

## КРИВЫЕ НАМАГНИЧИВАНИЯ ЗОННЫХ МЕТАМАГНЕТИКОВ $Y_{1-t}R_t(Co_{0.92}Al_{0.08})_2$ С МАЛЫМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ РЕДКОЙ ЗЕМЛИ ( $R = Gd, Tb, Dy$ )

© Т. Гото\*, И. С. Дубенко, Н. П. Колмакова, К. Коуи\*,  
Р. З. Левитин, А. С. Маркосян, М. Ю. Некрасова

Брянский институт транспортного машиностроения, 241035 Брянск, Россия

\* Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Tokyo, Japan

(Поступила в Редакцию 10 января 1996 г.)

В окончательной редакции 2 июля 1996 г.)

Изложен теоретический подход, позволяющий рассчитывать кривые намагничивания ферримагнетика, одна из подрешеток которого является магнитно-нестабильной. Измерены кривые намагничивания зонных метамагнетиков  $Y_{1-t}R_t(Co_{0.92}Al_{0.08})_2$  с малыми концентрациями тяжелых редких земель (Gd, Tb, Dy) в импульсных полях до 42 Т при  $T = 4.2$  К и проведено их численное моделирование в приближении молекулярного поля.

Магнитные свойства ферримагнетиков, одна из магнитных подрешеток которых является магнитно-нестабильной, т. е. в магнитном поле претерпевает метамагнитный переход из слабомагнитного в сильномагнитное состояние, представляют большой интерес как в экспериментальном, так и в теоретическом плане. Удобными модельными соединениями такого типа являются редкоземельные фазы Лавеса типа  $RCO_2$ , в которых подсистема зонных  $d$ -электронов выступает в качестве нестабильной подрешетки.

Соединения  $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$  с немагнитным иттрием являются зонными метамагнетиками: магнитное поле индуцирует в них переход из парамагнитного (или слабоферромагнитного при  $x \geq 0.12$ ) в сильномагнитное состояние [1], причем поле метамагнитного перехода  $H_m$  сильно зависит от концентрации алюминия [2]. В редкоземельных интерметаллических соединениях  $Y_{1-t}R_t(Co_{1-x}Al_x)_2$  кроме магнитно-нестабильной зонной подсистемы имеется также магнитная подсистема локализованных  $4f$ -электронов. В случае тяжелых редких земель (РЗ) в отсутствие поля в этих соединениях реализуется антипараллельное коллинеарное упорядочение магнитных моментов  $M_f$  и  $M_d$   $f$ - и  $d$ -подсистем, поскольку  $f$ - $d$ -обмен отрицателен. Из самых общих соображений следует, что процессы намагничивания в зонной подсистеме соединений с тяжелыми РЗ отличаются от процессов намагничивания в базовом соединении  $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ , поскольку эффективное поле, действующее на магнитно-нестабильную подсистему, определяется как внешним полем, так и  $f$ - $d$ -обменом и зависит от РЗ и ее

концентрации. Поэтому исследования магнитных свойств соединений  $Y_{1-t}R_t(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  с разными концентрациями РЗ позволяют получать информацию о величине обменного  $f-d$ -взаимодействия в соединениях типа  $R\text{Co}_2$ .

В данной работе изложен теоретический подход, позволяющий рассчитывать кривые намагничивания таких сложных магнитных систем с учетом их реальных параметров, и продемонстрированы возможности моделирования кривых намагничивания на примере соединений  $Y_{1-t}R_t(\text{Co}_{0.92}\text{Al}_{0.08})_2$  с малыми концентрациями РЗ ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, t \lesssim 0.06$ ). Нами измерены и рассчитаны кривые намагничивания также и для соединений с  $R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ , они будут приведены в другой работе.

## 1. Теоретический подход

Для расчета кривых намагничивания используем простейшее приближение молекулярного поля. Магнитные свойства магнитно-нестабильной  $d$ -подсистемы будем описывать с помощью реальной кривой намагничивания  $M_d^{\text{exp}}(H)$  базового (без РЗ) соединения  $Y(\text{Co}_{0.92}\text{Al}_{0.08})_2$  (рис. 1), что позволяет учитывать истинный характер метамагнитного перехода и восприимчивость  $d$ -подсистемы.

В приближении молекулярного поля термодинамический потенциал двухподрешеточного  $f-d$ -ферритмагнетика может быть записан в виде

$$G(M_d, H, T) = F_d - \text{H}M_d - tk_B T \ln Z. \quad (1)$$

Поскольку термодинамический потенциал  $d$ -подсистемы  $F_d = \int_0^{M_d} \times H^{\text{exp}}(M_d) dM_d$ , мы используем экспериментальную кривую намагничивания базового соединения для вычисления  $F_d$  как площади под кривой  $H^{\text{exp}}(M_d)$ . Статистическая сумма  $Z$   $f$ -подсистемы равна

$$Z = \text{sh} \left[ (2J + 1) | \text{H} + \lambda_{fd} M_d | \mu_f / 2Jk_B T \right] / \text{sh} \left[ | \text{H} + \lambda_{fd} M_d | \mu_f / 2Jk_B T \right], \quad (2)$$

где  $J$  — полный угловой момент РЗ,  $\lambda_{fd}$  — параметр  $f-d$ -обмена ( $\lambda_{fd} < 0$ ),  $\mu_f = g_J J \mu_B$ ,  $g_J$  — фактор Ланде. Решая уравнение состояния ( $\partial G / \partial M_d = 0$ )

$$\text{H}^{\text{exp}}(M_d) = \text{H} + \lambda_{fd} t M_f,$$

$$M_f = \mu_f B_J \left( | \text{H} + \lambda_{fd} M_d | \mu_f / k_B T \right) \quad (3)$$

для всех возможных коллинеарных и неколлинеарных фаз и выбирая решение с минимальным значением термодинамического потенциала для данных  $T$  и  $H$ , можно построить кривые намагничивания, если известны значения параметра  $\lambda_{fd}$ .

Величины  $\lambda_{fd}$  для соединений  $Y_{1-t}R_t(\text{Co}_{0.88}\text{Al}_{0.12})_2$  были определены в [3] из анализа кривых намагничивания в неколлинеарной фазе. Кроме того, значения  $\lambda_{fd}$  могут быть пересчитаны через параметры  $A$  спинового обменного  $f-d$ -взаимодействия, которые приведены в [4], по формуле (см. [4])

$$\lambda_{fd} = AZ_f(g_J - 1) / g_J N_d \mu_B, \quad (4)$$

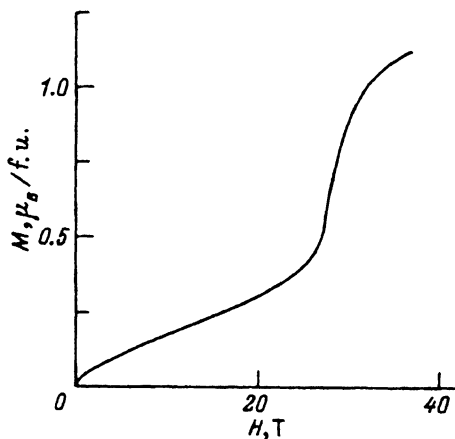


Рис. 1. Экспериментальная кривая намагничивания  $Y(Co_{0.92}Al_{0.08})_2$  при  $T = 4.2$  К.

где  $N_d$  — число  $d$ -ионов на формульную единицу,  $Z_f$  — число ближайших  $d$ -ионов для  $f$ -иона. Параметры  $A$  спинового обменного  $f$ - $d$ -взаимодействия были определены из температуры упорядочения  $T_c$  соединений  $RCO_2$  [4-6].

В соответствии с магнитными фазовыми диаграммами, рассчитанными в нашей работе [7] для ферримагнетика с одной магнитно-нестабильной подсистемой, анализировать исходное состояние  $Y_{1-t}R_t(Co_{0.92}Al_{0.08})_2$  с разными  $R$  и  $t$  и его эволюцию в магнитном поле удобнее, разделяя возможные ситуации по величине  $f$ - $d$ -обменного взаимодействия. Используя терминологию [7], соединения с  $R = Gd, Tb, Dy$  следует отнести к случаю промежуточного обмена

$$H_m/m > \lambda > H_m/M, \quad \lambda = |\lambda_{fd}|, \quad (5)$$

где  $H_m$  — поле метамагнитного перехода,  $m$  и  $M$  — намагниченности  $d$ -подсистемы вблизи метамагнитного перехода в слабо- и сильномагнитной фазах соответственно. Соединения с  $R = Gd$  и  $Tb$  удовлетворяют условию  $\lambda(M + m) - 2H_m > 0$  и описываются магнитной фазовой диаграммой, из которой следует, что при малых концентрациях РЗ поле метамагнитного перехода должно уменьшаться с ростом  $t$ .  $Dy$ -соединение этому условию не удовлетворяет, его магнитная фазовая диаграмма существенно другая, и поле метамагнитного перехода с ростом концентрации растет. Расчеты показывают, что исходным состоянием для  $Tb$ - и  $Dy$ -соединений является ферримагнитное с  $M_f$  по полю. Это означает, что концентрации РЗ превышают концентрационную точку компенсации для слабомагнитного состояния, т. е.  $t > t_w = m/\mu_f$ . При увеличении поля эволюция магнитного состояния в разных соединениях происходит по-разному. В зависимости от РЗ и ее концентрации имеют место различные последовательности магнитных состояний: переход в слабое ферромагнитное, а затем сильное ферромагнитное состояние ( $R = Dy$  при  $t = 0.04$  и  $0.06$ ); переход в слабое ферромагнитное, а затем сильное ферримагнитное состояние с  $M_d$  по полю ( $R = Dy$  при  $t = 0.02, Tb$ ); переход в сильное ферримагнитное состояние с  $M_d$  по полю ( $R = Gd$ ), происходящий в зависимости от величины  $\lambda_{fd}$  скачкообразно ( $\lambda_{fd} = -62 \text{ Т} \cdot \text{f.u.}/\mu_B$ ) либо плавно ( $|\lambda_{fd}| \geq 66 \text{ Т} \cdot \text{f.u.}/\mu_B$ ).

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Образцы синтезировались по стандартной технологии из исходных компонент в электродуговой печи с последующим гомогенизирующим отжигом. Поскольку магнитные свойства соединений  $Y_{1-t}R_t(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  весьма чувствительны к изменению концентрации алюминия, производилось исследование состава образцов с помощью локального структурного микроанализатора фирмы «Самебах» (Франция) и для измерений выбирались только образцы, в которых концентрация алюминия отличалась не более чем на 3% от заданной. Измерения кривых намагничивания в импульсных полях до 42 Т (длительность импульса 9 мс) при температуре 4.2 К производились индукционным методом.

На рис. 2-4 приведены кривые намагничивания соединений  $Y_{1-t}R_t(\text{Co}_{0.92}\text{Al}_{0.08})_2$  для  $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  соответственно. Видно, что кривые намагничивания отличаются от кривых намагничивания соединения  $Y(\text{Co}_{0.92}\text{Al}_{0.08})_2$  (рис. 1) по-разному для разных  $R$  и  $t$ , некоторые не только количественно, но и качественно. В случае  $R = \text{Gd}$  и  $\text{Tb}$  поле метамагнитного перехода с ростом концентрации РЗ уменьшается. Для Dy-соединения поле метамагнитного перехода увеличивается с ростом  $t$ , так что для наибольшей концентрации  $t = 0.06$  в полях  $\sim 40$  Т метамагнитный переход только начинается. Обращает на себя внимание значительный гистерезис на кривых намагничивания для Tb- и Dy-соединений, причем петля гистерезиса в случае Dy-соединения почти одинакова для  $t = 0.02$  и  $0.04$ , а в случае Tb-соединения — для  $t = 0.04$  она примерно в 3 раза шире, чем для  $t = 0.02$ .

1)  $Y_{1-t}\text{Gd}_t(\text{Co}_{0.92}\text{Al}_{0.08})_2$ . Наилучшее согласие экспериментальных и рассчитанных кривых намагничивания для Gd-соединения достигается при значении обменного параметра  $\lambda_{fd}$ , превышающем известные величины. При  $\lambda_{fd} = -62 \text{ T} \cdot \text{f.u.}/\mu_B$  [3] кривая намаг-

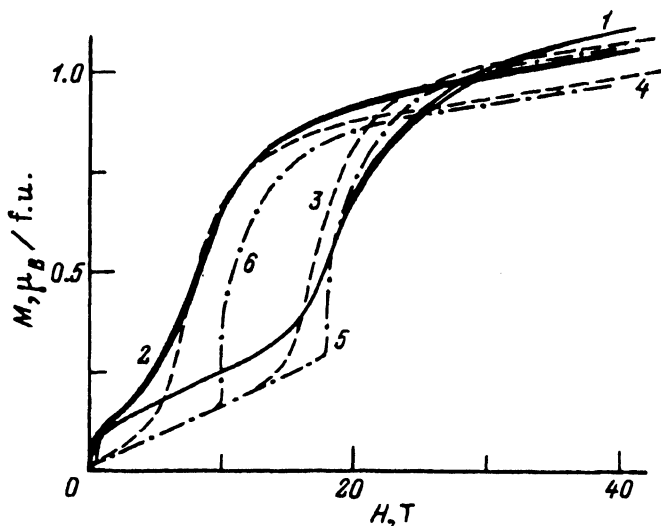


Рис. 2. Кривые намагничивания  $Y_{1-t}\text{Gd}_t(\text{Co}_{0.92}\text{Al}_{0.08})_2$  при  $T = 4.2 \text{ K}$ .

Сплошные линии — эксперимент, штриховые — расчет с  $\lambda_{fd} = -71 \text{ T} \cdot \text{f.u.}/\mu_B$ , стрихпунктирные — расчет с  $\lambda_{fd} = -62 \text{ T} \cdot \text{f.u.}/\mu_B$ .  $t$ : 1, 3, 5 — 0.022, 2, 4, 6 — 0.042.

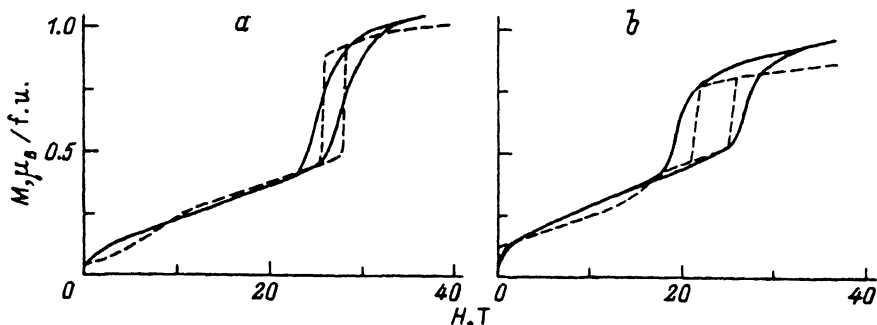


Рис. 3. Кривые намагничивания  $Y_{1-t}Tb_t(Co_{0.92}Al_{0.08})_2$  при  $T = 4.2$  К для двух концентраций Tb.

$t$ : а — 0.02, б — 0.04. Сплошные линии — эксперимент, штриховые — расчет с  $\lambda_{fd} = -43$  Т · ф.е. /  $\mu_B$ .

намагничивания при  $t = 0.042$  характеризуется значительно большим полем метамагнитного перехода, чем на эксперименте (рис. 2); при  $\lambda_{fd} = -58.2$  Т · ф.е. /  $\mu_B$  [4] расхождение становится еще большим. Достаточно хорошее описание кривых получается при  $\lambda_{fd} = -71$  Т · ф.е. /  $\mu_B$  (рис. 2), однако нужно отметить меньшую величину рассчитанной намагниченности по сравнению с экспериментальной. Из рис. 2 видно, что при описании кривых намагничивания большее предпочтение следует отдавать кривой намагничивания для большей концентрации как более чувствительной к влиянию РЗ.

2)  $Y_{1-t}Tb_t(Co_{0.92}Al_{0.08})_2$ . Рассчитанные при  $\lambda_{fd} = -54$  Т × ф.е. /  $\mu_B$  [3] кривые намагничивания существенно отличаются от экспериментальных. Например, для  $t = 0.04$  метамагнитный переход по расчетам располагается вблизи 12 Т, что в 2 раза меньше, чем на эксперименте. Наилучшее согласие экспериментальных и теоретических кривых достигается при  $\lambda_{fd} = -43$  Т · ф.е. /  $\mu_B$  (рис. 3, а, б). Количественного описания петли гистерезиса достичь не удастся. Однако расчет при одинаковой ширине базовой петли гистерезиса (для соединения без РЗ) дает существенно более широкую (в 1.5–2 раза) петлю гистерезиса для соединения с большей концентрацией Tb. Именно такая закономерность наблюдается на эксперименте. Отметим, что более существенное, чем в случае других РЗ, уширение петли гистерезиса для Tb-соединения по сравнению с базовой связано, по нашему мнению, с тем, что метамагнитный переход в Tb-соединении происходит скачкообразно, резко, поскольку при нем изменяется ориентация магнитного момента стабильной подрешетки ( $f$ -подсистемы). Метамагнитные переходы с изменением состояния только магнитно-нестабильной подсистемы происходят более плавно (см. [7]).

3)  $Y_{1-t}Dy_t(Co_{0.92}Al_{0.08})_2$ . На рис. 4, а–с приведены экспериментальные и теоретические зависимости  $M(H)$  для Dy-соединений. Во всех случаях, кроме соединения с  $t = 0.02$ , вид кривых намагничивания, рассчитанных теоретически, одинаков для разных  $\lambda_{fd}$  и качественно согласуется с экспериментом. Для  $t = 0.02$  вид теоретических зависимостей резко меняется при изменении значения  $\lambda_{fd}$  (рис. 4, а). Отметим также, что значения  $\lambda_{fd}$ , для которых достигается наилучшее согласие

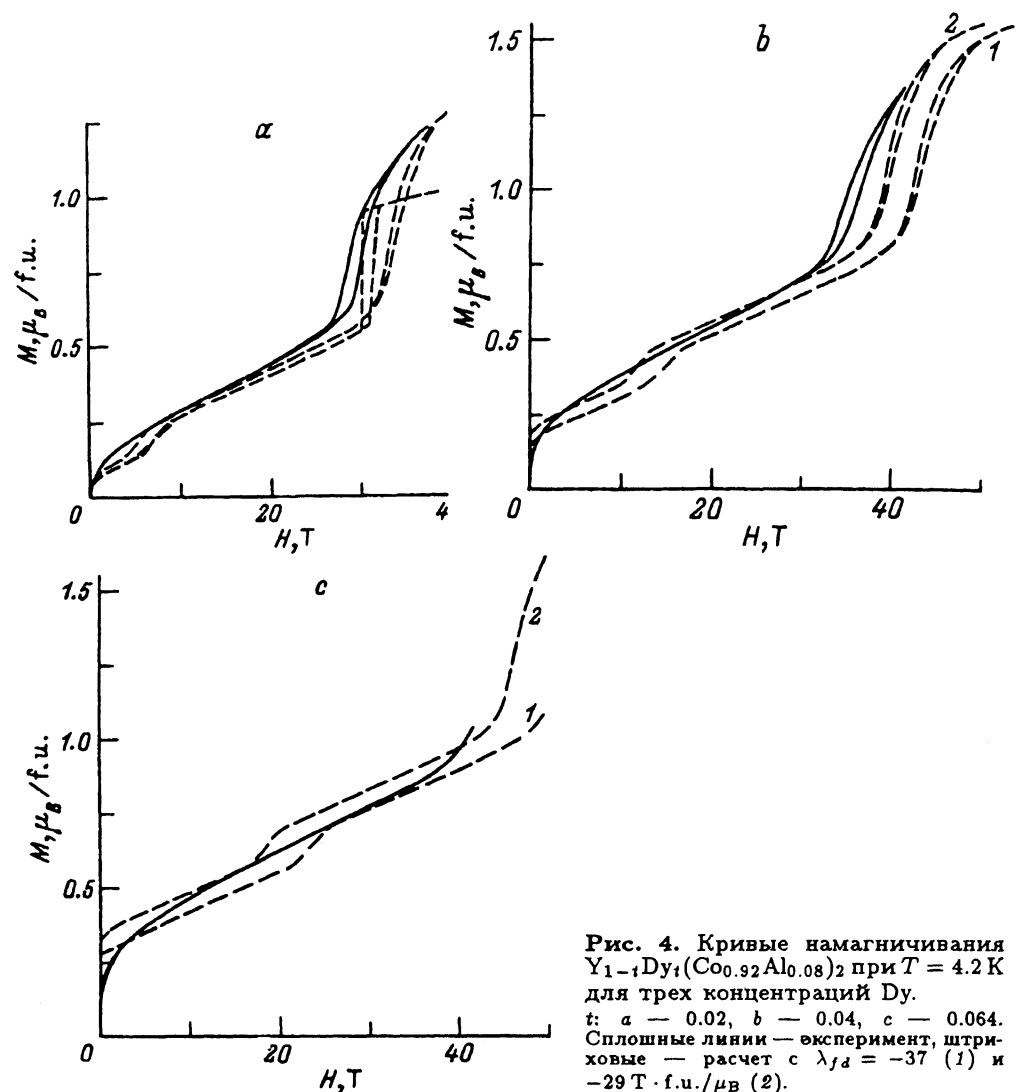


Рис. 4. Кривые намагничивания  $Y_{1-t}Dy_t(Co_{0.92}Al_{0.08})_2$  при  $T = 4.2$  К для трех концентраций Dy.

$t$ : а — 0.02, б — 0.04, с — 0.064. Сплошные линии — эксперимент, штриховые — расчет с  $\lambda_{fd} = -37$  (1) и  $-29 T \cdot f.u./\mu_B$  (2).

теории с экспериментом, оказываются разными для Dy-соединений с различными  $t$ . Это можно объяснить, как показывают расчеты, сложностью магнитной фазовой диаграммы соединения Dy в этом диапазоне концентраций и ее резкой чувствительностью к малым изменениям величины  $\lambda_{fd}$ . Обращают на себя внимание изломы на рассчитанных кривых намагничивания в полях, значительно меньших поля метамгнитного перехода, которые на эксперименте не наблюдаются. Эти изломы соответствуют размагничиванию слабомагнитной  $d$ -подсистемы и переходу соединения из ферримагнитного в ферромагнитное состояние. Для корректного моделирования таких фрагментов кривых намагничивания соединений с магнитными РЗ необходимо иметь достаточную экспериментальную информацию о начальном участке кривой намагничивания базового соединения.

В целом описание экспериментальных кривых намагничивания можно считать вполне удовлетворительным, учитывая, что мы использовали простейшее приближение молекулярного поля. Необходимо, однако, принимать во внимание то, что концентрации РЗ малы, и поэтому приближение молекулярного поля может быть недостаточно точным и необходимо учитывать магнитную гетерогенность структуры. Кроме того, при расчете мы не учитывали эффектов кристаллического поля, которые могут привести к возникновению магнитной анизотропии, отличию магнитного момента РЗ от его значения для свободного иона, к небриллюэновской зависимости намагниченности этой подсистемы от внешних параметров. Учет перечисленных факторов при расчете процессов намагничивания в ферримагнетиках с магнитно-нестабильной подсистемой является весьма интересной и сложной задачей, которой будут посвящены наши дальнейшие работы.

Работа выполнена частично при поддержке INTAS (проект 94-3569) и РФФИ (проект 96-02-16373).

#### Список литературы

- [1] В.В. Александрян, А.С. Лагутин, Р.З. Левитин, А.С. Маркосян, В.В. Снегирев. *ЖЭТФ* **89**, 1, 271 (1985).
- [2] T. Goto, T. Sakakibara. *Techn. Rep. ISSP. Ser. A*, 2550 (1992).
- [3] И.С. Дубенко, Р.З. Левитин, А.С. Маркосян, А.Ю. Соколов, В.В. Снегирев. *ЖЭТФ* **107**, 2, 548 (1995).
- [4] N.H. Duc, T.D. Hien, D. Givord, J.J.M. Franse, F.R. de Boer. *J. Magn. Magn. Mater.* **124**, 1, 305 (1993).
- [5] D. Bloch, R. Lemaire. *Phys. Rev.* **B2**, 7, 2648 (1970).
- [6] E. Belorizky, M.A. Fremy, J.P. Gavigan, D. Givord, H.S. Li. *J. Appl. Phys.* **61**, 8, 3971 (1987).
- [7] I.S. Dubenko, N.P. Kolmakova, R.Z. Levitin, A.S. Markosyan, A.K. Zvezdin. *J. Magn. Magn. Mater.* **153**, 1, 207 (1996).