

Кристаллическая структура, намагниченности подрешеток и спин-переориентационный переход в соединении $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.18}$

© Э.З. Валиев, В.И. Воронин

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: valiev@uraltc.ru

Методом нейтронной дифракции на поликристаллических образцах проведено исследование структурных и магнитных свойств соединения $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.18}$ в интервале температур 4–700 К. Методом теории молекулярного поля рассчитаны и сравнены с экспериментом температурные зависимости намагниченности атомов эрбия и железа. На основе известной модели дана интерпретация перехода спиновой переориентации и определены численные значения первых констант магнитной анизотропии атомов Er и Fe.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-02-00259.

1. Введение

Соединения $R_2\text{Fe}_{17}$ и их гидриды, карбиды и нитриды представляют значительный практический и научный интерес как материалы для постоянных магнитов и как модельные объекты для проверки теоретических представлений при анализе магнитных свойств металлических магнетиков. Наряду с высокими температурами Кюри (T_C) в некоторых из них величина энергии магнитной анизотропии сравнима по величине с энергией обменных взаимодействий между редкоземельной и $3d$ -подрешетками. Если об обменных взаимодействиях и магнитной анизотропии чистых $R_2\text{Fe}_{17}$ накоплено и проанализировано много информации [1,2], то для соединений с атомами внедрения (H, C, N) положение менее удовлетворительно. Известно, что при внедрении в решетку $R_2\text{Fe}_{17}$ атомов азота, с одной стороны, наблюдается значительный рост T_C (до ~ 690 – 740 К) [1]. С другой стороны, при гелиевых температурах ось легкого намагничивания лежит вдоль гексагональной оси кристалла и поворачивается в базисную плоскость (спин-ориентационный переход (СП)) при промежуточных температурах (~ 150 К) [1].

Целью настоящей работы является нейтронографическое исследование кристаллической и магнитной структуры соединения $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.18}$ в широком температурном интервале. Для теоретического анализа происходящих изменений в $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.18}$ нами была использована модель СП, первоначально предложенная в [3,4] (см. также [5]) для объяснения СП-фазовых переходов в соединениях $R\text{Co}_5$.

2. Эксперимент

Исходный образец $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ был выплавлен в индукционной печи в гелиевой атмосфере и отожжен при 1220 К. Нитрирование образца проводилось при $T = 770$ К в течение 2 h. Нейтронографические исследования выполнены с использованием нейтронного дифрактометра Д7а, расположенного на горизонтальном канале реактора ИВВ-2М (г. Заречный), в угловом интервале

9–120° с шагом 0.05° и в интервале температур $4.2 < T < 700$ К (длина волны $\lambda = 1.532$ Å, угловое разрешение $\Delta d/d = 0.3\%$). Обработку дифракционных данных осуществляли методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы FULLPROF [6].

3. Экспериментальные результаты

Соединение $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ является ферримагнетиком с температурой Кюри $T_C \sim 300$ К. Оно обладает гексагональной структурой типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ с параметрами решетки $a = 8.4299(4)$ Å и $c = 8.2674(4)$ Å. Нитрирование, не изменяя тип структуры, приводит к значительному расширению ячейки ($a = 8.6140(5)$ Å и $c = 8.4692(6)$ Å, $\Delta V/V \sim 7\%$) и росту T_C до 690° К. Именно поэтому для

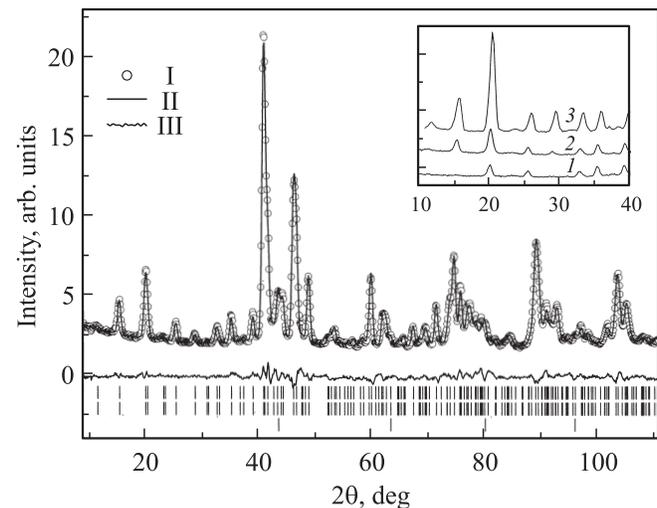


Рис. 1. Нейтронограммы $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.18}$ при комнатной температуре. I — экспериментальные данные, II — расчетная нейтронограмма, нижняя линия III — разность между экспериментом и расчетом. Положение штрихов соответствует угловому положению рефлексов кристаллической и магнитной фаз. Нижние штрихи относятся к ОЦК-Fe. На вставке — фрагменты нейтронограмм при температурах 700 (1), 300 (2) и 4.2 К (3).

изучения только структурных изменений и локализации атомов азота в ячейке мы получили экспериментальную нейтронограмму при $T = 700$ К, при которой отсутствует магнитный вклад. Анализ нейтронограммы показал, что атомы азота локализовались в позиции $6h$ ($x2x^{1/4}$) в плоскостях с атомами эрбия ($2b$) и железа в позиции $12j$ ($xy^{1/4}$) а их количество соответствует структурной формуле $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.18}$. При понижении температуры наблюдается изменение интенсивности рефлексов и их угловых положений на нейтронограммах, особенно значительный рост интенсивности в ближних углах, что соответствует возникновению дополнительного магнитного рассеяния нейтронов. На рис. 1 приведены нейтронограммы образца $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.18}$ при комнатной температуре (экспериментальная и расчетная с учетом магнитного рассеяния), а на вставке — фрагменты нейтронограмм этого же образца при трех температурах (700, 300, 4.2 К). Видны значительные изменения в магнитном рассеянии. Для примера на рис. 2 показаны температурные зависимости интенсивности рефлексов (100), (110 + 002). Их величины уменьшаются при нагреве, но если при $T \sim 170$ К I_{100} перестает уменьшаться, то в $I_{110+002}$ наблюдается излом и дальнейшее уменьшение. Такое поведение можно трактовать как переориентацию направления магнитного момента от гексагональной оси в плоскость, что подтверждается ритвелдовским анализом полных нейтронограмм. Подробный анализ

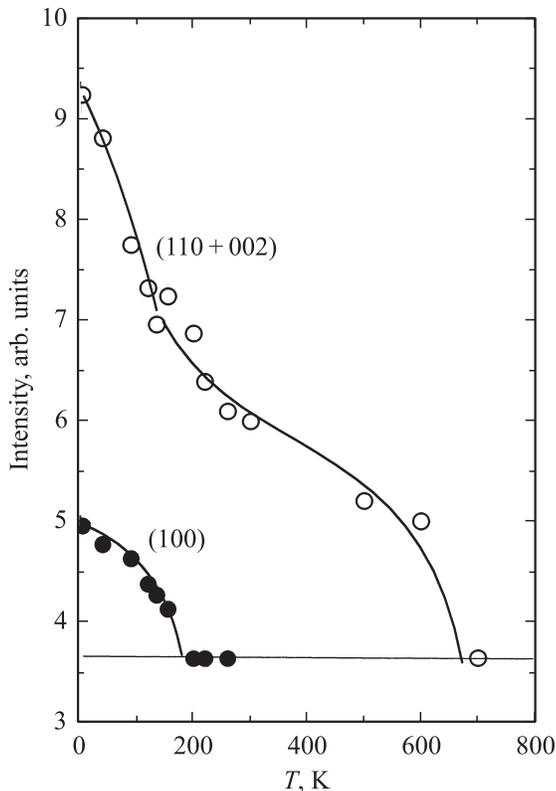


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивностей рефлексов (100) и (110+002).

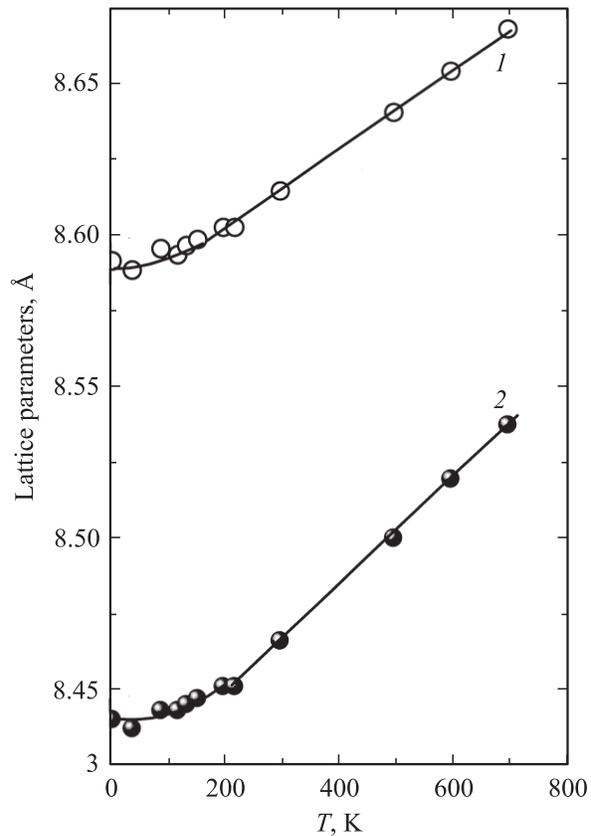


Рис. 3. Зависимость параметров решетки $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.18}$ от температуры. 1 — a , 2 — c .

изменения всех структурных и магнитных параметров будет приведен в следующей работе. Сейчас отметим лишь, что при насыщении азотом также подавляются магнитострикционные эффекты, наблюдаемые в чистом $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$. Это следует из рис. 3, на котором приведены зависимости параметров решетки $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.18}$ от температуры.

4. Обсуждение результатов

Для расчета температурной зависимости намагниченности подрешеток эрбия (R) и железа (F) в соединении $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.18}$ используем метод молекулярного поля. Так же как в работах [7,8], рассмотрим модель, в которой на подрешетки атомов редкой земли и железа действуют различные молекулярные поля

$$H_R(T) = H + d[2n_{RR}\mu_R(T) + 17n_{RF}\mu_F(T)], \quad (1)$$

$$H_F(T) = H + d[17n_{FF}\mu_T(T) + 2n_{RF}\mu_R(T)]. \quad (2)$$

В этих уравнениях H — внешнее магнитное поле, μ_F — магнитный момент на ион железа при температуре T в единицах магнетона Бора (μ_B), μ_R — момент редкоземельного иона. Остальные обозначения те же, что и в работах [7,8]. С этими определениями H , H_R и H_F

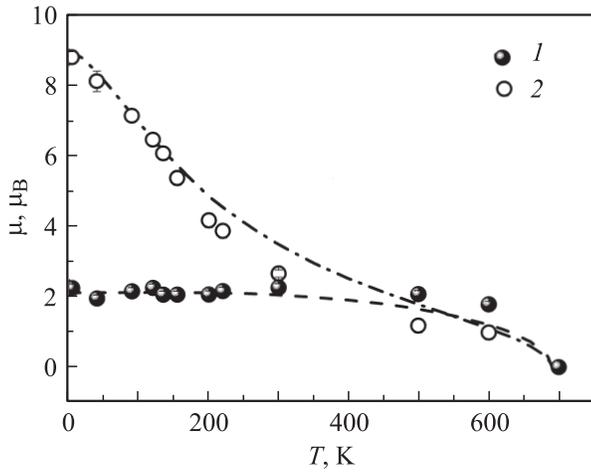


Рис. 4. Зависимость средних на атом экспериментальных магнитных моментов атомов железа (1) и эрбия (2) от температуры. Линии — результат расчета намагниченности по уравнениям (3) и (4).

измеряются в гауссах, а коэффициенты молекулярного поля n_{RR} , n_{FF} и n_{RF} , описывающие соответственно обменные взаимодействия $R-R$, $Fe-Fe$ и $R-Fe$, безразмерны. Температурные зависимости намагниченностей подрешеток получаются из решения системы уравнений

$$\mu_R(T) = \mu_R(0)B_{JR}[\mu_B\mu_R(0)H_R(T)/kT], \quad (3)$$

$$\mu_F(T) = \mu_F(0)B_{JR}[\mu_B\mu_F(0)H_F(T)/kT], \quad (4)$$

где $B_J(x)$ — функция Бриллюэна, $\mu_R(0)$ и $\mu_F(0)$ — магнитные моменты ионов R и Fe (в μ_B) при нуле температуры, J_R и J_F — полные моменты импульса ионов. Магнитный момент R -иона $\mu_R(0) = g_R J_R$. Из экспериментальных данных следует, что $\mu_F(0)$ близко к $2\mu_B$. Поэтому будем использовать $g_F = 2$, $J_F = 1$, а $\mu_F(0) \cong 2.17$. При оценке аргументов функции Бриллюэна предполагаем, что $\mu_R(T)$ и $\mu_F(T)$ строго антипараллельны (ферримагнитное упорядочение) и $n_{RR} \geq 0$, $n_{FF} > 0$ и $n_{RF} < 0$. Для нашего образца из экспериментальных данных следует $T_C = 690$ К, $\rho = 8.08$ г/см³, $A = 1314$ а.е.м., $g_R = 6/5$, $J_R = 15/2$, $J_F = S_F = 1$, $\mu_F(0) \cong 2.17$, $d = 34.33$ Г.

Кроме того, приближенно примем $n_{RR} = 0$. Известному значению микроскопической константы обменного взаимодействия между атомами редкой земли и железа $I_{RF} = 0.9 \cdot 10^{15}$ эрг [1] соответствует $n_{RF} = 470$. С этим значением n_{RF} формула для температуры Кюри при $T_C = 690$ К дает $n_{FF} = 5560$. Эти численные значения n_{RF} и n_{FF} будем использовать при расчете температурных зависимостей намагниченности подрешеток эрбия и железа в соединении $Er_2Fe_{17}N_{2.18}$.

На рис. 4 линии представляют результат расчета намагниченности по уравнениям (3) и (4). Как видно из рис. 4 наблюдается хорошее согласие расчета с экспериментом и подтверждается разумность выбора численных значений коэффициентов молекулярного поля.

Из экспериментальных данных по температурной зависимости рефлекса (100) следует (рис. 2), что при низких температурах намагниченность подрешеток эрбия и железа направлена вдоль оси c , а при $T > 170$ К лежит в плоскости базиса. Этот факт указывает на разворот векторов магнитных моментов от оси c в плоскость базиса. Такого рода спин-переориентированный переход (СПП) обнаружен в работах [9,10] для соединения $Er_2Fe_{17}N_x$ на основании анализа данных по эффекту Мессбауэра и магнитной восприимчивости, а в [11] — по данным нейтронографии. Согласно результатам работы [9], СПП начинается при $T \approx 100$ К и заканчивается при $T \approx 150$ К. Наши данные указывают на температуры ≈ 130 и ≈ 170 К как температуры начала и конца СПП.

Рассмотрим СП-фазовый переход на основе модели, впервые предложенной в работе [3]. Энергию единицы объема кристалла, учитывающую обменную энергию и энергию магнитной анизотропии, можно представить в следующем виде:

$$E = -M_R H_R(T) - M_F H_F(T) + K_R \sin^2 \theta_R + K_F \sin^2 \theta_F. \quad (5)$$

Здесь $M_R = \mu_B N_R \mu_R(T)$, $M_F = \mu_B N_F \mu_F(T)$ — магнитные моменты единицы объема подрешеток редкой земли и железа соответственно; $N_R = 2N$ и $N_F = 17N$ — число ионов R и F в единице объема соответственно; N — число формульных единиц в единице объема; H_R и H_F — молекулярные поля из (1), (2); θ_R и θ_F — углы, образованные магнитными моментами подрешеток с гексагональной осью кристалла, K_R и K_F — первые макроскопические константы одноионной анизотропии ионов R и F .

Если оставить в (5) слагаемые, зависящие от углов θ_R и θ_F , то выражение для энергии будет равно

$$E = 2A_{RF}\sigma_R(T)\sigma_F(T)\cos(\theta_R - \theta_F) + K_R \sin^2 \theta_R + K_F \sin^2 \theta_F, \quad (6)$$

где $A_{RF} = -2 \cdot 17dn_{RF}\mu_B\mu_R(0)\mu_F(0)N$ — макроскопическая константа обменного взаимодействия между подрешетками, $\sigma_R(T) = \mu_R(T)/\mu_R(0)$, $\sigma_F(T) = \mu_F(T)/\mu_F(0)$ — приведенные намагниченности подрешеток. Здесь принято $H = 0$.

Используя выражение (6), можно получить систему уравнений для определения температурной зависимости углов θ_R и θ_F (см. [3]). Анализ этой системы дает возможность вычислить значения констант K_R и K_F при $T = 0$ К, если известны температуры начала T_{st} и конца T_f СПП. Мы получили $K_R(0) = 12.6 \cdot 10^7$ эрг/см³, $K_F(0) = -4 \cdot 10^7$ эрг/см³ (при $T_{st} = 130$ К, $T_f = 170$ К и $A = 3.6 \cdot 10^8$ эрг/см³). С помощью зависимостей $\sigma_R(T)$ и $\sigma_F(T)$ из уравнений (3) и (4) были рассчитаны и изменения с температурой для констант $K_F(T)$ и $K_R(T)$, а также углов $\theta_R(T)$ и $\theta_F(T)$. На рис. 5 показан результат расчета температурной зависимости рефлекса (100), который выполнен с учетом температурной зависимости углов $\theta_R(T)$ и $\theta_F(T)$, а также $\sigma_R(T)$. Штриховой линией

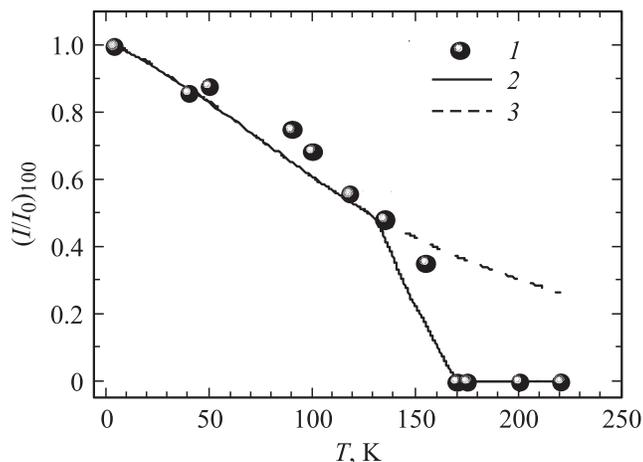


Рис. 5. Зависимость экспериментальной интенсивности рефлекса (100) от температуры (1). 2 — расчетная кривая, выполненная с учетом температурной зависимости углов $\theta_R(T)$ и $\theta_F(T)$, а также $\sigma_R(T)$. 3 — результат расчета при отсутствии СПП.

показан результат расчета при отсутствии СПП, который неплохо согласуется с экспериментом.

Таким образом, в рассматриваемой модели СПП происходит путем двух фазовых переходов второго рода через промежуточную неколлинеарную фазу, которая существует в интервале от T_{st} до T_f . Как показывают вычисления, изменение знака величины $K_R(T) + K_F(T)$ приходится на середину температурного интервала СПП (150 К), что и является движущей силой фазового перехода.

Как показано в настоящей работе, основное влияние нитрирования на магнитные свойства $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.18}$ проявляется в увеличении T_C в два с лишним раза и увеличении константы анизотропии редкоземельной подрешетки в три с половиной раза.

Список литературы

- [1] K.H.J. Buschow. Rep. Prog. Phys. **54**, 1123 (1991).
- [2] С.А. Никитин, И.С. Терешина. ФТТ **45**, 1850 (2003).
- [3] Ю.П. Ирхин, Е.В. Розенфельд. ФТТ **16**, 485 (1974).
- [4] А.С. Ермоленко, Е.В. Розенфельд, Ю.П. Ирхин. ЖЭТФ **69**, 1743 (1975).
- [5] К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин. Ориентированные переходы в редкоземельных магнетиках. Наука, М. (1979). 317 с.
- [6] J. Rodriguez-Carvajal. Physica B **192**, 55 (1993).
- [7] J.F. Herbst, J.J. Croat. J. Appl. Phys. **53**, 4304 (1982).
- [8] J.F. Herbst, J.J. Croat. J. Appl. Phys. **55**, 3023 (1984).
- [9] Bo-Ping Hu, Hong-Shuo Li, Hong Sum, J.F. Lawler, J.M.D. Coey. Solid State Commun. **76**, 587 (1990).
- [10] P.C.M. Gubbens, A.A. Moolenaar, G.J. Boender, A.M. van der Kraan. J. Magn. Magn. Mater. **97**, 69 (1991).
- [11] А.Н. Пирогов, В.И. Воронин, Н.В. Кудреватых, А.В. Зинин. ФТТ **38**, 2438 (1996).