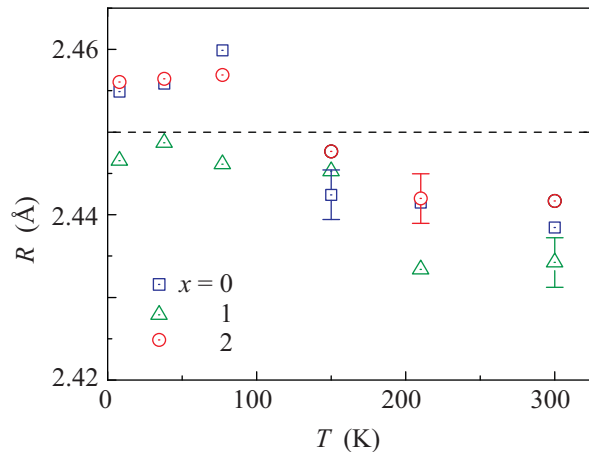


Рис. 5. Температурные зависимости расстояния между атомами $3d$ -металлов, лежащими в плоскости базисных векторов **a**, **b** (кристаллографическая позиция $18f$)

межатомного расстояния 2.45 \AA [4] преодолен как в Ce_2Fe_{17} , так и в $Ce_2Fe_{15}Mn_2$ при температуре ниже 100 K , что соответствует области ферромагнитного упорядочения в этих сплавах. В сплаве $Ce_2Fe_{16}Mn$ расстояние между атомами $3d$ -металлов при низких температурах близко, но не достигает 2.45 \AA . Прецизионные магнитные измерения, выполненные на монокристаллическом образце сплава $Ce_2Fe_{16}Mn$, свидетельствуют о возможном существовании кластеров с неколлинеарной магнитной структурой при гелиевых температурах [8]. В частности, заметный рост намагниченности для охлажденного в магнитном поле образца начинается на температурной зависимости ниже 25 K (см. рис.8с в работе [8]). Возможно, сплав $Ce_2Fe_{16}Mn$ при низких температурах близок к ферромагнитному состоянию, которое реализуется в соседнем составе $Ce_2Fe_{15.7}Mn_{1.3}$ [8].

В ходе анализа также были получены температурные зависимости факторов Дебая–Валлера $\sigma^2(T)$ для координационных сфер вокруг атома Ce. Анализ проводился в рамках гармонической модели Эйнштейна. В результате были оценены значения температур Эйнштейна Θ_E , характеризующих жесткости связей, и статические факторы Дебая–Валлера σ_s^2 , ха-

рактеризующие локальный статический беспорядок (табл. 2). Видно, что связь Ce с атомами $3d$ -металлов в первой координационной сфере (позиция $18f$) обладает большей жесткостью и меньшим статическим разупорядочением, чем связь Ce–Ce.

Таблица 2

Температуры Эйнштейна и статические факторы Дебая–Валлера для координационных сфер вокруг атома Ce в $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$

Связь	Θ_E, K	$\sigma_s^2, \text{\AA}^2$
Ce_2Fe_{17}		
Ce–Fe($18f$)	190	$0.4 \cdot 10^{-3}$
Ce–Ce	146	$1.6 \cdot 10^{-3}$
$Ce_2Fe_{16}Mn$		
Ce–Fe(Mn)($18f$)	204	$0.4 \cdot 10^{-3}$
Ce–Ce	144	$1.2 \cdot 10^{-3}$
$Ce_2Fe_{15}Mn_2$		
Ce–Fe(Mn)($18f$)	190	$0.1 \cdot 10^{-3}$
Ce–Ce	168	$1.5 \cdot 10^{-3}$

Нормированные экспериментальные L_3 -Ce XANES-спектры образцов $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$ ($x = 0, 1, 2$), измеренные при температуре 8 K , показаны на рис. 6. Пики поглощения (т.н. белые линии) расщеплены

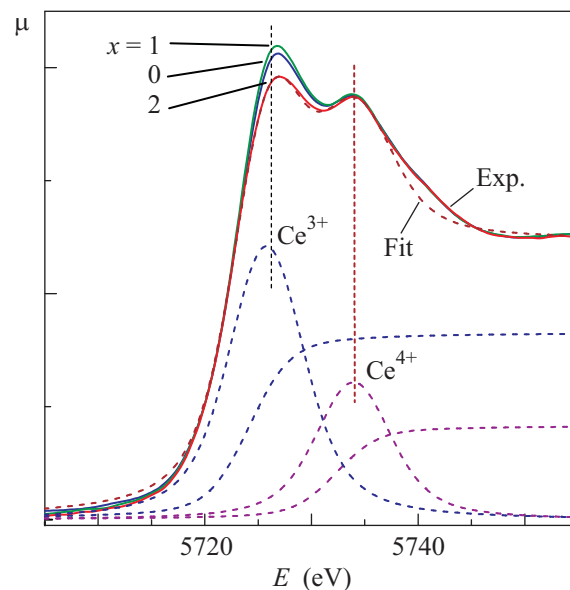


Рис. 6. L_3 -Ce XANES-спектры образцов $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$ при температуре 8 K . Обозначены вклады Ce^{3+} и Ce^{4+} , промоделирован спектр образца с $x = 2$ с помощью аналитических функций

вследствие промежуточно-валентного состояния Ce. Два максимума, соответствующие различным

валентным состояниям Ce, хорошо разрешены. При одинаковой амплитуде Ce^{4+} амплитуда Ce^{3+} испытывает изменения в зависимости от содержания Mn. Подобная картина наблюдается и при других температурах. Выделение компонент, соответствующих различной валентности церия, и оценка их вклада в экспериментальный L_3 -Ce XANES-спектр осуществлялись с помощью традиционного разложения сложного спектра на комбинацию функций Лоренца и арктангенсоид с наложенными ограничениями на их полуширину и энергетические положения [15]. Пример разложения пика поглощения на компоненты Ce^{3+} и Ce^{4+} для спектра образца $Ce_2Fe_{15}Mn_2$ при $T = 8$ К на графике $x = 2$ показан на рис. 6.

Температурные зависимости валентности Ce для трех исследованных образцов ($x = 0, 1, 2$) представлены на рис. 7. Видно, что валентность от темпе-

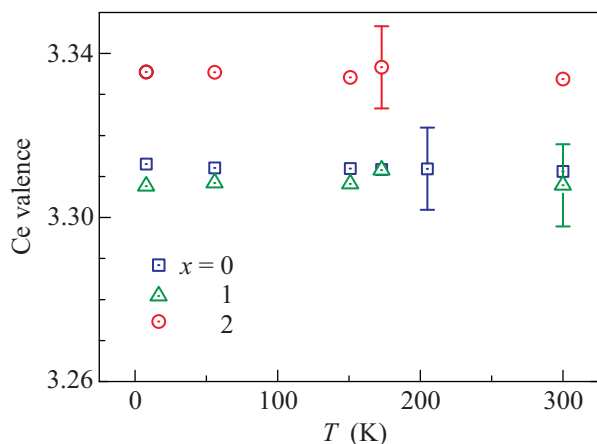


Рис. 7. Температурные зависимости валентности Ce в образцах $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$.

ратуры практически не зависит, однако зависит от содержания Mn. Валентность Ce в $Ce_2Fe_{15}Mn_2$ имеет наибольшее значение по сравнению с остальными образцами, что качественно коррелирует с наименьшим расстоянием $R_{Ce-Fe(Mn)}$ (рис. 4) и, следовательно, максимально возможной $4f-3d$ -гибридизацией в области низких температур. Возможно, сильная гибридизация внешних оболочек атомов Ce и $3d$ -металлов является причиной геликоидального ферромагнитного состояния в сплаве с $x = 2$, в отличие от коллинеарного ферромагнетика с $x = 0$, в котором эта гибридизация, судя по меньшей величине валентности Ce, слабее. Различия между величинами валентности Ce в образцах Ce_2Fe_{17} и $Ce_2Fe_{16}Mn$ весьма мало (лежит в пределах погрешности), однако оно реально существует, что видно из рис. 6. Итак, во всех трех образцах ($x = 0, 1, 2$) валентность церия

различна, причем в ферромагнетиках ($x = 0, 2$) ее значение выше, чем в антиферромагнетике с $x = 1$. Близость валентности церия в сплаве с $x = 0$ к значению валентности в сплаве с $x = 1$ указывает на близость его магнитного состояния к ферромагнитному, что коррелирует с температурной зависимостью расстояния между атомами $3d$ -металлов (рис. 5).

Таким образом, замещение железа марганцем приводит к изменениям как локальной кристаллической, так и локальной электронной структуры соединений $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$. При этом локальные межатомные расстояния Ce-Fe(Mn) коррелируют с магнитным упорядочением, как общим для всего образца, так, возможно, и локальным в кластерах с ближним магнитным порядком. Чувствительность этих локальных расстояний к спонтанным магнитным превращениям в сплавах $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$ выше чувствительности решеточных параметров и локальных расстояний Ce-Ce. Обнаружено, что расстояние между атомами железа в сплавах Ce_2Fe_{17} и $Ce_2Fe_{15}Mn_2$ при низких температурах превышает критическое значение 2.45 \AA , что приводит к ферромагнитному упорядочению системы. Во всех сплавах Ce находится в состоянии с промежуточной валентностью, не зависящей от температуры, но зависящей от содержания Mn. При этом валентность Ce в ферромагнетиках ($x = 0, 2$) выше, чем в антиферромагнетике с $x = 1$.

Работа частично поддержана РФФИ (грант # 11-02-01174-а), ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы (ГК # 16.740.11.0139) и УрО РАН (проект # 09-П-2-1008). Авторы выражают благодарность программному комитету HASYLAB за предоставление возможностей проведения низкотемпературных XAFS-измерений (проект # Н-20000015).

1. K. H. J. Buschow (Ed.), in *Handbook of Magnetic Materials*, Amsterdam: North-Holland, 1997, V. 10, P. 463.
2. K. H. J. Buschow, Rep. Prog. Phys. **54**, 1123 (1991).
3. J. L. Soubeyroux, D. Fruchart, O. Isnard et al., J. Alloys Compds. **219**, 16 (1995).
4. D. Givord and R. Lemaire, IEEE Trans. Magn. **MAG-10**, 109 (1974).
5. A. G. Kuchin, A. N. Pirogov, V. I. Khrabrov et al., J. Alloys Compds. **313**, 7 (2000).
6. A. A. Yaroslavtsev, A. P. Menushenkov, R. V. Chernikov et al., Z. Kristallogr. **225**, 482 (2010).
7. Y. Makihara, Y. Uwatoko, H. Matsuoka et al., J. Magn. Mater. **272–276**, 551 (2004).

8. A. G. Kuchin, N. V. Mushnikov, and M. I. Bartashevich, *J. Magn. Magn. Mater.* **313**, 1 (2007).
9. K. V. Klementev, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 209 (2001).
10. O. Prokhnenko, C. Ritter, Z. Arnold et al., *J. Appl. Phys.* **92**, 385 (2002).
11. O. Prokhnenko, Z. Arnold, and J. Kamarád, *J. Appl. Phys.* **97**, 113909 (8) (2005).
12. O. Prokhnenko, Z. Arnold, A. Kuchin et al., *J. Appl. Phys.* **100**, 013903 (9) (2006).
13. A. V. Andreev, in *Handbook of Magnetic Materials*, Ed. K. H. J. Buschow, Amsterdam: North-Holland, 1995, V. 8, P. 59.
14. A. V. Andreev and A. Lindbaum, *JALCOM* **297**, 43 (2000).
15. J. Röbler, *J. Magn. Magn. Mater.* **47, 48**, 175 (1975).