

Магнитотепловые свойства соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$

© А.В. Прошкин^{*,**}, Н.В. Баранов^{*,**}, А.В. Королев^{*}

^{*} Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

^{**} Институт физики и прикладной математики Уральского государственного университета,
Екатеринбург, Россия

E-mail: ProshkinAV@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 апреля 2009 г.)

Проведены исследования теплоемкости квазибинарных интерметаллических соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ ($0 \leq x \leq 1$). Для выделения магнитного вклада в полную теплоемкость использованы данные, полученные для парамагнитных аналогов $Lu_{1-y}Y_yNi_2$, обладающих такими же молярными массами, как и соединения с гадолинием. Обнаружено, что разность энтропий соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ ($x < 0.8$) и соответствующих парамагнитных аналогов $Lu_{1-y}Y_yNi_2$ достигает больших значений по сравнению с ожидаемыми, рассчитанными в предположении, что только ионы Gd вносят вклад в магнитную часть полной энтропии. Наличие дополнительного вклада магнитной природы в энтропию соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$, так же как и повышенные значения коэффициента γ в линейном по температуре члене теплоемкости, связывается со спиновыми флуктуациями, индуцированными $f-d$ -обменом в подсистеме $3d$ -электронов Ni.

1. Введение

В бинарных соединениях редкоземельных (R) металлов с кобальтом и никелем наблюдается уменьшение магнитного момента на атомах переходного (T) металла при увеличении концентрации R -элемента [1]. В частности, в системе $R-Co$ магнитный момент на атомах Co исчезает при достижении концентрации R , равной более 1/3. Такое изменение магнитного момента в $R-T$ -соединениях в зависимости от концентрации редкой земли объяснялось в модели переноса заряда постепенным заполнением $3d$ -зоны электронами с внешних оболочек R -атомов [2,3]. До недавнего времени считалось, что в соединениях $R-Ni$ при большой концентрации редкоземельного элемента (RNi_2 , RNi , R_3Ni) на атомах Ni магнитный момент отсутствует. Однако последние данные по рентгеновскому магнитному круговому дихроизму (XMCD) [4] и эксперименты по магнитному комптоновскому рассеянию [5] показали, что $3d$ -зона Ni заполнена не полностью, и в соединении $GdNi_2$ на атомах Ni присутствует магнитный момент около $0.2\mu_B$. Наличие индуцированного магнитного момента $\sim 0.1\mu_B$ в расчете на атом Ni было обнаружено с помощью XMCD также в соединении $GdNi$ с меньшим содержанием Ni [6]. Во всех этих случаях спин $3d$ -атомов был направлен противоположно направлению спинового момента R -ионов, так же как и в других $R-T$ интерметаллидах.

В последние годы увеличивается интерес к магнитотепловым свойствам магнитоупорядоченных соединений, что связано с поиском материалов для применения в магнитных рефрижераторах для различных интервалов температур. Соединения RNi_2 также рассматриваются как возможные кандидаты для такого использования в области низких температур [7]. Замещением одного редкоземельного иона другим в квазибинарных системах $R_{1-x}R'_xNi_2$ можно в широких пределах изменять

температуру Кюри, в окрестности которой наблюдается максимальный магнитокалорический эффект [8].

Целью настоящей работы является исследование теплоемкости и магнитных свойств соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ и выявление роли подсистемы локализованных $4f$ -электронов R -ионов и коллективизированных $3d$ -электронов переходного металла в формировании магнитотепловых свойств.

2. Эксперимент

Согласно предыдущим исследованиям [9], соединения RNi_2 могут быть получены однофазными при небольшом недостатке редкоземельного элемента. Нами были приготовлены образцы $GdNi_2$ с различной стехиометрией: 0.96:2, 0.98:2 и 1:2. Все образцы были выплавлены в индукционной печи в режиме левитации, после чего был проведен гомогенизирующий отжиг при температуре $800^\circ C$ в течение недели. Аттестация образцов производилась металлографическим и рентгеновским методами. Дифрактограммы порошковых образцов измерялись с помощью дифрактометра DRON-6.0 в CoK_α -излучении. В результате проверки было обнаружено, что наилучший результат достигается при соотношении ингредиентов 0.96:2, что согласуется с ранее полученными данными [10]. При таком соотношении была приготовлена серия соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ (при $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$). Кроме того, были синтезированы парамагнитные соединения $Lu_{1-y}Y_yNi_2$. Соотношение содержания Lu и Y в них было подобрано таким образом, чтобы молярные массы магнитного и парамагнитного аналогов совпадали. Кристаллическая структура всех соединений идентифицирована как сверхструктура кубической фазы Лавеса C15. Как показано в [9], такая сверхструктура образуется в результате упорядочения вакансий, она имеет удвоенный параметр решетки по сравнению со

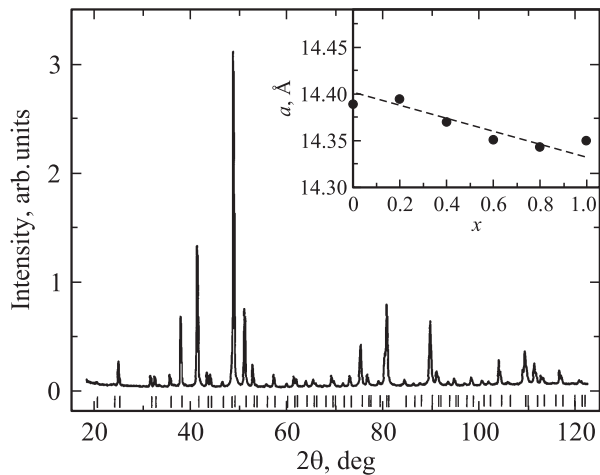


Рис. 1. Дифрактограмма соединения $GdNi_2$. Вертикальные штрихи внизу указывают положение рефлексов для сверхструктуры кубической фазы Лавеса $C15$ (пространственная группа $F\bar{4}3m$). На вставке показана концентрационная зависимость параметра решетки соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$.

структурой $C15$ и описывается пространственной группой $F\bar{4}3m$. В качестве примера на рис. 1 представлена типичная дифрактограмма, полученная для соединения $GdNi_2$. Для исследований отбирались образцы, содержание посторонних фаз в которых не превышало 1–2%. На вставке к рис. 1 показана концентрационная зависимость параметра решетки соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$. Полученные нами значения параметра решетки для $GdNi_2$ ($a = 14.394(4) \text{ \AA}$) хорошо согласуются с литературными данными [10]. Измерения теплоемкости и магнитной восприимчивости в переменном поле производилось на установке Quantum Design PPMS-6000.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты измерений теплоемкости ряда соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) и их парамагнитных аналогов $Lu_{1-y}Y_yNi_2$ представлены на рис. 2. На всех зависимостях $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ наблюдается пик теплоемкости, который с ростом x смещается в область более низких температур и размывается. Вид кривых и положение пиков согласуются с ранее проведенными исследованиями [11]. Теплоемкость соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ может быть представлена в виде суммы электронного (C_{el}), решеточного (C_{latt}) и магнитного (C_m) вкладов: $C_p = C_{el} + C_{latt} + C_m$. Выделение магнитного вклада в полную теплоемкость часто связано с определенными трудностями. Для определения немагнитных вкладов C_{el} и C_{latt} обычно используют данные по теплоемкости парамагнитных соединений с такой же электронной и кристаллической структурой, как и у исследуемого магнитного соединения. Для магнитоупорядоченных соединений RNi_2 в качестве парамагнитных аналогов могут быть взяты YNi_2 или $LuNi_2$, являющиеся па-

рамагнетиками Паули [1]. Однако, как показано для $LuNi_2$ [12], поведение теплоемкости этого соединения не описывается удовлетворительно в простой модели Дебая с не зависящим от температуры значением Θ_D . В связи с этим в настоящей работе с целью более корректного определения немагнитной части теплоемкости соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ были использованы данные по теплоемкости парамагнитных образцов $Lu_{1-y}Y_yNi_2$, молярная масса каждого из которых была равной молярной массе соответствующего соединения $Gd_{1-x}Y_xNi_2$. Особенности поведения теплоемкости соединений $Lu_{1-y}Y_yNi_2$ в области низких температур видны из рис. 3, где представлены зависимости C_p/T от T^2 . Только при температурах, меньших 5 К, эти зависимости могут быть описаны обычно используемым выражением $C_p(T) = \gamma T + \beta T^3$, в котором зависимость решеточного вклада в теплоемкость $\sim T^3$ следует из простой модели Дебая с не зависящим от температуры значением Θ_D . При повышении температуры наблюдается отклонение от линейности. Для описания подобных зависимостей в выражение для $C_{latt}(T)$ иногда включают эйнштейновский член C_E : $C_p(T) = \gamma T + (1 - c)C_{Deb}(T) + cC_E$, вводят дополнительные члены более высокой степени по температуре или используют зависящее от температуры значение Θ_D . Однако использование полученных такими методами данных по теплоемкости парамагнитного соединения для описания решеточного вклада другого магнитоупорядоченного соединения может привести к значительной погрешности в определении магнитного вклада C_m . Поскольку нами были измерены зависимости $C_p(T)$ для соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$, обладающих магнитным упорядочением, и для их парамагнитных аналогов $Lu_{1-y}Y_yNi_2$ с такой же кристаллической структурой и молярной массой, это позволило нам получить температурные зависимости магнитного вклада в теплоемкость образцов $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ простым вычитанием: $C_m(T) = C_{(Gd,Y)Ni_2}(T) - C_{(Lu,Y)Ni_2}(T)$. Эти зависимости представлены на рис. 4, *a*. Обращает на себя внимание тот факт, что магнитный вклад в теплоемкость не исчезает при достижении температуры Кюри, а присутствует вплоть до температур, в 2–3 раза превышающих T_C . Такое поведение указывает на существование в $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ корреляций ближнего магнитного порядка в парамагнитной области температур. С ростом x пик зависимости $C_m(T)$ падает, что является результатом уменьшения концентрации магнитных атомов Gd, ответственных за магнитный вклад в теплоемкость.

Для всех исследованных соединений путем интегрирования зависимостей C_p/T от T были получены температурные зависимости общей энтропии S_{tot} , которые показаны на рис. 2, *b*. Зависимости $S_m(T) = S_{(Gd,Y)Ni_2}(T) - S_{(Lu,Y)Ni_2}(T)$, которые отражают магнитный вклад в энтропию соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$, обусловленный присутствием ионов Gd, собраны на рис. 4, *b*. Горизонтальные пунктирные линии на рис. 4, *b* соответствуют максимальным теоретическим значениям магнитного вклада в энтропию

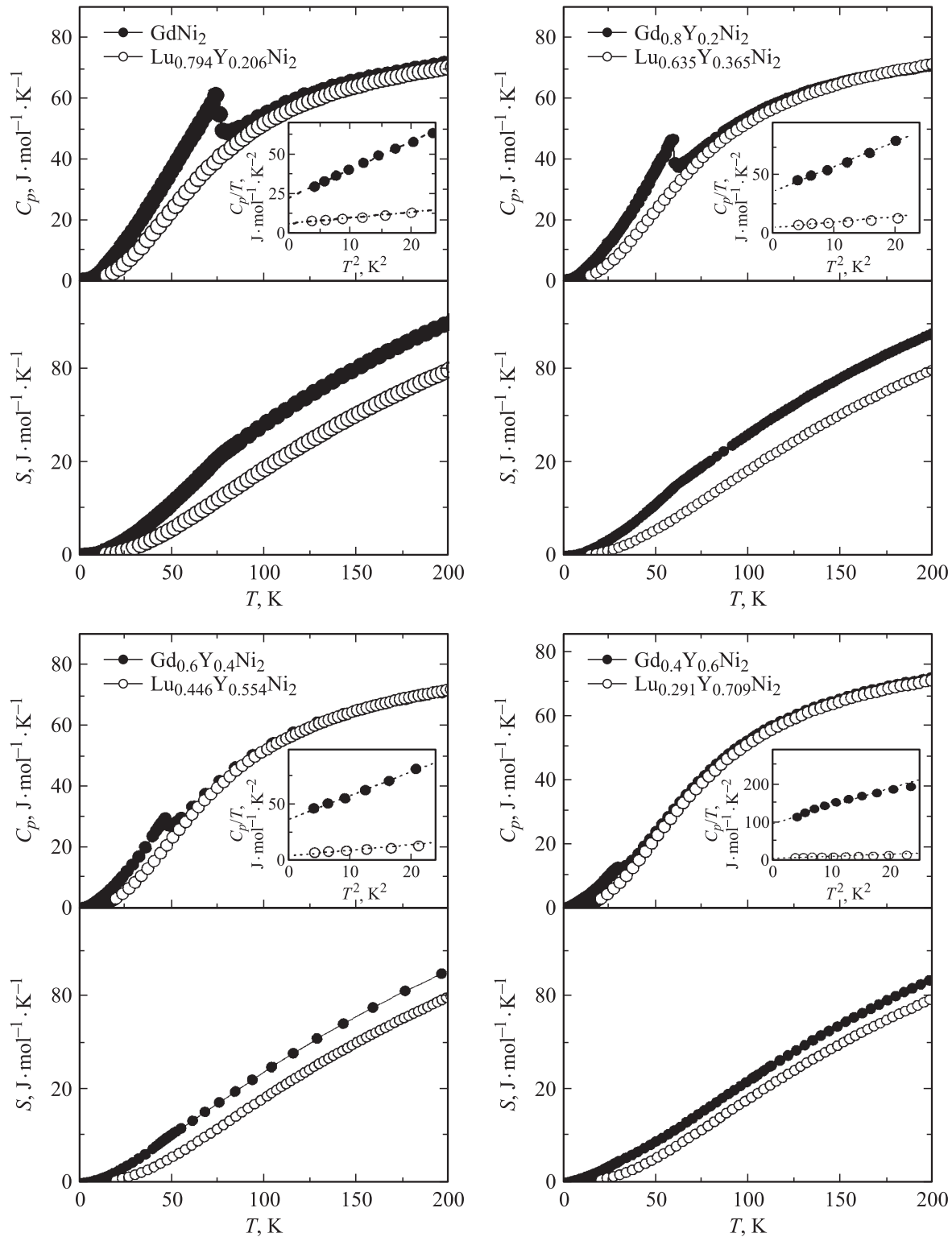


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости C_p и полной энтропии S некоторых соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ и их парамагнитных аналогов $Lu_{1-y}Y_yNi_2$. На вставках — низкотемпературная часть теплоемкости в координатах $C_p/T - T^2$.

$S_m^{\text{theor}} = (1-x)R \ln(2J+1) = (1-x)R \ln 8$ (x — концентрация иттрия; R — газовая постоянная; J — квантовое число полного механического момента, для свободного иона Gd^{3+} $J = 7/2$), которые рассчитаны в предпо-

ложении, что магнитным моментом обладают только ионы Gd. Оказалось, что, за исключением состава $x = 0.8$, для всех соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ значения S_m , полученные из экспериментальных данных по теплоем-

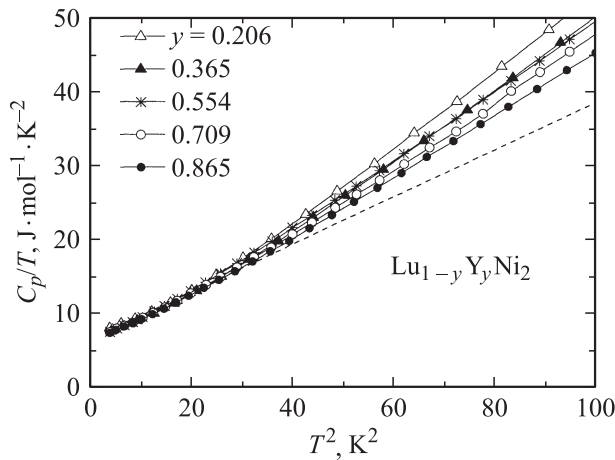


Рис. 3. Низкотемпературная часть теплоемкости соединений $Lu_{1-y}Y_yNi_2$ в координатах $C_p/T - T^2$.

кости, превышают ожидаемые значения S_m^{theor} . Следует отметить, что подобная ситуация наблюдалась также в соединении Pd_2GdIn [13], для которого получено превышение магнитного вклада в полную энтропию почти на 40%. Завышенное значение S_m по сравнению с S_m^{theor} авторы [13] связали с существованием в Pd_2GdIn дополнительного вклада в линейный по температуре член теплоемкости по сравнению с парамагнитными соединениями Pd_2LuIn и Pd_2LaIn .

Общую энтропию соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$, так же как и теплоемкость, можно представить как сумму электронного S_{el} , решеточного S_{latt} и магнитного S_{4f} вкладов: $S_{tot} = S_{el} + S_{latt} + S_{4f}$. В исследуемых нами соединениях $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ вклад S_{4f} , обусловленный наличием локализованных $4f$ -электронов Gd, и электронный вклад связаны друг с другом, так как $3d$ -электроны Ni участвуют в обменном взаимодействии с $4f$ -электронами Gd. В соединениях $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ помимо магнитного вклада, связанного только с ионами Gd, по-видимому, присутствует дополнительный вклад в электронную часть энтропии, который носит индуцированный характер. Электронный вклад S_{el} для Gd-содержащих соединений можно представить в виде суммы: $S_{el}(T) = \gamma_0 T + \Delta\gamma T$, в которой первый член связан с плотностью электронных состояний на уровне Ферми и одинаков для систем $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ и $Lu_{1-y}Y_yNi_2$, а второй член обусловлен взаимодействием коллективизированных $3d$ -электронов Ni с локализованными $4f$ -электронами Gd. Наличие дополнительного вклада в линейный по температуре член теплоемкости соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ по сравнению с $Lu_{1-y}Y_yNi_2$ наглядно демонстрируют зависимости C_p/T от T^2 , поредставленные на вставках к рис. 2, а для области низких температур. Как видно, для гадолинийсодержащих соединений при концентрации иттрия $x < 0.6$ и для всех парамагнитных образцов эти зависимости имеют линейный вид, что дает возможность определить путем экстраполяции к $T = 0$ величину коэффициента

электронной теплоемкости γ . Значения коэффициента γ для всех соединений, содержащих гадолиний, оказались значительно выше, чем для $Lu_{1-y}Y_yNi_2$. Так, для $GdNi_2$ получено значение γ почти в 4 раза больше, чем для изоструктурных парамагнитных соединений $Lu_{1-y}Y_yNi_2$ ($22 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ и $5.4\text{--}5.6 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ соответственно). Значение γ для $GdNi_2$, полученное в настоящей работе, хорошо согласуется с данными других публикаций [11,14]. Следует отметить, что в области низких температур ($T < 10 \text{ K}$) для соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ мы не обнаружили заметного вклада в теплоемкость типа $C_m \sim T^{3/2}$, который можно было бы ожидать исходя из модели спиновых волн для ферромагнетиков. Судя по различию в наклоне зависимостей C_p/T от T^2 для $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ и парамагнитных соединений (см. вставки на рис. 2, а), в Gd-содержащих соединениях присутствует магнитный вклад типа $C_m \sim T^3$, характерный для антиферромагнетиков. Наличие такого типа вкладов представляется вполне естественным, учитывая наличие в $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ антипараллельно упорядоченных магнитных моментов Gd и Ni.

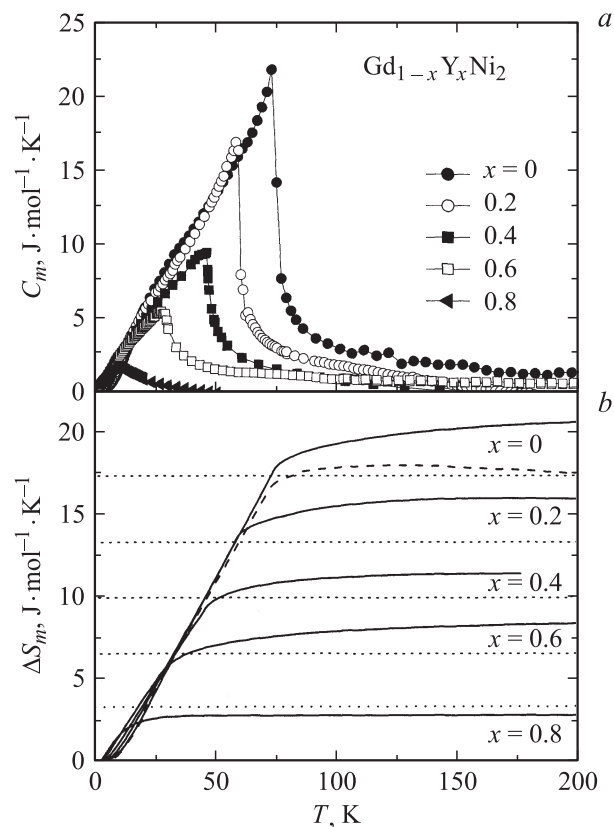


Рис. 4. Температурные зависимости магнитных вкладов в теплоемкость (а) и в энтропию (б) соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ с различным содержанием иттрия. Горизонтальными пунктирными линиями показаны максимальные теоретические значения магнитной энтропии $S_m^{theor} = (1-x)R \ln 8$. Штриховой линией показана температурная зависимость магнитной части энтропии за вычетом дополнительного электронного вклада для $GdNi_2$ ($x = 0$).

Учет дополнительного вклада в электронную часть энтропии $S_{el}(T) = \gamma_0 T + \Delta\gamma T$ показывает, что в этом случае достигается лучшее согласие со значением магнитного вклада от Gd-подсистемы. Это показано на рис. 4, *b*, где штриховой линией представлена зависимость $S_m(T)$ для GdNi₂ после вычитания дополнительного электронного вклада $\Delta\gamma T$.

Увеличение γ в GdNi₂ может быть связано с несколькими причинами: 1) с изменением плотности состояний на уровне Ферми из-за расщепления 3*d*-зоны при магнитном упорядочении; 2) с наличием дополнительного вклада от спиновых флуктуаций, индуцированных *f-d*-обменом в 3*d*-подсистеме Ni; 3) с электрон-магнетонным усилением; 4) с электрон-фононным усилением. Согласно расчетам [15,16], уровень Ферми в соединении RNi₂ находится на плоском участке с относительно малой величиной плотности состояний. Поэтому, учитывая малую величину магнитного момента на атомах Ni ($\sim 0.2\mu_B$ [4]), можно ожидать, что изменение плотности состояний на уровне Ферми в результате магнитного упорядочения будет незначительным. По данным работы [17], в которой сделана оценка увеличения эффективной массы электронов за счет электрон-магнетонного усиления для чистого Gd, такое увеличение может составлять до 10%. Поэтому такой механизм также не может объяснить многократное увеличение γ в Gd_{1-x}Y_xNi₂. Что касается электрон-фононного усиления, то, поскольку все исследуемые в настоящей работе соединения имеют идентичные кристаллические структуры, этот механизм не должен приводить к существенным различиям в значениях γ .

Согласно модели, предложенной в Кэмпбелом [18], косвенное обменное взаимодействие 4*f*-4*f* в чистых редкоземельных металлах обеспечивается путем внутриатомного 4*f*-5*f*-взаимодействия и межатомного 5*d*-5*d*-взаимодействия между поляризованными 5*d*-электронами соседних атомов *R*, т.е. косвенное взаимодействие преимущественно осуществляется по следующей схеме: 4*f*-5*d*-5*d*-4*f*. Для интерметаллических соединений R_nT_m с большим содержанием редкоземельного элемента ($n:m = 1:2, 1:1, 3:1$) косвенное взаимодействие может происходить с участием 3*d*-металла: 4*f*-5*d*-3*d*-5*d*-4*f*. При больших концентрациях *R*-ионов энергия обменного взаимодействия внутри 3*d*-электронной подсистемы не достаточна для расщепления 3*d*-зоны. Об этом свидетельствует тот факт, что соединения RNi₂, RNi и R₃Ni, в которых *R*-ионы не обладают собственным магнитным моментом ($R = Y, Lu, La$), проявляют поведение, характерное для парамагнетиков Паули [1]. В соединении GdNi₂, в котором ионы гадолиния обладают максимальной величиной спина, обменное поле, действующее со стороны 4*f*-моментов, индуцирует отрицательный магнитный момент на атомах Ni и, по-видимому, приводит к спиновым флуктуациям в подсистеме гибридизованных 3*d*- и 5*d*-электронов. Именно последний фактор ответствен, на наш взгляд, за наблюдаемое увеличение коэффициента γ в GdNi₂

по сравнению с Lu_{1-y}Y_yNi₂. То обстоятельство, что дополнительный вклад в линейный по температуре член теплоемкости соединения GdNi₂ носит индуцированный характер, подтверждается недавними исследованиями теплоемкости бинарных соединений Gd-Ni с большим содержанием Gd [19]. В работе [19] было показано, что коэффициент γ в таких соединениях существенно выше, чем в изоструктурных парамагнитных аналогах. Кроме того, было обнаружено, что при увеличении концентрации Gd в ряду соединений RNi₃, RNi₂, RNi и R₃Ni ($R = Gd, Y, Lu, La$) наблюдается увеличение разности в значениях коэффициента γ для Gd-содержащих соединений и их парамагнитных аналогов. Значение дополнительного вклада $\Delta\gamma$ возрастает от нуля в GdNi₅ до максимального значения $21.5 \text{ g-at}^{-1} \text{ K}^{-2}$ в случае Gd₃Ni. Корреляция между ростом $\Delta\gamma$ при увеличении концентрации гадолиния и ростом сверхтонкого поля в позициях, занимаемых ионами Gd, позволила авторам сделать заключение, что дополнительный вклад в линейный по температуре член теплоемкости в Gd-содержащих соединениях обусловлен спиновыми флуктуациями в подсистеме 3*d*-5*d*-электронов, индуцированными 4*f*-5*d*-3*d*-обменным взаимодействием [19].

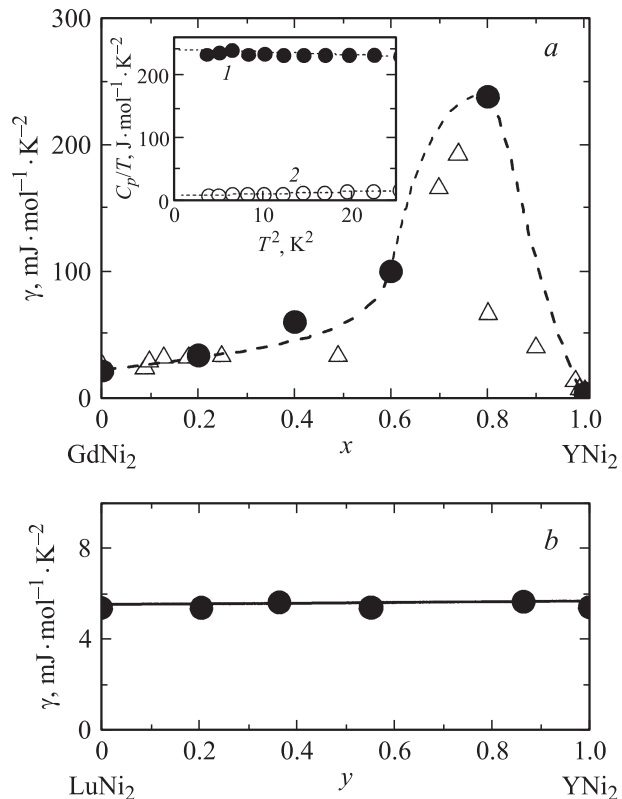


Рис. 5. Концентрационные зависимости коэффициента линейной теплоемкости γ (кружки) для систем Gd_{1-x}Y_xNi₂ (*a*) и Lu_{1-y}Y_yNi₂ (*b*). Штриховая линия проведена на глаз. Треугольники — данные работы [11]. Значения γ для YNi₂ и YNi₂ взяты из работ [20] и [21] соответственно. На вставке представлена низкотемпературная часть теплоемкости соединений Gd_{0.2}Y_{0.8}Ni₂ (1) и Lu_{0.135}Y_{0.865}Ni₂ (2) в координатах $C_p/T - T^2$.

Как следует из рис. 5, где представлены концентрационные зависимости коэффициента γ для исследуемых соединений, завышенное по сравнению с парамагнитными аналогами значение γ наблюдается для всех соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$. В отличие от парамагнитных соединений $Lu_{1-y}Y_yNi_2$ увеличение концентрации иттрия в системе $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ приводит к немонотонному изменению коэффициента γ с максимумом в окрестности концентрации $x = 0.8$. Эти результаты хорошо согласуются с полученными ранее [11], которые также представлены на рисунке. Различие в области максимума $\gamma(x)$ может быть связано со сложностями экстраполяции из-за отклонений от линейности зависимостей C_p/T от T^2 для разбавленных соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ с низкими температурами магнитного упорядочения. Следует отметить, что немонотонное изменение коэффициента является типичным при разбавлении магнитных систем [22] из-за увеличения магнитного вклада в линейную по температуре теплоемкость, связанного с возникновением состояний типа кластерного и спинового стекла при большом содержании атомов разбавителя и снижением температуры магнитного превращения. Однако в нашем случае вблизи $x = 0.8$ значения γ достигают величин, сопоставимых со значениями, наблюдаемыми в системах с тяжелыми фермионами [23]. В отличие от Gd-содержащих соединений значение коэффициента электронной теплоемкости в системе $Lu_{1-y}Y_yNi_2$ практически не зависит от концентрации и лежит в интервале 5.4–5.6 $mJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-2}$ (рис. 5, b). Эти величины близки к результатам, полученным из анализа теплоемкости другими авторами для YNi_2 (5.2 [20]) и $LuNi_2$ (5.4 [21], 6.58 [12]), а также к значению 3.67, полученному из расчета плотности электронных состояний для YNi_2 [24] (все значения даны в $mJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-2}$).

На рис. 6 представлены концентрационные зависимости максимальных значений S_m , а также температуры Кюри T_C для соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$. На зависимости $S_m(x)$ символами отмечены экспериментальные данные, а штриховой линией — изменение максимального теоретического значения $S_m^{theor}(x)$, полученного в предположении, что только ионы Gd обладают магнитным моментом (см. выше). Видно, что экспериментальные точки при $x < 0.8$ лежат выше теоретических, что указывает на существование дополнительного вклада. С уменьшением концентрации гадолиния в соединении различие между полученными нами значениями S_m и S_m^{theor} убывает, что свидетельствует об индуцированном характере дополнительного вклада. Это согласуется с поведением температуры Кюри соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$. Как видно из рис. 6, b, с ростом концентрации Y происходит уменьшение температур магнитного упорядочения, что указывает на уменьшение $f-d$ -обменного взаимодействия. Разными символами на кривой отмечены точки, полученные из измерений теплоемкости и восприимчивости (температурные зависимости восприимчивости, измеренной в переменном поле, для некоторых x представлены на вставке к рис. 6, b).

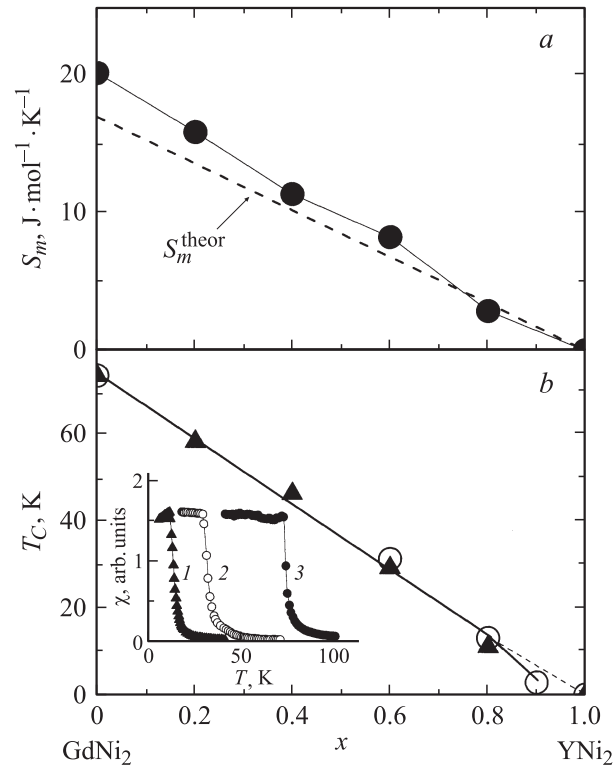


Рис. 6. а) Концентрационные зависимости максимальной магнитной энтропии, полученной для соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$, и рассчитанного магнитного вклада в энтропию $S_m^{theor} = (1-x)R \ln 8$ (штриховая линия). б) Концентрационные зависимости температуры Кюри соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$, определенной различными методами: из данных по теплоемкости (треугольники) и из данных по восприимчивости (кружки). На вставке показаны температурные зависимости ac -восприимчивости некоторых соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$. $x = 0.8$ (1), 0.6 (2) и 0 (3).

Можно отметить, что при концентрации иттрия $x > 0.8$ происходит отклонение зависимости $T_C(x)$ от прямой линии. Как и в других разбавленных системах, в этой области концентраций в $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ при понижении температуры формируется кластер-стекловое или спин-стекловое состояние.

4. Заключение

Согласно результатам настоящей работы, а также по данным, опубликованным ранее (см., например, [11]), соединение $GdNi_2$ обладает температурой Кюри $T_C \approx 75-79$ K, которая значительно ниже, чем для изоструктурного соединения $GdAl_2$ ($T_C \approx 170$ K [1]). Такое большое различие в температурах упорядочения может свидетельствовать об участии $3d$ -электронов Ni в $GdNi_2$ в обменном взаимодействии, как и в других $R-T$ -интерметаллидах. На это указывают также результаты ряда экспериментов [4,5], согласно которым $3d$ -зона никеля в $GdNi_2$ заполнена не полностью, и на атомах

никеля существует индуцированный магнитный момент. Результаты, полученные в настоящей работе на примере системы $Gd_{1-x}Y_xNi_2$, также показывают, что подсистема $3d$ -электронов Ni играет заметную роль в формировании различных физических свойств соединений типа RNi_2 . В частности, установлено, что разность энтропий Gd-содержащих соединений $R_{1-x}Y_xNi_2$ и их парамагнитных аналогов достигает значений, существенно (до 20%) превышающих магнитный вклад в энтропию, рассчитанный в предположении, что магнитный вклад в энтропию вносят только ионы гадолиния. Дополнительный магнитный вклад в полную энтропию соединений $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ убывает при уменьшении концентрации Gd и температуры магнитного упорядочения. Показано, что коэффициент γ линейного по температуре члена полной теплоемкости $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ даже в соединениях с небольшой концентрацией иттрия ($x < 0.4$) в 4–6 раз превышает значения, полученные для парамагнитных изоструктурных соединений $Lu_{1-y}Y_yNi_2$. Концентрационная зависимость коэффициента γ для $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ имеет немонотонный характер, так же как для других магнитных систем, в которых производится замещение атомов, обладающих собственным магнитным моментом, немагнитными атомами. Увеличенный магнитный вклад в энтропию, а также большие значения коэффициента γ в случае $Gd_{1-x}Y_xNi_2$ связываются со спиновыми флуктуациями в подсистеме гибридных $3d$ - и $5d$ -электронов, индуцированными $f-d$ -обменным взаимодействием. Полученные результаты показывают, что подсистема коллективизированных $3d$ -электронов переходных металлов может оказывать заметное влияние на магнитотепловые свойства даже в тех случаях, когда в $4f-3d$ -интерметаллидах $d-d$ -обменное взаимодействие не достаточно для расщепления $3d$ -зоны. В $R-T$ -соединениях, в которых состояние $3d$ -зоны близко к границе возникновения ферромагнетизма, роль индуцированных $f-d$ -обменом спиновых флуктуаций в формировании физических свойств, по-видимому, может быть значительной. На это, в частности, указывают результаты недавних исследований [25,26] области нестабильности магнитного момента на атомах Co, проведенных на соединениях $R_{1-x}R'_xCo_2$.

Список литературы

- [1] H. Kirchmayer, C.A. Poldy. Handbook on physics and chemistry of rare earths / Eds K.A. Gschneidner, jr., L. Eyring. North Holland, Amsterdam (1979). Ch. 14.
- [2] N.H. Duc, P.E. Brommer. Handbook of magnetic materials / Ed. K.H.J. Buschow. Elsevier Science, Amsterdam (1999). V. 12. Ch. 3.
- [3] K. Taylor. Adv. Phys. **20**, 603 (1971).
- [4] M. Mizumaki, K. Yano, I. Umehara, F. Ishikawa, K. Sato, A. Koizumi, N. Sakai, T. Muro. Phys. Rev. B **67**, 132404 (2003).
- [5] K. Yano, Y. Tanaka, I. Matsumoto, I. Umehara, K. Sato, H. Adachi, H. Kawata. J. Phys.: Cond. Matter **18**, 6891 (2006).
- [6] K. Yano, I. Umehara, T. Miyazawa, Y. Adachi, K. Sato. Solid State Commun. **136**, 67 (2005).
- [7] P.J. von Ranke, D.F. Grangeia, A. Caldas, N.A. de Oliveira. J. Appl. Phys. **93**, 4055 (2003).
- [8] N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke. Solid State Commun. **144**, 103 (2007).
- [9] E. Gratz, A. Kottar, A. Lindbaum, M. Mantler, M. Latroche, V. Paul-Boncour, M. Acet, Cl. Barner, W.B. Holzapfel, V. Pacheco, K. Yvon. J. Phys.: Cond. Matter **8**, 8351 (1996).
- [10] A. Lindbaum, E. Gratz, S. Heatman. Phys. Rev. B **65**, 134114 (2002).
- [11] A. Tari, R. Kuentzler. J. Magn. Magn. Mater. **53**, 359 (1986).
- [12] J. Cwik, T. Palewski, K. Nenkov, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov, N. Kolchugina, H. Madge. Physica B **358**, 323 (2005).
- [13] M.J. Parsons, J. Crangle, K.-U. Neumann, K.R.A. Ziebeck. J. Magn. Magn. Mater. **184**, 184 (1998).
- [14] N.V. Baranov, A.V. Proshkin, E.G. Gerasimov, A. Podlesnyak, J. Mesot. Phys. Rev. B **75**, 092402 (2007).
- [15] H. Yamada. Physica B & C **149**, 390 (1988).
- [16] A. Lindbaum, J. Hafner, E. Gratz, S. Heatman. J. Phys.: Cond. Matter **10**, 2933 (1998).
- [17] D.M. Eagles. J. Magn. Magn. Mater. **28**, 117 (1982).
- [18] I.A. Campbell. J. Phys. F: Met. Phys. **2**, L 47 (1972).
- [19] N.V. Baranov, H. Michor, G. Hilscher, A.V. Proshkin, A. Podlesnyak. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 325233 (2008).
- [20] D. Bloch, D. Camphausen, J. Voiron, J. Aasse, A. Berton, J. Chaussy. C.R. Seances Acad. Sci. Ser. A **275**, 601 (1972).
- [21] A.F. Deutz, H.B. Brom, C.D. Wentworth, W.J. Huiskamp, L.J. de Jongh, K.H.J. Buschow. J. Magn. Magn. Mater. **78**, 176 (1989).
- [22] K.H. Bennemann. Phys. Rev. **167**, 2 (1968).
- [23] A. Tari. The specific heat of matter at low temperatures. Imperial College Press, London (2003). 348 p.
- [24] K. Nakada, H. Shimizu, H. Yamada. Physica B **329–333**, 1129 (2003).
- [25] N.V. Baranov, A.A. Yermakov, A.N. Pirogov, A.V. Proshkin, S.N. Gvasaliya, A. Podlesnyak. Phys. Rev. B **73**, 104445 (2006).
- [26] N.V. Baranov, A.V. Proshkin, C. Czternasty, M. Meißner, A. Podlesnyak, S.M. Podgornykh. Phys. Rev. B **79**, 184420 (2009).