

Магнитные свойства и структура аморфизованных водородом интерметаллидов RFe_2H_x ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$)

© Н.К. Зайков, Н.В. Мушников, В.С. Гавико, А.Е. Ермаков

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 10 ноября 1996 г.)

Исследованы магнитные свойства и структурное состояние соединений RFe_2H_x ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$), аморфизованных под действием водорода. Показано, что в процессе аморфизации гидридов RFe_2H_x происходит увеличение энергии обменного взаимодействия Fe–Fe и уменьшение энергии обменного взаимодействия R–Fe по сравнению с кристаллическими гидридами-аналогами. Магнитная структура аморфных RFe_2H_x кроме соединений с $R = Y$ и Cd, является, по-видимому, неколлинеарной ферромагнитной, как и в кристаллических гидридах. На основе рентгеновских и магнитных данных предлагается модель гетерофазного состояния аморфных гидридов RFe_2H_x .

Среди разнообразных методов получения аморфных веществ прочную позицию завоевала методика НИА (Hydrogen Induced Amorphization) [1], основанная на температурной обработке материалов в среде газообразного водорода. С помощью этой методики были получены аморфные состояния соединений со структурными типами $L1$: (Zn_3M , $M = In, Al, Rh$ и R_3In , $R = Ce, Pr, Nd, Sm$), DO_{19} (R_3Ga , $R = La, Pr, Nd, Sm$ и R_3Al , $R = La, Ce, Pr, Nd$), $C15$ (RM_2 , $R = Gd \dots Er$, $M = Mn, Fe, Co, Ni$) и многие другие [2]. На дифрактограммах этих соединений исчезают брэгговские линии, заменяясь одним-двумя диффузными максимумами, характеризующими ближний порядок в расположении атомов металлов. Аморфное состояние этих гидридов подтверждается экспериментами электронной микроскопии (EXAFS), измерениями намагниченности [3] и удельной поверхности [4].

В [1,2,5] подробно исследованы механизмы и условия НИА, структурные изменения в процессе гидрирования интерметаллидов, а также термодинамика процесса НИА. Беднее представлены в литературе данные по магнитным свойствам аморфных гидридов. Так, в [1] приведена температурная зависимость намагниченности $am\text{-}GdFe_2H_x$ (am обозначает аморфное состояние), ограниченная снизу температурой 77 К, а в [6] были исследованы намагниченность и магнитострикция $am\text{-}TbFe_2H_{2.5}$ в интервале температур от 4.2 К до точки Кюри T_c .

В данной работе представлены исследования структуры и магнитных свойств аморфных гидридов $am\text{-}RFe_2H_x$ (где $R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$), полученных методом НИА.

1. Структурное состояние

Исследованные в данной работе соединения претерпевают ряд структурных изменений при нагреве в среде водорода. На рис. 1 в качестве примера показана кривая дифференциального термического анализа (ДТА) образца $TbFe_2$, взаимодействующего при нагреве с водородом при давлении газа 0.2 МПа. Как видно из этого рисунка, все происходящие при этом реакции имеют экзотермиче-

ский характер. Согласно рентгеновским данным, первый пик тепловыделения (450 К) соответствует образованию кристаллического гидрида $TbFe_2H_{\sim 4}$ изоструктурного исходному $TbFe_2$ (пространственная группа $Fd\bar{3}m$), но с увеличенным параметром решетки. Второй, очень узкий и интенсивный, пик при 540 К соответствует аморфизации, разрушению дальнего кристаллического порядка. На дифрактограмме при этом исчезают брэгговские линии (см, [6]) и появляется один широкий максимум в районе $2\theta \cong 45^\circ$, что соответствует положению наиболее интенсивных линий (111) и (200) фазы TbH_2 . Вплоть до следующего более слабого, пика тепловыделения (~ 650 К) структура сохраняется аморфной, и лишь при более высоких температурах в аморфной матрице начинает выпадать кристаллическая фаза TbH_2 . При дальнейшем повышении температуры происходит окончательный распад на TbH_2 и $\alpha\text{-}Fe$.

Соединения RFe_2 с другими R проявляют аналогичное поведение при нагреве в среде водорода, однако отличаются параметрами аморфизации: давлением, температурой и временем гидрирования. В общем случае проявляется следующая закономерность: при увеличении атомного номера R-элемента аморфизация RFe_2 затрудняется, т.е. требуются большие давление, температура или время выдержки (см. [2]). Параметры гидрирования, при которых были получены исследованные в данной работе аморфные образцы, приведены в табл. 1.

На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы (снятые в $K_\alpha\text{-}Cr$ -излучении при комнатной температуре)

Таблица 1. Режимы водородной аморфизации соединений RFe_2

Состав	$T, ^\circ C$	P, MPa	t, h
$am\text{-}YFe_2H_{3.6}$	200	1.1	4
$am\text{-}CdFe_2H_{3.4}$	240	1.1	6
$am\text{-}TbFe_2H_{2.5}$	330	0.2	1
$am\text{-}DyFe_2H_{3.6}$	250	1.6	6
$am\text{-}HoFe_2H_{4.1}$	250	1.35	5
$am\text{-}ErFe_2H_{4.1}$	240	1.3	7

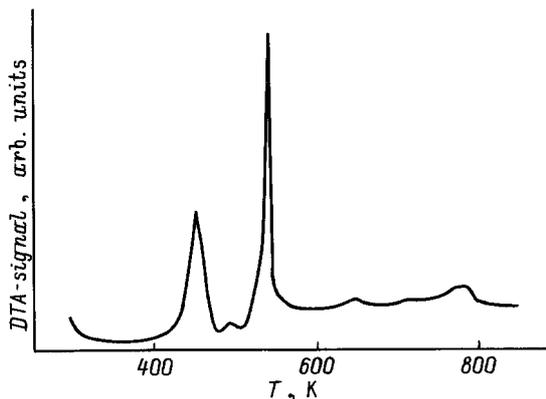


Рис. 1. Кривая ДТА образца $TbFe_2$, нагреваемого в среде водорода.

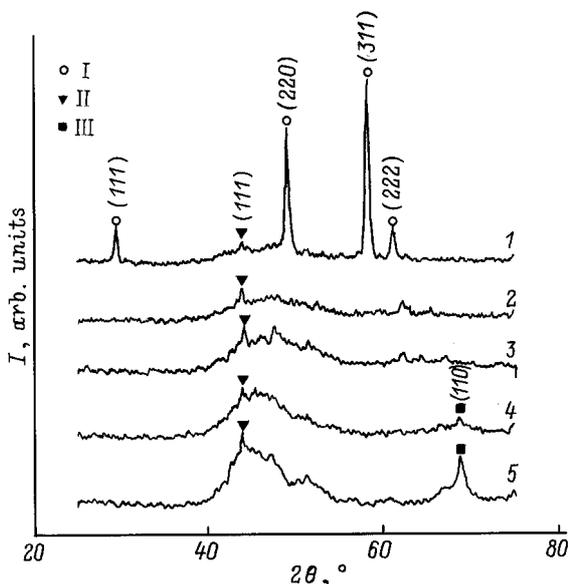


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы соединений $HoFe_2H_x$, полученных после различных режимов термообработки. T ($^{\circ}C$): 1 — 200, 2 — 230, 3 — 250, 4 — 310, 5 — 350 ($P = 1.35$ МПа, $t = 5$ h). I — $HoFe_2H_x$, II — HoH_2 , III — α -Fe.

образцов $HoFe_2H_x$, подвергнутых различным режимам водородной обработки (давление и время гидрирования оставались постоянными, менялась лишь температура). Как видно из кривой I, при температуре обработки 200 $^{\circ}C$ основной является кристаллическая фаза $HoFe_2H_x$, однако уже наблюдаются следы фазы HoH_2 и, кроме того, в районе углов 40–50 $^{\circ}$ появляется диффузное гало. И если количество гидрида HoH_2 остается практически неизменным (судя по интенсивности линии (111)) при повышении температуры гидрирования вплоть до 350 $^{\circ}C$, когда происходит выпадение α -Fe (кривая 5), то форма гало претерпевает изменения: при повышении температуры обработки увеличивается его интенсивность, а выше 250 $^{\circ}C$ происходит также уменьшение его полуширины, а также плавный переход в

очень широкую линию фазы HoH_2 . По-видимому, аморфная матрица в данном случае является "RH₂-подобной", т.е. водород благодаря высокой степени сродства к редкоземельному элементу "стягивает" к себе атомы HO сильно деформируя решетку и образуя фазу HoH_2 на уровне ближайшего окружения. Судя по наличию фазы HoH_2 и отсутствию линий α -Fe при температурах обработки до 250 $^{\circ}C$ (кривые 1–3), можно предположить, что аморфная матрица обогащена железом, как было показано нами ранее для am - $GdFe_2H_x$ [7]. Отметим, что выпадения небольшого количества фазы RH_2 на ранних стадиях аморфизации наблюдаются для многих соединений RFe_2 , что, естественно, ограничивает получение чистого аморфного гидрида, без примесей.

2. Магнитные моменты

Температурные зависимости магнитных моментов соединений am - RFe_2H_x (рис. 3) с магнитными R являются типичными для двухподрешеточных ферримагнетиков. В этих материалах при температуре до ~ 400 K сохраняется дальний магнитный порядок, и магнитные моменты подсистем R и Fe, как и в исходных соединениях, ориентированы антипараллельно. Кривые намагничивания соединений со всеми R (кроме Y) не достигают насыщения в прикладываемых полях (рис. 4), что свидетельствует о сильной деформации магнитной структуры в поле. На рис. 3, a приведены спонтанные магнитные моменты am -гидридов с $R = Gd, Dy$ и Y, полученные экстраполяцией на нулевое внутреннее поле. Наличие температуры компенсации намагниченности T_k при 30–50 K в соединениях с Gd и Dy свидетельствует о значительном ослаблении обменного взаимодействия R–Fe по сравнению с исходными $GdFe_2$ и $DyFe_2$, в которых компенсации намагниченности не наблюдается. Аналогичный вывод можно сделать в отношении соединений с другими магнитными R-атомами (рис. 3, b).

Таблица 2. Сравнение магнитных свойств кристаллических и аморфных гидридов

Соединение	T_k , K	T_c K	$\mu_s, \mu_B/f.un.$
c- YFe_2H_4	–	306	3.66
am - $YFe_2H_{3,6}$	–	398	3.90
c- $CdFe_2H_4$	110	388	4.10
am - $CdFe_2H_{3,4}$	50	420	1.64
c- $TbFe_2H_{4,2}$	160	303	4.18
am - $TbFe_2H_{2,5}$	50	400	0.18
c- $DyFe_2H_4$	150	385	4.9
am - $DyFe_2H_{3,6}$	30	395	0.46
c- $HoFe_2H_{4,5}$	60	387	2.35
am - $HoFe_2H_{4,1}$	30	343	0.93
c- $ErFe_2H_{3,7}$	42	280	5.60
am - $ErFe_2H_{4,1}$	15	380	0.5

Примечание. T_k — температура компенсации намагниченности, T_c — температура Кюри, μ_s — спонтанный магнитный момент.

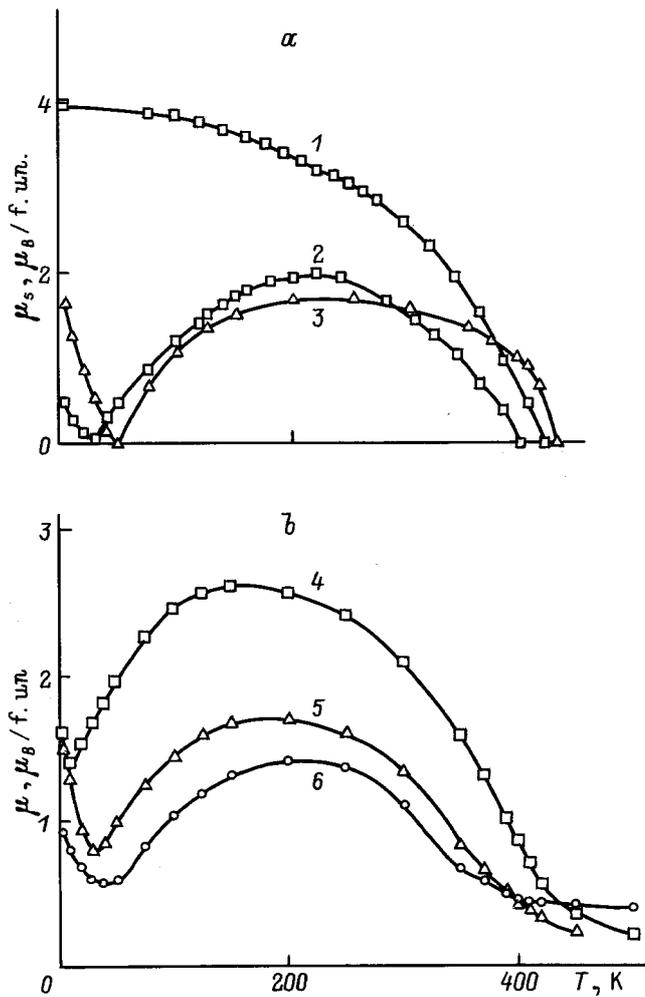


Рис. 3. Температурные зависимости спонтанных магнитных моментов (а) и магнитных моментов в поле 6 кОе (б) аморфных гидридов RFe_2H_x . R = Y (1), Dy (2), Gd (3), Er (4), Ho (5), Tb (6).

В табл. 2 проведено сравнение магнитных свойств $am-RFe_2H_x$ с кристаллическими гидридами тех составов, которые по режиму водородной обработки соответствуют состоянию непосредственно перед аморфизацией. Видно, что в am -гидридах T_K значительно меньше, чем в кристаллических, что указывает на уменьшение энергии междоузельного обменного взаимодействия при аморфизации. Однако T_C аморфных гидридов (кроме соединения с R = Ho), наоборот, несколько выше, чем в кристаллических, что соответствует увеличению энергии обменного взаимодействия Fe-Fe, поскольку в данных соединениях именно это взаимодействие в основном и определяет величину T_C . В кристаллических гидридах, как известно, T_C уменьшается по сравнению с исходными соединениями RFe_2 в результате расширения кристаллической решетки. По-видимому, при аморфизации происходит уменьшение межатомных расстояний Fe-Fe, что и вызывает рост T_C . Подобный эффект сжатия

металлической матрицы при аморфизации наблюдался также в системах $CeNi_2-H$ [8] и $PrNi_2-D$ [9].

В классических магнитоупорядоченных материалах в интервале 2–3° вблизи T_C восприимчивость изменяется в десятки раз. В $am-RFe_2H_x$ наблюдается плавное уменьшение восприимчивости с ростом температуры (рис. 5), что свидетельствует о неоднородном обменном взаимодействии Fe-Fe, вероятно, вследствие флуктуации межатомных расстояний в образцах.

Магнитный момент железа (μ_{Fe} в $am-YFe_2H_x$ составляет $1.95 \mu_B/atom$, что превосходит μ_{Fe} в исходном YFe_2 и кристаллическом гидридном аналоге (1.45 и 1.83 соответственно [10]). Еще большее значение $\mu_{Fe} = 2.2 \mu_B/atom$ было обнаружено с помощью эффекта Мессбауэра в $am-GdFe_2H_x$ [7]. Небольшое различие этих величин для соединений с Gd и Y обусловлено дополнительным расщеплением 3d-зоны под действием обменного взаимодействия R-Fe, которое зависит от поляризации 5d-электронов [11]. Эта поляризация связана с 4f-5d-обменом, и, поскольку энергия об-

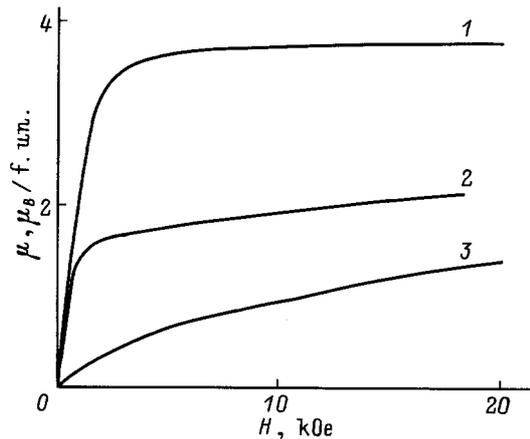


Рис. 4. Кривые намагничивания образцов $am-RFe_2H_x$ с R = Y (1), Cd (2) и Dy (3) при температуре 4.2 К.

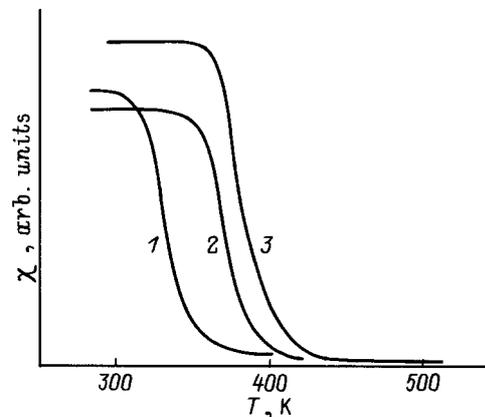


Рис. 5. Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости образцов $am-RFe_2H_x$ с R = Ho (1), Er (2), Y (3).

менного взаимодействия $4f-5d$ -пропорциональна спину $4f$ -электронов, можно считать, что в первом приближении добавка в μ_{Fe} пропорциональна спину R-иона.

Из табл. 2 легко установить, что в предположении коллинеарной ферромагнитной связи между магнитными подсистемами μ_R оказываются много меньше значений $g_J\mu_B$, характерных для исходных интерметаллидов RFe_2 . Для соединений с $R = Tb, Dy, Ho$ и Er малая величина спонтанного магнитного момента μ_s (табл. 2) предполагает наличие в них неколлинеарного магнитного упорядочения в редкоземельной подрешетке. Аналогичная магнитная структура была установлена в аморфных сплавах RFe_2 , полученных методом катодного распыления [12], а также в кристаллических гидридах RFe_2H_x [13]. Основанием для возникновения такой структуры в аморфных гидридах могут являться ослабление обменного взаимодействия R-Fe и возникновение сильной локальной анизотропии. Действительно, если в кристаллическом кубическом материале в энергии анизотропии ненулевыми являются члены четвертого порядка и выше, то в аморфном состоянии локальная симметрия окружения R-иона значительно понижается, и доминирующим в энергии анизотропии становится член второго порядка, обеспечивающий локальную одноосную анизотропию.

Подобная магнитная структура, по-видимому, невозможна (или маловероятна) для соединения с Gd, поскольку последний имеет нулевой орбитальный момент, и поэтому локальная константа анизотропии одноионной природы должна быть равна нулю. Однако $am-GdFe_2H_x$ также имеет аномально низкую величину μ_s .

Ранее в [7] нами была предложена модель фазового состояния аморфного гидрида $GdFe_2H_x$. Перед началом аморфизации в кристаллической фазе водород занимает тетраэдрические междоузлия $Gd-3Fe$ и $2Gd-2Fe$. При повышенных температурах водород, имеющий более сильное сродство к редкоземельным атомам, чем к Fe, стремится сформировать окружения типа $3Gd-Fe$ и $4Gd$, что является движущей силой аморфизации [2]. В результате структура распадается на области, обогащенные гадолинием (близкие к GdH_2), не участвующие в обменном взаимодействии с Fe, и области, обогащенные железом, локальное окружение в которых близко к таковому для чистого Fe. Это и обеспечивает возрастание магнитного момента Fe до $2.2 \mu_B/atom$ и смещение стехиометрии основной аморфной матрицы в сторону, более богатую железом. Легко показать, что значению $\mu_{Gd} = g_J\mu_B = 7\mu_B$ соответствует стехиометрия $GdFe_{2.35}$. Следует отметить, что аналогичное "двухфазное" состояние аморфного соединения, вызванное уходом атомов из редкоземельной подрешетки и образованием самостоятельного гидрида редкой земли, наблюдалось недавно на $PrNi_2D_{3.6}$ [9].

Отклонение от стехиометрии основной фазы в сторону обогащения железом наблюдается, по-видимому, и для других аморфных гидридов. Действительно, если предположить, что в $am-DyFe_2H_{3.6}$ $\mu_{Fe} = 2.1 \mu_B/atom$, то $\mu_{Dy} = \mu_s + 2\mu_{Fe} = 4.66 \mu_B/atom$, в то время

как минимальное разумное значение μ_{Dy} составляет $g_J\mu_B/2 = 5 \mu_B/atom$, что соответствует хаотическому распределению магнитных моментов в полупространстве [13]. В этом случае вычисленная из измерений μ_s стехиометрия аморфной фазы соответствует 1:2.15.

3. Обменные взаимодействия

Константа междоузельного обменного взаимодействия может быть оценена из температурной зависимости μ_R . На рис. 6 приведены зависимости $\mu_R(T)$ для образцов с Gd и Dy, определенные в предположении, что зависимости $\mu_{Fe}(T)/\mu_{Fe}(0)$ совпадают с таковой для $am-YFe_2H_x$. В модели молекулярного поля зависимость $\mu_R(T)$ задается функцией Бриллюэна

$$\mu_R(T)/\mu_R(0) = B_J(g_J\mu_B n_{RFe} \mu_{Fe}(T)/k_B T),$$

где k_B — постоянная Больцмана, n_{RFe} — константа междоузельного обменного взаимодействия. Здесь не учитывается вклад от взаимодействия R-R, величина которого обычно является на порядок меньшей. Такой подход, как правило, хорошо помогает при описании $\mu_R(T)$ как исходных интерметаллидов, так и кристаллических гидридов [14], однако позволяет лишь качественно описать ход кривой $\mu_R(T)$ в аморфных гидридах. В аморфном образце обменное взаимодействие может быть неоднородным, что отразится в существовании набора констант n_{RFe} . Существенно улучшить описание экспериментальных зависимостей $\mu_R(T)$ (рис. 6) удастся в пред-

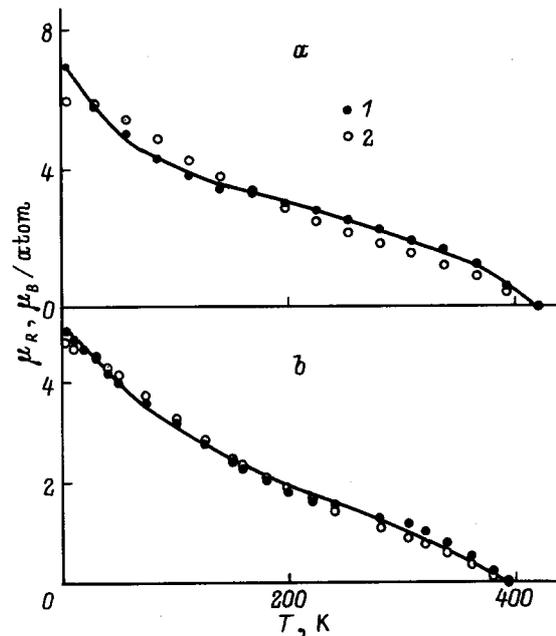


Рис. 6. Температурные зависимости магнитных моментов R-подрешеток в $am-RFe_2H_x$ для $R = Cd$ (a) и Dy (b). 1 — эксперимент, 2 — функция Бриллюэна с одним параметром междоузельного обменного взаимодействия, сплошная линия — то же с двумя параметрами.

Таблица 3. Константы междодрешеточного обменного взаимодействия n_{CdFe} и n_{DyFe} , вычисленные из температурной зависимости магнитного момента R-подрешетки в предположении наличия одной (вариант 1) и двух (вариант 2) констант обмена и из наклона кривой намагничивания в полях 10–20 кОе

Соединение	$n_{\text{RFe}}, \text{T} \cdot \text{f.un.}/\mu_{\text{B}}$			Из $\mu(H)$
	Из $\mu_{\text{R}}(T)$			
	Вариант 1	Вариант 2		
		n_1	n_2	
<i>am</i> -CdFe ₂ H _{3.4}	11.2	2.40	23.5	3.4
<i>am</i> -DyFe ₂ H _{3.6}	8.9	3.85	16.0	2.1

положении наличия лишь двух значений n_{RFe} , отличающихся примерно на порядок. Соответствующие значения констант n_{GdFe} и n_{DyFe} приведены в табл. 3. Меньшая константа обмена ответственна за относительно быстрое падения μ_{R} в интервале температур 4.2–100 К, тогда как большая отражает более плавное уменьшение μ_{R} при высоких температурах. Первая константа обмена связано, по-видимому, с обменным взаимодействием на границе зерен основной магнитной матрицы, тогда как вторая константа обмена связана с обменным взаимодействием внутри самих зерен. Тогда, если верна наша модель "двухфазного" состояния ($\text{RH}_y + \text{RFe}_{2+\delta}$), необходимо предположить, что объемная доля границ в аморфных образцах очень велика, т. е. аморфные гидриды находятся в очень мелко- или нанокристаллическом состоянии.

Отметим, наконец, что в исходных соединениях RFe₂ обменное взаимодействие R–Fe более сильное: $n_{\text{GdFe}} = 97 \text{ T} \cdot \text{f.un.}/\mu_{\text{B}}$, $n_{\text{DyFe}} = 47 \text{ T} \cdot \text{f.un.}/\mu_{\text{B}}$ [15].

Как отмечалось выше, из-за ослабленного обменного взаимодействия в *am*-гидридах наблюдается сильная деформация магнитной структуры в поле. Константу обменного взаимодействия n_{RFe} можно также оценить из наклона кривых намагничивания в полях, превышающих 10 кОе (см. [16]). Соответствующие оценки, сделанные для соединений с Gd и Dy из рис. 4, приведены в табл. 3. Видно, что полученные значения хорошо коррелируют с минимальными величинами n_{RFe} из предыдущих оценок. Это разумно, поскольку именно минимальные величины n_{RFe} определяют рост намагниченности в относительно слабых полях. В этом случае следует ожидать существенно нелинейной кривой намагничивания в сильных магнитных полях, и это согласуется с предварительными результатами измерения *am*-ErFe₂H_x в полях до 400 кОе.

Исходные соединения RFe₂ обладают гигантскими значениями магнитострикции. В аморфных гидридах, несмотря на наличие редкоземельных ионов, следует ожидать кардинально иных магнитоупругих свойств. Наличие локальной одноосной анизотропии не позволит магнитному моменту R-иона переориентироваться в небольших полях. Поэтому анизотропная магнитострикция должна наблюдаться лишь в сильных полях. Однако деформация

магнитной структуры в поле должна приводить к сильной объемной магнитострикции обменной природы. Это полностью подтверждают выполненные ранее измерения магнитострикции в *am*-TbFe₂H_{2.5} [6].

Список литературы

- [1] K. Aoki, M. Nagano, A. Yanagitani, T. Masumoto. J. Appl. Phys. **62**, 8, 3314 (1987).
- [2] K. Aoki, T. Masumoto. JALCOM **194**, 251 (1993).
- [3] V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guegan, M. Diaf, J.C. Achard. J. Less-Comm. Met. **131**, 201 (1987).
- [4] А.Л. Шилов. ЖНХ **36**, 9, 2228 (1991).
- [5] K. Aoki, X.-G. Le, T. Masumoto. Mater. Sci. Forum **88–90**, 439 (1992).
- [6] А.Е. Yermakov, N.V. Mushnikov, N.K. Zajkov, V.S. Gaviko, V.A. Barinov. Phil. Mag. **B68**, 6, 883 (1993).
- [7] N.V. Mushnikov, N.K. Zajkov, V.V. Serikov, N.M. Kleinerman, V.S. Gaviko, A.Ye. Yermakov. J. Magn. Magn. Mater. In press.
- [8] V. Paul-Boncour, C. Lartigue, A. Percheron-Guegan, J.C. Achard, J. Pannetier. J. Less-Comm. Met. **143**, 301 (1988).
- [9] А.В. Иродова, И.Н. Гончаренко, П.П. Паршин, Р. Беллисан. ФТТ **38**, 6, 1679 (1996).
- [10] W.E. Wallace. J. Less-Comm. Met. **88**, 1, 141 (1982).
- [11] M.S.S. Brooks, T. Gasche, S. Auluck, L. Nordström, L. Severin, J. Trygg, B. Johansson. J. Appl. Phys. **70**, 10, 5972 (1991).
- [12] Физика и химия редкоземельных элементов. Справочник / Под ред. Е.М. Савицкого. Металлургия, М. (1982). 212 с.
- [13] А.В. Дерягин, Н.В. Кудреватых, В.Н. Москалев, Н.В. Мушников. ФММ **58**, 6, 1148 (1984).
- [14] N.V. Mushnikov, N.K. Zajkov, M.I. Bartashevich, T. Goto, H.A. Katori, M. Yamaguchi, I. Yamamoto. Technical Report of ISSP. Ser. A, 3123, 1 (1996).
- [15] J.P. Liu, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow. J. Magn. Magn. Mater. **98**, 291 (1991).
- [16] R. Grossinger, W. Steiner, K. Krec. J. Magn. Magn. Mater. **2**, 196 (1976).