

Определение магнитной анизотропии сложных редкоземельных соединений из эффекта Мессбауэра и ЯМР

© Ю.П. Ирхин, В.Ю. Ирхин

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

E-mail: Valentin.Irkhin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 9 июня 2000 г.)

Дан обзор экспериментальных результатов и теоретических работ по магнитной анизотропии (МА) в интерметаллических соединениях редкоземельных (РЗ) элементов с переходными металлами. Указаны противоречия как между экспериментальными данными разных авторов, так и с теоретическими расчетами констант МА. Предложена методика определения параметров кристаллического поля (КП) и эффективных зарядов Q_i^* на ионах сложных интерметаллидов. Найдены возможные значения Q_i^* для соединений R_2T_{17} и $R_2T_{17-x}Ti_x$, позволяющие единообразно описать константы МА этих систем с разными R и T. При этом использованы экспериментальные данные по эффекту Мессбауэра и ЯМР. Обсуждается вопрос о знаке вклада РЗ подрешетки в МА. Сильная зависимость этого вклада от x в системе $R_2T_{17-x}Ti_x$ объясняется вкладом в КП ионов Ti в гантелях.

Работа частично финансирована грантом РФФИ № 99-02-16268.

Большое число исследований в 80–90-е годы было посвящено изучению магнетизма сложных соединений редкоземельных (РЗ) металлов, являющихся перспективными магнитными материалами [1–3]. Тем не менее остается ряд проблем, которые связаны с физическими механизмами, определяющими важные физические характеристики этих материалов: намагниченность, точку Кюри T_c , константу магнитной анизотропии (МА), определенную как

$$E_{MA} = K_1 \sin^2 \theta + \dots \quad (1)$$

Еще больший интерес представляют сильные зависимости магнитных свойств от состава, в том числе от различных примесей внедрения или замещения.

Характерным примером являются системы на основе Sm_2Fe_{17} . Исходное соединение имеет T_c около 400 К и МА типа легкая плоскость. При введении примеси внедрения азота ($Sm_2Fe_{17}N_x$) знак МА меняется, а величина константы K_1 достигает при $x = 3$ очень большого значения порядка 10 MJ/m^3 . Добавление небольшого количества примеси замещения титана ($Sm_2Fe_{17-x}Ti_x$, $x = 0.75$) также приводит к значительному изменению K_1 [2]. Основным фактором такого сильного влияния примесей на МА является их вклад в параметры A_{mn} кристаллического поля (КП), действующего на магнитные РЗ ионы. Известно (см., например, [3]), что ионы азота внедряются в междоузлия типа $9e$ в Sm_2Fe_{17} , расположенные в РЗ плоскостях, перпендикулярных оси c ($\theta_R = \pi/2$), и вносят отрицательный вклад в параметр A_{20} , определенный выражением

$$A_{20} = - \sum_{\mathbf{R}} Q^*(\mathbf{R}) \frac{3 \cos^2 \theta_{\mathbf{R}} - 1}{2R^3}, \quad (2)$$

где суммирование осуществляется по всей решетке, $\theta_{\mathbf{R}}$ — полярный угол вектора \mathbf{R} , $Q^*(\mathbf{R})$ — соответствующие эффективные ионные заряды. Согласно (2),

при $Q^*(N) < 0$ имеем положительный (легкоосный) вклад в K_1 (Sm). Наоборот, в соединении $SmFe_{11}Ti$ азот внедряется в позиции $2b$, расположенные вдоль оси c по отношению к ионам R ($\theta_R = 0$), что вносит отрицательный (легкоплоскостной) вклад в K_1 (Sm). Таким образом, знак вклада ионов азота в МА зависит от геометрических факторов.

Кроме геометрии, для сложных соединений существенную роль играет распределение зарядовой плотности, создаваемое различными ионами. Особенности экранирования ионных зарядов в металлах (в частности, электронами проводимости) могут приводить к их сильной перенормировке вплоть до изменения знака [4].

Возможность радикальных отличий модели КП в металлах обсуждалась в работе [5]. Ее автор считает, что основной вклад в параметр A_{20} вносят электроны $6p$ - и $5d$ -типа самого РЗ иона, которые находятся внутри его сферы Вигнера–Зейтца. Анизотропия их распределения создается электронными плотностями соседних ячеек. Эта модель связывается в [5] с известной моделью "микроскопического атома" Миедымы в теории когезии сплавов. При этом знак A_{20} получается противоположным по сравнению с ионной моделью в приближении точечных зарядов. Однако в работе [6] на основе экспериментальных данных делается вывод, что, по-видимому, основную роль играет обычный механизм КП, обусловленный зарядами соседних ионов.

В принципе эффективные заряды ионов могут быть вычислены в рамках современных расчетов электронной структуры. Такие расчеты проводились и для соединений R_2T_{17} [7]. В этой работе были получены значения чисел электронов N_e в сфере радиуса R_0 с центром в ионе. Величину эффективного заряда иона проще всего оценить как $Q^* = Q_r(R_0) - N_e$, где $Q_r(R_0)$ — заряд ионного остатка без внешних оболочек (например, $Q_r(f^6s^2) = 8$ для Sm, $Q_r(3d^64s^2) = 8$ для Fe). Полученные таким

Значения эффективных зарядов в соединениях R_2Fe_{17} по результатам различных расчетов

Compound	$Q_R^*(6c)$	Q_f^*	Q_d^*	Q_h^*	Q_{db}^*	Q_N^*	Ref.
Nd_2Fe_{17}	0.42	0.13	0.24	-0.03	0.24	-0.54	[7]
Sm_2Fe_{17}	0.24	0.11	0.06	-0.06	0.11	-0.45	[7]
Nd_2Fe_{17}	0.97*	-1.28	-0.84	-0.24	0.79	-0.15	[8]
Sm_2Fe_{17}	3	0.06	0.06	0.06	0.06		[9]
Tb_2Fe_{17}	2.95	0.62	0.62	0.62	0.97		

*По видимому, заряд определен без учета f -электронов Nd. В последней строке приведены значения, полученные нами из данных ЯМР [10].

путем значения Q^* для Sm_2Fe_{17} при R_0 , равном ионному радиусу, приведены таблице. Из нее видно, что величины Q^* для ионов Sm и Fe в разных позициях малы по абсолютной величине. Для ионов азота в позициях $9e$ при $x = 3$ имеем $Q^* = -0.45$, т.е. азот ведет себя как акцептор. Авторы [7] указывают, что на основании полученной картины распределения заряда был проведен расчет МА, который дал хорошее согласие с экспериментом, однако конкретные результаты не приводятся. Значения Q^* из расчета [8] для Nd_2Fe_{17} сильно отличаются от результатов работы [7]. Это указывает на сильную неустойчивость результатов по отношению к методике и приближениям расчета электронной структуры.

В действительности однако определенные указанным образом величины Q^* не могут быть непосредственно использованы в теории кристаллического поля. Во-первых, выражения для эффективного заряда, определяющего величину K_1 с учетом экранирования электронами проводимости, полученные в [4], имеют более сложную структуру и включают как полный экранирующий заряд, так и его производные. В приближении сферической зарядовой плотности имеем

$$Q^*(\mathbf{R}) = Q_0 + Q_{el}(R) - \frac{4}{3}\pi R^3 [Z(R) - RZ'(R)], \quad (3)$$

где $Q_{el}(R)$ — заряд электронов проводимости внутри сферы с центром в точечном заряде и радиусом R ,

$$Q_{el}(R) = 4\pi \int_0^R \rho^2 d\rho Z(\rho), \quad (4)$$

$Z(R)$ — зарядовая плотность, причем $Q'_{el}(R) = 4\pi r^2 Z(R)$. Во-вторых, существенно брать значение $Q^*(R)$ именно на расстоянии между РЗ атомами и ионами, создающими КП; эти расстояния примерно в 2 раза превышают атомные радиусы R_0 . Как показано в работе [3], значение Q^* иона азота, необходимое для объяснения экспериментального значения K_1 в $Sm_2Fe_{17}N_3$, составляет -0.15 (а не -0.45 , как во второй строке таблицы).

Таким образом, возникает необходимость развития модели кристаллического поля для сложных соединений с различными типами ионов, которая позволила бы однозначно определять параметры КП из экспериментальных

данных. Для этого могут быть использованы данные по магнитным свойствам, ЯМР, мессбауэровским спектрам. Неизвестными величинами в такой теории являются эффективные заряды ионов Q_i^* .

1. Методика вычисления параметров КП и эффективных зарядов

Для понимания природы МА сложных соединений представляет интерес согласованное теоретическое и экспериментальное определение параметров Q_i^* . Выражение для константы анизотропии, определенной в (1), имеет вид

$$K_1 = -3e^2 A_{20} \langle r_f^2 \rangle \alpha_J J(J - 1/2). \quad (5)$$

Здесь $\langle r_f^2 \rangle$ — средний квадрат радиуса f -оболочки, J — полный угловой момент РЗ иона, α_J — фактор Стивенса, параметр кристаллического поля A_{20} определен выражением (2). Поскольку эффективные ионные заряды зависят от расстояния, даже для эквивалентных позиций значения Q^* оказываются разными для различных по удаленности соседей РЗ иона. Таким образом, величины Q^* являются характеристиками пары ионов, причем на больших расстояниях они стремятся к нулю (полное экранирование). Это делает, возможно, более оправданным использование в (2) приближения ближайших соседей, чем суммирование вкладов большого числа соседей по решетке.

Грубая оценка величин $Q^*(\mathbf{R})$ из соображений валентности непригодна в металлических магнетиках, где из-за эффектов экранирования они меняются в широком интервале и даже могут менять знак [4].

Для наиболее простого случая чистых РЗ металлов использование (5) дает разумные результаты, хотя и в этом случае значение Q^* оказывается уменьшенным примерно в 2 раза по сравнению с номинальным значением для трехвалентных РЗ ионов ($Q = 3$). Для многокомпонентных соединений положение значительно усложняется, поскольку мы имеем несколько параметров Q_i^* при одной наблюдаемой величине K_1 . Использование констант анизотропии более высокого порядка затруднительно из-за плохой точности экспериментальных данных; кроме того, выражения для эффективных зарядов, входящих в них, отличаются от (3).

По указанным причинам может быть полезным разделение вкладов от различных позиций путем сравнения МА соединений, отличающихся одним структурным элементом с данным Q_i^* . В качестве примера назовем примеси внедрения В = H, N, С в системах $R_2T_{17}V_x$ или примеси замещения в соединениях $R_2Fe_{17-x}Ti_x$. Используя изменение величины МА при введении примеси ΔK_1 , можно получать добавочные уравнения для определения соответствующих Q_i^* . При этом, конечно, могут меняться и величины Q_i^* для ионов матрицы, но можно ожидать, что этот эффект не будет значительным.

Еще одним возможным способом выделения индивидуальных вкладов является рассмотрение разницы в структурных элементах близких структур. Так, в ромбоэдрической и гексагональной (r и h) модификациях решетки R_2Fe_{17} оказывается возможным выделить вклады атомов Fe в гантелях и атомов R в позициях $2b$ и $2d$.

Структура h отличается от структуры r тем, что в ней все $6c$ -гантели r -структуры, лежащие на ребрах элементарной ячейки, перенесены в центры гексагонов в плоскостях RT с замещением ими атомов R внутри элементарной ячейки r -структуры. Наиболее важное отличие состоит в том, что появляется два типа R-узлов: $2b$ (имеют в качестве ближайших соседей по оси c только атомы R) и $2d$ (ближайшие соседи по оси c — гантели). Указанный перенос укорачивает элементарную ячейку по оси c на одну треть.

Полезно преобразовать выражение (2), разбив его на слагаемые, соответствующие структурным элементам решетки. Используя обозначения позиций узлов для r -структуры, запишем в приближении ближайших соседей

$$A_{20} = 12A_{20}(h) + 6A_{20}(f) + A_{20}(c). \quad (6)$$

Здесь рассматривается идеальная решетка, Q_i^* в позициях h , b , d считаются одинаковыми, вычисление дает

$$A_{20}(h) = -\frac{e^2}{2} \frac{(2-y^2)Q_h^*}{(c/6)^3(1+y^2)^{5/2}}, \quad A_{20}(f) = \frac{27e^2}{2} \frac{Q_f^*}{a^3} \quad (7)$$

(a и c — параметры решетки r , $y = 2a/c$). Выражения (7) аналогичны известным формулам для структур типа ГПУ и RCO_5 [1,11]. Вклады (7) одинаковы для r - и h -структур. Вклад $A_{20}(c)$, связанный с вкладами гантелей ионов T, оказывается различным. В структуре r ближайшими соседями ионов $R(6c)$ по оси c является одна гантель $T(6c)$ и один ион $R(6c)$. В структуре h возможны два типа конфигураций ближайших соседей для ионов R: (1) 2 иона R (позиция $2b$) и (2) 2 гантели (позиция $2d$). В соответствии с этим имеем в (6)

$$A_{20}^r(6c) = -\frac{e^2 Q_R^*(6c)}{(c/3)^3} - \frac{2e^2 Q_T^*}{(c/3 - \delta_{ab})^3}, \quad (8)$$

$$A_{20}^h(2b) = -\frac{2e^2 Q_R^*(2b)}{(c/3)^3}, \quad A_{20}^h(2d) = -\frac{2e^2 Q_T^*}{(c/3 - \delta_{ab})^3}. \quad (9)$$

Здесь $2\delta_{ab}$ — длина гантели (около $0.2c$). Формулы (6)–(9) могут быть использованы как для вычисления K_1 по формуле (5), так и для сравнения со значениями A_{20} , полученными из ЯМР и эффекта Мессбауэра для индивидуальных позиций РЗ ионов в различных узлах решетки. Последнее дает возможность дополнить систему уравнений для Q_i^* и сделать ее более определенной. Поскольку параметры структуры R_2T_{17} с разными R близки, следует ожидать, что найденные Q_i^* будут иметь универсальные значения для всех соединений с этой структурой.

К сожалению, число экспериментов по определению величины A_{20} для разных позиций ионов невелико, а их точность не очень высока. В работе [10] для Tb_2Fe_{17} были получены три линии ЯМР с $H_1 = 1.9 \pm 2.6$ К, $H_2 = -0.6 \pm 2.6$ К, $R = 0.9 \pm 2.6$ К. Большая ошибка в значениях H обусловлена, в частности, неопределенностью значения фактора анизотропии Штернхеймера γ_∞ на ядре, который связывает параметр КИ с градиентом кристаллического поля V_{zz}

$$A_{20} = -\frac{1}{4} \frac{1 - \sigma_2}{1 - \gamma_\infty} V_{zz}, \quad (10)$$

где $1 - \sigma_2$ — экранирующий фактор для f -электронов. В общем случае в интерметаллидах величина A_{20}/V_{zz} меняется от -20 до -60 . Однако внутри данной серии соединений γ_∞ с хорошей точностью постоянно. Так, согласно [12], для R_2T_{17} имеем $A_{20}/V_{zz} = -46 \pm 3$.

Соответствующие средние значения A_{20} в единицах K/a_0^2 (a_0 — радиус Бора) равны

$$A_{20} = \frac{B_{20}}{\alpha_J \langle r_f^2 \rangle} = \begin{cases} -253 & H_1 \\ 80 & H_2 \\ -120 & R \end{cases}.$$

Значения H_1 и H_2 отвечают $2b$ - и $2d$ -позициям ионов Tb в гексагональной фазе, а значение R принадлежит иону Tb ($6c$) ромбоэдрической фазы (обе фазы сосуществуют в Tb_2Fe_{17}). Подставляя численные значения для параметров c и a , $\delta_{ab} = 0.1 \text{ \AA}$ и учитывая, что $e^2/\text{Å}^3 = 2.3 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^2$, получаем в случае позиций иона Tb ($6c$) в r -решетке и $2b$ и $2c$ в h -решетке:

$$\begin{aligned} -12.4Q_f^* + 1.4Q_R^*(6c) + 3.9Q_{db}^*(6c) &= 0.26, \\ -12.4Q_f^* + 2.8Q_R^*(2b) &= 0.55, \\ -12.4Q_f^* + 7.8Q_{db}^*(6c) &= -0.17. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь Q_{db}^* — заряд иона Fe в гантели, мы добавочно предположили $Q_f^* = Q_h^* = Q_b^* = Q_d^*$, так что учитываются только два разных значения заряда железа — в плоскостях и в гантелях. Итак, получена система трех неоднородных уравнений с четырьмя неизвестными. Из физических соображений ясно, что значения зарядов $Q_R^*(2b)$ и $Q_R^*(6c)$ должны быть близки. Тем не менее при точном их совпадении система (11) становится неопределенной, поскольку детерминант соответствующей однородной системы обращается в нуль. Физически разумное решение получается, если предположить $Q_R^*(2b) = 3$, т.е. взять номинальное значение для иона R^{3+} . Тогда из уравнений (11) находим

$$Q_R^*(6c) = 2.95, \quad Q_f^* = 0.62, \quad Q_{db}^* = 0.97.$$

Для значения $Q_R^*(2b) = 2$ величины Q_i^* уменьшаются примерно на 30%. Отметим, что отождествление экспериментальных линий ЯМР I и II с узлами $2b$ и $2d$

является неоднозначным. Однако соответствующая перестановка правых частей уравнений (11) приводит лишь к незначительным изменениям величин Q_i^* ввиду сильной компенсации вкладов в левых частях этих уравнений.

Аналогичные результаты получаются и для соединений $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Er}_2\text{Ni}_{17}$, экспериментальные величины A_{20} для которых были найдены в работах [13] и [14] соответственно. При этом, несмотря на значительные отличия в A_{20} , отличия в Q_i^* также оказываются небольшими.

Разные знаки A_{20} и локальных значений K_1 для узлов R -типа $2b$ и $2d$ могут приводить к неколлинеарным структурам, которые действительно экспериментально наблюдались для $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ и соответствующих нитридов [15], а также к возникновению спин-ориентационных переходов по температуре.

2. Магнитная анизотропия систем R_2T_{17} и $\text{R}_2\text{T}_{17-x}\text{Ti}_x$

Параметры кристаллического поля для $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ были рассчитаны в работе [9] в рамках приближения точечных зарядов с введением параметра экранирования $\sigma_2 = 0.9$, так что $A_{20}^* = (1 - \sigma_2)A_{20} = 0.1A_{20}$. При этом значения Q_R^* и Q_{Fe}^* принимались одинаковыми для всех позиций. С использованием экспериментальных данных по эффекту Мессбауэра для них были получены значения 3 и 0.06 соответственно (см. таблицу). Отметим, что ранее в работе [16] для системы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ аналогичным образом (при заданном $Q_R^* = 3$) было найдено значение $Q_{\text{Fe}}^* = -0.5$.

Для ионов Er в [9] были получены параметры КП

$$\langle r_f^2 \rangle A_{20}^*(2b) = 191\text{K}, \quad \langle r_f^2 \rangle A_{20}^*(2d) = -180\text{K}.$$

Используя эти значения, из (11) при $Q_R^* = 3$ находим $Q_f^* = 0.7$, $Q_{db}^* = 1.2$. В работе [9] были найдены значения A_{20} для ионов Tm и Nd , однако приводятся данные только для нитридов $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Итак, результаты [9] частично подтверждаются более детальным расчетом без феноменологического введения экранирования. Однако при этом уменьшение A_{20} (как и в случае $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$) достигается за счет компенсации вкладов противоположного знака от ионов Fe в смешанной плоскости RFe и ионов R (для $A_{20}(2b)$) и от ионов Fe в смешанной плоскости RFe и ионов Fe в гантелях (для $A_{20}(2d)$). Таким образом, наша модель дает детальную картину вкладов разных позиций, подчеркивая важную роль ионов Fe в гантелях, эффективный заряд которых заметно отличается от зарядов ионов железа в других позициях.

На основании экспериментальных данных по эффекту Мессбауэра для $\text{Er}_2\text{Ni}_{17}$ получены величины $A_{20}(2b) = -183\text{K}/a_0^2$, $A_{20}(2d) = -418\text{K}/a_0^2$, что после решения уравнений (11) дает значения эффективных зарядов: $Q_R^*(2b) = 3$, $Q_f^* = 0.6$, $Q_{db}^* = 1$. Это близко к приведенным выше соответствующим значениям для $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$.

Чтобы определить $K_1(\text{Sm})$ для $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, мы используем данные ЯМР для $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$ [11], где, помимо двух линий h -фазы для $2b$ - и $2d$ -позиций Tb в h -решетке, была обнаружена линия, соответствующая r -фазе. Поскольку значение $A_{20}^r(6c) = -120\text{K}/a_0^2$, вычисленное для тербия, практически не меняется для различных РЗ ионов, можно использовать его для оценки в случае $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Мы находим $K_1(\text{Sm}) = 0.36\text{MJ}/\text{m}^3$. Из-за большой ошибки измерений ЯМР ($\pm 2.6\text{K}$) по сравнению со средним значением 0.9K точность здесь невелика. Тем не менее результат представляется разумным и согласуется с сильным разбросом значений $K_1(\text{Sm})$, включая изменение знака, полученное в различных экспериментальных работах.

Сильное влияние на K_1 примеси замещения титана в $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ наблюдалось в работе [2]. При сравнительно малых $x < 0.75$ имело место сильное уменьшение модуля K_1 , так что $K_1 \rightarrow 0$ при экстраполяции на $x = 0.8$, в то время как вклад подрешетки железа (определенный из сравнения с $\text{Y}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$) менялся мало. Отметим, что из исследованных переходных элементов только титан дает рост K_1 в системах $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x\text{N}_y\text{C}_z$, как показано в [17] для систем с $x < 0.4$.

Ввиду неоднозначности экспериментальных значений $K_1(\text{Sm}_2\text{Fe}_{17})$ удобнее рассматривать величины

$$\Delta K_1(\text{Sm}, x) = K_1(\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x) - K_1(\text{Y}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x) - K_1(\text{Sm}, x = 0). \quad (12)$$

Подставляя значения из работы [2], находим $\Delta K_1(\text{Sm}, x = 0.75) \simeq 3\text{MJ}/\text{m}^3$. В рамках нашей модели эффективных зарядов к такому изменению приводит замена ионов железа на ионы титана по формуле

$$Q^*(\text{Fe}) \rightarrow Q_{db}^*(\text{Fe}) + \frac{x}{2}(Q_{db}^*(\text{Ti}) - Q_{db}^*(\text{Fe})). \quad (13)$$

В этом соотношении использовано важное условие, что титан замещает железо в позициях $6c$ в гантелях. При равновероятном замещении всех 17 ионов Fe в формульной единице эффект был бы гораздо слабее. Подставляя (13) в первое уравнение системы (11), мы можем найти изменение параметра КП ΔA_{20} , связанное с $\Delta K_1(\text{Sm}, x)$ по формуле (5). Найденное таким путем значение A_{20} является в действительности средней величиной, поскольку эффективный заряд по формуле (13) есть средняя величина заряда ионов ближайших соседей при замещении ионов железа в гантелях. В общем случае это значение будет отличаться от локальных величин A_{20} , наблюдаемых в ЯМР и эффекте Мессбауэра. Последние должны иметь (в приближении ближайших соседей) два значения, соответствующие конфигурациям $\text{SmFe}(6c)$ и $\text{SmTi}(6c)$. К сожалению, такие экспериментальные данные для $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ пока отсутствуют.

Тем не менее мы можем вычислить значение ΔQ^* с помощью (13), понимая под $\Delta K_1(\text{Sm}, x)$ величину

$$\Delta K_1(\text{Sm}, x) = K_1(\text{Sm}, \text{Fe}) + (x/2)[K_1(\text{Sm}, \text{Ti}) - K_1(\text{Sm}, \text{Fe})]. \quad (14)$$

Коэффициент $x/2$ в (14) соответствует тому, что лишь половина от общего числа узлов самария вносит вклад в изменение анизотропии, обусловленное добавлением ионов титана. Возможность замещения ионами Ti обоих ионов Fe в гантели не учитывается. Используя (14), при значениях $K_1(\text{Sm}, \text{Fe}) = 0.36 \text{ MJ/m}^3$, $\Delta K_1(\text{Sm}, \text{Ti}) = 3 \text{ MJ/m}^3$, $Q_R^*(2b) = 3$ находим из (13) $\Delta Q^* = Q_{db}^*(\text{Ti}) - Q_{db}^*(\text{Fe}) = 0.6$. Отсюда при $Q_{db}^*(\text{Fe}) = 1$ получаем $Q_{db}^*(\text{Ti}) = 1.6$.

Таким образом, большое увеличение $K_1(\text{Sm})$ при легировании $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ титаном может быть объяснено разницей в эффективных зарядах железа и титана, приводящей к нарушению компенсации вкладов в кристаллическое поле, имеющей место в чистом соединении (причем важны конкретные позиции ионов Ti). Вопрос о возможных более глубоких физических причинах этой компенсации (которая типична для РЗ интерметаллидов и едва ли случайна) остается открытым. Альтернативное объяснение существенного влияния титана может быть основано на "коллективизированной" картине, когда все эффективные заряды матрицы достаточно малы из-за сильного экранирования электронами проводимости, а локальное возмущение, обусловленное примесью Ti, оказывает большой эффект.

Представляет интерес аналогичный анализ МА для соединений RFe_{11}Ti ($\text{R} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Tb}$), монокристаллы которых были исследованы недавно [18].

Авторы благодарны А.С. Ермоленко, Н.В. Мушникову, Е.В. Щербаковой, С.А. Никитину, Г.В. Ивановой и И.С. Терешинной за обсуждения.

Список литературы

- [1] Ю.П. Ирхин. УФН **151**, 2, 321 (1988).
- [2] A. Paoluzi, L. Piretti. J. Magn. Magn. Mater. **189**, 1, 89 (1998).
- [3] R. Skomski, M.D. Kuz'min, J.M.D. Coey. J. Appl. Phys. **73**, 10, 6934 (1993).
- [4] V.Yu. Irkhin, Yu.P. Irkhin. Phys. Rev. **B57**, 3, 2697 (1998); Ю.П. Ирхин, В.Ю. Ирхин. ФТТ **42**, 6, 1055 (2000).
- [5] R. Coehorn. J. Magn. Magn. Mater. **99**, 1-3, 55 (1991).
- [6] B. Malaman, G. Venturini, R. Welter, J.P. Sanchez, R. Vulliet, E. Rassouche. J. Magn. Magn. Mater. **202**, 3, 519 (1999).
- [7] Z. Zeng, Q. Zheng, W. Lai, C.Y. Pan. J. Appl. Phys. **73**, 10, 6916 (1993).
- [8] Z. Gu, W. Lai, X.-Fu Zhong, W.Y. Ching. J. Appl. Phys. **73**, 10, 6928 (1993).
- [9] Y. Xu, T. Ba, Y. Liu. J. Appl. Phys. **73**, 10, 6937 (1993).
- [10] Ю.П. Ирхин, Е.И. Заболоцкий, Е.В. Розенфельд, В.П. Карпенко. ФТТ **15**, 10, 2963 (1973).
- [11] Y. Li, R.G. Graham, D.St.P. Bunbury, P.W. Mitchell, M.A.H. McCausland. J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, Pt 2, 1007 (1995).
- [12] M.V. Dirken, R.C. Thiel, R. Coehorn, T.H. Jacobs, K.H.J. Bushow. J. Magn. Magn. Mater. **94**, 1-2, L15 (1991).
- [13] T.S. Zhao, T.W. Lee, K.S. Pang, J.I. Lee. J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, Pt 2, 1009 (1995).
- [14] P.C.M. Gubbens, A.A. Moolenaar, G.A. Stewart, F.M. Muller, K.H.J. Bushow. J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, Pt 2, 1011 (1995).
- [15] S.A. Nikitin, E.A. Ovchentsov, A.A. Salamova, A.Yu. Sokolov, V.N. Verbetsky. J. Alloys and Compounds **261**, 1, 15 (1997).
- [16] J.M. Cadogan, J.P. Cavigan, D. Givord, H.S. Li. J. Phys. **F18**, 3, 779 (1988).
- [17] X. Chen, Er. Girt, Z. Altounian. J. Appl. Phys. **75**, 10, 5997 (1997).
- [18] С.А. Никитин, Т.И. Иванова, И.С. Терешина. Неорган. материалы **34**, 5, 566 (1998).