

Физика

УДК 669.017

Ջ. Վ. ԱԳԱԲԱՅԱՆ, Ն. Ս. ԱՐՄԵՆՅԱՆ, Տ. Ա. ՆԻԿԻՏԻՆ, Ն. ՅՈՒ ՍԱՆԿՐԱՏՈՎ

МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ГИДРИДАХ
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ $(\text{Er}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{3,4}$

Исследованы магнитная восприимчивость и намагниченность магнитоупорядоченных соединений $(\text{Er}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и их гидридов. Установлено, что в этих соединениях существует разнообразие спин-переориентационных переходов (СПП) в зависимости от концентрации Er в сплавах. Определены температуры СПП. Выявлено, что гидрирование указанных соединений не изменяет характер магнитных фазовых переходов, а лишь влияет на величину температуры СПП. Трансформация СПП и магнитокристаллической анизотропии объясняется противоположностью знаков коэффициента Стивенса для Er и Nd, обуславливающих разные взаимодействия с кристаллическим полем 3d-подрешетки, которое искажено внедренными атомами водорода.

Введение. В последние годы пристальное внимание исследователей в области физики магнитных явлений, занимающихся синтезом новых магнитотвердых материалов и разработкой теоретических представлений о высококоэрцитивном состоянии вещества, связано с соединениями на основе редкоземельных металлов (РЗМ) и 3d-переходных металлов группы железа. Интерметаллические соединения 4f- и 3d-переходных металлов интересны тем, что для описания магнитного упорядочения в них можно использовать более простые теоретические модели, чем для других переходных металлов. В них можно провести достаточно четкое деление электронной системы на электроны, обладающие локализованным магнитным моментом, и электроны проводимости.

Открытие тройных соединений типа $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (R – редкоземельный металл) придало новый импульс исследованиям обогащенных железом сплавов для их возможного применения в качестве постоянных магнитов. Соединения $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ образуются для всех РЗМ, среди них выделяется соединение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, сочетающее в себе рекордную магнитную энергию ($\sim 4 \cdot 10^5$ Дж/м³), высокую одноосную магнитокристаллическую анизотропию (МКА), экстремально большую величину индукции насыщения ($B_s=1,6$ Тл) и достаточно высокую температуру Кюри ($T_c=585$ К). Все это вывело постоянные магниты на основе этих соединений в лидирующую группу современных магнитотвердых материалов.

Магнитная анизотропия железной подрешетки в $R_2Fe_{14}V$ сравнима по величине с анизотропией редкоземельной подрешетки, а значит в ней наблюдается большое разнообразие магнитных структур и спин-переориентационных переходов (СПП). Переориентация вектора намагниченности относительно кристаллографических осей происходит при изменении как температуры (спонтанные СПП), так и магнитного поля (индуцированные СПП).

Как известно, любое воздействие на кристаллическую структуру, осуществляемое замещением или внедрением атомов, сопровождается изменением межатомных связей и обменных взаимодействий, поэтому, замещая в редкоземельной (РЗ) подрешетке одни атомы на другие, можно проследить за изменением характера анизотропии и типа магнитного фазового перехода в зависимости от концентрации РЗМ. Изменение межатомных расстояний и электронной плотности в местах расположения как ионов РЗМ, так и ионов 3d-переходного металла происходит также при внедрении атомов водорода в кристаллическую решетку. Гидрирование $R_2Fe_{14}V$ сопровождается изотропным расширением кристаллической решетки и охрупчиванием массивных поликристаллических образцов, что используется в технологии производства магнитов [1].

Магнитные свойства $Nd_2Fe_{14}V$ исследованы достаточно подробно. Это соединение проявляет ферромагнитное упорядочение с параллельной ориентацией магнитных моментов РЗ- и 3d-подрешеток. Что касается МКА, то это соединение демонстрирует изменение типа анизотропии. При температуре выше спиновой переориентации ($T_{SR}=125\text{ K}$) $Nd_2Fe_{14}V$ является магнитно-одноосным, а при $T < T_{SR}$ – проявляет конусную анизотропию, причем угол раствора конуса θ постепенно растет при понижении температуры и достигает $\theta=30^\circ$ при $T=4,2\text{ K}$ [2–5].

Соединение $Er_2Fe_{14}V$ является ферримагнетиком, в котором магнитные моменты подрешеток Er и Fe направлены антипараллельно. Ионы Er^{3+} , в противоположность ионам Nd^{3+} , обладают положительным коэффициентом Стивенса ($\alpha_j > 0$), вследствие чего при $T < T_{SR}$ ($T_{SR}=325\text{ K}$) преобладает плоскостная анизотропия. При $T=T_{SR}$ $Er_2Fe_{14}V$ испытывает магнитный фазовый переход от плоскостной анизотропии к аксиальной симметрии [6]. Отметим, что знак α_j совпадает со знаком квадрупольного момента 4f-оболочки иона. Он положителен для ионов, у которых 4f-оболочка имеет сигарообразную форму (вытянута вдоль оси z), и отрицателен для ионов, у которых 4f-оболочка имеет дискообразную форму (сжата вдоль оси z).

Соединения $(Er_xNd_{1-x})_2Fe_{14}V$ интересны тем, что в них ионы Nd с $\alpha_j < 0$ замещаются ионами Er с $\alpha_j > 0$ и при определенной концентрации Er возможна компенсация анизотропии РЗ-подрешетки.

Что касается модифицирования магнитных свойств соединений $(Er_xNd_{1-x})_2Fe_{14}V$ при их гидрировании, то этот вопрос остается открытым. В связи с вышеизложенным, в данной работе проведено исследование СПП и МКА в магнитоупорядоченных гидридах интерметаллидов $(Nd_{1-x}Er_x)_2Fe_{14}VH_{3,4}$.

Образцы и методы исследований. Сплавы интерметаллидов $(Er_xNd_{1-x})_2Fe_{14}B$ получались плавлением исходных компонентов в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона под давлением $1,5 \cdot 10^5$ Па. Рентгенофазовый анализ образцов проводился на рентгеновском дифрактометре Дрон-2, оснащенный кобальтовым источником излучения. Анализ дифракционных картин показал, что все полученные соединения кристаллизуются в тетрагональную структуру (пространственная группа $P4_2/mnm$), т.е. при замещении ионов Nd^{3+} ионами Er^{3+} эквивалентность их состояний в кристаллической решетке не нарушается. Параметры кристаллической решетки определялись из экспериментальных дифрактограмм. Гидрирование образцов проводилось на стандартной установке Sieverts, приспособленной для синтеза гидридов в температурном диапазоне 300–800 К при давлении водорода $\sim 10^5$ Па. Спонтанная магнитная восприимчивость образцов определялась индукционным методом по разбалансу сигнала, возникающего в системе из двух встречно намотанных измерительных катушек в переменном поле ~ 10 Э на частоте ~ 1 кГц в интервале температур 78–600 К. Измерения намагниченности в полях до 13 кЭ в интервале температуры 78–600 К проводились на маятниковом магнитометре, а в полях до 50 кЭ и в интервале температуры 5–350 К – на магнитометре SQUID.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены кривые температурной зависимости удельной восприимчивости χ соединений $(Er_xNd_{1-x})_2Fe_{14}BH_{3,4}$ для различных x .

Температура СПП определялась по экстремуму производной восприимчивости. Дополнительно мы определили T_{SR} по кривым температурной зависимости

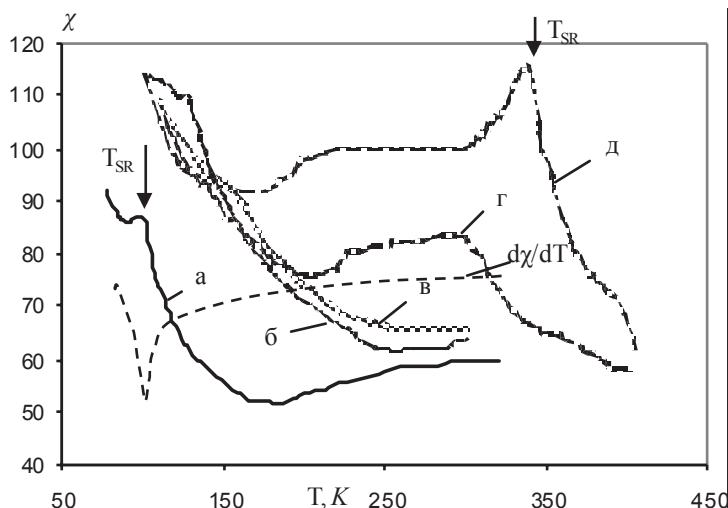


Рис. 1. Температурная зависимость удельной восприимчивости соединений $(Er_xNd_{1-x})_2Fe_{14}BH_{3,4}$: а – $x=0$; б – $x=0,2$; в – $x=0,5$; г – $x=0,8$; д – $x=1,0$.

легкого намагничивания).

В соединениях с $x \leq 0,5$ резкого скачка намагниченности не наблюдается, а происходит ее плавный переход при T_{SR} , характерный для

удельной намагниченности σ исходных соединений (рис. 2, а) и их гидридов (рис. 2, б).

При температурах ниже температуры Кюри для $x > 0,5$ (рис. 2) наблюдается резкий максимум (T_{SR}), который обусловлен спин-переориентационным переходом первого рода («легкая плоскость» – ось

магнитного фазового перехода второго рода (ось легкого намагничивания – «легкий конус»).

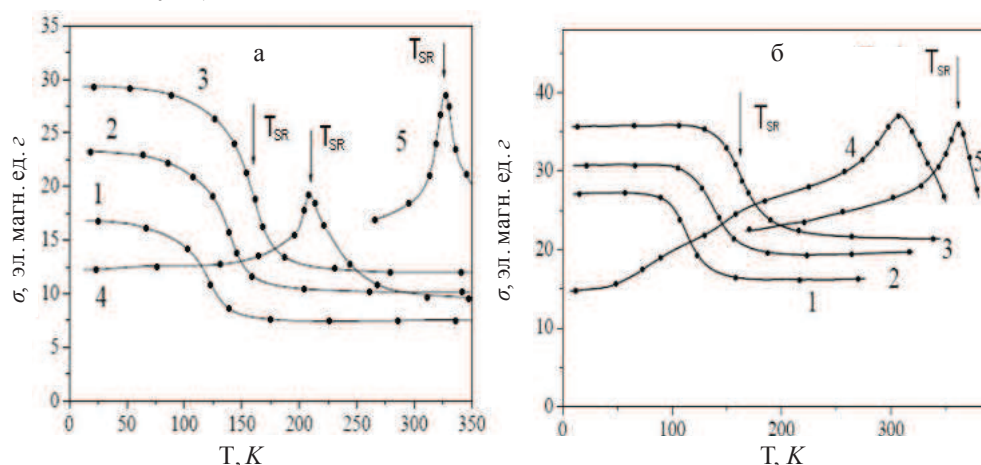


Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности $(Er_xNd_{1-x})_2Fe_{14}B$ (а) и $(Er_xNd_{1-x})_2Fe_{14}BH_y$ (б): 1 – $x=0$; 2 – $x=0,2$; 3 – $x=0,5$; 4 – $x=0,8$; 5 – $x=1$.

В таблице приведены параметры решетки, температуры СПП исследуемых соединений и изменение температуры СПП (ΔT_{SR}) при гидрировании.

Состав	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	T_{SR}, K	$\Delta T_{SR}, K$
$Er_2Fe_{14}B$	8,7348	11,947	911,509	325	–
$Er_2Fe_{14}BH_{2,6}$	8,7902	12,042	930,438	360	35
$Nd_2Fe_{14}B$	8,799	12,199	944,476	125	–
$Nd_2Fe_{14}BH_{4,1}$	8,890	12,316	973,359	112	–13
$(Er_{0,2}Nd_{0,8})_2Fe_{14}B$	8,786	12,155	938,291	138	–
$(Er_{0,2}Nd_{0,8})_2Fe_{14}BH_{3,4}$	8,880	12,263	966,992	136	–2
$(Er_{0,5}Nd_{0,5})_2Fe_{14}B$	8,765	12,083	928,279	157	–
$(Er_{0,5}Nd_{0,5})_2Fe_{14}BH_{3,4}$	8,855	12,196	956,301	162	5
$(Er_{0,8}Nd_{0,2})_2Fe_{14}B$	8,744	12,011	918,332	208	–
$(Er_{0,8}Nd_{0,2})_2Fe_{14}BH_{3,4}$	8,823	12,116	943,174	307	99

Как видно из таблицы, в соединениях с повышенным содержанием Er, обладающих анизотропией «легкая плоскость», наблюдается значительное увеличение T_{SR} , а в соединениях с повышенной концентрацией Nd ($x < 0,5$) с анизотропией «легкий конус» – уменьшение T_{SR} при гидрировании. Для уяснения влияния эффекта гидрирования на температуру T_{SR} в соединениях $(Er_xNd_{1-x})_2Fe_{14}BH_{3,4}$ с противоположными коэффициентами Стивенса, рассмотрим изотермы зависимости намагниченности от магнитного поля (рис. 3 и 4).

В $(Er_{0,2}Nd_{0,8})_2Fe_{14}BH_{3,4}$ (рис. 3) при низких температурах ($T < T_{SR} = 136 K$) ось легкого намагничивания ориентирована под некоторым углом к тетрагональной оси \bar{c} (анизотропия «легкий конус») и намагниченность вдоль тетрагональной оси \bar{c} не достигает насыщения вплоть до $50 k\text{Э}$. При $T > 136 K$

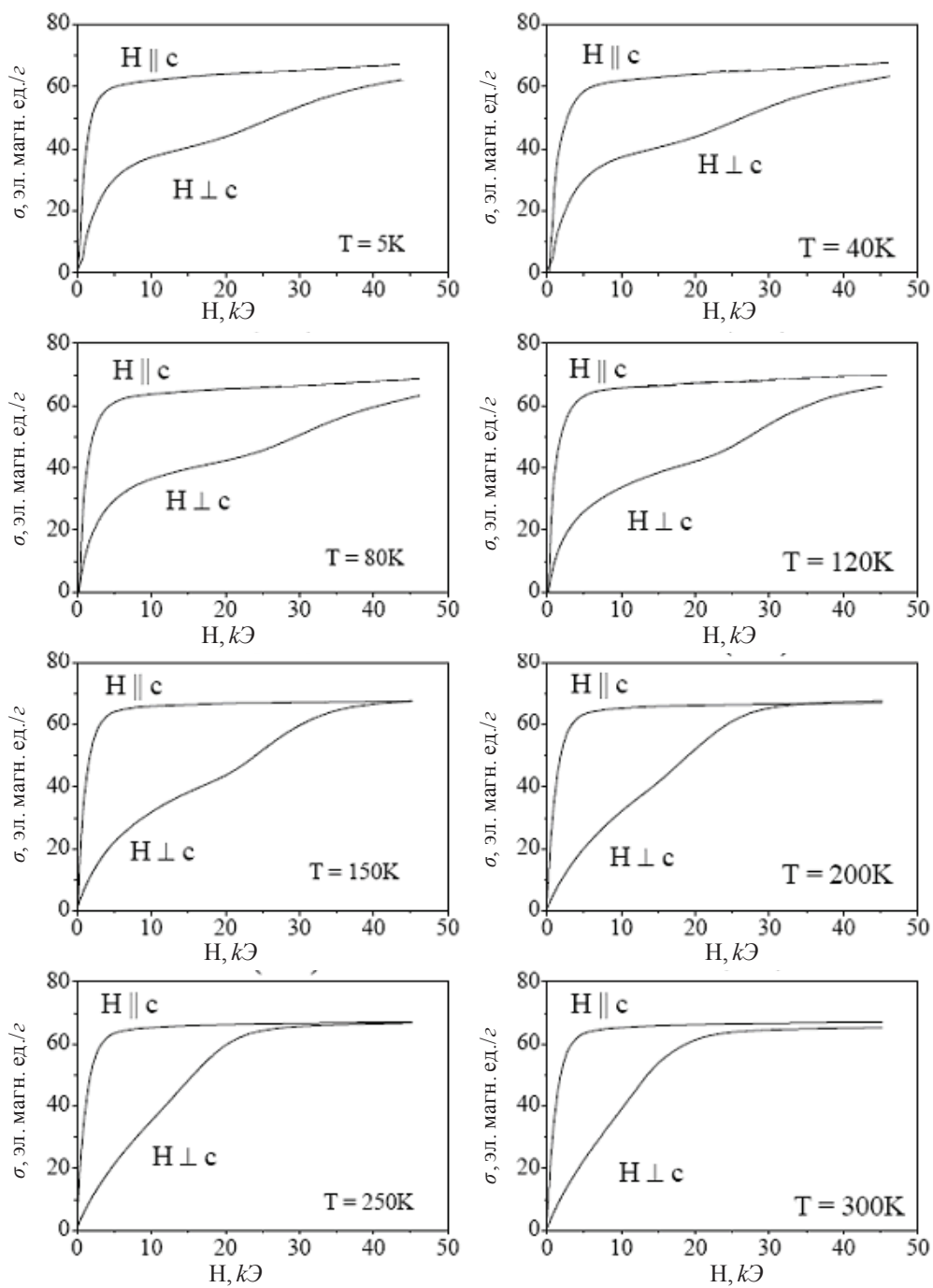


Рис. 3. Кривые намагниченности, измеренной на ориентированных образцах гидрида $(\text{Er}_{0.2}\text{Nd}_{0.8})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{3.4}$ вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси \vec{c} при различных температурах.

кривая намагниченности вдоль оси \vec{c} быстро выходит на насыщение и ее дальнейший рост практически не наблюдается – ось \vec{c} является осью легкого

намагничивания. При $T=300\text{ K}$ намагниченность в направлении, перпендикулярном тетрагональной оси \bar{c} , достигает насыщения при поле анизотропии $H_A=25\text{ kЭ}$, а при $T<200\text{ K}$ обнаружены изломы – индуцированные переходы типа FOMP (First Order Magnetization Process) [7]. Вероятно, некоторая «размытость» этих переходов связана с достаточно сильной анизотропией в базисной плоскости.

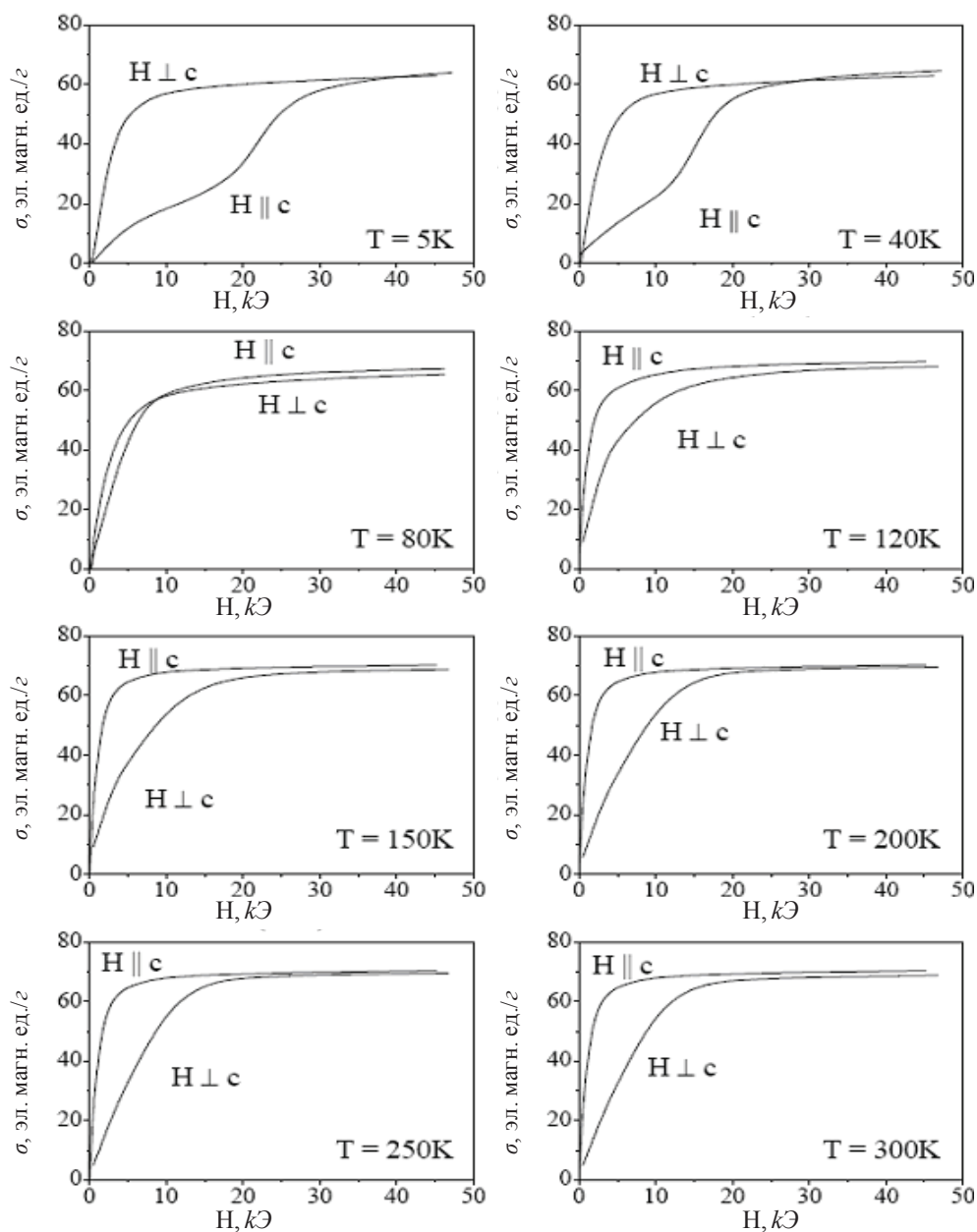


Рис. 4. Кривые намагниченности, измеренной на ориентированных образцах гидрида $(Er_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_{3.4}$ вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси \bar{c} при различных температурах.

В $(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{3.4}$ (рис. 4) при низких температурах ($T < 80 \text{ K}$) ось легкого намагничивания ориентирована перпендикулярно оси \bar{c} . Тетрагональная ось \bar{c} является осью трудного намагничивания. На кривых намагничивания $\text{H}|\bar{c}$ также наблюдаются характерные «скачки» типа FOMP при температурах ниже 80 K . Например, при $T = 5 \text{ K}$ поле скачка $H_{\text{кр}} = 22 \text{ kЭ}$. С ростом температуры $H_{\text{кр}}$ убывает и при $T \geq T_{\text{SR}}$ ($T_{\text{SR}} = 162 \text{ K}$) кривая намагниченности вдоль оси \bar{c} выходит на насыщение и дальнейший рост намагниченности практически не наблюдается – ось \bar{c} является осью легкого намагничивания, т.е.

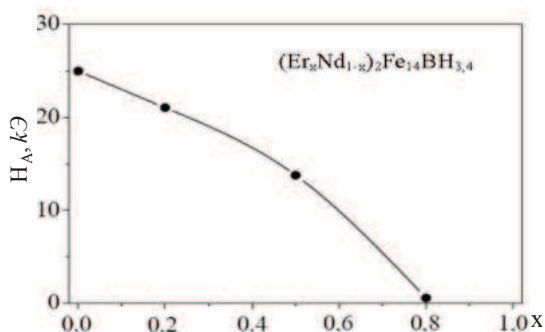


Рис. 5. Зависимость поля анизотропии от x в гидридах соединений $(\text{Er}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{3.4}$ при $T = 300 \text{ K}$.

$(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{3.4}$ также демонстрирует одноосную анизотропию. Поле анизотропии при $T = 300 \text{ K}$ составляет 14 kЭ .

Как показано на рис. 5, поле анизотропии H_A гидридов $(\text{Er}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{3.4}$ с уменьшением концентрации Nd монотонно уменьшается и для соединения $(\text{Er}_{0.8}\text{Nd}_{0.2})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{3.4}$ обращается в нуль. Уменьшение H_A связано с возрастанием температуры СПП, т.к. при этом магнитокристаллическая анизотропия сильно уменьшается.

Уменьшение H_A связано с возрастанием температуры СПП, т.к. при этом магнитокристаллическая анизотропия сильно уменьшается.

Заключение. Резюмируя, можно сделать вывод о том, что гидрирование соединений $(\text{Er}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ не приводит к качественному изменению СПП, однако значения T_{SR} изменяются значительно (на $\approx 100 \text{ K}$). Трансформацию СПП и МКА можно объяснить изменением параметров кристаллического поля при внедрении атомов водорода в октаэдрические и тетраэдрические пустоты кристаллической решетки РЗ-соединений. В железосодержащих соединениях с Er и Nd эффекты гидрирования противоположны, что объясняется противоположными знаками коэффициента Стивенса, обуславливающих разные взаимодействия с кристаллическим полем 3d-подрешетки, искаженным внедренными атомами водорода. Таким образом, можно констатировать наличие сильного воздействия атомов внедрения – атомов водорода – на магнитные фазовые переходы, происходящие при изменении температуры и воздействии магнитного поля.

Кафедра физики твердого тела ЕГУ,
кафедра общей физики и магнито-
упорядоченных сред МГУ

Поступила 30.11.2006

ЛИТЕРАТУРА

1. Herbst J.F. – Rev. Mod. Phys., 1991, v. 63, p. 819–898.
2. Herbst J.F., Croat J.J., Yelon W.B. – J. Appl. Phys., 1985, v. 57, p. 4086–4090.
3. Coey J.M.D. – J. Less-Com Met., 1986, v. 126, p. 21–34.

4. Андреев А.В., Дерягин А.В., Кудреватых Н.В., Мушников Н.В., Реймер В.А., Терентьев С.В. – ЖЭТФ, 1986, т. 90, № 3, с. 1024–1029.
5. Sagawa M., Fujimura S., Yamamoto H., Matsuura Y. – J. Appl. Phys., 1985, v. 57, p. 4094–4096.
6. Ibarra M.R., Marquina C., Algarabel P.A., Arnaudás J.I., Del Moral A. – J. Appl. Phys., 1988, v. 64, p. 5537–5539.
7. Astí G., Bolroni F. – J. Magn. and Magn. Mater, 1980, v. 20, № 1, p. 29–43.

Է. Վ. ԱՂԱԲԱԲՅԱՆ, Ն. Պ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ս. Ա. ՆԻԿԻՏԻՆ, Ն. ՅՈՒ. ՊԱՆԿՐԱՏՈՎ

ՍԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՓՈՒԱՅԻՆ ԱՆՑՈՒՄՆԵՐԸ $(Er_xNd_{1-x})_2Fe_{14}BH_{3,4}$
ՄԻՋՄԵՏԱՂԱՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԻՂԻՐԻՆԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված են $(Er_xNd_{1-x})_2Fe_{14}B$ մագնիսակարգավորված միջմետաղամիացությունների և դրանց հիդրիդների մագնիսական ընկալունակությունը ու մագնիսացումը: Հայտնաբերված է, որ այդ միացություններում կան բազմազան ապին-վերակողմնորոշային անցումներ (ՍՎԱ)՝ պայմանավորված համաձուլվածքում Er-ի կոնցենտրացիայով: Որոշված են ՍՎԱ-ի ջերմաստիճանները: Վերոհիշյալ միացությունների հիդրիդացումը չի փոխում մագնիսական փուլային անցումների բնույթը, այլ միայն ազդում է ՍՎԱ-ի ջերմաստիճանների մեծության վրա: ՍՎԱ-ի և մագնիսաբյուրեղային անիզոտրոպիայի տրանսֆորմացումը բացատրվում է Er-ի և Nd-ի Ստիվենսի գործակիցների հակադիր նշաններով, որոնցով պայմանավորված են ջրածնի ատոմների ներդրման պատճառով աղավաղված 3d-ենթացանցի բյուրեղային դաշտի հետ տարբեր փոխազդեցություններ:

E. V. AGHABABYAN, N. P. HARUTYUNYAN, S. A. NIKITIN, N. Yu. PANKRATOV

MAGNETIC PHASE TRANSITIONS IN $(Er_xNd_{1-x})_2Fe_{14}BH_{3,4}$
INTERMETALLIC HYDRIDES

Summary

The magnetic susceptibility and the magnetization of magnetic ordering compounds $(Er_xNd_{1-x})_2Fe_{14}B$ and their hydrides were investigated. It is found, that in this compounds a variety of spin-reorientation transitions (SRT) depending on containing in alloys concentration Er were observed. The temperatures of SRT were determined. The hydrogenation of above indicated compounds do not change the nature magnetic phase transitions, but it influences over temperature of SRT.

The transformation of spin-reorientation transitions and magneto crystallographic anisotropy is explained by contrary sign coefficients of Stevens (α_j) for Er and Nd differently interacted with crystallographic field 3d-under grating, distorted by insertion of hydrogen atoms.