

Особенности теплового расширения монокристаллов $RFe_{11}Ti$

© В.В. Зубенко, И.С. Терешина, И.В. Телегина, Е.А. Терешина, Д.О. Лучев, Н.Ю. Панкратов

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

E-mail: irina@rem.phys.msu.su

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2000 г.)

Тепловое расширение и его аномалии в области спин-переориентационных фазовых переходов (СПП) изучены с помощью тензометрического метода в интервале температур 77–400 К для монокристаллов $RFe_{11}Ti$ ($R = Y, Tb, Dy, Ho, Er$). Получены температурные зависимости коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$. Установлено, что как $YFe_{11}Ti$, так и $HoFe_{11}Ti$, которые являются одноосными магнитными материалами, имеют ярко выраженные аномалии α при $T = 200$ и 290 К. В монокристалле $TbFe_{11}Ti$ в районе СПП (при $T = 325$ К) значение α близко к нулю, в то время как в монокристалле $DyFe_{11}Ti$, в котором имеются два СПП (при $T = 120$ и 250 К), особенностей $\alpha(T)$ в районе низкотемпературного перехода не обнаружено. В соединении $ErFe_{11}Ti$ отмечена особенность теплового расширения при $T \sim 220$ К.

Работа выполнена в рамках Федеральной программы поддержки ведущих научных школ (грант № 00-15-96695) и поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 99-02-17821.

Соединения железа с редкоземельными металлами (РЗМ) типа $RFe_{11}Ti$ являются удобными модельными объектами из-за особенностей кристаллической и магнитной структур. Соединения $RFe_{11}Ti$ кристаллизуются в структуре типа $ThMn_{12}$ с пространственной группой симметрии $14/mmm$ и тетрагональной объемно центрированной ячейкой Браве ($a \sim 8.5 \text{ \AA}$, $c \sim 4.8 \text{ \AA}$, $c/a \sim 0.56$). На одну ячейку приходится две формульные единицы. Положение атомов R: $[000]$ и $[1/2 \ 1/2 \ 1/2]$. Атомы железа и титана занимают три общих восьмикратных положения $8f$, $8i$ и $8j$ с параметрами смещения $x \sim 0.3$, с симметрией $2/m$, mm и mm соответственно. Три указанных позиции атомов железа могут оказаться неравноправными из-за различия в их симметрии, преимущественного расположения атомов титана в позиции $8i$ (его валентная конфигурация отличается от конфигурации железа) и различия в ионных радиусах. Как следствие для разных позиций различен параметр смещения x . Этот параметр также будет изменяться при замене атома R в ряду лантаноидов. Отмеченные особенности позволяют при описании магнитной структуры рассматривать решетку как взаимодействие подрешеток редкоземельного иона и подрешеток (до трех вариаций), образованных атомами железа.

Магнитная структура соединений $RFe_{11}Ti$ с легкими немагнитными редкоземельными ионами и Y является коллинеарной ферромагнитной, а с тяжелыми РЗМ — ферримагнитной. Магнитная анизотропия подрешетки Fe сравнима по величине с анизотропией редкоземельной подрешетки. При низких температурах основной вклад в магнитную анизотропию вносит подрешетка РЗМ, а при высоких — подрешетка Fe. По этой причине в соединениях наблюдается большое разнообразие магнитных структур и спин-переориентационных переходов (СПП).

Изучению и анализу магнитной анизотропии и явлениям спиновой переориентации в соединениях $RFe_{11}Ti$ посвящено много работ [1–5].

Анализ литературных данных по соединениям $RFe_{11}Ti$ свидетельствует о том, что существуют несогласующиеся сведения о значениях температур фазовых переходов. Эта ситуация подробно описана в работах [6–8] для монокристаллов $DyFe_{11}Ti$ и $TbFe_{11}Ti$.

Ранее Андреевым и др. [9] было обнаружено сильное влияние на температуру спиновой переориентации внешнего магнитного поля, приложенного к образцу. В зависимости от величины приложенного поля значение температуры СПП изменилось на 70–80 К.

Целью настоящей работы является исследование аномалий теплового расширения ("бесполевой метод") в области СПП в монокристаллах $RFe_{11}Ti$ (где $R = Y, Tb, Dy, Ho$ и Er), когда магнитный момент при изменении температуры плавно или скачком отклоняется от кристаллографического направления $[001]$ — тетрагональной оси симметрии.

1. Технология приготовления образцов и методика измерений

Исследования проведены на монокристаллических образцах-пластинах с линейными размерами $7-10 \times 5-8 \times 1-1.5 \text{ mm}$. Состав сплавов $RFe_{11}Ti$ ($R = Y, Tb, Dy, Ho$ и Er).

Технология получения сплавов аналогична приведенной ранее в работе [10]. В процессе отработки технологии (температурный и временной режимы, соотношение компонентов шихты) проводился контроль состава и элементного распределения по результатам рентгеновского флуоресцентного зондового микроанализа. Окончательный контроль поверхностей исследованных монокристаллических образцов выполнен в Институте структурных исследований (Вроцлав, Польша). Распределение элементов и состав определены по соотношению интенсивностей K_{α} -линий Fe и Ti и L_{α} -линии редкоземельного элемента. При определении состава использовалась

стандартная методика с введением ZAF-поправок. Наибольшие отклонения соотношения содержания железотитан (до 0,9 вместо расчетных 1,0) отмечались на монокристаллах с $R = \text{Tb}$, Du и Er .

При изготовлении пластин монокристаллов методами рентгеноструктурного анализа был исследован тип кристаллической решетки, определены параметры элементарной ячейки, проверено соответствие пространственной группе. Полученные параметры хорошо согласуются с известными литературными данными [11]. Выделение образцов из слитка было выполнено согласно выходу кристаллографических осей на поверхности. Вырезанные пластины были исследованы методами рентгеновской топографии.

Для исследования были выбраны пластины, представляющие собой сростки больших монокристаллических блоков (3-4 блока) с разориентацией в пределах 2° . Качество поверхности монокристаллов оценивалось как хорошее, блочный характер двух противоположных поверхностей пластины в основном повторялся. Для наклейки тензометрических датчиков на поверхности монокристаллического образца были определены направления кристаллографических осей $[001]$ и $[110]$.

Измерение теплового расширения проводилось тензометрическим методом. Используемые в данной работе тензодатчики были изготовлены из тензочувствительной проволоки, не обладавшей заметным гальваномагнитным эффектом. Датчики имели базу 5 мм и сопротивление около 100 Ω . Коэффициент тензочувствительности составлял $S = 2.15$ во всем температурном интервале. При измерениях один датчик наклеивался на образец, а другой, компенсационный, наклеивался на тонкую кварцевую пластинку, которая прижималась к образцу. Оба датчика включались в противоположные плечи моста Уинстона. Сопротивление рабочего и компенсационного тензодатчиков отличались не более чем на 1%. Для градуировки схемы измерялся сигнал разбаланса моста при включении эталонного сопротивления 0.1 Ω . В качестве эталонного образца использовался поликристаллический никель.

Поскольку основной целью данной работы являлось дальнейшее исследование перестройки магнитной структуры в области СПП, а также потому, что механизм переориентации в данных соединениях в основном связан с отклонением магнитных моментов от кристаллографического направления $[001]$, в работе представлены измерения теплового расширения вдоль направления $[001]$ на плоскости образцов. Измерявшиеся температурные изменения вдоль оси $[110]$ не добавляют существенной информации и в работе не обсуждаются. Образцы предварительно охлаждались до температуры 80 К. Далее производился нагрев образца, причем скорость изменения температуры не превышала 1 К/мин. Измерения проводились в интервале температур 80–400 К. Образец в криостате помещался в зазор электромагнита, что также позволяло проводить измерения термо- и магнито-

стрикции в интервале температур 80–400 К в магнитных полях до 12 кОе.

Ошибка измерений относительного удлинения не превышала 3%. Абсолютная ошибка измерений определялась точностью измерения тока разбаланса моста и составляла около 10^{-5} (8%).

Температурное удлинение макроскопического образца (базы тензометрического датчика) может быть резко искажено случайными температурами и экспериментальными сбоями или необнаруженными дефектами образца. Для исключения подобных грубых ошибок измерения удлинения были выполнены при неоднократной установке тензодатчика на образец и при замене образца (измерения проводились не менее чем на двух различных образцах-пластинах). В полученных сериях измерений абсолютные значения удлинения незначительно изменялись, но характер теплового расширения неизменно сохранялся.

Из температурных зависимостей теплового расширения $\Delta l/l(T)$ с помощью метода численного дифференцирования были получены температурные зависимости линейного коэффициента теплового расширения

$$\alpha(T) = \frac{1}{l} \frac{d}{dT} l(T).$$

Ошибка определения коэффициента теплового расширения по нашим оценкам не превышает 10%.

2. Результаты измерений и обсуждение

2.1. YFe_{11}Ti . Соединению YFe_{11}Ti в работе уделялось особое внимание. Ион иттрия не обладает локализованным магнитным моментом, что дает возможность изучить особенности теплового расширения подрешетки железа в соединениях RFe_{11}Ti . YFe_{11}Ti обладает одноосной магнитной анизотропией типа ось легкого намагничивания (ОЛН) во всем интервале температур магнитного упорядочения. На рис. 1 представлена кривая температурной зависимости $\Delta l/l(T)$ для монокристалла

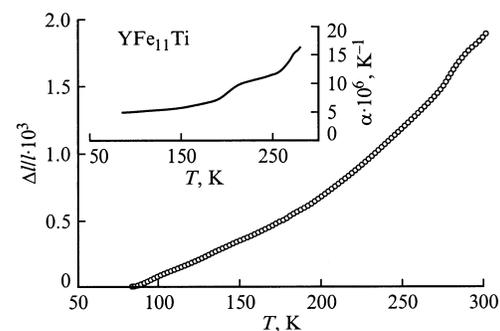


Рис. 1. Температурная зависимость теплового расширения $\Delta l/l$ монокристалла YFe_{11}Ti , измеренная вдоль оси с. На вставке — температурная зависимость линейного коэффициента теплового расширения монокристалла YFe_{11}Ti .

$YFe_{11}Ti$. На вставке к рис. 1 приведена кривая температурной зависимости линейного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$. Обе кривые имеют две ярко выраженные особенности при $T \approx 200$ и ≈ 290 К. Измеренная в работе [12] для данного соединения зависимость модуля Юнга E также претерпевает "колениобразный" перегиб релаксационного типа в области температур 170–300 К, который сопровождается характерным широким максимумом внутреннего трения Q^{-1} .

Сложное поведение $\alpha(T)$ можно объяснить, если учесть, что в соединении $YFe_{11}Ti$ ионы железа занимают три кристаллографически неэквивалентные позиции $8i$, $8j$, $8f$ и могут быть рассмотрены как три подрешетки. Причем в различных кристаллографических позициях магнитные моменты в $YFe_{11}Ti$, локализованные на атомах Fe, сильно отличаются друг от друга по величине и равны 1.92 ($8i$), 2.28 ($8j$) и 1.8 ($8f$) [13]. Известно, что атомы Fe взаимодействуют ферро- или антиферромагнитно, если расстояние между ними больше или меньше 2.4 \AA соответственно. Расстояния в некоторых парах Fe–Fe меньше критического, и в этих парах имеют место отрицательные обменные взаимодействия. Температурные зависимости намагниченности отдельных подрешеток железа, по-видимому, имеют различный вид, что и приводит к наблюдаемым особенностям теплового расширения монокристалла $YFe_{11}Ti$.

2.2. $TbFe_{11}Ti$. В соединении $TbFe_{11}Ti$ имеется один СПП типа ОЛН–плоскость ОЛН при $T_{SR} = 325$ К. Кривая температурной зависимости теплового расширения $\Delta l/l$ для монокристалла $TbFe_{11}Ti$ представлена на рис. 2. Во всем исследованном интервале температур $\Delta l/l$ возрастает с увеличением температуры. Монотонный ход кривой $\Delta l/l(T)$ нарушается при $T > 300$ К, где наклон кривой претерпевает значительное изменение. Следует отметить также некоторое изменение наклона кривой теплового расширения монокристалла $TbFe_{11}Ti$ при $T = 140$ К и слабо выраженный излом при $T = 240$ К. Эти особенности более отчетливо видны на кривой температурной зависимости линейного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ (см. вставку

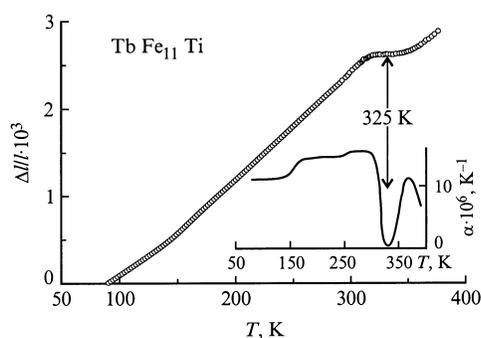


Рис. 2. Температурная зависимость теплового расширения $\Delta l/l$ монокристалла $TbFe_{11}Ti$, измеренная вдоль оси c . На вставке — температурная зависимость линейного коэффициента теплового расширения монокристалла $TbFe_{11}Ti$.

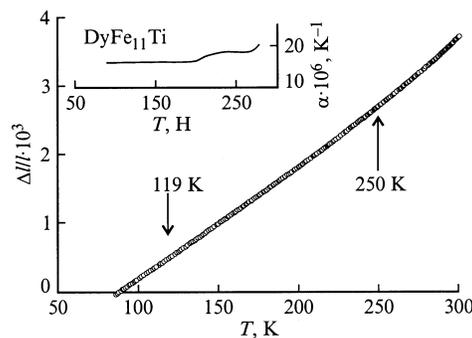


Рис. 3. Температурная зависимость теплового расширения $\Delta l/l$ монокристалла $DyFe_{11}Ti$, измеренная вдоль оси c . На вставке — температурная зависимость линейного коэффициента теплового расширения монокристалла $DyFe_{11}Ti$.

к рис. 2). В работе [11] при $T < 240$ К отмечаются искажения кристаллической структуры (ромбического типа). По-видимому, отмеченное нами значение $\alpha = const$ для области $T < 240$ К связано с деформацией кристаллической решетки, "снимающей" ее упругое температурное расширение. В районе СПП (при $T_{SR} = 325$ К) α близко к нулю. Температурная зависимость теплового расширения $\Delta l/l(T)$ при этом сопровождается значительным температурным гистерезисом, что является характерным признаком фазового перехода первого рода.

2.3. $DyFe_{11}Ti$. В нашей работе [6] было показано, что соединение $DyFe_{11}Ti$ имеет два СПП: 1) при $T_{SR1} = 250$ К происходит СПП второго рода типа ОЛН–конус ОЛН, магнитный момент при охлаждении плавно отклоняется от оси c в плоскости (010), причем θ_0 достигает значения 45° ; 2) при $T_{SR2} = 122$ К наблюдается скачкообразная переориентация магнитного момента в базисную плоскость (фазовый переход первого рода). К нашему удивлению мы не обнаружили никаких особенностей теплового расширения в районе низких температур (рис. 3), не наблюдался и гистерезис, который обычно имеет место при фазовых переходах первого рода. Этот удивительный факт был также отмечен ранее Андреевым [11] при изучении температурной зависимости параметров решетки данного соединения. При нагревании образца в районе $T \approx 200$ К наблюдается особенность $\alpha(T)$, связанная с подрешеткой железа (см. вставку к рис. 3), и далее при $T \approx 250$ К (в области СПП) температурная зависимость $\alpha(T)$ проходит слабый локальный минимум, после чего наблюдается рост α .

2.4. $HoFe_{11}Ti$. Соединение $HoFe_{11}Ti$, так же как $YFe_{11}Ti$, является одноосным, хотя в данном случае можно было бы ожидать явление спиновой переориентации, поскольку ион Ho^{3+} имеет отрицательный фактор Стивенса ($\alpha_J < 0$). Кривая температурной зависимости $\Delta l/l$ для монокристалла $HoFe_{11}Ti$ представлена на рис. 4. Во всем исследованном интервале температур $\Delta l/l$ возрастает с увеличением температуры. Однако мо-

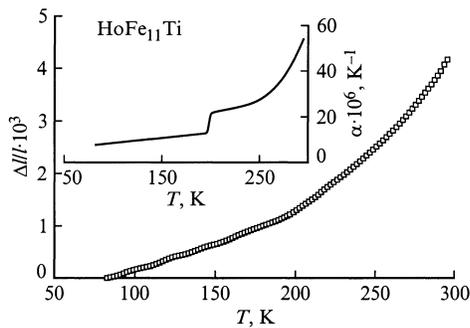


Рис. 4. Температурная зависимость теплового расширения $\Delta l/l$ монокристалла $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$, измеренная вдоль оси c . На вставке — температурная зависимость линейного коэффициента теплового расширения монокристалла $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$.

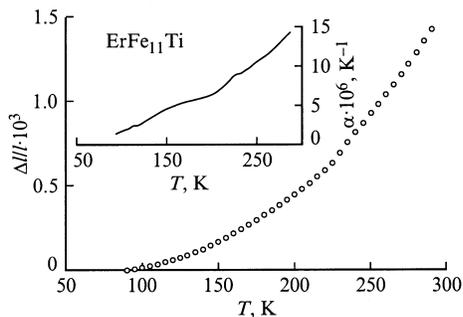


Рис. 5. Температурная зависимость теплового расширения $\Delta l/l$ монокристалла $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$, измеренная вдоль оси c . На вставке — температурная зависимость линейного коэффициента теплового расширения монокристалла $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$.

нотонный ход кривой теплового расширения нарушается при $T \approx 200$ К, где наклон кривой претерпевает значительное изменение. Эта особенность ярко выражена и на температурной зависимости $\alpha(T)$ (см. вставку на рис. 4). Чтобы проверить, не связана ли данная особенность с СПП, мы повторили подобные измерения, приложив магнитное поле 10 кОе. При $T < 200$ К кривые, полученные без поля и в магнитном поле, наложилось друг на друга с хорошей точностью. При $T \approx 200$ К наклон кривой $\Delta l/l(T)$ вновь претерпел изменение, а при $T > 200$ К эта кривая, измеренная в магнитном поле, оказывается ниже кривой, полученной в отсутствие магнитного поля. Температурный ход $\Delta l/l(T)$ и $\alpha(T)$ для монокристаллов YFe_{11}Ti и $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ имеет во многом сходный вид. В связи с этим можно сделать вывод, что данные особенности связаны именно с подрешеткой железа.

2.5. $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$. В соединении $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ ион Er^{3+} , как и ионы Sm^{3+} , Tm^{3+} имеет положительный фактор Стивенса ($\alpha_J > 0$), и, следовательно, явление спиновой переориентации не должно наблюдаться. Тем не менее соединение $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ имеет один СПП второго рода типа ОЛН–конус ОЛН при температуре $T_{\text{SR}} = 55$ К. Мы проводили исследование в области температур 77–300 К,

где данный состав является одноосным. В результате на кривых теплового расширения $\Delta l/l(T)$ (рис. 5), а также на температурной зависимости коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ обнаружена лишь одна особенность при $T \approx 220$ К, связанная, по-видимому, с подрешеткой железа.

Аномалия, связанная с отклонением магнитного момента от тетрагональной оси c в соединении $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ при низких температурах, а также отсутствие СПП в соединении $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ нашли свое объяснение в рамках теории одноионной анизотропии при учете в гамильтониане кристаллического поля слагаемых более высокого (четвертого и шестого) порядка [14].

В заключение мы выражаем благодарность К.П. Скокову за выращивание монокристаллов, К.Д. Ниржевскому за помощь при аттестации образцов и С.А. Никитину за полезную дискуссию при обсуждении результатов данной работы.

Список литературы

- [1] А.Г. Савченко, А.Е. Колчин. Магнитные свойства новых тройных интерметаллических соединений на основе Fe со структурой типа ThMn_{12} . Реф. сб. ВИНТИ, М. (1990). В. 7. 65 с.
- [2] H.S. Li, J.M.D. Coey. In: Handbook of magnetic materials. V. 6 / Ed. K.H.J. Buschow. North-Holland, Amsterdam (1991). P. 1–84.
- [3] J.J.M. Franse, R.J. Radwanski. In: Rare-earth Iron Permanent Magnets / Ed. J.M.D. Coey. Clarendon Press, Oxford (1996). P. 178–215.
- [4] L. Schultz, M. Katter. In: Supermagnets: Hard magnetic materials / Ed. G.J. Long, F. Grandjean. NATO Advanced Study Institute. Ser. C. Kluwer Academic (1991). V. 331. P. 227–259.
- [5] X.C. Kou, T.S. Zhao, R. Grossinger, H.R. Kirchmayr, X. Li, F.R. de Boer. Phys. Rev. **B47**, 6, 3231 (1993).
- [6] И.С. Терешина, И.В. Телегина, К.П. Скоков. ФТТ **40**, 4, 699 (1998).
- [7] С.А. Никитин, Т.И. Иванова, В.В. Зубенко, И.В. Телегина, И.С. Терешина. ФТТ **37**, 2, 561 (1995).
- [8] J. Wang, G. Wu, N. Tang, D. Yang, F. Yang, F.R. de Boer, Y. Janssen, J.C.P. Klaasse, E. Brück, K.H.J. Buschow. Appl. Phys. Lett. **76**, 1170 (2000).
- [9] A.V. Andreev, N.V. Kudrevatykh, S.M. Razgonyaev, E.N. Tarasov. Physica **B183**, 379 (1993).
- [10] I.S. Tereshina, S.A. Nikitin, T.I. Ivanova, K.P. Skokov. J. Alloys Comp. **275–277**, 625 (1998).
- [11] A.V. Andreev, S.M. Zadvorkin. Phil. Mag. **B77**, 1, 147 (1998).
- [12] В.Ю. Бодряков, С.А. Никитин. ФММ **80**, 4, 62 (1995).
- [13] Y.C. Yang, H. Sun, L.S. Kong. J. Appl. Phys. **64**, 10, 5968 (1988).
- [14] C. Abadia, P.A. Algarabel, B. Garcia-Landa, A. del Moral, N.V. Kudrevatykh, P.E. Markin. J. Phys.: Cond. Matter. **10**, 349 (1998).