

# 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  $\sim 690$ – $740$  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 ( $\sim 150$  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  $R\text{Co}_5$ .

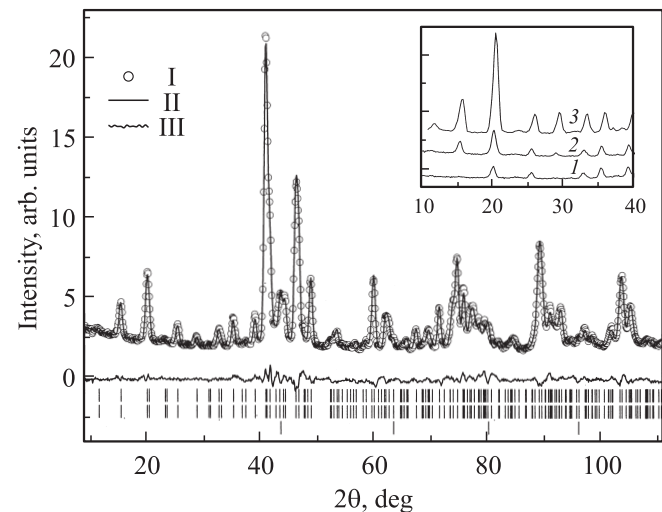
## 2. Эксперимент

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

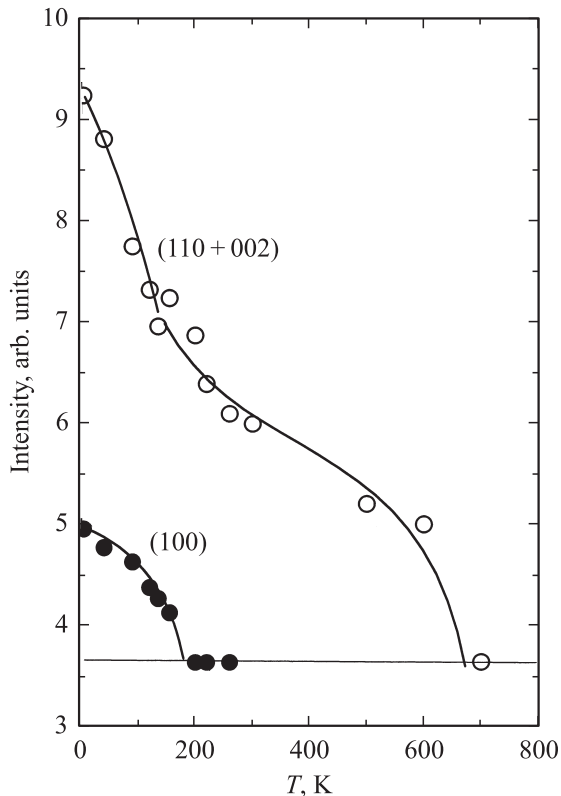


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивностей рефлексов (100) и (110+002).

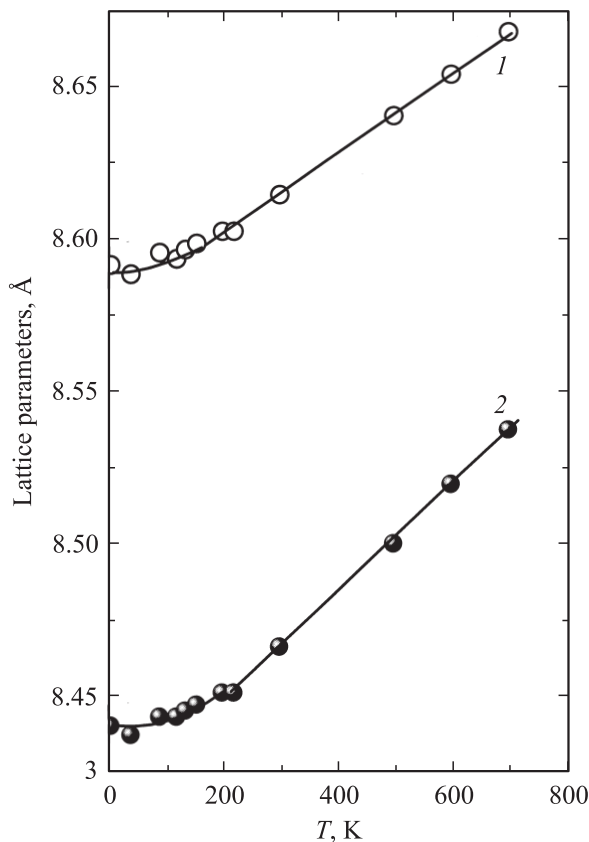


Рис. 3. Зависимость параметров решетки  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.18}$  от температуры. 1 —  $a$ , 2 —  $c$ .

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.

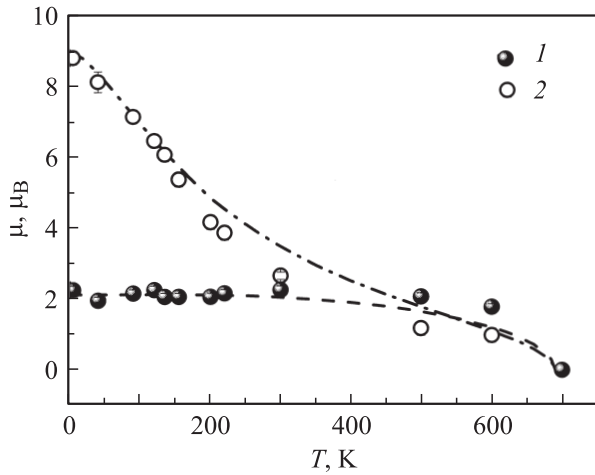
#### 4. Обсуждение результатов

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,  $\mu_F$  — магнитный момент на ион железа при температуре  $T$  в единицах магнетона Бора ( $\mu_B$ ),  $\mu_R$  — 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

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

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

где  $V_J(x)$  — функция Бриллюэна,  $\mu_R(0)$  и  $\mu_F(0)$  — магнитные моменты ионов  $R$  и  $Fe$  (в  $\mu_B$ ) 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/см<sup>3</sup>,  $A = 1314$  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  $\epsilon$ , а при  $T > 170$  К лежит в плоскости базиса. Этот факт указывает на разворот векторов магнитных моментов от оси  $\epsilon$  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  $\approx 130$  и  $\approx 170$  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:

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

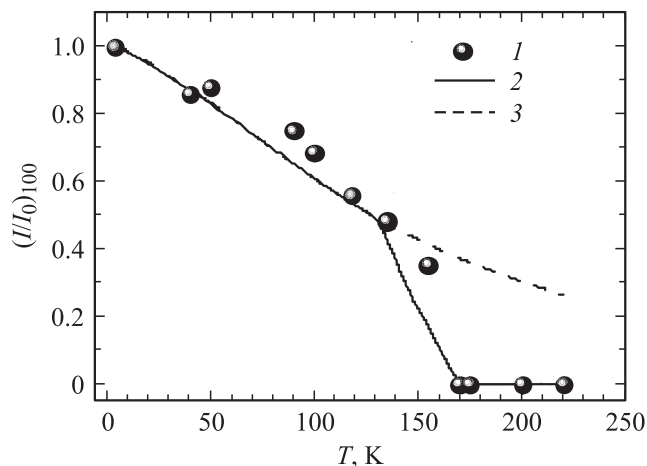
Здесь  $M_R = \mu_B N_R \mu_R(T)$ ,  $M_F = \mu_B N_F \mu_F(T)$  — магнитные моменты единицы объема подрешеток редкой земли и железа соответственно;  $N_R = 2N$  и  $N_F = 17N$  — число ионов  $R$  и  $F$  в единице объема соответственно;  $N$  — число формульных единиц в единице объема;  $H_R$  и  $H_F$  — молекулярные поля из (1), (2);  $\theta_R$  и  $\theta_F$  — 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  $\theta_R$  и  $\theta_F$ , 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  $A_{RF} = -2 \cdot 17 d n_{RF} \mu_B \mu_R(0) \mu_F(0) N$  — 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  $\theta_R$  и  $\theta_F$  (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/см<sup>3</sup>,  $K_F(0) = -4 \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup> (при  $T_{st} = 130$  К,  $T_f = 170$  К и  $A = 3.6 \cdot 10^8$  эрг/см<sup>3</sup>). 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).