

Влияние атомов внедрения на эффективные обменные поля в ферритмагнитных соединениях редких земель и $3d$ -переходных металлов R_2Fe_{17} и $RFe_{11}Ti$

© С.А. Никитин, И.С. Терешина*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

* Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
117911 Москва, Россия

E-mail: nikitin@rem.phys.msu.su

(Поступила в Редакцию 25 марта 2003 г.)

Изучены магнитные свойства (температуры магнитного упорядочения, намагниченность) ферритмагнитных соединений R_2Fe_{17} и $RFe_{11}Ti$, а также их гидридов и нитридов. Определено изменение обменных полей, действующих на редкоземельные (PЗ) ионы как со стороны подрешетки Fe, так и со стороны других PЗ-ионов, в результате гидрирования и азотирования и выявлена зависимость температур Кюри исходных соединений, их гидридов и нитридов от фактора де Жана. Установлено, что в результате внедрения легких атомов (H и N) в кристаллическую решетку соединений R_2Fe_{17} и $RFe_{11}Ti$ происходит существенное повышение температуры Кюри T_C , возрастание обменных взаимодействий Fe–Fe и уменьшение обменных взаимодействий R–R, а также увеличение межподрешеточного обмена R–Fe при гидрировании и его уменьшение при азотировании, что может интерпретироваться как следствие происходящих изменений электронной структуры этих соединений и косвенных обменных взаимодействий.

Работа поддержана Федеральной программой поддержки ведущих научных школ (грант № 00-15-96695), грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 02-02-16523.

Соединения редкоземельных (PЗ) и $3d$ -переходных металлов представляют значительный интерес для физики магнитных явлений, так как эти вещества удобны для проверки и уточнения теоретических концепций, применяющихся для описания магнитоупорядоченного состояния в металлических ферро- и ферритмагнетиках. В PЗ-соединениях можно провести достаточно четкое деление электронной системы на электроны, обладающие локализованным магнитным моментом, и электроны проводимости, а в магнитной подсистеме выделить две магнитные подрешетки: редкоземельную и $3d$ -подрешетку [1,2]. С другой стороны, многие PЗ-соединения данного типа представляют значительный практический интерес и нашли уже практическое использование как мощные постоянные магниты, магнитострикторы, хладагенты в магнитных охладителях и др. [2].

В данной работе рассматриваются магнитные свойства ферритмагнитных соединений R_2Fe_{17} и $RFe_{11}Ti$, а также их гидридов и нитридов, которые получают из исходных образцов путем введения атомов внедрения в их кристаллическую решетку. В настоящее время наиболее исследованы [3] соединения R_2Fe_{17} с такими элементами внедрения, как азот и углерод, в то время как гидриды $R_2Fe_{17}H_x$ изучены слабо. Соединения $RFe_{11}Ti$ с легкими элементами внедрения исследовались достаточно фрагментарно. Интерес к R_2Fe_{17} и $RFe_{11}Ti$ определяется тем, что они являются хорошими модельными объектами — ферритмагнетиками (для тяжелых редких земель) с двумя в значительной степени локализованными магнитными подрешетками: подрешеткой атомов железа и подрешеткой атомов редких земель.

Магнитоактивная $4f$ -подоболочка ионов редких земель экранирована вышележащими спин-замкнутыми электронами $5s^25p^6$ оболочками, что обеспечивает отсутствие перекрытия волновых функций $4f$ -электронов с волновыми функциями $4f$ - и $3d$ -электронов соседних атомов. В интерметаллических PЗ-соединениях и $3d$ -металлах (в том числе R_2Fe_{17} и $RFe_{11}Ti$) $3d$ -электроны атомов железа, ответственные за магнетизм $3d$ -подрешетки, также в основном локализованы на атомах железа, на что указывают данные изучения магнитных свойств и сверхтонких полей [3,4]. Локализованная модель для магнитных подрешеток достаточно успешно описывает основные магнитные свойства этих соединений, при этом используется теория молекулярного поля, в которой рассматриваются две магнитные подрешетки (редкой земли и железа), связанные друг с другом обменным $3d$ – $4f$ -взаимодействием [5–9]. Было показано [5–9], что наиболее сильное обменное взаимодействие между атомами железа действует внутри подрешетки железа, в то время как обменное взаимодействие между подрешетками железа и редкой земли ($3d$ – $4f$) в этих соединениях значительно слабее. В настоящей работе мы в отличие от предыдущих исследований постарались учесть в гидридах и нитридах все три вида обменных взаимодействий, включая взаимодействия внутри PЗ-подрешетки. Анализ литературных данных показывает, что проведенные до сих пор расчеты для гидридов и нитридов выполнялись в предположении, что обменными взаимодействиями внутри PЗ-подрешетки можно пренебречь. Это является недостаточно обоснованным.

Хотя развитая модель обменных взаимодействий в соединениях R_2Fe_{17} и $RFe_{11}Ti$ позволила определить влияние этих взаимодействий на температуры Кюри и температурную зависимость намагниченности [7–9], природа обменного взаимодействия $3d-4f$ не выяснена до сих пор. Здесь в качестве „переносчиков“ обменного взаимодействия между $4f$ - и $3d$ -электронами рассматриваются коллективизированные электроны двух типов: s -электроны (возникающие при переходе в полосу проводимости $4s$ - и $6s$ -электронов) и гибридные $3d$ - и $5d$ -электроны. В частности, предлагается модель косвенного обменного взаимодействия по схеме $4f-5d-3d$ [10]. Важность изучения этого обменного взаимодействия и нахождения соответствующих эффективных обменных полей $H_{\text{эфф2}}$, действующих на РЗ-ионы со стороны подрешетки железа (индекс 1 в дальнейшем будет относиться к подрешетке железа, а индекс 2 — к РЗ-подрешетке), определяется тем обстоятельством, что $H_{\text{эфф2}}$ ответственно за степень „подмагничивания“ подрешетки редкой земли. Если энергия магнитного момента иона редкой земли в обменном поле $H_{\text{эфф2}}$ превышает тепловую энергию, то большая часть ионов редких земель ориентируется параллельно $H_{\text{эфф2}}$, что является необходимым условием для получения гигантских значений магнитной анизотропии и магнитострикции в РЗ-соединениях [6]. Цель настоящей работы состоит в изучении эффектов, связанных с воздействием атомов внедрения водорода и азота на эффективные обменные поля, действующие в РЗ-соединениях R_2Fe_{17} и $RFe_{11}Ti$.

1. Технология приготовления образцов и методика измерения

Исходные сплавы $RFe_{11}Ti$ ($R = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu$) были приготовлены путем сплавления шихты из исходных компонентов чистотой 99.95% индукционным методом в атмосфере аргона. Подробности выращивания монокристаллов сообщались ранее в [11]. Процессы гидрирования и азотирования подробно описаны в [12]. Для определения фазового состава и параметров кристаллической решетки проводился рентгеноструктурный анализ исходных образцов, их гидридов и нитридов с использованием CuK_{α} -излучения.

Образцы для исследования R_2Fe_{17} ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu$) готовились индукционным методом путем сплавления шихты из исходных компонентов чистотой 99.95%. Слитки переплавлялись в электропечи сопротивления с высоким градиентом температур, а затем медленно охлаждались для увеличения размеров зерен. Монокристаллы R_2Fe_{17} вырезались из слитков. Процессы гидрирования и азотирования описаны в работе [13]. Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы были практически однофазными и имели структуру Th_2Ni_{17} . Количество поглощенного H и N в соединениях $R_2Fe_{17}H_x$ и $R_2Fe_{17}N_y$ составляло три

атома водорода и два атома азота на формульную единицу соответственно.

Для определения температур Кюри был выполнен термомагнитный анализ. Измерения намагниченности на монокристаллах $RFe_{11}TiH$ и $R_2Fe_{17}H_3$ и на ориентированных в магнитном поле порошковых образцах $RFe_{11}TiN$ и $R_2Fe_{17}N_2$ проводились в температурном интервале 77–800 К в магнитном поле до 13 кОе с помощью маятникового магнитометра.

2. Экспериментальные результаты

Температура Кюри определялась нами как температура наиболее резкого падения намагниченности σ при переходе из ферромагнитного состояния в парамагнитное, т. е. как температура, при которой $|d\sigma/dT|$ максимальная. Для примера на рис. 1 показаны температурные зависимости магнитного момента соединения $LuFe_{11}Ti$, его гидрида и нитрида, измеренные в сравнительно слабом магнитном поле $H = 500$ Ое. Значения T_C для данных соединений найдены равными 490, 546 и 738 К соответственно. В некоторых случаях для определения температуры Кюри использовался метод Белова–Аррота (рис. 2), заключающийся в построении зависимости величины H/σ от квадрата удельной намагниченности σ^2

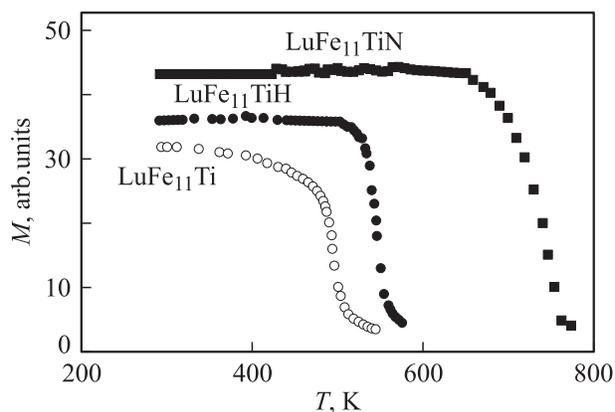


Рис. 1. Термомагнитный анализ соединения $LuFe_{11}Ti$, его гидрида и нитрида.

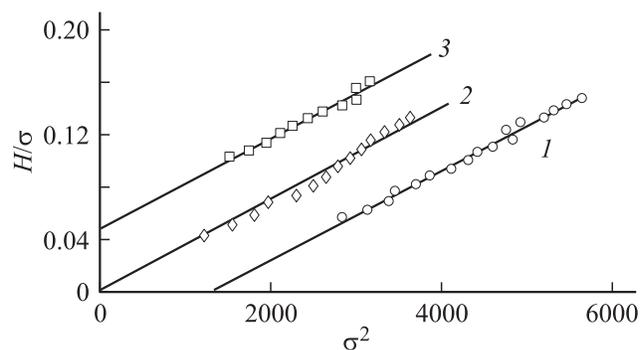


Рис. 2. Кривые Белова–Аррота для Y_2Fe_{17} , построенные вблизи температуры Кюри. $T = 345$ (1), 340 (2) и 335 К (3).

при температурах, близких к температуре Кюри. В этом случае температура Кюри определяется как температура, при которой прямая $H/\sigma = f(\sigma^2)$ проходит через начало координат. Найденные при этом значения T_C практически (с точностью до 1 К) совпадают с данными, полученными предыдущим методом (по максимальному значению $|d\sigma/dT|$).

В соответствии с нашими данными, согласующимися с результатами, полученными ранее другими авторами [3,7–9], установлено, что гидрирование и азотирование в соединениях $RFe_{11}Ti$ и R_2Fe_{17} приводят к колоссальному возрастанию температуры Кюри (табл. 1 и 2) и значительному увеличению магнитного момента, приходящегося на атом Fe (табл. 3), при $T = 4.2$ К. Среднее возрастание температуры Кюри, например, для гидридов $RFe_{11}TiH$ и нитридов $RFe_{11}TiN$ по сравнению с исходными соединениями составляет приблизительно 50 и 200 К соответственно.

В отличие от предыдущих исследований, где использовались поликристаллические образцы гидридов, в настоящей работе температуры Кюри гидридов были определены из измерений магнитных свойств монокристаллических образцов, что повысило точность определения температур Кюри и позволило установить закономерности для зависимости T_C от спина РЗ-иона.

Таблица 1. Коэффициенты молекулярного поля и эффективные обменные поля для соединений $RFe_{11}Ti(H,N)_x$ при учете обменного взаимодействия внутри редкоземельной подрешетки ($A_2 \neq 0$)

Состав	ρ , g/cm ³	T_C , К	G	h_{21} , 10 ⁶ Oe	N_{21}	h_{11} , 10 ⁶ Oe	N_{11}	h_{22} , 10 ⁶ Oe
YFe ₁₁ Ti	7.22	540	—	—	—	6.4	6122	—
GdFe ₁₁ Ti	7.81	610	15.75	0.895	764	—	—	0.382
TbFe ₁₁ Ti	7.88	556	10.50	0.895	505	—	—	0.382
DyFe ₁₁ Ti	7.93	535	7.08	0.895	378	—	—	0.382
HoFe ₁₁ Ti	8.06	515	4.50	0.895	298	—	—	0.382
ErFe ₁₁ Ti	8.05	500	2.55	0.895	250	—	—	0.382
LuFe ₁₁ Ti	8.14	486	—	—	—	5.76	5446	—
YFe ₁₁ TiH	7.17	598	—	—	—	6.85	6155	—
GdFe ₁₁ TiH	7.75	658	15.75	0.962	829	—	—	0.379
TbFe ₁₁ TiH	7.79	602	10.50	0.962	551	—	—	0.379
DyFe ₁₁ TiH	7.85	577	7.08	0.962	411	—	—	0.379
HoFe ₁₁ TiH	7.98	553	4.50	0.962	325	—	—	0.379
ErFe ₁₁ TiH	7.99	537	2.55	0.962	271	—	—	0.379
LuFe ₁₁ TiH	8.05	520	—	—	—	5.95	5313	—
YFe ₁₁ TiN	7.10	712	—	—	—	7.76	6480	—
GdFe ₁₁ TiN	7.62	768	15.75	0.834	742	—	—	0.122
TbFe ₁₁ TiN	7.75	750	10.50	0.834	487	—	—	0.122
DyFe ₁₁ TiN	7.78	736	7.08	0.834	365	—	—	0.122
HoFe ₁₁ TiN	7.82	723	4.50	0.834	292	—	—	0.122
ErFe ₁₁ TiN	7.88	713	2.55	0.834	242	—	—	0.122
LuFe ₁₁ TiN	7.93	703	—	—	—	7.66	6373	—

Таблица 2. Коэффициенты молекулярного поля и эффективные обменные поля для соединений $R_2Fe_{17}(H,N,C)_x$ при учете обменного взаимодействия внутри подрешетки редкой земли ($A_2 \neq 0$)

Состав	ρ , g/cm ³	T_C , К	G	h_{21} , 10 ⁶ Oe	N_{21}	h_{11} , 10 ⁶ Oe	N_{11}	h_{22} , 10 ⁶ Oe
Y ₂ Fe ₁₇	7.35	341	—	—	—	3.81	3076	—
Gd ₂ Fe ₁₇	7.91	492	15.75	0.913	768	—	—	0.359
Tb ₂ Fe ₁₇	8.07	408	10.5	0.913	503	—	—	0.359
Dy ₂ Fe ₁₇	8.15	365	7.08	0.913	376	—	—	0.359
Ho ₂ Fe ₁₇	8.25	322	4.5	0.913	298	—	—	0.359
Er ₂ Fe ₁₇	8.35	302	2.55	0.913	246	—	—	0.359
Lu ₂ Fe ₁₇	8.525	267	—	—	—	2.98	2393	—
Y ₂ Fe ₁₇ H ₃	7.13	490	—	—	—	5.47	4568	—
Gd ₂ Fe ₁₇ H ₃	7.88	582	15.75	1.04	881	—	—	0.340
Tb ₂ Fe ₁₇ H ₃	7.88	495	10.5	1.04	589	—	—	0.340
Dy ₂ Fe ₁₇ H ₃	8.06	460	7.08	1.04	434	—	—	0.340
Ho ₂ Fe ₁₇ H ₃	8.10	426	4.5	1.04	347	—	—	0.340
Er ₂ Fe ₁₇ H ₃	8.18	404	2.55	1.04	287	—	—	0.340
Lu ₂ Fe ₁₇ H ₃	8.35	372	—	—	—	4.15	3412	—
Y ₂ Fe ₁₇ N _{2.5}	7.00	740	—	—	—	7.70	5848	—
Gd ₂ Fe ₁₇ N ₂	7.61	770	15.75	0.84	751	—	—	0.172
Tb ₂ Fe ₁₇ N ₂	7.61	722	10.5	0.84	502	—	—	0.172
Dy ₂ Fe ₁₇ N ₂	7.77	716	7.08	0.84	371	—	—	0.172
Ho ₂ Fe ₁₇ N ₂	7.92	705	4.5	0.84	292	—	—	0.172
Er ₂ Fe ₁₇ N ₂	8.00	693	2.55	0.84	242	—	—	0.172
Lu ₂ Fe ₁₇ N ₂	8.15	679	—	—	—	7.07	5296	—
Y ₂ Fe ₁₇ C	7.05	502	—	—	—	5.48	4465	—
Gd ₂ Fe ₁₇ C	7.74	573	15.75	0.617	536	—	—	0.400
Tb ₂ Fe ₁₇ C	7.75	537	10.5	0.617	357	—	—	0.400
Dy ₂ Fe ₁₇ C	7.91	515	7.08	0.617	264	—	—	0.400
Ho ₂ Fe ₁₇ C	8.01	504	4.5	0.617	209	—	—	0.400
Er ₂ Fe ₁₇ C	8.09	495	2.55	0.617	173	—	—	0.400
Lu ₂ Fe ₁₇ C	8.25	486	—	—	—	5.31	4252	—

Таблица 3. Средние значения магнитных моментов μ_{Fe} при $T = 4.2$ К в соединениях $LuFe_{11}Ti$ и Lu_2Fe_{17} , их гидридах и нитридах

Состав	μ_{Fe} , μ_B
LuFe ₁₁ Ti	1.77
LuFe ₁₁ TiH	1.9
LuFe ₁₁ TiN	2.1
Lu ₂ Fe ₁₇	2.0
Lu ₂ Fe ₁₇ H ₃	2.0
Lu ₂ Fe ₁₇ N ₂	2.29

3. Обсуждение экспериментальных данных о зависимости температур Кюри от фактора де Жана в соединениях R_2Fe_{17} , $RFe_{11}Ti$, их гидридах и нитридах

Эффективные обменные поля и магнитное упорядочение РЗ-металлов обусловлены действием косвенного обменного взаимодействия [1,2,14], что приводит,

в частности, к пропорциональности парамагнитной температуры Кюри Θ_p фактору де Жана G — среднему значению квадрата проекции спина иона редкой земли на полный механический момент; коэффициентом пропорциональности при этом является интеграл косвенного обмена A_{ind} [14]

$$\Theta_p = \frac{2}{3} x \frac{A_{\text{ind}}}{k_B} G. \quad (1)$$

Здесь x — концентрация РЗ-ионов, k_B — постоянная Больцмана. Фактор де Жана равен

$$G = (g_J - 1)^2 J(J + 1), \quad (2)$$

где g_J — фактор Ланде, J — квантовое число полного механического момента иона редкой земли. Экспериментальное исследование зависимости Θ_p от атомных постоянных РЗ-ионов и их концентраций, проведенное путем точных измерений Θ_p на монокристаллических образцах РЗ-металлов и сплавов РЗ-металлов друг с другом и иттрием [1,15], показало, что в первом приближении зависимость Θ_p от факторов де Жана для индивидуальных РЗ-ионов может быть выражена формулой

$$\Theta_p = \frac{2}{3} \frac{A_{\text{ind}}}{k_B} \sum x_i G_i, \quad (3)$$

где x_i — концентрация РЗ-ионов с фактором де Жана G_i .

Зависимость температур Кюри ферритмагнитных РЗ-соединений от фактора де Жана исследовалась ранее на основе теории молекулярного поля, которая была развита для ферритмагнитных соединений с подрешетками редкой земли и железа [5–9]. Для анализа полученных нами экспериментальных данных запишем формулы для температурной зависимости намагниченности двух антипараллельно ориентированных подрешеток железа (индекс 1) и редкой земли (индекс 2)

$$\frac{M_1}{M_{10}} = B_{S1}(y_1), \quad \frac{M_2}{M_{20}} = B_{J2}(y_2), \quad (4)$$

где $M_1(T)$ и $M_2(T)$ — магнитные моменты подрешеток при температуре T в расчете на грамм-моль, $M_{10} = N_1 \mu_B g_1 S_1$ и $M_{20} = N_2 \mu_B g_2 J_2$ — магнитные моменты подрешеток при $T = 0$ К, N_1 — число атомов Fe в грамм-моле, N_2 — число РЗ-атомов в грамм-моле, S_1 — спин атома Fe, J_2 — квантовое число полного механического момента РЗ-атома, g_1 и g_2 — факторы Ланде.

Аргументы бриллюэновских функций $B_{S1}(y_1)$ и $B_{J2}(y_2)$ равны [7,16]

$$y_1 = \frac{\mu_{10} H}{k_B} + \frac{2\mu_B S_1}{k_B T} H_{\text{eff}1}, \quad (5)$$

$$y_2 = \frac{\mu_{20} H}{k_B T} + \frac{2\mu_B S_2}{k_B T} H_{\text{eff}2}. \quad (6)$$

Здесь $\mu_{10} = \mu_B g_1 S_1$ и $\mu_{20} = \mu_B g_2 J_2$, $H_{\text{eff}1}$ и $H_{\text{eff}2}$ — эффективные обменные поля, действующие на спины ионов Fe и РЗ-ионов соответственно, равные

$$H_{\text{eff}1} = h_{11} \sigma_1 + h_{12} \sigma_2, \quad (7)$$

где обменные параметры

$$h_{11} = \frac{Z_{11} A_{11}}{\mu_B}, \quad h_{12} = \frac{Z_{12} A_{12}}{\mu_B},$$

$$H_{\text{eff}2} = h_{21} \sigma_1 + h_{22} \sigma_2, \quad (8)$$

где

$$h_{21} = \frac{Z_{21} A_{21}}{\mu_B}, \quad h_{22} = \frac{Z_{22} A_{22}}{\mu_B}.$$

Здесь $\sigma_1(T)$ и $\sigma_2(T)$ — средние значения спинов ионов железа и редкой земли, Z_{11} и Z_{22} — число ближайших соседей для РЗ-атомов из подрешеток 1 и 2, A_{11} и A_{12} — интегралы обменного взаимодействия атомов Fe с соседями из подрешеток 1 и 2, A_{21} и A_{22} — интегралы обменного взаимодействия РЗ-атомов с соседями из подрешеток 1 и 2.

Разлагая функцию Бриллюэна в ряд по аргументам y_1 и y_2 при температуре несколько выше температуры магнитного упорядочения T_C , где $y_1 \ll 1$ и $y_2 \ll 1$, и решая систему соответствующих линейных по M_1 и M_2 уравнений, получим

$$T_C = \frac{1}{2} (\Theta_0 - \Theta_R) + \frac{1}{2} \sqrt{(\Theta_0 + \Theta_R)^2 + 4(\Theta_{R\text{Fe}}^2 - \Theta_0 \Theta_R)}. \quad (9)$$

Эта формула следует из теории ферритмагнетизма Нееля [17] и была получена и проанализирована ранее в работах [5,7–9].

Учитывая значения постоянных Кюри C_1 и C_2

$$C_1 = \frac{N_1 \mu_B^2 g_1 J_1 (J_1 + 1)}{3k_B}, \quad C_2 = \frac{N_2 \mu_B^2 g_2^2 J_2 (J_2 + 1)}{3k_B},$$

можно найти значения вкладов в температуру Кюри за счет различных обменных взаимодействий

$$\Theta_0 = C_1 \frac{2h_{11}}{N_1 \mu_B} \frac{(g_1 - 1)^2}{g_1^2}, \quad (10)$$

$$\Theta_{R\text{Fe}}^2 = A_1 h_{21}^2 G, \quad (11)$$

$$\Theta_R = A_2 G, \quad (12)$$

где коэффициенты

$$A_1 = \frac{4\mu_B^2}{9k_B^2} S_1 (S_1 + 1), \quad (13)$$

$$A_2 = \frac{2Z_{22} A_{22}}{3k_B} = \frac{2\mu_B}{3k_B} h_{22}. \quad (14)$$

Температура Кюри соединений, в которых отсутствует магнитный момент подрешетки редкой земли ($\Theta_R = 0$, $\Theta_{R\text{Fe}} = 0$), находится из условия

$$T_{C0} = \Theta_0. \quad (15)$$

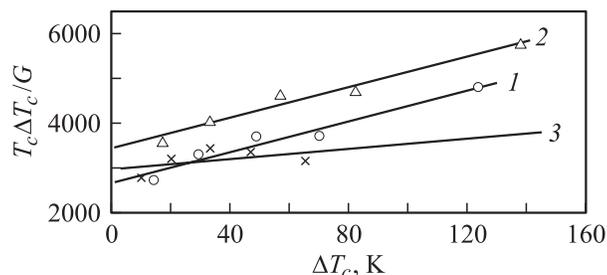


Рис. 3. Зависимость величины $T_C \Delta T_C / G$ от ΔT_C для соединений $RFe_{11}Ti$ (1), $RFe_{11}TiH$ (2) и $RFe_{11}TiN$ (3).

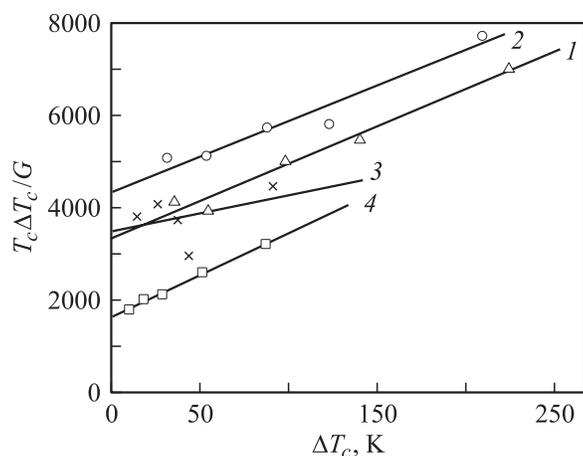


Рис. 4. Зависимость величины $T_C \Delta T_C / G$ от ΔT_C для соединений R_2Fe_{17} (1), $R_2Fe_{17}H_3$ (2), $R_2Fe_{17}N_2$ (3) и $R_2Fe_{17}C$ (4).

В данной работе ставилась задача определить обменные поля и выявить зависимость температур Кюри от фактора де Жана, а также найти обменные поля, действующие на РЗ-ионы как со стороны подрешетки Fe, так и со стороны других РЗ-ионов. Для этого выясним зависимость температуры Кюри соединения с подрешетками из РЗ- и Fe-ионов от фактора де Жана.

Если возвести в квадрат соотношение (9) и провести алгебраические преобразования, можно получить формулу, учитывающую изменение температур Кюри T_C в РЗ-соединениях с магнитным моментом РЗ-подрешетки $M_2 \neq 0$ по сравнению с температурами Кюри T_{C0} аналогичных соединений, у которых M_2 равен нулю,

$$\frac{T_C \Delta T_C}{G} = A_1 h_{21}^2 + A_2 \Delta T_C, \quad (16)$$

где

$$\Delta T_C = T_C - T_{C0}. \quad (17)$$

Преимущества формулы (16), полученной впервые в работе [5] (см. также [18]), являются явная зависимость температур Кюри от фактора де Жана и возможность определения обменных полей, действующих на РЗ-ионы как со стороны подрешетки Fe (обменный параметр h_{21}), так и со стороны окружающих РЗ-ионов (параметр A_2).

На рис. 3 и 4 представлена полученная на основе наших данных величина $T_C \Delta T_C / G$ в зависимости от $\Delta T_C = T_C - T_{C0}$ для соединений $RFe_{11}Ti$, R_2Fe_{17} , их гидридов и нитридов, при этом в качестве T_{C0} использовались температуры Кюри соединений с лютецием ($LuFe_{11}Ti$ и Lu_2Fe_{17}). Известно, что $4f$ -электронная оболочка иона Lu^{3+} не имеет магнитного момента вследствие заполненности этой электронной подоболочки ($4f^{14}5s^25p^65d^16s^2$). Поэтому соединения с Lu моделируют в нашем случае немагнитность подрешетки железа во всем ряду РЗ-соединений рассматриваемого типа. На рис. 4 показаны также аналогичные зависимости, построенные на основании данных работы [3], для соединений R_2Fe_{17} , в кристаллическую решетку которых вводился углерод.

Из рис. 3 и 4 видно, что экспериментальные точки, определенные по температурам Кюри соединений, хорошо описываются линейной зависимостью $T_C \Delta T_C / G = f(\Delta T_C)$ в согласии с формулой (16), что указывает на постоянство обменных параметров h_{21} и h_{22} в ряду однотипных соединений и на наличие заметного обменного взаимодействия между ионами редких земель, так как $A_2 \neq 0$. Отрезок, отсекаемый этими прямыми на оси ординат, и тангенс угла наклона прямой $T_C \Delta T_C / G = f(\Delta T_C)$ дают возможность определить параметры h_{21} и A_2 на основании уравнения (16).

Далее по формулам (10)–(14) можно вычислить эффективные обменные поля h_{21} , h_{11} , h_{22} , действующие на спины ионов в подрешетках 1 и 2; коэффициенты молекулярных полей N_{11} , N_{21} , N_{22} , действующих на магнитные моменты этих ионов, определяются по формулам [7]

$$N_{11} = \frac{2h_{11}}{N_1 \mu_B} \left(\frac{g_1 - 1}{g_1} \right)^2, \quad N_{22} = \frac{2h_{22}}{N_2 \mu_B} \left(\frac{g_2 - 1}{g_2} \right)^2, \quad (18)$$

$$N_{21} = \frac{2h_{21}}{N_1 \mu_B} \frac{(g_1 - 1)(g_2 - 1)}{g_1 g_2}. \quad (19)$$

Коэффициент N_{22} можно найти с помощью параметра h_{22} из (14), а коэффициент N_{11} — на основании соотношений (10), (18). Коэффициент N_{21} определяется по параметру h_{21} . Заметим, что для подрешетки Fe $g_1 = 2$; для $R = Gd$, где орбитальный момент $L = 0$, имеем $g_2 = 2$, а для РЗ-ионов с орбитальным моментом $g_2 \neq 0$. Коэффициенты N_{11} , N_{21} , N_{22} определяют молекулярные поля H_1 и H_2 , действующие на магнитные моменты ионов железа и РЗ-ионов соответственно; их можно найти по формулам

$$H_1 = N_{11} M_1 + N_{12} M_2, \quad (20)$$

$$H_2 = N_{21} M_1 + N_{22} M_2, \quad (21)$$

где M_1 — намагнитченность подрешетки Fe, M_2 — намагнитченность подрешетки РЗ-ионов.

Результаты вычислений представлены в табл. 1 и 2. Анализ полученных результатов позволяет выявить следующие закономерности.

1) Введение атомов водорода в кристаллическую решетку соединений $RFe_{11}Ti$ приводит к возрастанию межподрешеточных обменных полей h_{21} (на 7.5% в расчете на один атом водорода). При введении водорода в соединения R_2Fe_{17} возрастание h_{21} несколько меньше (4.5% в расчете на один атом водорода).

2) Введение азота в кристаллическую решетку соединений $RFe_{11}Ti$ и R_2Fe_{17} , наоборот приводит к уменьшению межподрешеточных обменных полей h_{21} (на 6.8 и 4% в расчете на один атом азота соответственно).

3) Обменные поля внутри РЗ-подрешетки при введении водорода и азота уменьшаются, причем для азота более сильно. Так, в соединениях $RFe_{11}Ti$ наблюдается слабое уменьшение h_{22} (на 1%) для гидридов $RFe_{11}TiH$ и сильное (на 68%) для нитридов $RFe_{11}TiN$. В соединениях R_2Fe_{17} при гидрировании происходит уменьшение h_{22} на 2%, а при азотировании — на 26%.

4) Введение углерода в кристаллическую решетку соединений R_2Fe_{17} приводит к значительному уменьшению обменных полей h_{21} (на 32% в расчете на один атом углерода), в то время как обменное поле внутри РЗ-подрешетки при введении углерода даже немного усиливается (h_{22} увеличивается на 11%).

Расчеты, выполненные при условии, что обменными взаимодействиями внутри подрешетки редкой земли можно пренебречь, в соединениях $RFe_{11}Ti$ дают результаты, совпадающие в случае гидрирования и отличающиеся в случае азотирования (h_{21} уменьшаются на 17%). В соединениях R_2Fe_{17} проведенные расчеты дают следующие результаты: при гидрировании h_{21} увеличивается на 1.5% при азотировании уменьшается на 12%, а при введении углерода убывает на 35%. Таким образом, учет взаимодействий внутри подрешетки редкой земли является важным как для получения точных численных значений обменных взаимодействий R–Fe, так и для описания закономерностей изменения этих взаимодействий в гидридах, нитридах и карбидах соединений R_2F_{17} .

Итак, можно констатировать существенное повышение температуры Кюри T_C , возрастание обменных взаимодействий Fe–Fe и уменьшение обменных взаимодействий R–R в результате внедрения легких атомов (H и N) в кристаллическую решетку соединений $RFe_{11}Ti$ и R_2Fe_{17} , а также увеличение межподрешеточного обмена R–Fe при гидрировании и его уменьшение при азотировании, что может быть объяснено с учетом происходящих изменений электронной структуры этих соединений и косвенных обменных взаимодействий. Согласно теории [19], учитывающей спиновые флуктуации, температура Кюри зонных ферромагнетиков обратно пропорциональна плотности состояний в подзонах вблизи уровня Ферми $N \uparrow (E_F)$ и $N \downarrow (E_F)$. Увеличение параметров решетки, наблюдаемое при введении атомов внедрения (водорода и азота), вызывает снижение степени гибридизации волновых функций $3d$ -электронов

атомов Fe и $5d$ -электронов атомов РЗ-металлов и приводит к уменьшению плотности состояний как в зоне $N \uparrow (E_F)$, так и в зоне $N \downarrow (E_F)$ [20–23]. Это уменьшение степени гибридизации, по-видимому, играет важную роль в подавлении спиновых флуктуаций и возрастании температуры Кюри, основной вклад в которую вносят обменные взаимодействия в подрешетке железа (обменное поле h_{11}), магнетизм которой значительно усиливается при внедрении легких атомов в междоузлия [20] (табл. 3). В соединениях R–Fe вследствие локализованного характера $4f$ -подоболочки РЗ-ионов обменная связь между $4f$ - и $3d$ -спинами является косвенной и осуществляется посредством поляризованных $5d$ -электронов, которые испытывают непосредственную гибридизацию с $3d$ -электронами Fe [10,22]. При гидрировании происходит заполнение $3d$ -зоны и более сильное „подмагничивание“ $5d$ -электронов РЗ-атома благодаря увеличению поляризации $3d$ -электронов переходного металла. Вклад делокализованных электронов в магнетизм соединений с водородом возрастает. В результате межподрешеточное обменное поле h_{21} также возрастает, что и наблюдалось нами (табл. 1 и 2).

Внедрение атомов азота и углерода, наоборот, приводит к ослаблению межподрешеточных обменных взаимодействий в интерметаллических соединениях $4f$ - и $3d$ -переходных металлов типа $RFe_{11}Ti$ и R_2Fe_{17} . Полученные нами результаты, свидетельствующие об уменьшении обменного взаимодействия в соединениях $RFe_{11}Ti$ и R_2Fe_{17} при азотировании, согласуются с результатами экспериментов по неупругому нейтронному рассеянию для $GdFe_{11}Ti$ и Gd_2Fe_{17} [24,25], а также с теоретическими расчетами [25], выполненными в приближении локальной спиновой плотности на основе теории LMTO (the Linear-Muffin-Tin Orbital Theory), где также было найдено уменьшение обменных взаимодействий Gd–Fe при азотировании. При объяснении этого результата следует учитывать ряд факторов: 1) объемный эффект, связанный с возрастанием атомного объема и увеличением межатомных расстояний Fe–Fe и R–Fe при введении атомов внедрения; 2) усиление магнетизма подрешетки железа; 3) упругие напряжения, которые создает вокруг себя внедряющийся атом, размеры которого близки к радиусу октаэдрических пустот (согласно нейтронографическим данным [3], при указанных выше концентрациях заполняются только октаэдрические пустоты); 4) изменение локальной электронной концентрации вокруг атома внедрения (химический эффект) [25,26]. Кроме того, необходимо отметить, что в кристаллической решетке R_2Fe_{17} октаэдрические позиции, а следовательно, и атомы внедрения располагаются в базисной плоскости, окружая РЗ-ион, в то время как в кристаллической решетке $RFe_{11}Ti$ они располагаются вдоль тетрагональной оси c , перпендикулярной плоскости базиса, выше и ниже РЗ-иона.

Следует признать, что уменьшение h_{21} в результате азотирования связано с преобладанием над остальными химического эффекта, в котором решающую роль играет

притяжение валентных орбиталей азота и валентных орбиталей РЗ-ионов, а также образование ковалентной связи между РЗ- и N-атомами [27,28]. Вследствие этого эффекта, очевидно, должно происходить уменьшение концентрации делокализованных $5d$ -электронов, которые ответственны за „перенос“ обменного взаимодействия от локализованной $4f$ -оболочки РЗ-ионов к атомам Fe, а следовательно, и уменьшение обменного поля h_{21} . Наиболее сильно этот механизм проявляется в карбидах соединений R_2Fe_{17} .

Обменные взаимодействия между РЗ-ионами h_{22} уменьшаются при гидрировании и азотировании (табл. 1 и 2). Однако для карбидов $R_2Fe_{17}C$ наблюдается увеличение h_{22} , что, по-видимому, объясняется дополнительным косвенным обменом между РЗ-атомами через $2p$ -электроны атомов углерода.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что именно особенности строения внешней электронной оболочки атома внедрения являются существенными для определения изменения обменных взаимодействий h_{11} , h_{21} и h_{22} . Введение атомов внедрения приводит к появлению дополнительных делокализованных зонных электронов в гибридной $3d-5d$ -зоне в гидридах и их уменьшению в нитридах и карбидах. Это изменяет обменные взаимодействия благодаря изменению концентрации и плотности делокализованных зонных электронов, основным источником которых являются валентные электроны $5d^1 6s^2$ атомов редкой земли, валентные электроны $4s^2$ и гибридные электроны $3d$ атомов железа.

В заключение авторы выражают благодарность К.П. Скокову за получение исходных образцов, В.Н. Вербецкому и А.А. Саламовой за получение гидридов и нитридов.

Список литературы

- [1] С.А. Никитин. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. Изд-во МГУ, М. (1989). 248 с.
- [2] К.П. Белов. Редкоземельные магнетики и их применение. Наука, М. (1980). 240 с.
- [3] Н. Fujii, H. Sun. In: Handbook of Magnetic Materials. V. 9 / Ed. K.H.J. Buschow. Ser. Ferromagnetic materials (1995). Ch. 3. P. 304–404.
- [4] С.А. Никитин, В.А. Васильковский, Н.М. Ковтун, А.К. Куприянов, В.Ф. Островский. ЖЭТФ **68**, 577 (1975).
- [5] С.А. Никитин, А.М. Бислиев. Вестн. МГУ **2**, 195 (1975).
- [6] С.А. Никитин, А.М. Бислиев. ФТТ **15**, 12, 3681 (1973).
- [7] K.H.J. Buschow. In: Handbook of Supermagnets: Hard magnetic materials / Ed. G.J. Long, F. Grandjean. V. 331 of Nato Advanced Study Institute. Ser. C. Kluwer Academic (1991). Ch. 4. P. 49–67.
- [8] E. Belorizky, M.A. Fremy, J.P. Gavigan, D. Givord, H.S. Li. J. Appl. Phys. **61**, 8, 3971 (1987).
- [9] В.-Р. Hu, H.-S. Li, J.P. Gavigan, J.M.D. Coey. J. Phys.: Cond. Matter **1**, 755 (1989).
- [10] M. Brooks, O. Eriksson, B. Johansson. J. Phys.: Cond. Matter **1**, 5861 (1989).
- [11] I.S. Tereshina, S.A. Nikitin, T.I. Ivanova, K.P. Skokov. J. Alloys Comp. **275–277**, 625 (1998).
- [12] S.A. Nikitin, I.S. Tereshina, V.N. Verbetsky, A.A. Salamova. J. Alloys. Comp. **316**, 46 (2001).
- [13] С.А. Никитин, Е.А. Овченков, И.С. Терешина, А.А. Саламова, В.Н. Вербецкий. Изв. РАН. Металлы **2**, 111 (1999).
- [14] P.De Gennes. J. Phys. Rad. **23**, 8–9, 510 (1962).
- [15] С.А. Никитин. ЖЭТФ **77**, 1, 343 (1979).
- [16] K.P. Belov, S.A. Nikitin. Phys. Stat. Sol. **12**, 453 (1965).
- [17] Л. Неель. В сб.: Антиферромагнетизм. ИЛ, М. (1956). С. 56–84.
- [18] А.С. Андреевко, С.А. Никитин. УФН **167**, 6, 605 (1997).
- [19] P. Mohn, E.P. Wohlfarth. J. Phys. F: Met. Phys. **17**, 12, 2421 (1987).
- [20] O. Isnard, S. Miraglia, D. Fruchart, C. Giorgetti, S. Pizzini, E. Dartyge, G. Krill, J.P. Kappler. Phys. Rev. B **49**, 22, 15 692 (1994).
- [21] S.S. Jaswal. Phys. Rev. B **48**, 9, 6156 (1993).
- [22] G. Givord, D. Courtois. J. Magn. Magn. Mater. **196–197**, 684 (1999).
- [23] S. Jaswal, W. Yelon, G. Hadjipanayis, Y. Wang, D. Sellmyer. Phys. Rev. Lett. **67**, 5, 644 (1991).
- [24] M. Loewenhaupt, P. Tils, D. Middleton, K. Buschow, R. ESSLeston. J. Magn. Magn. Mater. **139**, 151 (1994).
- [25] T. Beuerle, M. Liebs, K. Hummler, M. Fahnle. J. Magn. Magn. Mater. **132**, L1 (1994).
- [26] Y.P. Li, J.M.D. Coey. Solid State Commun. **81**, 6, 447 (1992).
- [27] A. Sakuma. J. Phys. Soc. Jap. **61**, 11, 4119 (1992).
- [28] В.К. Григорович. Металлическая связь и структура металлов. Наука, М. (1988). 295 с.