

Влияние гидрирования на магнитные и магнитоупругие свойства соединений $R_2Fe_{14}B$ ($R = Nd, Gd, Er$ и Lu)

© Е.А. Терешина, И.С. Терешина*

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

* Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: janety@mail.ru

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2005 г.)

Исследованы температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)$, магнитострикции $\lambda(T)$ и линейного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ интерметаллических соединений $R_2Fe_{14}B$ ($R = Nd, Gd, Er$ и Lu) и их гидридов $R_2Fe_{14}BH_{2.5}$. Измерения намагниченности проводились на маятниковом магнитометре в интервале температур 77–700 К в магнитном поле $H = 500$ Ое. Измерения магнитострикции и теплового расширения проводились тензометрическим методом в интервале температур 77–420 К. Установлено, что в соединении $Gd_2Fe_{14}BH_{2.5}$ при $T_{SR} = 235$ К возникает спин-переориентационный переход (СПП). В соединениях с Nd и Er на кривых $\sigma(T)$, $\lambda(T)$ и $\alpha(T)$ обнаружены аномалии, связанные с СПП. Для изученных соединений уточнены температуры СПП, построены магнитные фазовые диаграммы. В гидридах $R_2Fe_{14}BH_{2.5}$ ($R = Nd, Er$) на кривых $\alpha(T)$ обнаружены аномалии немагнитной природы, связанные с процессом упорядочения водорода в кристаллической решетке этих соединений.

Работа поддержана Федеральной программой поддержки ведущих научных школ (№ НШ-205.2003.2).

PACS: 75.30.Kz, 75.80.+q, 65.40.De

1. Введение

Редкоземельные интерметаллические соединения с высоким содержанием железа $R_2Fe_{14}B$ (R — редкоземельный (РЗ) металл) привлекают особое внимание в связи с тем, что на основе соединения $Nd_2Fe_{14}B$ получены постоянные магниты с рекордными значениями энергетического произведения $(BH)_{max} = 56.7$ MG · Ое [1,2]. Ранее установлено положительное влияние гидрирования на магнитные свойства соединений $R_2Fe_{14}B$, а именно: 1) повышение температуры Кюри; 2) увеличение коэрцитивности сплавов $Nd-Fe-B$ с помощью процессов, известных как HDDR (по начальным буквам названий процессов гидрирования, диспропорционирования, десорбции и рекомбинации) [3,4]. Несмотря на то что соединениям $R_2Fe_{14}B$ посвящено большое число работ, ряд вопросов, связанных с влиянием гидрирования на магнитокристаллическую анизотропию (МКА), спин-переориентационные переходы (СПП), магнитострикцию и тепловое расширение, исследован недостаточно полно из-за сложности получения гидридов в монокристаллическом состоянии.

Соединения $R_2Fe_{14}B$ кристаллизуются в структуре типа $Nd_2Fe_{14}B$ с пространственной группой симметрии $P4_2/mnm$ [1]. Элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы (68 атомов). Атомы железа находятся в шести кристаллографических положениях ($4e$, $4c$, $8j_1$, $8j_2$, $16k_1$, $16k_2$), неодима — в двух ($4f$, $4g$), бора — в одном ($4f$). При этом атомы неодима образуют пары в кристаллографических направлениях $[110]$. Атомы железа занимают позиции, образующие объемно центрированные гексагональные призмы. Атомы бора находятся в центрах тригональных призм, образованных

атомами Fe в позициях $16k$ и $4e$. Каждая элементарная ячейка состоит из восьми слоев атомов, с помощью чередования которых строится решетка вдоль тетрагональной оси c .

Известно [5], что структура соединений $R_2Fe_{14}B$ в результате гидрирования не изменяется, но наблюдается увеличение объема элементарной ячейки (см. таблицу). Нейтронографические исследования показали, что атомы водорода заполняют тетраэдрические пустоты [6,7]. В том случае, когда R — легкий РЗ-ион, атомы водорода прежде всего заполняют позиции $16k$ и имеют в ближайшем окружении два РЗ-атома и два атома Fe; в том случае, когда R — тяжелый РЗ-ион, атомы водорода заполняют позиции $8j$ и имеют в ближайшем окружении три РЗ-атома и один атом Fe.

Магнитная структура соединений $R_2Fe_{14}B$ с легкими немагнитными РЗ-ионами и Y является коллинеарной ферромагнитной, а с тяжелыми РЗ-металлами — ферромагнитной. Магнитная анизотропия подрешетки Fe сравнима по величине с анизотропией РЗ-подрешетки. При низких температурах основной вклад в магнитную анизотропию вносит подрешетка РЗ-металла, а при высоких — подрешетка Fe. По этой причине в соединениях $R_2Fe_{14}B$ и их гидридах наблюдается большое разнообразие СПП.

Известно, что температура СПП весьма чувствительна к величине внешнего магнитного поля. Поэтому при исследовании СПП в соединениях $R_2Fe_{14}B$ и их гидридах возникает необходимость использования либо „бесполевой“ методики, либо методики, позволяющей проводить измерения магнитных свойств в достаточно слабых магнитных полях. Целью настоящей работы

Кристаллографические и магнитные характеристики соединений $R_2Fe_{14}V$ и их гидридов

Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V/V, \%$	T_C, K	T_{SR}, K
$Nd_2Fe_{14}V$	8.80	12.22	946.32	—	595	135
$Nd_2Fe_{14}VH_{2.5}$	8.90	12.28	972.70	2.8	635	135
$Gd_2Fe_{14}V$	8.76	12.00	920.85	—	661	—
$Gd_2Fe_{14}VH_{2.5}$	8.84	12.09	944.78	2.3	746	235
$Er_2Fe_{14}V$	8.73	11.94	909.98	—	554	327
$Er_2Fe_{14}VH_{2.5}$	8.82	12.02	935.06	2.75	639	365
$Lu_2Fe_{14}V$	8.71	11.88	901.27	—	535	—
$Lu_2Fe_{14}VH_{2.5}$	8.77	11.96	919.88	2.06	620	—

является исследование влияния гидрирования на магнитные и магнитоупругие свойства интерметаллических соединений $R_2Fe_{14}V$ ($R = Nd, Gd, Er$ и Lu). Изучены особенности температурного поведения намагниченности $\sigma(T)$, продольной магнитострикции $\lambda_{||}(T)$ и линейного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ в монокристаллах $R_2Fe_{14}V$ и их гидридах в области температур спиновой перестройки.

2. Методика измерений

Технология приготовления образцов $R_2Fe_{14}V$ и $R_2Fe_{14}VH_{2.5}$ ($R = Nd, Gd, Er$ и Lu) подробно описана ранее в работе [8]. Измерения намагниченности были проведены на маятниковом магнитометре в статических магнитных полях до 13 kOe в интервале температур 77–700 K. Измерения продольной магнитострикции и теплового расширения $\Delta l/l$ проводились тензометрическим методом на пластинах с линейными размерами $7-10 \times 5-8 \times 1-1.5$ mm, представляющих собой сростки монокристаллических блоков с разориентацией кристаллических осей c 2–10°. Направление измерений совпадало с преимущественным направлением кристаллографической оси c . При измерении теплового расширения образцы предварительно охлаждались до температуры 77 K, далее производился нагрев образца, причем скорость изменения температуры не превышала 1 K/min. Измерения проводились в области температур 77–420 K через каждые 2 K, что позволяло фиксировать особенности на кривых $\Delta l/l(T)$. Из температурных зависимостей теплового расширения $\Delta l/l$ с помощью метода численного дифференцирования были получены температурные зависимости линейного коэффициента теплового расширения

$$\alpha(T) = \frac{1}{l} \frac{d}{dT} l(T).$$

Ошибка определения коэффициента теплового расширения по нашим оценкам не превышала 10%.

3. Результаты и обсуждение

3.1. $Lu_2Fe_{14}V$ и $Lu_2Fe_{14}VH_{2.5}$. Сначала мы изучили магнитные и магнитоупругие свойства монокристал-

ла $Lu_2Fe_{14}V$ и его гидрида $Lu_2Fe_{14}VH_{2.5}$, поскольку ион лютеция не обладает локализованным магнитным моментом и на примере данных соединений можно изучать магнитные свойства подрешетки железа для соединений $R_2Fe_{14}V$ и их гидридов. Как известно [1], соединение $Lu_2Fe_{14}V$ обладает магнитной анизотропией типа ось легкого намагничивания (ОЛН) во всем интервале температур магнитного упорядочения. На рис. 1 показана температурная зависимость намагниченности соединения $Lu_2Fe_{14}V$, а также $\sigma(T)$ для гидрированного образца $Lu_2Fe_{14}VH_{2.5}$, измеренные в магнитном поле $H = 500$ Oe, приложенном вдоль кристаллографической оси c . Из рис. 1 видно, что вплоть до температур, близких к температуре Кюри (T_C), $\sigma(T)$ изменяется очень слабо. В районе T_C наблюдается резкий спад намагниченности. Гидрирование приводит к значительному увеличению температуры магнитного упорядочения (см. таблицу). На рис. 2 представлены температурные зависимости теплового расширения монокристалла $Lu_2Fe_{14}V$

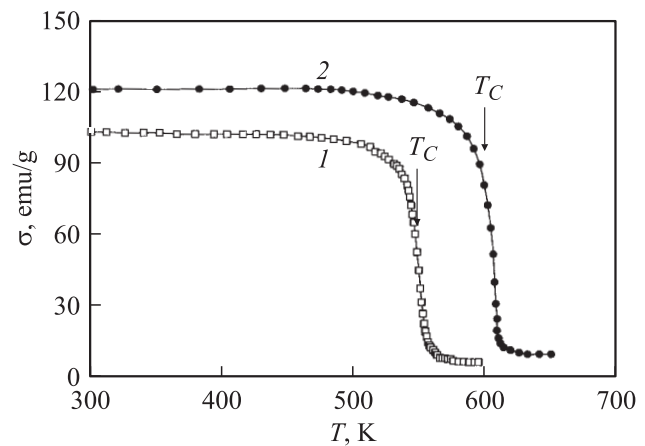


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности соединения $Lu_2Fe_{14}V$ (1) и его гидрида $Lu_2Fe_{14}VH_{2.5}$ (2), измеренные вдоль оси c в магнитном поле $H = 500$ Oe.

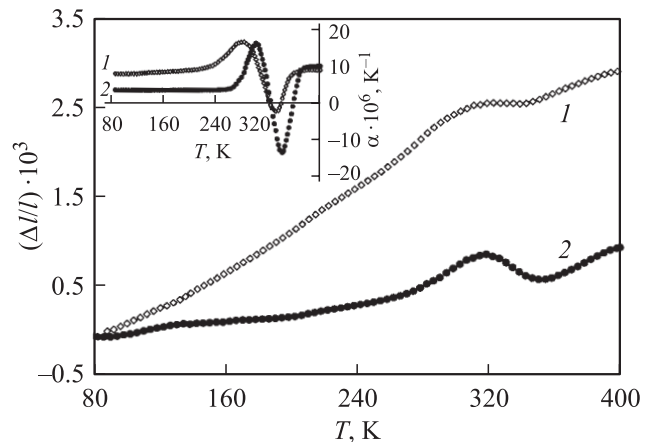


Рис. 2. Температурные зависимости теплового расширения монокристаллов $Lu_2Fe_{14}V$ (1) и $Lu_2Fe_{14}VH_{2.5}$ (2), измеренные вдоль оси c . На вставке — температурные зависимости линейного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$.

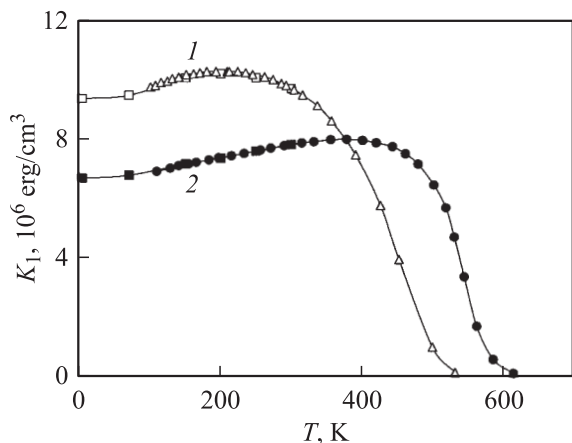


Рис. 3. Температурная зависимость константы магнитной анизотропии K_1 соединения $Lu_2Fe_{14}B$ (1) и его гидрида $Lu_2Fe_{14}BH_{2.5}$ (2).

и его гидрида. На вставке к рис. 2 приведены кривые температурной зависимости линейного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$. Видно, что зависимость $\alpha(T)$ исходного соединения $Lu_2Fe_{14}B$ имеет две ярко выраженные особенности: широкий максимум в интервале температур $250 \leq T \leq 300$ К и достаточно четкий минимум при $T = 330$ К. При гидрировании особенности, наблюдаемые на температурной зависимости $\alpha(T)$, становятся более выраженными и смещаются в сторону высоких температур.

Объяснить особенности температурного поведения $\alpha(T)$ этих соединений можно наличием в решетке шести кристаллографически неэквивалентных положений атомов Fe и смешанного обменного взаимодействия (ферро- и антиферромагнитного) в парах Fe–Fe, которое крайне чувствительно к изменению межатомных расстояний (вследствие теплового расширения или гидрирования). Немонотонное поведение с достаточно широким максимумом демонстрирует и температурная зависимость константы МКА подрешетки железа K_{1Fe} (рис. 3) соединений $Lu_2Fe_{14}B$ и $Lu_2Fe_{14}BH_{2.5}$. Аномальное поведение $K_{1Fe}(T)$ этих соединений объясняется тем [1], что парциальные константы магнитной анизотропии $K_{1Fe}(i)$ (i — кристаллографическая позиция атома Fe) могут вносить не только положительный, но и отрицательный вклад в суммарную константу МКА K_{1Fe} и имеют разный температурный ход

$$K_{1Fe}(\text{tot}) = \sum K_{1Fe}(i) = K_{1Fe}(4e) + K_{1Fe}(4c) + K_{1Fe}(8j_1) + K_{1Fe}(8j_2) + K_{1Fe}(16k_1) + K_{1Fe}(16k_2).$$

Поскольку соединение $Lu_2Fe_{14}B$ и его гидрид $Lu_2Fe_{14}BH_{2.5}$ обладают одноосной магнитной анизотропией, следует предположить, что суммарный положительный вклад превосходит по абсолютной величине суммарный отрицательный вклад. Как видно из рис. 3, при $T = 4.2$ К значение константы магнитной анизотропии $K_{1Fe}(\text{tot})$ гидрированного образца меньше, чем

исходного, что является результатом ослабления локальной анизотропии при появлении атомов водорода в ближайшем окружении атомов железа, занимающих позиции $8j_2$, $16k_2$ и $4c$ [9].

Измерения продольной магнитострикции $\lambda_{||}(T)$ соединения $Lu_2Fe_{14}B$ и его гидрида $Lu_2Fe_{14}BH_{2.5}$ в интервале температур 77–300 К показали, что магнитоупругие деформации малы и имеют величину $\sim (5-7) \cdot 10^{-6}$.

Рассмотрим далее магнитные и магнитоупругие свойства соединений $R_2Fe_{14}BH_x$ ($x = 0, 2.5$), где R — магнитноактивные ионы, неодим, гадолиний и эрбий.

3.2. $Nd_2Fe_{14}B$ и $Nd_2Fe_{14}BH_{2.5}$. Соединение с неодимом привлекает наибольший интерес исследователей, поскольку обладает достаточно высокой температурой Кюри, намагниченностью насыщения и константой одноосной магнитной анизотропии. Известно также [1], что с понижением температуры в $Nd_2Fe_{14}B$ происходит СПП типа легкая ось–конус ОЛН при $T_{SR} = 135$ К (см. таблицу). Для исследования влияния гидрирования на температуру и характер СПП нами были прежде всего проведены измерения температурной зависимости намагниченности $\sigma(T)$ монокристаллов $Nd_2Fe_{14}B$ и $Nd_2Fe_{14}BH_{2.5}$ в магнитном поле $H = 500$ Ое, приложенном вдоль кристаллографического направления $[001]$ (рис. 4).

Анализ полученных кривых $\sigma(T)$, а также исследования температурной зависимости восприимчивости $\chi(T)$, проведенные нами ранее [10], показали, что гидрирование не влияет на температуру и характер СПП. В гидриде $Nd_2Fe_{14}BH_{2.5}$ с понижением температуры ($T \leq 135$ К) ОЛН начинает плавно отклоняться от оси $[001]$. Данный переход является фазовым переходом второго рода. Ранее подобная ситуация наблюдалась в работе [3] для гидрида $Nd_2Fe_{14}BH_{3.8}$. Было обнаружено, что гидрирование влияет только на угол раствора конуса ОЛН: магнитный момент в монокристалле $Nd_2Fe_{14}B$ при $T = 4.2$ К лежит в плоскости (110) и отклонен от тетрагональной оси $[001]$ на угол 26° , а в гидриде $Nd_2Fe_{14}BH_{3.8}$ — на угол 28° .

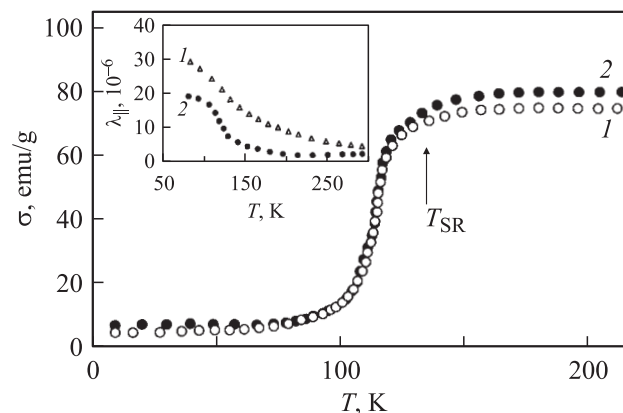


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности соединений $Nd_2Fe_{14}B$ (1) и $Nd_2Fe_{14}BH_{2.5}$ (2), измеренные вдоль оси c в магнитном поле $H = 500$ Ое. На вставке — температурные зависимости продольной магнитострикции $\lambda_{||}$, измеренные вдоль оси c в магнитном поле $H = 12$ кОе.

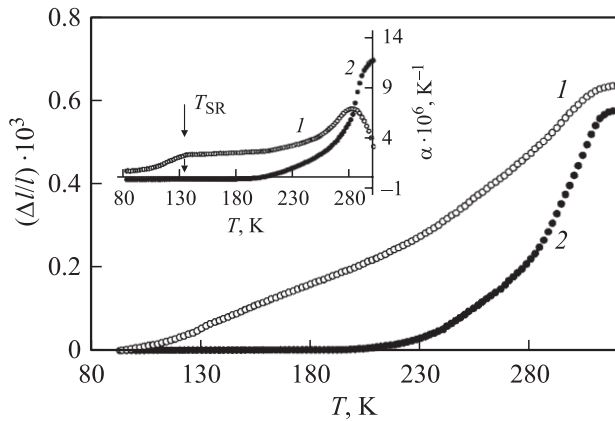


Рис. 5. Температурные зависимости теплового расширения монокристаллов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ (1) и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_{2.5}$ (2), измеренные вдоль оси c . На вставке — температурные зависимости линейного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$.

На вставке к рис. 4 показаны температурные зависимости продольной магнитострикции $\lambda_{\parallel}(T)$, измеренной в магнитном поле $H = 12 \text{ kOe}$, для соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и его гидроксида. Видно, что при температурах $T \geq T_{\text{SR}}$ магнитострикция как исходного соединения, так и гидроксида близка к нулю. При приближении к температуре спиновой переориентации значение магнитострикции начинает возрастать, однако в гидроксида в результате увеличения расстояний между магнитоактивными ионами значение магнитострикции в 1.5 раза меньше, чем у исходного соединения. Учитывая величину магнитострикционных деформаций подрешетки железа (по данным для $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_x$) и анализируя кривые $\lambda_{\parallel}(T)$ для соединений $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_x$, можно заключить, что при низких температурах магнитострикция этих соединений связана главным образом с вращением магнитного момента подрешетки Nd.

Температурные зависимости теплового расширения монокристаллов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_{2.5}$, измеренные вдоль оси c , показаны на рис. 5; на вставке к этому рисунку представлены температурные зависимости линейного коэффициента теплового расширения. При сравнении температурного поведения коэффициентов теплового расширения $\alpha(T)$ исходных соединений $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ (рис. 2) видно, что в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ на кривой $\alpha(T)$ в районе СПП при $T = 135 \text{ K}$ наблюдается небольшая ступенька, связанная с вращением магнитного момента подрешетки Nd, в то время как аномалия в виде максимума в районе температуры $T = 280 \text{ K}$ обусловлена особенностями поведения подрешетки Fe. На температурной зависимости теплового расширения $\Delta l/l$ монокристалла $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_{2.5}$ в широкой области температур (80–180 K), включающей температуру СПП, наблюдается аномалия инварного типа, которая может быть связана с процессами упорядочения водорода в кристаллической решетке этого соединения при понижении температуры. Ранее аномалии подобного типа наблюдались для соединений $\text{Nd}_2\text{Co}_7\text{H}_x$ в

работе [11], где показано, что при низких температурах водород находится в определенных междоузлиях и образует сверхструктуру, которая придает дополнительную „жесткость“ решетке, приводя к изменению констант упругости. При повышении температуры атомы водорода начинают туннелировать по междоузлиям, что сопровождается значительным изменением коэффициента теплового расширения [12].

3.3. $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_{2.5}$. Представляло особый интерес исследовать влияние гидрирования на магнитные и магнитоупругие свойства соединения $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$. В соединениях с гадолинием (орбитальный момент иона гадолиния L равен нулю) как в магнитострикцию (в том числе и спонтанную), так и в МКА значительный вклад вносит подрешетка железа. Соединение $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$, как и $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$, обладает одноосной магнитной анизотропией во всем интервале температур магнитного упорядочения и не имеет СПП. Продольная магнитострикция соединения с Gd мала. Проведенные нами исследования показали, что в результате гидрирования в $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ возникает спин-переориентационный фазовый переход. На рис. 6 показаны температурные зависи-

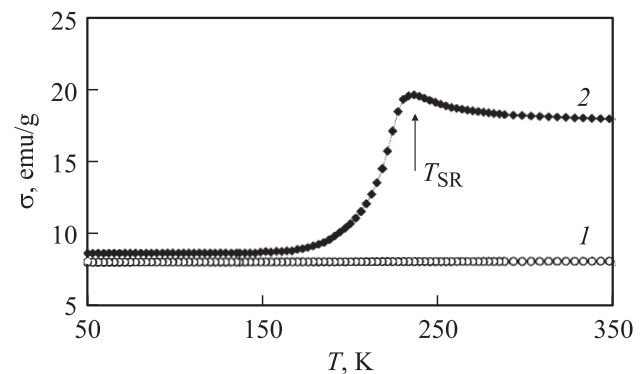


Рис. 6. Температурные зависимости намагниченности соединений $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ (1) и $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_{2.5}$ (2), измеренные вдоль оси c в магнитном поле $H = 500 \text{ Oe}$.

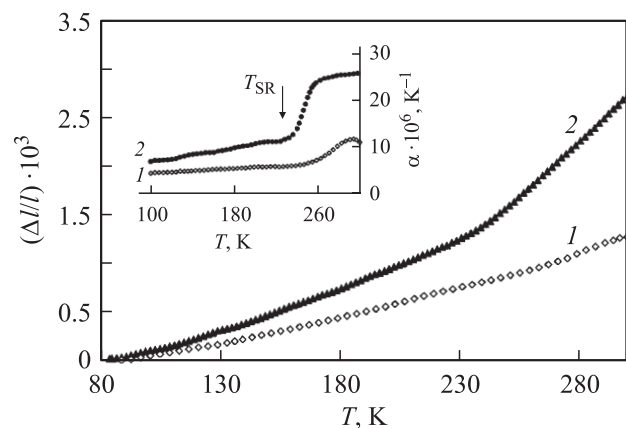


Рис. 7. Температурные зависимости теплового расширения монокристаллов $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ (1) и $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_{2.5}$ (2), измеренные вдоль оси c . На вставке — температурные зависимости линейного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$.

мости намагниченности $\sigma(T)$ соединения $Gd_2Fe_{14}B$ и его гидрида $Gd_2Fe_{14}BH_{2.5}$, измеренные в магнитном поле $H = 500$ Ое, приложенном вдоль оси c . Как видно из рис. 6, температурная зависимость намагниченности исходного соединения в исследованном интервале температур особенностей не имеет, в то время как $\sigma(T)$ гидрированного образца проявляет особенность, связанную со спиновой переориентацией. Температура СПП, определенная нами по максимуму $\sigma(T)$, в гидриде $Gd_2Fe_{14}BH_{2.5}$ оказалась равной $T_{SR} = 235$ К (см. таблицу). Ранее Барташевичем [13] был обнаружен СПП типа легкая плоскость–легкая ось при $T_{SR} = 315$ К в гидриде $Gd_2Fe_{14}BH_x$ с более высокой концентрацией водорода $x = 3.4$. Температурные зависимости теплового расширения соединения $Gd_2Fe_{14}B$ и его гидрида $Gd_2Fe_{14}BH_{2.5}$ приведены на рис. 7. В исходном соединении коэффициент теплового расширения $\alpha(T)$ обнаруживает поведение, схожее с поведением $\alpha(T)$ соединения $Lu_2Fe_{14}B$. Поведение гидрида характеризуется резким возрастанием коэффициента теплового расширения при температурах $T \geq T_{SR}$.

3.4. $Er_2Fe_{14}B$ и $Er_2Fe_{14}BH_{2.5}$. Соединение $Er_2Fe_{14}B$ имеет СПП типа легкая плоскость–легкая ось при температуре, близкой к комнатной: $T_{SR} = 327$ К [14] (см. таблицу), что создает возможность использовать материалы на основе данного соединения в качестве терромагнитных датчиков.

На рис. 8 приведены температурные зависимости намагниченности соединения $Er_2Fe_{14}B$ и его гидрида, измеренные в магнитном поле $H = 500$ Ое, приложенном параллельно оси c . Из рис. 8 видно, что для исходного соединения $Er_2Fe_{14}B$ наблюдается ярко выраженный пик на кривой $\sigma(T)$ при $T = 327$ К, который соответствует температуре спиновой переориентации. При гидрировании СПП сдвигается в область более высоких темпера-

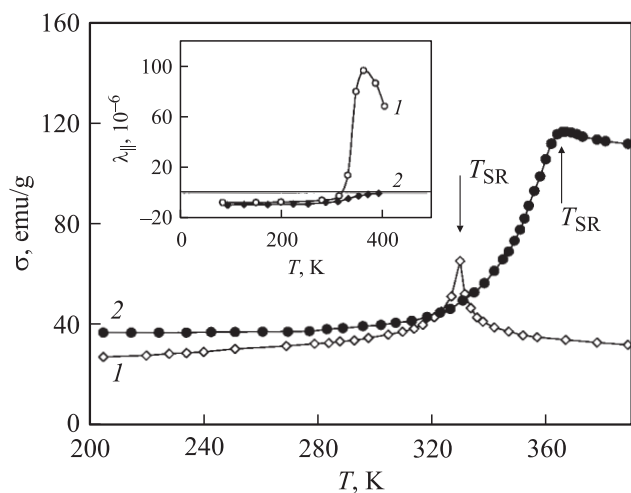


Рис. 8. Температурные зависимости намагниченности соединений $Er_2Fe_{14}B$ (1) и $Er_2Fe_{14}BH_{2.5}$ (2), измеренные вдоль оси c в магнитном поле $H = 500$ Ое. На вставке температурные зависимости продольной магнитострикции $\lambda_{||}$, измеренные вдоль оси c в магнитном поле $H = 12$ кОе.

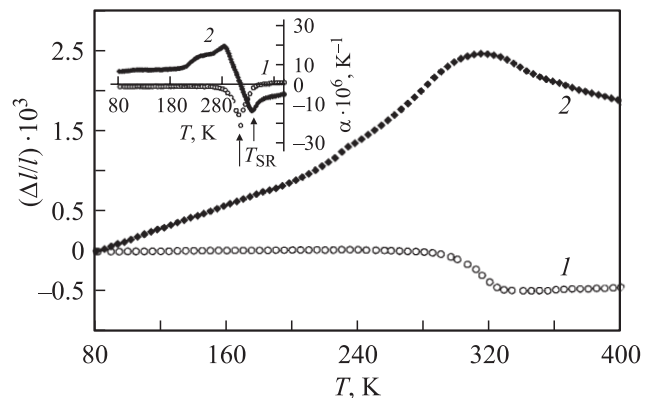


Рис. 9. Температурные зависимости теплового расширения монокристаллов $Er_2Fe_{14}B$ (1) и $Er_2Fe_{14}BH_{2.5}$ (2), измеренные вдоль оси c . На вставке — температурные зависимости линейного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$.

тур [5]: $T_{SR} = 365$ К для соединения $Er_2Fe_{14}BH_{2.5}$. Вид кривой $\sigma(T)$ также несколько изменяется: острый пик приобретает вид ступеньки, что, возможно, указывает на изменение характера перехода в результате гидрирования.

Нами обнаружена (см. вставку к рис. 8) достаточно большая продольная магнитострикция $\lambda_{||} = 100 \cdot 10^{-6}$ в исходном соединении $Er_2Fe_{14}B$, которая наблюдается выше температуры СПП ($T_{SR} = 327$ К) в магнитном поле $H = 12$ кОе. Значение магнитострикции гидрида $Er_2Fe_{14}BH_{2.5}$ отрицательно во всей области температур, в которой проводилось исследование (80–400 К). Следовательно, гидрирование соединения $Er_2Fe_{14}B$ приводит к смене знака магнитострикционной константы $\lambda_2^{1,2}$ [15]. Отсутствие магнитострикционных деформаций в области СПП в гидриде $Er_2Fe_{14}BH_{2.5}$ свидетельствует о возрастании локальной магнитной анизотропии.

На рис. 9 показаны температурные зависимости теплового расширения соединений $Er_2Fe_{14}B$ и $Er_2Fe_{14}BH_{2.5}$, а на вставке к этому рисунку — температурные зависимости линейного коэффициента теплового расширения. Видно, что исходное соединение имеет зависимость $\alpha(T)$ инвариантного типа, т.е. $\alpha = 0$ в широком интервале температур (80–280 К). В районе СПП обнаружена ярко выраженная аномалия в виде острого пика. Для соединения $Er_2Fe_{14}BH_{2.5}$ на кривой $\alpha(T)$ аномалия в виде пика смещается в сторону высоких температур, что вполне коррелирует с данными по намагниченности. Вид зависимости $\alpha(T)$ для гидрида гораздо более сложный, чем для исходного соединения. На кривой $\alpha(T)$ наблюдается особенность при $T = 280$ К, связанная, как было показано выше, с особенностями поведения подрешетки Fe в данном классе соединений. Кроме того, наблюдается особенность и при более низких температурах, а именно при $T = 210$ К, возможно связанная с процессами упорядочения водорода в кристаллической решетке соединения $Er_2Fe_{14}BH_x$.

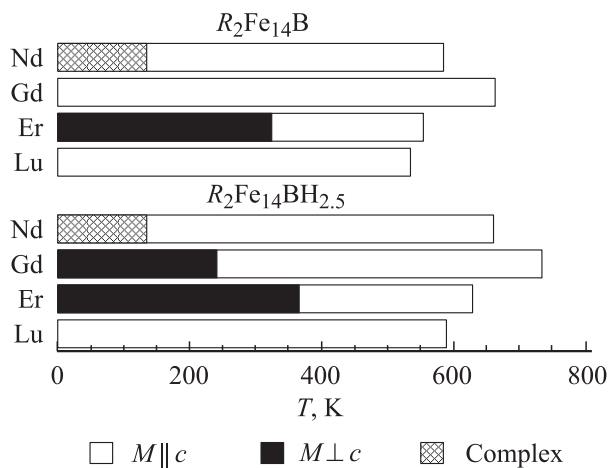


Рис. 10. Фазовая диаграмма, иллюстрирующая ориентацию ОЛН относительно кристаллографической оси c для соединений $R_2Fe_{14}B$ и $R_2Fe_{14}BH_{2.5}$ ($R = Nd, Gd, Er, Lu$).

4. Заключение

Анализируя полученные результаты, а также литературные данные [1,2,6,15], мы построили магнитные фазовые диаграммы, которые отражают влияние гидрирования на СПП в изученных соединениях $R_2Fe_{14}B$ (рис. 10). Следует отметить, что максимальное количество водорода, которое могут поглощать данные соединения, составляет 5 at.H/form.unit. В наших исследованиях использовались гидриды с содержанием водорода 2.5 at.H/form.unit. Однако нам удалось провести гидрирование монокристаллов $Lu_2Fe_{14}B$, $Nd_2Fe_{14}B$, $Gd_2Fe_{14}B$ и $Er_2Fe_{14}B$ без разрушения их структуры и выявить закономерности и особенности изменения СПП в таком важном классе материалов, как соединения $R_2Fe_{14}B$. Нами обнаружено следующее.

1) Гидрирование приводит к возникновению СПП в $Gd_2Fe_{14}B$ при понижении температуры ($T_{SR} = 235$ К). Поскольку в соединениях с гадолинием магнитоотрицательная и магнитная анизотропия связаны главным образом с диполь-дипольным взаимодействием (Gd–Gd, Gd–Fe), можно утверждать, что гидрирование оказывает сильное влияние на эти взаимодействия.

2) Гидрирование соединений $R_2Fe_{14}B$ с магнитными РЗ-ионами, такими как Nd и Er, приводит к сохранению значения T_{SR} в случае неодима ($T_{SR} = 135$ К) и увеличению T_{SR} в случае эрбия ($T_{SR} = 327$ и 365 К для $Er_2Fe_{14}B$ и $Er_2Fe_{14}BH_{2.5}$ соответственно), что связано с особенностями расположения атомов водорода относительно РЗ-иона (легкий или тяжелый РЗ-металл) в данном классе соединений.

3) Гидрирование $Lu_2Fe_{14}B$ (Lu — немагнитный РЗ-ион) вызывает увеличение температуры Кюри и уменьшение константы МКА K_{1Fe} при $T = 4.2$ К. Как для исходного, так и для гидрированного соединения наблюдается немонотонный ход $K_{1Fe}(T)$ и $\alpha(T)$. Наличие в решетке шести кристаллографически неэквивалентных

положений атомов Fe и различных межатомных расстояний в парах Fe–Fe приводит к особенностям температурного поведения данных характеристик соединений $Lu_2Fe_{14}BH_x$ ($x = 0, 2.5$).

4) В $Nd_2Fe_{14}BH_{2.5}$ и $Er_2Fe_{14}BH_{2.5}$ на температурных зависимостях линейного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ обнаружены аномалии немагнитной природы, возможно связанные с процессом упорядочения водорода в кристаллической решетке этих соединений.

Кроме того, в ряде соединений и их гидридах в широкой области температур (от 77 до 260 К) наблюдается инвариантный эффект. Поскольку температурная зависимость теплового расширения может быть получена в виде суперпозиции двух вкладов (фононного и магнитного), именно их компенсация, по-видимому, и приводит к наблюдаемому явлению [16].

Авторы выражают благодарность С.А. Никитину за помощь в обсуждении полученных результатов, А.В. Андрееву, О.Д. Чистякову и Ю.Г. Пастушенкову за предоставленные образцы, Г. Друлису за работы по гидрированию.

Список литературы

- [1] J.F. Herbst. Rev. Mod. Phys. **63**, 4, 819 (1991).
- [2] J.F. Herbst, J.J. Croat, W.B. Yelon. J. Appl. Phys. **57**, 4086 (1985).
- [3] А.В. Андреев, А.В. Дерягин, Н.В. Кудреватых, Н.В. Мухников, В.А. Реймер, С.В. Терентьев. ЖЭТФ **90**, 1024 (1986).
- [4] T. Takeshita, R. Nakayama. Proc. 10th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Applications. Kyoto, Japan (1989). P. 551.
- [5] F. Pourarian. Physica B **321**, 18 (2002).
- [6] D. Fruchart, S. Miraglia, P. De Rango, P. Wolfers. J. Alloys Comp. **383**, 17 (2004).
- [7] J.L. Soubeyroux, D. Fruchart, O. Isnard, S. Miraglia, E. Tomey. J. Alloys Comp. **219**, 16 (1995).
- [8] Г.С. Бурханов, И.С. Терешина, О.Д. Чистяков, Е.А. Терешина, Г. Друлис. Докл. РАН **403**, 2 (2005).
- [9] J.M.D. Coey, A. Yaouanc, D. Fruchart. Solid State Commun. **58**, 7, 413 (1986).
- [10] S.A. Nikitin, I.S. Tereshina, N.Yu. Pankratov, T. Palewski, H. Drulis, M.V. Makarova, Yu.G. Pastushenkov. Phys. Stat. Sol. (a) **196**, 1, 317 (2003).
- [11] А.В. Андреев, М.И. Баргашевич, А.В. Дерягин, С.М. Задворкин, Е.Н. Тарасов. ФММ **65**, 3, 519 (1988).
- [12] К. Керр. В кн.: Водород в металлах. Основные свойства/ Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. Мир, М. (1981). С. 238.
- [13] M.I. Bartashevich, A.V. Andreev. Physica B **162**, 52 (1990).
- [14] M.D. Kuz'min, L.M. Garcia, I. Plaza, J. Bartolome, D. Fruchart, K.H.J. Buschow. J. Magn. Magn. Mater. **146**, 77 (1995).
- [15] A.V. Andreev. Thermal Expansion Anomalies and Spontaneous Magnetostriction on Rare-Earth Intermetallics with Cobalt and Iron. Handbook of Magnetic Materials/ Ed. K.H.J. Buschow (1995). Vol. 8.
- [16] К.П. Белов. Магнитоотрицательные явления и их технические приложения. Наука, М. (1987). 160 с.