

Магнитная анизотропия $YFe_{11}Ti$ и его гидрида

© С.А. Никитин, И.С. Терешина, В.Н. Вербецкий, А.А. Саламова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 14 июля 1997 г.)

Исследована магнитная анизотропия монокристалла $YFe_{11}Ti$ и его гидрида. Измерения проводились на маятниковом магнитометре и магнитном анизометре на монокристаллических и порошковых ориентированных в магнитном поле образцах. Температурная зависимость констант магнитной анизотропии K_1 и K_2 определялась математической обработкой экспериментальных кривых механического вращающего момента и обработкой кривых намагничивания методом Сексмита–Томпсона. Показано, что температурная зависимость констант магнитной анизотропии $YFe_{11}Ti$ и его гидрида отклоняется от температурной зависимости, следующей из локализованной одноионной модели. Найдено, что гидрирование вызывает рост константы магнитной анизотропии, который можно объяснить перераспределением электронной плотности вблизи кристаллографических позиций, занимаемых атомами железа.

Соединения $RFe_{11}Ti$, имеющие кристаллическую структуру типа $ThMn_{12}$, активно изучаются в ряде лабораторий [1–4]. Благодаря особенностям кристаллической и магнитной структуры эти сплавы являются удобными модельными объектами для исследования фундаментальных проблем физики магнитных явлений.

Соединения $RFe_{11}Ti$ можно рассматривать как двух-подрешеточный магнетик [2]. Подрешетка редкоземельного металла (РЗМ) и подрешетка железа вносят свои вклады как в результирующую намагниченность, так и в результирующую анизотропию. Для легких "редких земель" имеет место ферромагнитное упорядочение магнитных моментов обеих подрешеток, а в случае тяжелых "редких земель" — ферримагнитное. При низких температурах вклад в результирующую анизотропию от подрешетки "редкой земли" является доминирующим, в то время как при высоких температурах преобладает вклад от подрешетки железа. Компенсация вкладов в анизотропию от двух подрешеток в некоторых соединениях, таких как $TbFe_{11}Ti$ и $DyFe_{11}Ti$ [2–4], приводит к спин-переориентационным переходам при изменении температуры.

Для получения информации о свойствах подрешетки железа исследовались соединения с редкими землями без локализованного магнитного момента, такими как Y и Lu [5,6]. Состав $YFe_{11}Ti$ исследовался различными методами, включая измерения магнитных свойств [7], нейтронографию [8] и мессбауэровскую спектроскопию [9]. Однако магнитная анизотропия монокристаллических образцов $YFe_{11}Ti$ и его гидрида изучена недостаточно: данные о величине и температурной зависимости поля анизотропии H_a соединения $YFe_{11}Ti$ противоречивы. Величина H_a оценивается в очень широком интервале значений: $H_a = 21–48$ при $T = 300$ К и $35–60$ кОе при $T = 77$ К [10], значения константы K_1 не определены с достаточной степенью точности в широком интервале температур от 4.2 К до температуры Кюри, константа анизотропии вычислялась косвенным методом из кривых намагничивания на ориентированных порошках, отсутствуют также сведения о второй константе

магнитной анизотропии K_2 . Требуют уточнения значения констант магнитной анизотропии гидрида этого соединения.

Целью данной работы явилось подробное изучение магнитокристаллической анизотропии соединений $YFe_{11}Ti$ и $YFe_{11}TiH$. Впервые для решения поставленной задачи проведены измерения механических вращающих моментов на монокристалле $YFe_{11}Ti$ и на ориентированных образцах гидрида, т.е. использован прямой метод определения констант магнитной анизотропии этих соединений.

1. Технология приготовления образцов и методика измерений

Технология приготовления и контроль качества образцов $YFe_{11}Ti$ аналогичны приведенным ранее в [11]. Для магнитных измерений использовались образцы в виде монокристаллических блоков, имеющих разориентировку в пределах $1–2^\circ$. Контроль кристаллов производился по рентгенограммам Лауэ. Образцам придавалась форма дисков (для измерений на анизометре) диаметром ~ 4 мм и толщиной $\sim 0.3–0.4$ мм. Плоскость дисков содержала кристаллографическую плоскость (110) либо (001). Для измерения кривых намагничивания образцам придавалась форма шариков диаметром ~ 2 мм.

Для гидрирования применялся водород с содержанием примесей $10^{-3}–10^{-4}\%$, полученный разложением гидрида $LaNi_5H_{6+x}$. Взаимодействие исходного материала с водородом изучалось при давлениях до 20 атм в интервале температур 293–593 К на установке, где количество прореагировавшего водорода определялось из соотношения объемов. Для расчета отношения H/Me (количество грамм-атомов водорода на одну грамм-молекулу интерметаллического соединения) использовалось уравнение Ван-дер-Ваальса. Кроме того, состав синтезированных гидридов контролировался методом высокотемпературной экстракции водорода.

При комнатной температуре изученное интерметаллическое соединение (ИМС) с водородом не взаимодействовало. При повышении температуры до 573 К реакция начиналась с небольшим инкубационным периодом и заканчивалась примерно за час.

Рентгенофазовый анализ гидридов проводился на дифрактометре "ДРОН-2" (Cu-K α) на порошковых образцах. Анализ показал, что исследуемые образцы являются однофазными и кристаллизуются в структурном типе ThMn $_{12}$ с периодами решетки, хорошо согласующимися с литературными данными. На дифрактограммах присутствуют отражения, соответствующие только этой структуре. Отражений α -железа, которое практически неизбежно существует в богатых железом литых сплавах, на дифрактограммах не обнаружено.

Магнитные измерения YFe $_{11}$ TiH проводились на свободном порошке, помещенном в керамическую капсулу, а также на ориентированных в статическом магнитном поле (~ 7 kOe) частицах порошка, ориентация которых фиксировалась с помощью эпоксидной смолы. Образцам придавалась форма дисков и шариков, что обеспечивало корректный учет размагничивающего фактора образцов.

Экспериментальные кривые механического вращающего момента измерялись на магнитном анизометре в интервале температур 77–700 К в магнитных полях до 13 kOe. Значения момента фиксировались через каждые 2° угла поворота монокристалла относительно магнитного поля.

Константы магнитной анизотропии находились из кривых зависимости вращающего момента от угла поворота выделением последовательных гармоник при условии, что внешнее магнитное поле H превышает поле магнитной анизотропии H_a . В случае невыполнения этого условия для обработки экспериментальных кривых требовалась предварительная коррекция с использованием метода наименьших квадратов [12]. Относительная ошибка в определении константы K_1 этим методом не превышала 3%, а константы K_2 — 10%.

Намагниченность образцов в статических магнитных полях до 13 kOe измерялась вдоль разных кристаллографических направлений с помощью маятникового магнитометра в области температур 77–700 К. Для определения магнитной анизотропии проводились измерения намагниченности в импульсных магнитных полях до 120 kOe при температурах от 4.2 до 300 К.

В области низких температур применялся также метод определения констант магнитной анизотропии (метод Сексмита и Томпсона [13]), заключающийся в специальной математической обработке кривых намагничивания, измеренных вдоль легкого и трудного направлений. Относительная ошибка в определении констант K_1 и K_2 этим методом не превышала 9%. Полученные значения констант магнитной анизотропии использовались для проверки основных положений теоретической модели, положенной в основу изучения соединений типа RFe $_{11}$ Ti.

2. Результаты измерений и обсуждение

Экспериментальные кривые вращающего момента $L(\varphi)$ для соединения YFe $_{11}$ Ti в поле 13 kOe, измеренные в зависимости от угла φ , который образует поле \mathbf{H} с тетрагональной осью \mathbf{c} , представлены для различных температур для плоскости (110) (без предварительной коррекции) на рис. 1. Такая форма кривых с периодом повторения 180° является типичной для одноосных магнетиков, при этом направление [001] — направление легкого намагничивания, а направление [110] — направление трудного намагничивания. Из рис. 1 видно, что с увеличением температуры амплитуда кривых вращающих моментов уменьшается монотонно. Измерения, проведенные на диске в плоскости (001), не позволили зарегистрировать наличие анизотропии в базисной плоскости образца.

Вращающий момент, действующий на монокристалл ферромагнетика, сравнительно просто связан с производной энергии магнитной анизотропии $F_a(\theta)$ соотношением [14]

$$L(\theta) = -\partial F_a / \partial \theta, \quad (1)$$

где θ — угол, который образует вектор спонтанной намагниченности \mathbf{M}_s с тетрагональной осью \mathbf{c} .

Способ перестройки кривых $L(\varphi)$ в кривые $L(\theta)$ для учета разности углов φ и θ подробно описан [14]. Эта коррекция позволяет внести поправку на несовпадение по направлению векторов \mathbf{M}_s и \mathbf{H} .

На рис. 2 представлена температурная зависимость намагниченности насыщения σ_s для монокристалла YFe $_{11}$ Ti, измеренная на том же самом образце, на котором измерялись кривые вращающего момента в магнитном поле 13 kOe. Эта зависимость имеет типичный ферромагнитный характер с монотонным уменьшением намагниченности при нагревании образца от 4.2 К до температуры Кюри. Температурный ход кривой хорошо описывается формулой Стонера [7]. Для кристаллографической плоскости (110) условие зависимости механи-

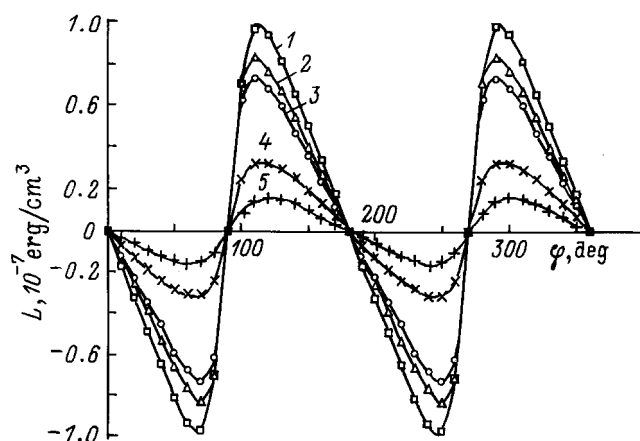


Рис. 1. Экспериментальные угловые зависимости вращающего момента L для монокристалла YFe $_{11}$ Ti, измеренные в плоскости (110) в поле $H = 13$ kOe при различных температурах. T (К): 1 — 78, 2 — 200, 3 — 300, 4 — 400, 5 — 480.

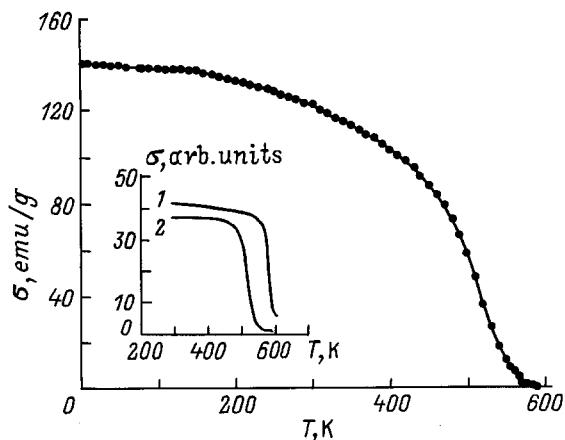


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности насыщения σ_s монокристалла $YFe_{11}Ti$. На вставке — температурная зависимость намагниченности σ , измеренная в поле $H = 2$ кОе. 1 — $YFe_{11}TiH$, 2 — $YFe_{11}Ti$.

ческих вращающих моментов могут быть представлены в виде [14]

$$L_{110}(\theta) = -2K_1 \sin \theta \cos \theta - 4K_2 \sin^3 \theta \cos \theta. \quad (2)$$

Из кривых $L(\theta)$ методом наименьших квадратов нами была найдена температурная зависимость констант магнитной анизотропии K_1 и K_2 (темные кружки на рис. 3) в интервале температур 77–600 К. Для определения констант K_1 и K_2 в районе низких температур измерялись кривые намагничивания вдоль легкого и трудного направлений в магнитных полях до 120 кОе, заведомо превышающих поле магнитной анизотропии. Константы магнитной анизотропии определялись здесь построением кривых зависимости H/M от M^2 по методу Сексмита и Томпсона (светлые кружки на рис. 3).

Представленная на рис. 3 температурная зависимость K_1 и K_2 показывает монотонное уменьшение констант с температурой по мере приближения к температуре Кюри. Значения константы магнитной анизотропии K_1 , определенные обоими методами, в интервале температур 77–300 К совпадали с достаточно хорошей точностью. Было найдено, что $K_1 = (0.85 \pm 0.031) \cdot 10^7$ при $T = 300$ К и $(1.89 \pm 0.06) \cdot 10^7$ эрг/см³ при $T = 77$ К. Значения константы K_2 в первом случае (метод механических вращающих моментов) были на порядок меньше, чем значения константы K_1 , а именно $K_2 = (0.032 \pm 0.003) \cdot 10^7$ при $T = 300$ К и $(0.17 \pm 0.02) \cdot 10^7$ эрг/см³ при $T = 77$ К (рис. 3). В случае расчетов, выполненных по методу Сексмита и Томпсона, ее значения оказались еще несколько ниже $K_2 = (0.014 \pm 0.001) \cdot 10^7$ при $T = 300$ К и $(0.095 \pm 0.009) \cdot 10^7$ эрг/см³ при $T = 77$ К.

Высокая магнитокристаллическая анизотропия (МКА) соединения $YFe_{11}Ti$ является следствием частичного "размораживания" орбитального момента L ионов Fe в анизотропном локальном кристаллическом поле, кото-

рое сильно отличается для различных кристаллографических позиций. При этом небольшой "размороженный" момент (составляющая орбитального момента L) ориентируется вдоль направления легкого намагничивания, ориентируя в свою очередь суммарный спиновый момент за счет спин-орбитального взаимодействия.

На вставке к рис. 3 дано сравнение экспериментальной кривой $K_1(T)/K_1(0)$ с теоретической формулой, полученной Калленом [15] для случая локализованного магнитного момента в рамках одноионной модели, учитывающей взаимодействие орбитального момента с кристаллическим полем,

$$K_1(T)/K_1(0) = [M_s(T)/M_s(0)]^3, \quad (3)$$

где $K_1(0)$ и $M_s(0)$ — константа магнитной анизотропии и магнитный момент насыщения при $T = 0$ К соответственно. Различие экспериментальных и теоретических значений можно объяснить тем, что в магнитный момент $3d$ -подрешетки и магнитную анизотропию вносят определенный вклад зонные электроны, вклад которых не учитывает теория [15].

Сделанное выше заключение о природе МКА согласуется с нейтронографическими данными [8], которые показали, что магнитные моменты в $YFe_{11}Ti$ локализованные на атомах Fe, располагающихся в трех неэквивалентных позициях $8i$, $8j$ и $8f$ кристаллической структуры $ThMn_{12}$ (магнитные моменты ионов μ_{Fe} равны (в μ_B): 1.92 ($8i$), 2.28 ($8j$), 1.8 ($8f$)), сильно отличаются по величине от значений этих моментов у двух- и трехвалентных ионов железа (4 и 5 μ_B соответственно). Отсюда следует, что магнетизм подрешетки железа имеет в определенной степени зонный характер.

Далее рассмотрим влияние гидрирования на магнитные свойства $YFe_{11}Ti$. Известно [16,17], что гидри-

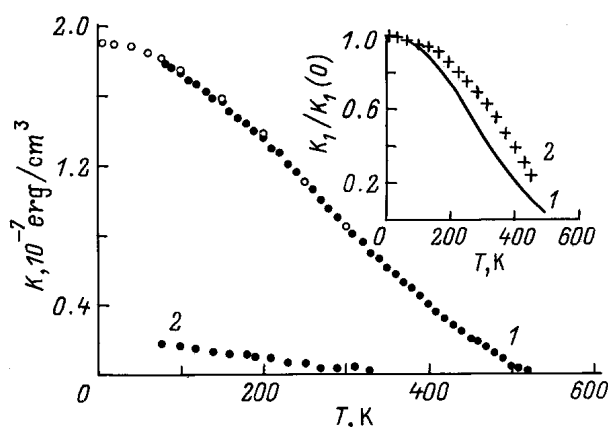


Рис. 3. Температурная зависимость констант магнитной анизотропии для монокристалла $YFe_{11}Ti$. 1 — K_1 , 2 — K_2 (темные кружки — метод механических вращающих моментов, светлые кружки — метод Сексмита–Томпсона). На вставке — температурная зависимость приведенной константы магнитной анизотропии: 1 — $K_1/K_1(0)$ (экспериментальная кривая), 2 — теоретическая зависимость константы магнитной анизотропии.

Значения параметров кристаллической решетки (a и c), объема элементарной ячейки (V), константы магнитной анизотропии (K_1) и намагниченности насыщения (σ_s) при $T = 300$ К для соединения YFe_{11}Ti и его гидрида

Вещество	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	c/a	$K_1 \cdot 10^7, \text{erg/cm}^3$	$\sigma_s, \text{emu/g}$
YFe_{11}Ti	8.509	4.783	346.6	0.56211	0.85	120
$\text{YFe}_{11}\text{TiH}$	8.547	4.786	349.6	0.55996	1.25	138

рование увеличивает межатомные расстояния и объем элементарной ячейки. Возрастание атомного объема приводит в ряде соединений (R_2Fe_{17} и др.) к сильному росту температуры Кюри.

В соединении YFe_{11}Ti температура Кюри определяется обменными взаимодействиями между атомами железа. В нашей работе T_c определялась как температура наиболее резкого падения намагниченности при переходе из ферромагнитного состояния в парамагнитное в слабом магнитном поле (см. вставку к рис. 2). Для YFe_{11}Ti была найдена $T_c = 538$ К, что намного меньше, чем у металлического железа. Проведенный расчет межатомных расстояний в соединении YFe_{11}Ti [8] показал, что самые короткие расстояния между атомами Fe существуют в парах $8f-8f$ и $8i-8i$ и равны 2.3818 и 2.3900 Å соответственно. При таких коротких расстояниях между атомами железа возможны отрицательные обменные взаимодействия. Гидрирование YFe_{11}Ti заметно увеличивает постоянную решетки a и объем элементарной ячейки V ($\sim 0.95\%$) и мало изменяет постоянную решетки c (см. таблицу).

В гидриде $\text{YFe}_{11}\text{TiH}$ происходит значительное повышение температуры Кюри почти на 60 К (см. вставку к рис. 2). Увеличение T_c можно объяснить возрастанием энергии обмена при увеличении расстояний между атомами железа и атомного объема [16,18].

Повышение температуры Кюри при введении элементов внедрения приводит также к существенному увеличению технически важной характеристики — намагниченности насыщения ($\sigma_s = 120$ для YFe_{11}Ti и $138 \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ для $\text{YFe}_{11}\text{TiH}$ при $T = 300$ К). Как и у исходного соединения, зависимость $\sigma_s(T)$ для $\text{YFe}_{11}\text{TiH}$ имеет типичный ферромагнитный характер с монотонным уменьшением намагниченности σ при нагреве.

Представляло интерес получить информацию о характере эффектов, ответственных за изменение магнитной анизотропии при гидрировании.

Константы магнитной анизотропии гидрида $\text{YFe}_{11}\text{TiH}$ были получены с использованием двух описанных выше методик. Рис. 4 демонстрирует кривые вращающего момента, полученные на ориентированных порошковых образцах в магнитном поле 13 кОе при $T = 77$ и 330 К. На вставке к рис. 4 представлены кривые намагничивания гидрида, измеренные для ориентированных порошковых образцов вдоль легкого и трудного направлений при

$T = 300$ К. Видно, что магнитная анизотропия гидрида также является одноосной, так как кривые $L(\varphi)$ имеют период повторения 180° . Поле анизотропии гидрида $H_a = 30$ кОе при $T = 300$ К и превышает поле анизотропии исходного соединения YFe_{11}Ti ($H_a = 20$ кОе).

Зависимости первой константы магнитной анизотропии ИМС YFe_{11}Ti и его гидрида $\text{YFe}_{11}\text{TiH}$ от приведенной температуры T/T_c показаны на рис. 5 для ориентированных в магнитном поле порошковых образцов обоих составов. Значение первой константы анизотропии для соединения внедрения $\text{YFe}_{11}\text{TiH}$ больше, чем для исходного ИМС, примерно на 40% при $T = 300$ К (при гидрировании значение K_2 также возрастает). Подобное поведение МКА гидрида $\text{YFe}_{11}\text{TiH}$ не может быть связано лишь с размерными эффектами.

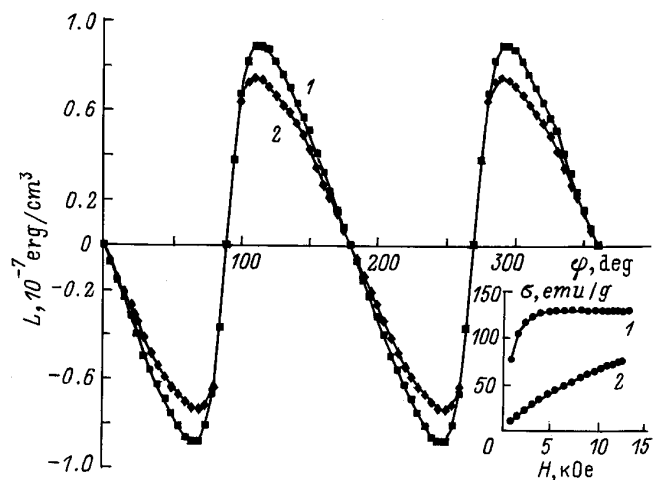


Рис. 4. Экспериментальные угловые зависимости вращающего момента L для ориентированного порошкового образца $\text{YFe}_{11}\text{TiH}$, измеренные в поле $H = 13$ кОе при различных температурах T (К): 1 — 77, 2 — 300. На вставке — зависимость намагниченности σ от магнитного поля, измеренная при $T = 300$ К для ориентированного гидрида $\text{YFe}_{11}\text{TiH}$ вдоль легкого (1) и трудного (2) направлений.

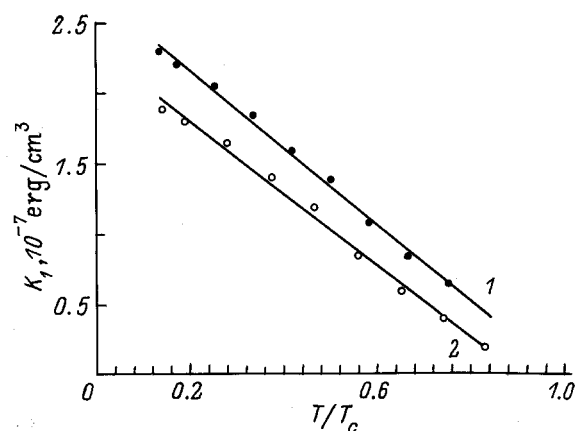


Рис. 5. Зависимость констант магнитной анизотропии K_1 от приведенной температуры T/T_c для соединений $\text{YFe}_{11}\text{TiH}$ (1) и YFe_{11}Ti (2).

Известно, что зависимость константы магнитной анизотропии K_1 в рамках одноионной теории для локализованных моментов дается формулой [19]

$$K_1 \sim M_s^3 [1 - (c/a)^2]. \quad (4)$$

Однако оценка по этой формуле изменения K_1 вследствие изменения с гидрированием намагниченности осевого отношения $\eta = c/a$ не приводит к удовлетворительным результатам. Из данных таблицы и вышеприведенной формулы вытекает, что следует ожидать изменения K_1 приблизительно на 6%, в то время как экспериментально наблюдаемое изменение K_1 оказалось на порядок величины больше.

Из этого следует, что теория магнитной анизотропии, использующая приближение одноионной модели, в нашем случае является недостаточной. При гидрировании не только происходит изменение кристаллических полей, создаваемых зарядами окружающих ионов, но также возникают большие по величине эффекты другой природы.

Атомы водорода при гидрировании $YFe_{11}Ti$ располагаются в тетраэдрических междоузлиях [17]. Из экспериментальных данных (см. таблицу) следует, что при гидрировании происходит изменение параметров решетки и объема элементарной ячейки. Это приводит к сужению $3d$ -зоны коллективизированных $3d$ -электронов [18]. Изменение локального окружения атомов Fe вследствие внедрения атомов водорода ослабляет валентную связь между атомами железа и перераспределяет электронную плотность валентных электронов [20]. Именно этими эффектами, по-видимому, можно объяснить значительное возрастание константы магнитной анизотропии $YFe_{11}TiH$, которое наблюдается в настоящей работе.

В заключение авторы выражают благодарность О.А. Золотухину и К.П. Скокову за предоставленные монокристаллические образцы соединений, а также И.В. Телегиной за помощь в аттестации образцов.

Данная работа была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 96-02-18271 и 3/97-52.

Список литературы

- [1] K.Yu. Guslienko, X.C. Kou, R. Grossinger. *J. Magn. Magn. Mater.* **150**, 383 (1995).
- [2] В.-П. Hu, H.-S. Li, J.M.D. Coey. *Phys. Rev.* **B41**, 4, 2221 (1990).
- [3] A.A. Kazakov, N.V. Kudrevatykh, P.E. Markin. *J. Magn. Magn. Mater.* **146**, 208 (1995).
- [4] A.V. Andreev, N.V. Kudrevatykh, S.M. Razgonyayev, E.N. Tarasov. *Physika* **B183**, 379 (1993).
- [5] В.-П. Hu, H.-S. Li, J.P. Gavigan, J.M.D. Coey. *Phys.: Condens. Matter* **1**, 755 (1989).
- [6] В.-П. Hu, H.-S. Li, J.M.D. Coey. *J. Appl. Phys.* **67**, 9, 4838 (1990).
- [7] Н.В. Кудреватых, М.И. Баргашевич, В.А. Реймер, С.С. Сигаев, Е.Н. Тарасов. *ФММ* **70**, 11, 53 (1990).
- [8] Y.-C. Yang, H. Sun, L.-S. Kong. *J. Appl. Phys.* **64**, 10, 5968 (1988).
- [9] Z.W. Li, X.Z. Zhou, A.H. Morrish, Y.C. Yang. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 4253 (1990).
- [10] L. Schultz, M. Katter. *Supermagnets, Hard magnetic materials*. V. 331 of NATO Advanced Study Institute. Ser. C: Mathematic and Physical Sciences / Ed. G.J. Long, F. Grandjean. Kluwer Academic, Dordrecht (1991). P. 227.
- [11] О.А. Золотухин, В.В. Зубенко, Т.И. Иванова, С.А. Никитин, В.В. Сергеев, И.В. Телегина, И.С. Терешина. *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия* **34**, 5, 80 (1993).
- [12] F. Ono, Y. Ohtsu, O. Yamada. *J. Phys. Soc. Jap.* **55**, 11, 4014 (1986).
- [13] W. Sucksmith, J.E. Thompson. *Proc. Roy. Soc.* **A225**, 362 (1954).
- [14] С.А. Никитин, Т.И. Иванова, В.В. Зубенко, И.В. Телегина, И.С. Терешина. *ФТТ* **37**, 2, 561 (1995).
- [15] H.B. Callen, E. Callen. *J. Phys. Chem. Sol.* **16**, 310 (1966).
- [16] J.M.D. Coey, H. Sun, D.P.F. Hurley. *J. Magn. Magn. Mater.* **101**, 301 (1991).
- [17] D. Fruchart, S. Miraglia. *J. Appl. Phys.* **69**, 8, 5578 (1991).
- [18] J. Yang, S. Dong, W. Mao, P. Xuan, Y. Yang. *Physica* **B205**, 341 (1991).
- [19] F. Bolzoni, J.P. Gavigan, D. Givord, H.S. Li, O. Moze, L. Pareti. *J. Magn. Magn. Mater.* **66**, 158 (1987).
- [20] R. Coehoorn, K.H.J. Buschow. *J. Appl. Phys.* **69**, 8, 5578 (1991).