

УДК 538.2

## СТРУКТУРА, ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ $(\text{Tb}_{0.75}\text{Ho}_{0.25})_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_2$

З. Б. Чачхиани, А. С. Илюшин, В. И. Чечерников,  
 М. Хенийш, Л. Г. Чачхиани

Определена концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки  $a$ , эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{эф}}$ , удельной магнитной восприимчивости, констант спонтанной магнитострикции  $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{111}$  и объемной магнитострикции  $\omega_s$  в системе твердых растворов  $(\text{Tb}_{0.75}\text{Ho}_{0.25})_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_2$ . Установлены искажение кристаллической структуры и аномальное возрастание объема элементарной ячейки в зависимости от температуры в районе магнитного перехода. Обнаружена спиновая переориентация и построена спин-ориентационная магнитная фазовая  $T-x$  диаграмма. Сделано предположение о наличии в изученной системе ферромагнитного упорядочения редкоземельной подсистемы. На основании этого предложена теория серии наблюдаемых спин-переориентационных переходов и структуры фазовой диаграммы.

1. Сплавы редкоземельных и 3d-переходных металлов, кристаллизующиеся в кубическую фазу Лавеса  $\text{C15}$ , являются наиболее перспективными веществами для разработки на их основе новых магнитострикционных материалов [1, 2], причем оптимальными магнитострикционными пара-

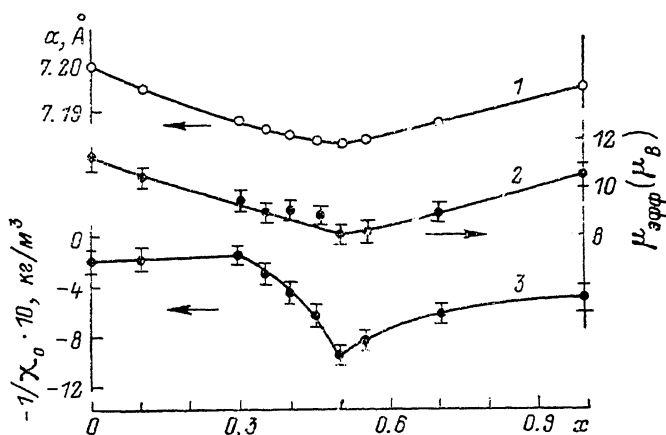


Рис. 1. Концентрационная зависимость периода элементарной ячейки  $a$  (1), эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{эф}}$  (2) и величины  $1/\chi$  (3) при 293 К.

метрами обладают, как правило, многокомпонентные системы. Такие системы представляют и большой научный интерес, поскольку в них существуют две магнитные подрешетки и несколько типов обменного взаимодействия.

Целью данной работы явилось изучение структуры, магнитных свойств, теплового расширения, спиновой переориентации и структурных фазовых переходов в системе  $(\text{Tb}_{0.75}\text{Ho}_{0.25})_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_2$ , где  $x=0, 0.1, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.6, 0.7, 1.0$ . Методы измерений и характер синтеза соединений описаны в работах [3-5].

2. На рис. 1 приведены концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки  $a$ , величины эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{эф}}$  и обратной величины удельной восприимчивости  $1/\chi$ . Видно, что все эти характеристики с ростом концентрации диспрозия изменяются немонотонно и имеют аномалию в области концентрации  $x=0.5$ . Это указывает на то, что в R-подрешетке соединений атомы редкоземельных металлов распределяются упорядоченно и образуют сверхструктуру на основе стехиометрии  $R'_{0.5}R''_{0.5}\text{Co}_2$ , где  $R'$  — Tb или Ho, а  $R''$  — Dy, как это следует

из работы [6]. Отметим, что у соединений изученной системы, так же как и в системе  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Co}_2$  [7],  $1/\chi$  от  $T$  изменяется по закону Нееля, что указывает на существование в них ферромагнитной структуры.

Изучение структуры и теплового расширения показало, что у соединений  $(\text{Tb}_{0.75}\text{Ho}_{0.25})_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_2$  состава  $x=0, 0.1, 0.3$  и  $0.4$  ниже комнатной температуры соответственно до 199, 197, 192 и 178 К сохраняется кубическая структура C15, при этом параметр решетки монотонно уменьшается. Ниже этих температур наблюдаются ромбоэдрическое искажение структуры и аномальное возрастание объема элементарной ячейки (рис. 2).

Появление аномалии на зависимости  $V(T)$  при указанных выше температурах обусловлено возникновением объемной магнитострикции  $\lambda$  при переходе соединений в магнитоупорядоченное состоя-

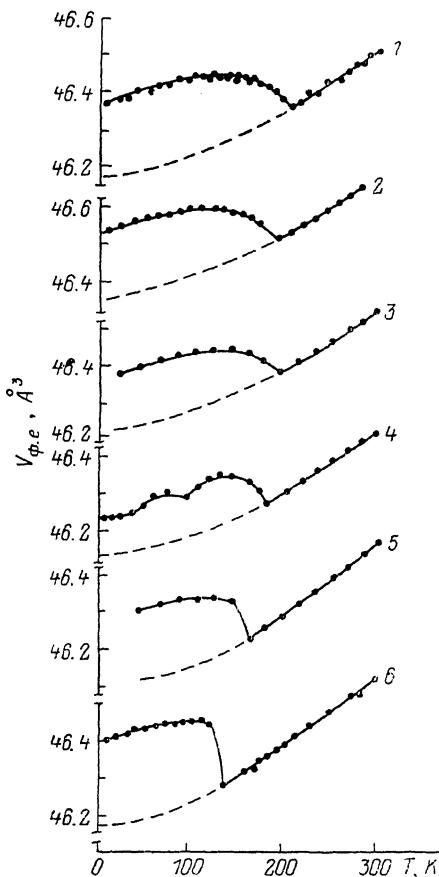


Рис. 2. Температурная зависимость объема элементарной ячейки.

$x$ : 1 — 0, 2 — 0.3, 3 — 0.3, 4 — 0.5, 5 — 0.7, 6 — 1.0.

ние. Можно утверждать, что вектор спонтанного магнитного момента  $M$  ориентирован вдоль оси  $\langle 111 \rangle$  кристалла, что и вызывает ромбоэдрическое искажение  $\mathcal{E}$ . По величине этого искажения можно определить коэффициент спонтанной магнитострикции  $\lambda_{111}$ , а по температурной зависимости  $\mathcal{E}(T)$  — зависимость  $\lambda_{111}(T)$ .

Аналогичное изменение кристаллической структуры отмечено и у составов с  $x=0.45, 0.5$  и  $0.6$ . У сплавов с большим содержанием диспрозия, а именно с  $x=0.7$  и  $1.0$ , возникает тетрагонально искаженная структура при 158 и 138 К соответственно, при этом вектор спонтанного магнитного момента в магнитоупорядоченном состоянии должен быть ориентирован вдоль оси  $\langle 100 \rangle$ . Эта фаза у первого состава устойчива до 27 К, а у второго — до 4.2 К.

Отметим, что у всех соединений переход в магнитоупорядоченное состояние сопровождается аномальным возрастанием объема  $V$  (рис. 2), причем величины коэффициентов спонтанной магнитострикции  $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{111}$ , а также объемной магнитострикции  $\omega$ , достигают гигантских величин  $\sim 10^{-3}$ .

На рис. 3 представлена концентрационная зависимость этих величин для изученной системы. Видно, что для всех составов  $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{111}$  имеют ги-

гантское значение  $\sim 10^{-3}$ . Экстраполируя линейную зависимость  $\lambda_{111}(x)$  к  $x=1$  и  $\lambda_{100}(x)$  к  $x=1$ , получаем значения  $\lambda_{111}$  и  $\lambda_{100}$  для  $\text{DyCo}_2$  и соединения  $\text{Tb}_{0.75}\text{Ho}_{0.25}\text{Co}_2$ , близкие к результатам работы [6]. На рис. 3 дана также зависимость объемной магнитоотрицательности  $\omega_s$  от концентрации. Видно, что эта зависимость представляет собой кривую с минимумом вблизи концентрации  $x=0.5$ . Как показано в работе [7], объемная спонтанная магнитоотрицательность в соединениях состава  $\text{RCo}_2$  зависит от иона редкоземельного металла R, причем соединение является ферромагнитным только при наличии ферромагнитного 4f-металла, когда этот металл индуцирует обменным полем магнитный момент кобальта. По-видимому, обнару-

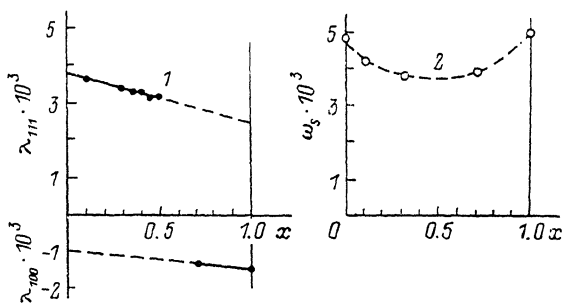


Рис. 3. Концентрационная зависимость констант спонтанной магнитоотрицательности  $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{111}$  (1) и объемной магнитоотрицательности  $\omega_s$  (2).

женная нелинейная зависимость  $\omega_s(x)$  связана с тем, что индуцированный в изученных соединениях магнитный момент кобальта существенно зависит от локального окружения R-ионов и от межатомных расстояний R—Co, R—R и Co—Co и взаимодействия между ними.

3. Детальное изучение дифракционных профилей линий 222 и 440 показало, что в системе  $(\text{Tb}_{0.75}\text{Ho}_{0.25})_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_2$  при  $x=0.4, 0.45, 0.5$  имеет место спиновая переориентация. Так, у состава с  $x=0.4$  в температурном интервале 110—55 К возникает угловая магнитная фаза, а при более низких температурах, вплоть до 4.2 К, структура становится ромбической, т. е. происходит спиновая переориентация вектора M от оси  $\langle 111 \rangle$  к оси  $\langle 110 \rangle$  через угловую фазу. У составов с  $x=0.45$  и 0.5 это искажение на-

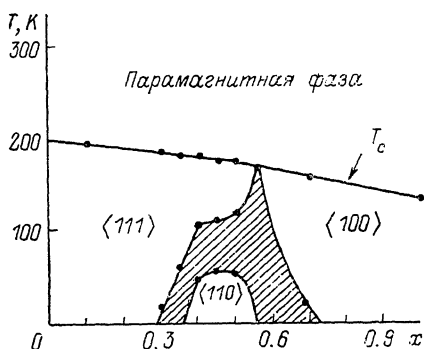


Рис. 4. Спин-ориентационная магнитная фазовая диаграмма.

Область угловых магнитных фаз заштрихована.

блюдается ниже 50 К. С увеличением содержания диспрозия спиновая переориентация смещается по температуре. На рис. 4 показана спин-ориентационная магнитная фазовая диаграмма для изученной системы в координатах «температура—состав». Видно, что она состоит из трех магнитоупорядоченных областей и одной парамагнитной. Магнитоупорядоченные фазы характеризуются тремя типами осей легкого намагничивания, а именно  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$ . Эти фазы отделены друг от друга областью угловых магнитных фаз. Из проведенных измерений следует, что переход от одной фазы к другой осуществляется непрерывно.

Значения эффективного магнитного момента (рис. 1) говорят о том, что ответственная за магнитный переход редкоземельная подрешетка упорядочена ферромагнитно. Ее ориентацию относительно кристаллографических осей определяет энергия магнитной анизотропии, которая в кубических кристаллах может быть записана в виде [8]

$$E_{AH} = A_1(M_x^4 + M_y^4 + M_z^4) + A_2M_x^2M_y^2M_z^2. \quad (1)$$

Форма записи (1) никак не отражает возможную температурную зависимость констант  $A_1$  и  $A_2$ , и из нее не следует зависимость величины

намагниченности от температуры. Известно, что именно эти зависимости определяют температурно-зависимые спин-переориентационные переходы в магнетиках. Такая температурная зависимость может быть обусловлена, например, измеренной выше магнитострикцией. Можно, однако, не кон-

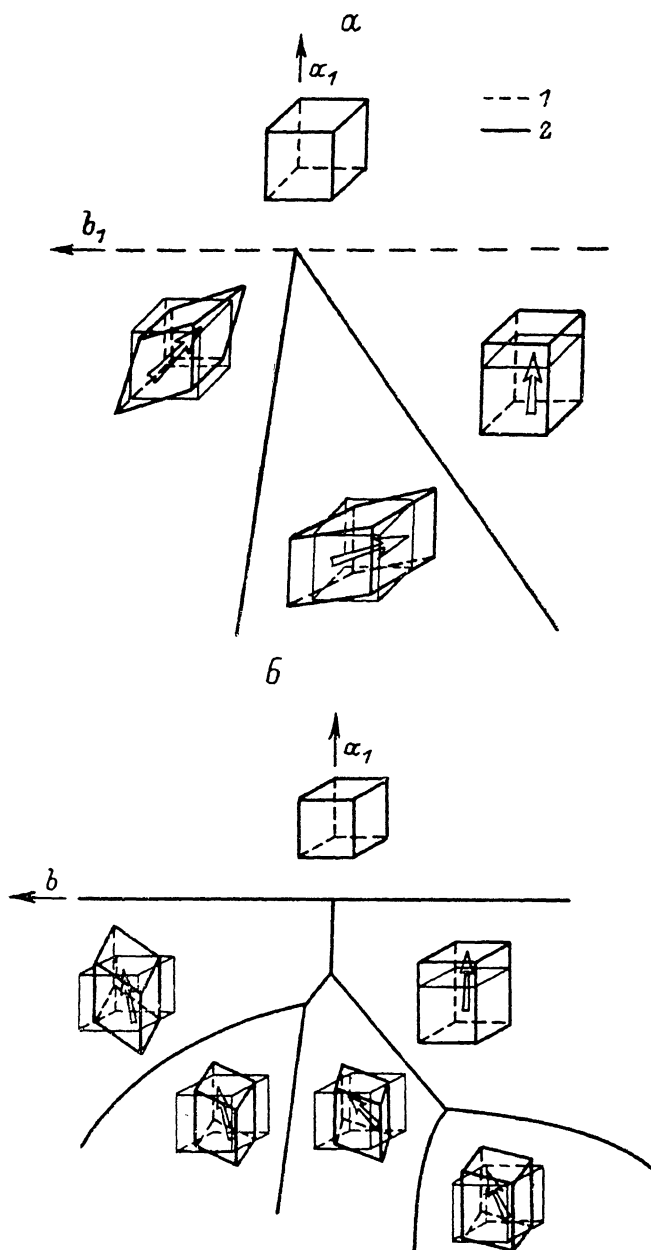


Рис. 5. Теоретическая фазовая диаграмма спин-ориентационных переходов в кубическом  $(\text{Tb}_{0.75}\text{Ho}_{0.25})_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_2$ .

$a$  — диаграмма, соответствующая простой модели (2). 1, 2 — линии переходов 2-го и 1-го рода соответственно;  $b$  — фазовая диаграмма усложненной модели.

кретизировать механизм ориентационного перехода. Для этого рассмотрим, какие результаты относительно вида фазовой диаграммы можно получить исходя из термодинамической теории переходов второго рода Ландау. Согласно энергии (1), потенциал Ландау, описывающий магнитные переориентационные переходы в  $(\text{Tb}_{0.75}\text{Ho}_{0.25})_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_2$ , можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Phi = & a_1 M^2 + a_2 M^4 + a_3 M^6 + b (M_x^2 + M_y^2 + M_z^2) + \\ & + c_1 M^2 (M_x^2 + M_y^2 + M_z^2) + d M_x^2 + M_y^2 M_z^2 + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь коэффициенты  $b$  и  $d$  отличаются от  $A_1$  и  $A_2$  за счет энтропии системы [8]. Коэффициенты  $a_1, a_2, a_3$  имеют обменное происхождение и тоже содержат слагаемое, обусловленное энтропией. Фазовая диаграмма вычисляется по (2), согласно общим правилам термодинамики.

Переход к реальной фазовой диаграмме требует предположения, что коэффициенты  $a$  и  $b$  зависят от концентрации и температуры. Ориентационные фазовые переходы происходят при смене знака  $b$ , а магнитное упорядочение — при смене знака  $a_1$ . Поэтому рассмотрим фазовую диаграмму вблизи точки  $a_1(T, x) = b_1(T, x) = 0$  и, согласно Ландау, будем полагать  $a_1$  и  $b_1$  линейными функциями  $T$  и  $x$ . Пользуясь разложением по степеням  $a_1$  и  $b$ , считая  $a_1 \sim b$ , получим следующий результат (рис. 5, а).

Возможны три ориентации магнитного момента. Ромбическая  $M \parallel [111]$ . Такая ориентация устойчива при

$$a_1 < 0, \quad b \geq \left(c - \frac{2d}{9}\right) \frac{a_1}{2a_2}.$$

Возможна ромбоэдрическая фаза с  $M \parallel [110]$ , которая устойчива при

$$\left(c - \frac{2d}{9}\right) \frac{a_1}{2a_2} \geq b \geq \frac{c}{2a_2} a_1.$$

Кроме того, возможна тетрагональная фаза с  $M \parallel [001]$ . Она устойчива при отрицательных  $b \leq ca_1/2a_2$ .

Как видим, основные магнитные фазы, присутствующие на экспериментальной фазовой диаграмме, описываются теорией Ландау, основанной на потенциале (2). Однако экспериментально все фазовые переходы происходят непрерывно и при  $x=0.5$  отчетливо фиксируется фаза с изменяющейся ориентацией ферромагнитного вектора.

Чтобы описать эту ситуацию в рамках теории Ландау, необходимо брать потенциал Ландау восьмой степени [9]. Для такого потенциала необходимо численное исследование фазовой диаграммы.

Мы провели такое исследование и получили, что, действительно, можно описать устойчивую угловую фазу с моментом, ориентированным вдоль  $[11Z]$ . Эта фаза, в полном согласии с [9], не может реализоваться при малых величинах магнитного момента.

Вид фазовой диаграммы изображен на рис. 5, б. На нем оказались две угловые моноклинные фазы с фиксированной ориентацией момента. Такая теоретическая фазовая диаграмма в пределах точности эксперимента совпадает с ним.

Есть единственное различие: линии переходов между фазами  $[111]$  и  $[100]$ ,  $[111]$  и  $[110]$ ,  $[100]$  и  $[110]$ , а также  $[111]$  и  $[11Z]$ , как следует из общей теории симметрии, всегда первого рода [9], а экспериментально все переходы непрерывны.

Единственный непротиворечивый выход из положения — это предположить, что на фазовой диаграмме между областями расположения фаз возникают двухфазные состояния. Их нельзя описать в рамках простой теории Ландау. Однако такие состояния часто возникают на эксперименте и описываются с помощью сравнения свободной энергии смеси фаз и свободной энергии упорядоченного состояния.

4. Таким образом, в изученной системе обнаружены искажение кристаллической решетки и аномальное возрастание объема элементарной ячейки, обусловленные магнитострикцией. По магнитострикционным искажениям удалось однозначно установить направление ферромагнитного вектора и обнаружить в системе  $(\text{Tb}_{0.75}\text{Ho}_{0.25})_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_2$  спин-ориентационные фазовые переходы, происходящие как при изменении температуры, так и состава. Построенную по этим измерениям магнитную фазовую диаграмму на  $T-x$  плоскости удалось качественно описать в рамках тео-

рии Ландау переходов второго рода, предполагающей смену знака константы анизотропии четвертого порядка.

На основе составления расчетной и экспериментальной фазовых диаграмм доказано, что на фазовой диаграмме есть области промежуточных состояний, включающие два магнитоупорядоченных состояния.

Предложенное описание  $T-x$  диаграмм основано на теории Ландау и потому обладает большой общностью. Так, оно полностью пригодно для описания фазовых диаграмм, которые наблюдались на соединениях  $(Tb_xHo_{1-x})Co_2$ ,  $(Dy_xTm_{1-x})Co_2$ ,  $(Tb_xTm_{1-x})Co_2$  [10], а также в  $(Tb_xDy_{1-x})Co_2$ ,  $(Tb_xEr_{1-x})Co_2$ ,  $(Dy_xEr_{1-x})Co_2$  [6].

Из теории следует, что такая же фазовая диаграмма должна наблюдаться в квазибинарных твердых растворах  $(Pr_xSm_{1-x})Co_2$ ,  $(Pr_xTb_{1-x})Co_2$ ,  $(Pr_xTm_{1-x})Co_2$ ,  $(Pr_xEr_{1-x})Co_2$ ,  $(Gd_xSm_{1-x})Co_2$ ,  $(Gd_xTb_{1-x})Co_2$  и т. д. [10], а также  $(Fe_xCo_{1-x})Co_2$ , т. е. на всех  $T-x$  диаграммах, на которых магнитное упорядочение кристаллографически подобных чистых веществ приводит к магнитным моментам вдоль осей [100] и [111] кубической сингонии. Возможны также сплавы, в которых наблюдаются ориентационные переходы между [100] и [110] или [111] и [110] направлениями. Они тоже должны попадать в область применимости предлагаемой теории. Это, например, твердые растворы  $NdCo_2$  с  $PrCo_2$ ,  $DyCo_2$ ,  $HoCo_2$  или  $NdCo_2$  с  $SmCo_2$ ,  $TbCo_2$ ,  $ErCo_2$ ,  $TmCo_2$ .

#### Список литературы

- [1] Белов К. П. Редкоземельные магнетики и их применение. М.: Наука, 1980. 239 с.
- [2] Белов К. П. Магнотриксционные явления и их техническое приложение. М.: Наука, 1987. 159 с.
- [3] Тебеньков Ю. В., Илюшин А. С., Перов А. П. // Деп. ВИНТИ. 1982. № 3415-82.
- [4] Ilyshin A. S., Wallace W. E. // J. Sol. St. Chem. 1979. V. 17. P. 131—133.
- [5] Чечерников В. И. Магнитные измерения. М.: Изд-во МГУ, 1969. 380 с.
- [6] Александрян В. В., Левитин Р. З., Маркосян А. С. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 7. С. 1921—1925.
- [7] Shiga M. // J. Magn. and Magn. Mater. 1979. V. 10. P. 280—287.
- [8] Звездин А. К., Матвеев В. М., Мухин А. А., Попов А. И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М.: Наука, 1985. 294 с.
- [9] Гуфан Ю. М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 302 с.
- [10] Александрян В. В., Левитин Р. З., Маркосян А. С., Снегирев В. В., Шурова А. Д. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92 (3). С. 889—901.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина  
Тбилиси

Поступило в Редакцию  
2 декабря 1988 г.