

Влияние гидрирования на спин-переориентационные фазовые переходы и константы магнитной анизотропии монокристаллов $RFe_{11}Ti$ ($R = Lu, Ho, Er$)

© С.А. Никитин*, И.С. Терешина*, Ю.В. Скурский*,***, Н.Ю. Панкратов*,
К.П. Скоков**, В.В. Зубенко*, И.В. Телегина*

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

** Тверской государственный университет,
170000 Тверь, Россия

*** Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур,
53-421 Вроцлав, Польша

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

(Поступила в Редакцию 13 марта 2000 г.

В окончательной редакции 11 июня 2000 г.)

Исследована магнитная анизотропия и спин-переориентационные фазовые переходы в монокристаллах соединений $RFe_{11}Ti$ ($R = Lu, Ho, Er$) и монокристаллов их гидридов. Измерения проводились на емкостном магнитометре и магнитном анизометре. Константы магнитной анизотропии K_1 и K_2 определялись с помощью математической обработки экспериментальных кривых намагничивания на основе феноменологической теории процессов намагничивания анизотропных ферромагнетиков. Показано, что гидрирование оказывает сильное влияние на спин-переориентационные фазовые переходы, на величину и знак констант магнитной анизотропии. В соединении $HoFe_{11}Ti$ в результате гидрирования происходит смена знака константы магнитной анизотропии K_1 . Сделан вывод, что изменение атомного объема и осевого отношения c/a не может привести к наблюдаемым эффектам. Изменение констант магнитной анизотропии при гидрировании обусловлено в основном изменением взаимодействия квадрупольного момента электронной $4f$ -подоболочки ионов редкоземельных элементов с окружающими ионами кристаллической решетки, а также с валентными электронами и электронами проводимости.

Работа поддержана федеральной программой поддержки ведущих научных школ (грант № 00-15-96695) и грантом РФФИ № 99-02-17821.

Соединения $RFe_{11}Ti$, имеющие кристаллическую структуру типа $ThMn_{12}$, активно изучаются в ряде лабораторий [1–3]. Благодаря особенностям кристаллической и магнитной структуры, эти сплавы являются удобными модельными объектами для исследования фундаментальных проблем физики магнитных явлений.

Соединения $RFe_{11}Ti$ можно рассматривать как двух-подрешеточный магнетик [2]. Подрешетка редкоземельного металла (РЗМ) и подрешетка железа вносят свои вклады как в результирующую намагниченность, так и в результирующую анизотропию. Для легких РЗМ имеет место ферромагнитное упорядочение магнитных моментов обеих подрешеток, а в случае тяжелых РЗМ — ферримагнитное. При низких температурах вклад в результирующую анизотропию от подрешетки РЗМ является доминирующим, в то время как при высоких температурах — преобладает вклад от подрешетки Fe. Компенсация вкладов в анизотропию от двух подрешеток в некоторых соединениях, таких как $TbFe_{11}Ti$ и $DyFe_{11}Ti$, приводит к спин-переориентационным переходам (СПП) при изменении температуры [4,5].

Цель данной работы — подробное изучение влияния гидрирования на константы магнитокристаллической анизотропии соединений $RFe_{11}Ti$ ($R = Lu, Ho, Er$). Впервые для решения поставленной задачи проведены изме-

рения кривых намагничивания монокристаллов гидридов соединений $LuFe_{11}TiH$, $HoFe_{11}TiH$, $ErFe_{11}TiH$, которые сопоставлялись с аналогичными кривыми для исходных образцов монокристаллов $LuFe_{11}Ti$, $HoFe_{11}Ti$, $ErFe_{11}Ti$.

1. Технология приготовления образцов и методика измерений

Технология приготовления и контроль качества образцов $RFe_{11}Ti$ аналогичны приведенным ранее в работе [6]. Для магнитных измерений использовались образцы в виде монокристаллических блоков, имеющих разориентировку в пределах одного–двух градусов. Контроль кристаллов производился по рентгенограммам Лауэ. Образцам придавалась форма дисков (для измерений на анизометре) диаметром ~ 4 и толщиной ~ 0.3 – 0.4 mm. Плоскость дисков совпадала с кристаллографическими плоскостями (110) либо (001). Для измерения кривых намагничивания образцам придавалась форма шариков диаметром ~ 2 mm.

Гидрирование монокристаллов производилось по методике, о которой подробно сообщалось в предыдущей работе [7]. Содержание водорода в гидриде составляло для всех изученных составов приблизительно один атом

водорода на формульную единицу. При этом погрешность определения количества поглощенного водорода составляла $\delta = \pm 0.05$ атомов водорода на формульную единицу (at.H/f.u.).

Рентгенофазовый анализ гидридов проводили на дифрактометре "Дрон-2" (Cu- K_α) на порошковых образцах. Анализ показал, что исследуемые образцы являются однофазными и кристаллизуются в структурном типе ThMn_{12} с периодами решетки, хорошо согласующимися с литературными данными [8]. На дифрактограммах присутствуют отражения, соответствующие только этой структуре. Примесей α -железа, которые иногда существуют в богатых железом литых сплавах, на дифрактограммах не обнаружено.

Магнитные измерения проводились с помощью магнитного анизометра и емкостного магнетометра. Экспериментальные кривые механического вращающего момента измерялись на магнитном анизометре в интервале температур 77–700 К в магнитных полях до 13 кОе. Значения момента фиксировались через каждые 2 градуса угла поворота монокристалла относительно магнитного поля. Кривые намагничивания были получены с помощью емкостного магнетометра в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша) в области температур от 4.2 до 300 К в полях до 140 кОе.

Для определения констант магнитной анизотропии применялся метод, заключающийся в специальной математической обработке кривых намагничивания, измеренных вдоль легкого и трудного направлений с помощью теоретических соотношений, полученных на основе феноменологической теории процессов намагничивания анизотропных магнетиков [9].

2. Результаты измерений и обсуждение

2.1. Влияние гидрирования на магнитную анизотропию соединения $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$. На рис. 1 представлены кривые намагничивания монокристаллов $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$ и $\text{LuFe}_{11}\text{TiH}$ при 4.2 К. Видно, что намагниченность насыщения при гидрировании заметно возрастает ($\sim 10\%$). Кривая намагничивания, измеренная вдоль оси легкого намагничивания (ось c — кристаллографическое направление [001]), насыщается в сравнительно слабых полях, в то время как кривая намагничивания в поле, перпендикулярном оси c в базисной плоскости (направление [110]), достигает насыщения в полях, превышающих поле магнитной анизотропии, $H_A = 54$ для $\text{LuFe}_{11}\text{TiH}$ и 40 кОе для $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$. Константа магнитной анизотропии K_1 была найдена из соотношения

$$K_1 = H_A M_S / 2,$$

где M_S — намагниченность насыщения (магнитный момент на единицу объема).

Высокая ($K_1 = 1.9 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$) магнитокристаллическая анизотропия соединения $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$ является следствием частичного "размораживания" орбитального момента L ионов Fe в анизотропном локальном кристаллическом поле, которое сильно отличается для различных кристаллографических позиций. При этом составляющая орбитального момента L ориентируется вдоль направления легкого намагничивания, ориентируя в свою очередь суммарный спиновый момент за счет спин-орбитального взаимодействия.

Сделанное выше предположение о природе магнитокристаллической анизотропии подтверждается нейтронографическими исследованиями [10], которые показали что, к примеру, в соединении YFe_{11}Ti магнитные моменты, локализованные на атомах Fe, которые в структуре ThMn_{12} располагаются в трех неэквивалентных позициях $8i$, $8j$ и $8f$, равны 1.92, 2.28, $1.8\mu_B$ соответственно. Эти значения сильно отличаются от тех, которые наблюдаются у двух- и трехвалентных ионов железа (4 и $5\mu_B$ соответственно). Аналогичная ситуация, по-видимому, наблюдается и у соединения $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$. Отсюда следует, что магнетизм подрешетки железа имеет в определенной степени зонный характер.

Рассмотрим влияние гидрирования на температуру магнитного упорядочения соединения $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$. Известно [11], что гидрирование увеличивает межатомные расстояния и объем элементарной ячейки и в ряде соединений, таких как R_2Fe_{17} , приводит к сильному росту температуры Кюри. В соединении $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$ температура Кюри T_C определяется обменными взаимодействиями между Fe–Fe-атомами, поскольку ион лютетия не обладает локализованным магнитным моментом.

В нашей работе температура Кюри T_C определялась как температура наиболее резкого падения намагниченности при переходе из ферромагнитного состояния в парамагнитное в слабом магнитном поле. T_C для $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$ была найдена равной 490 К, что намного меньше, чем у металлического железа. Проведенный расчет межатомных расстояний в соединении $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$ показал, что самые короткие расстояния между атомами Fe существуют в парах $8f-8f$ и $8i-8i$ и равны 2.358 и 2.390 Å соответственно. При таких коротких расстояниях между Fe–Fe-атомами возможны отрицательные обменные взаимодействия. Гидрирование соединения $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$ приводит к заметному увеличению постоянной решетки a и объема элементарной ячейки V (относительное изменение объема $\Delta V/V \approx 1.6\%$) и лишь незначительно изменяет постоянную решетки c (см. табл. 1). В гидриде $\text{LuFe}_{11}\text{TiH}$ происходит значительное повышение температуры Кюри почти на 55 К. Увеличение T_C можно объяснить возрастанием энергии обмена при увеличении расстояний между атомами железа и атомного объема.

При введении водорода в кристаллическую решетку соединения $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$ (рис. 1) происходит также существенное увеличение намагниченности насыщения при $T = 4.2\text{K}$ ($\sigma_S = 130$ для $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$ и 144 emu/g для

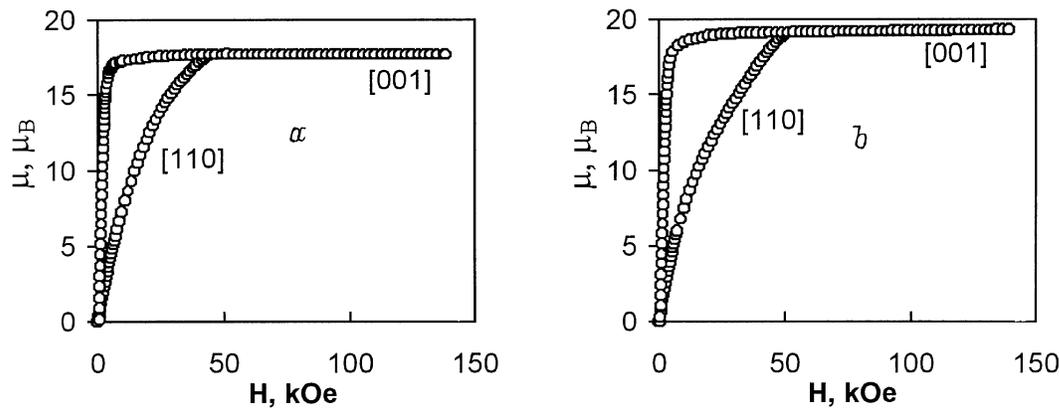


Рис. 1. Кривые намагничивания монокристаллов $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$ (a) и $\text{LuFe}_{11}\text{TiH}$ (b) вдоль направлений [001] и [110] при $T = 4.2$ К.

$\text{LuFe}_{11}\text{TiH}$). Наши исследования показали, что зависимость $\sigma_s(T)$ для соединения $\text{LuFe}_{11}\text{TiH}$ имеет типичный ферромагнитный характер, как и у исходного соединения с монотонным уменьшением намагниченности σ при нагреве.

Представляло также интерес получить информацию о характере эффектов, ответственных за изменение магнитной анизотропии при гидрировании. Известно, что в рамках одноионной теории для локализованных моментов выражение для константы магнитной анизотропии K_1 имеет вид [12]

$$K_1 \sim M_S^3 \cdot [1 - (c/a)^2]. \quad (1)$$

Однако оценка по этой формуле изменения K_1 вследствие изменения намагниченности с гидрированием и осевого отношения $\eta = c/a$ не приводит к удовлетворительным результатам. Из данных табл. 1 и формулы (1) вытекает, что следует ожидать изменения $K_1 \sim$ на 2.7%, в то время как экспериментально наблюдаемое изменение K_1 оказалось выше и составило $\sim 10\%$.

Из этого следует, что теория магнитной анизотропии, использующая приближение одноионной модели, в нашем случае является недостаточной. При гидрировании происходит не только изменение кристаллических полей, создаваемых зарядами окружающих ионов, но также возникают большие по величине эффекты другой природы.

Соединения $R\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ абсорбируют до двух атомов водорода на формульную единицу. При этом процесс внедрения легких элементов, таких как водород, можно рассматривать как процесс образования соединения $R\text{Fe}_{11}\text{TiH}_x$ (где x — концентрация водорода) с совершенно новыми магнитными свойствами (температу-

рой Кюри, намагниченностью насыщения, магнитной анизотропией). Атомы водорода могут располагаться в структуре ThMn_{12} в двух типах междоузлий: тетраэдрических и октаэдрических в зависимости от концентрации водорода. При малых концентрациях водорода ($x \leq 1$) атомы H располагаются в октаэдрических позициях, а при концентрациях водорода $x > 1$ атомы H начинают заполнять и тетраэдрические позиции. При гидрировании $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$ концентрация водорода составляла $x \approx 1$, следовательно, атомы водорода располагались в октаэдрических междоузлиях [13]. Из экспериментальных данных (см. табл. 1) следует, что при гидрировании происходит увеличение объема элементарной ячейки. Это приводит к сужению $3d$ -зоны коллективизированных $3d$ -электронов. Изменение локального окружения атомов Fe вследствие внедрения атомов водорода ослабляет валентную связь между атомами железа и перераспределяет электронную плотность валентных электронов [14] и электронов проводимости [15]. Именно этими эффектами, по-видимому, можно объяснить возрастание константы магнитной анизотропии $\text{LuFe}_{11}\text{TiH}$, которое наблюдается в настоящей работе.

Итак, проведенное исследование показало, что гидрирование монокристаллов $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$ привело к увеличению температуры Кюри, намагниченности насыщения и константы магнитной анизотропии K_1 .

2.2. Влияние гидрирования на магнитную анизотропию монокристалла $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$. Ионы Ho^{3+} в отличие от Lu^{3+} обладают локализованным магнитным моментом, отличным от нуля. Кристаллографические данные (параметры элементарной ячейки a и c , объем элементарной ячейки V) $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ и его

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки (a и c), объем элементарной ячейки (V), константа магнитной анизотропии K_1 и удельная намагниченность насыщения σ_s при $T = 4.2$ К для соединения $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$ и его гидрида

Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V/V, \%$	$K_1 \cdot 10^7, \text{erg/cm}^3$	T_C, K	H_A, kOe	$\sigma_s, \text{emu/g}$
$\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$	8.42	4.78	0.57	338.9	—	1.9	490	40	130
$\text{LuFe}_{11}\text{TiH}$	8.48	4.79	0.56	344.5	1.6	2.13	545	54	144

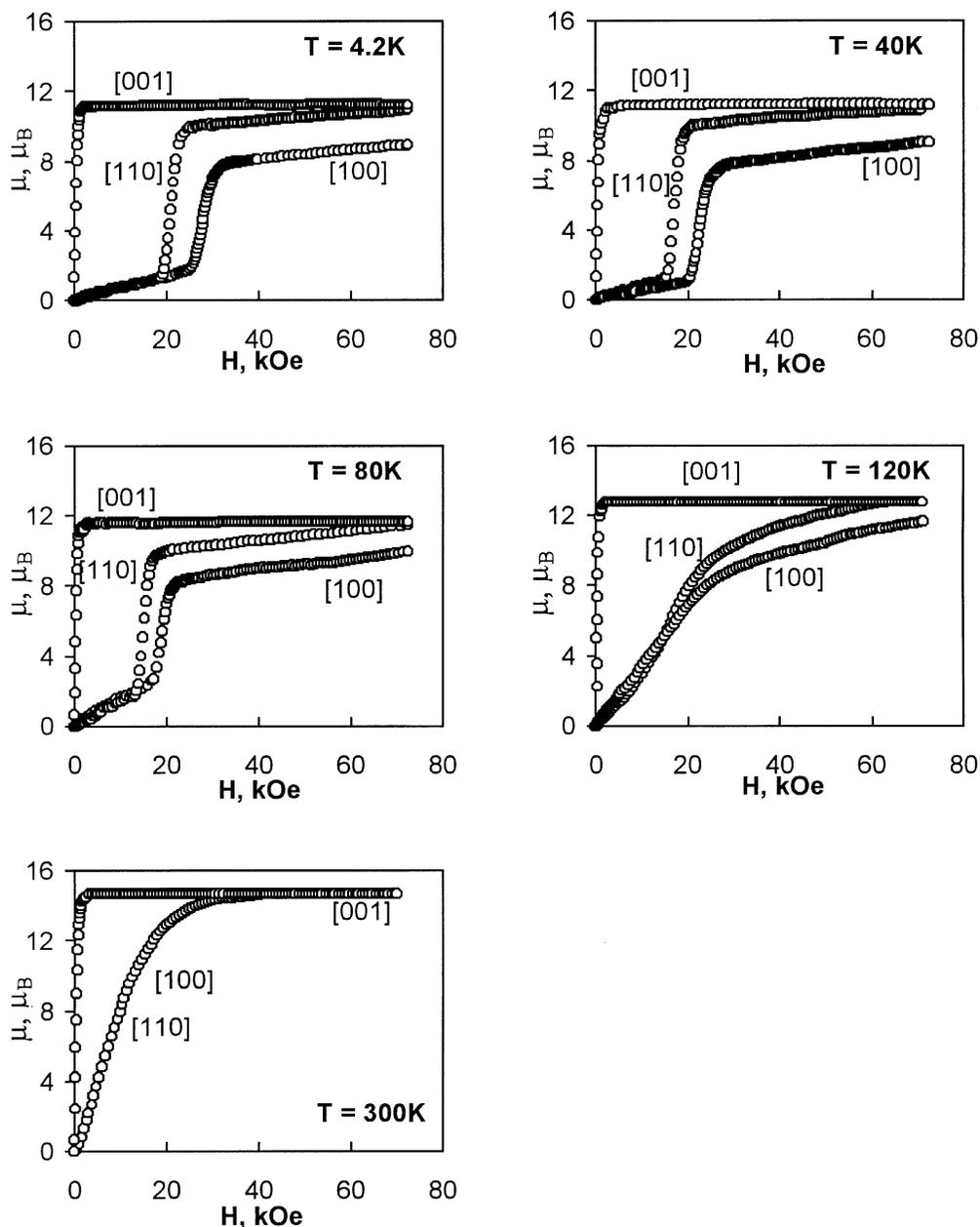


Рис. 2. Кривые намагничивания монокристалла $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ вдоль кристаллографических направлений [001], [110] и [100] при разных температурах.

гидрида помещены в табл. 2. Относительное изменение объема элементарной ячейки $\Delta V/V$ при гидрировании составляло 1.2%. Осевое отношение c/a , как и в случае $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$, слегка уменьшилось в результате внедрения атомов водорода в октаэдрические позиции.

Из измерений магнитных свойств и магнитной анизотропии, выполненных с помощью магнитного анизометра и магнетометра, следует, что монокристалл $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ обладает одноосной магнитной анизотропией во всем исследованном интервале температур от 4.2 К до температуры Кюри, что является аномальным для данного класса соединений. Это объясняется тем [4], что

в потенциал кристаллического поля, действующего на редкоземельный ион в случае Ho, вносят значительный вклад параметры кристаллического поля более высокого, чем второй, порядка, а именно четвертого и шестого.

Таблица 2. Кристаллографические данные для монокристалла $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ и его гидрида

Состав	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V/V, \%$
$\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$	8.46	4.75	0.5615	339.9	—
$\text{HoFe}_{11}\text{TiH}$	8.50	4.76	0.5600	343.9	1.2

На рис. 2 представлены полевые зависимости намагниченности для монокристалла $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$, измеренные при разных температурах вдоль оси легкого намагничивания [001] и осей [110] и [100] в базисной плоскости в полях до 70 кОе. Из рис. 2 следует, что $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ является высокоанизотропным магнетиком (поле магнитной анизотропии H_A заметно превышает 70 кОе при $T = 4.2$ К), причем H_A сильно уменьшается с повышением температуры (например, при $T = 300$ К $H_A = 35$ кОе).

На кривых намагничивания монокристалла $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ вдоль направлений [110] и [100] в базисной плоскости (рис. 2) наблюдается резкий скачок намагниченности в интервале температур 4.2–80 К при некоторых пороговых полях H_{cr} , что можно объяснить необратимым вращением вектора намагниченности при $H = H_{cr}$. Полученные аномальные зависимости намагниченности от магнитного поля подтверждаются опубликованными ранее экспериментальными данными [4] для монокристаллических образцов $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$. Следует отметить, что переходы при $H = H_{cr}$, сопровождающиеся резким скачком намагниченности, являются переходами первого рода. Эти переходы (First Order Magnetization Process — FOMP), изученные теоретически рядом исследователей [9,16], происходят в результате переброса вектора намагниченности между двумя неэквивалентными минимумами свободной энергии анизотропии в достаточно сильном магнитном поле. Теория процессов типа FOMP была детально рассмотрена для одноосных ферромагнетиков Асти и Болзони [9] при учете констант магнитной анизотропии вплоть до третьего порядка. Однако экспериментальное наблюдение таких переходов в интерметаллических соединениях РЗМ-Fe представляет определенные экспериментальные трудности вследствие необходимости иметь достаточно совершенные монокристаллы, сильные магнитные поля и низкие температуры. Предполагая, что в полях до 100 кОе сохраняется антипараллельная ориентация магнитных моментов подрешеток РЗМ и Fe, рассмотрим возможность описания экспериментальных кривых намагничивания на основе теоретических соотношений [9]. Наше предположение кажется достаточно обоснованным, так как приложенные магнитные поля значительно меньше обменных: обменное поле внутри подрешетки Fe составляет $8.1 \cdot 10^6$ Ое, а обменное поле между подрешетками равно $2.7 \cdot 10^6$ Ое.

Согласно теории [9], при намагничивании одноосного ферромагнетика перпендикулярно тетрагональной оси c выражение для полной энергии с учетом констант анизотропии первого K_1 , второго K_2 и третьего K_3 порядков записывается в виде

$$F = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta - HM_S \sin \theta, \quad (2)$$

где θ — угол между вектором намагниченности M_S и осью c . Уравнение равновесия $dF/d\theta = 0$ записывается соответственно

$$HM_S = 2 \sin \theta (K_1 + 2K_2 \sin^2 \theta + 3K_3 \sin^4 \theta). \quad (3)$$

При использовании нормализованных переменных $h = 2H/|H_{A1}|$ и $m = M/M_S = \sin \theta$ ($H_{A1} = 2K_1/M_S$) получаем

$$h = 2m(1 + 2xm^2 + 3ym^4)K_1/|K_1|, \quad (4)$$

где $x = K_2/K_1$ и $y = K_3/K_1$.

Согласно [9], могут осуществляться два типа индуцированных магнитным полем переходов первого рода: а именно FOMP-1 и FOMP-2, которые различаются конечным состоянием намагниченности. При FOMP-1 происходит резкий скачок намагниченности в состояние насыщения. При FOMP-2 намагниченность в конечном состоянии не достигает насыщения и условием перехода является равенство энергии в конечном и начальном состояниях. При намагничивании перпендикулярно оси c (в базисной плоскости) условие перехода первого рода записывается в виде

$$\begin{aligned} K_1 m_1^2 + K_2 m_1^4 + K_3 m_1^6 - HM_S m_1 \\ = K_1 m_2^2 + K_2 m_2^4 + K_3 m_2^6 - HM_S m_2, \end{aligned} \quad (5)$$

где m_1 и m_2 — относительные значения намагниченности для начала и конца перехода. Оба значения подчиняются условию устойчивости. Отсюда получается система уравнений

$$\begin{aligned} (m_1 + m_2) + x(m_1^2 + m_2^2) + y\{(m_1^2 + m_2^2)^2 + m_1^2 m_2^2\} &= hK_1/|K_1|, \\ h &= 2m_1(1 + 2xm_1^2 + 3ym_1^4)K_1/|K_1|, \\ h &= 2m_2(1 + 2xm_2^2 + 3ym_2^4)K_1/|K_1|. \end{aligned} \quad (6)$$

Критические поля и намагниченность в области перехода определяются соотношениями

$$\begin{aligned} h_{cr} &= \frac{2}{5}A \left[2 - \frac{17x^2 + x\sqrt{60y - 11x^2}}{30y} \right], \\ m_1 &= \frac{A - D}{2}, \quad m_2 = \frac{A + D}{2}, \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} A &= \left[\frac{-3x + \sqrt{60y - 11x^2}}{10y} \right]^{1/2}, \\ D &= \left[\frac{-5x - \sqrt{60y - 11x^2}}{6y} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Для соединений $R\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ с тетрагональной симметрией при низких температурах существенный вклад в энергию магнитной анизотропии вносят константы анизотропии в базисной плоскости второго K'_2 и третьего K'_3 порядков. С учетом анизотропии в базисной плоскости энергию (2) можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} F &= K_1 \sin^2 \theta + (K_2 + K'_2 \cos 4\varphi) \sin^4 \theta \\ &+ (K_3 + K'_3 \cos 4\varphi) \sin^6 \theta - HM_S \sin \theta. \end{aligned} \quad (9)$$

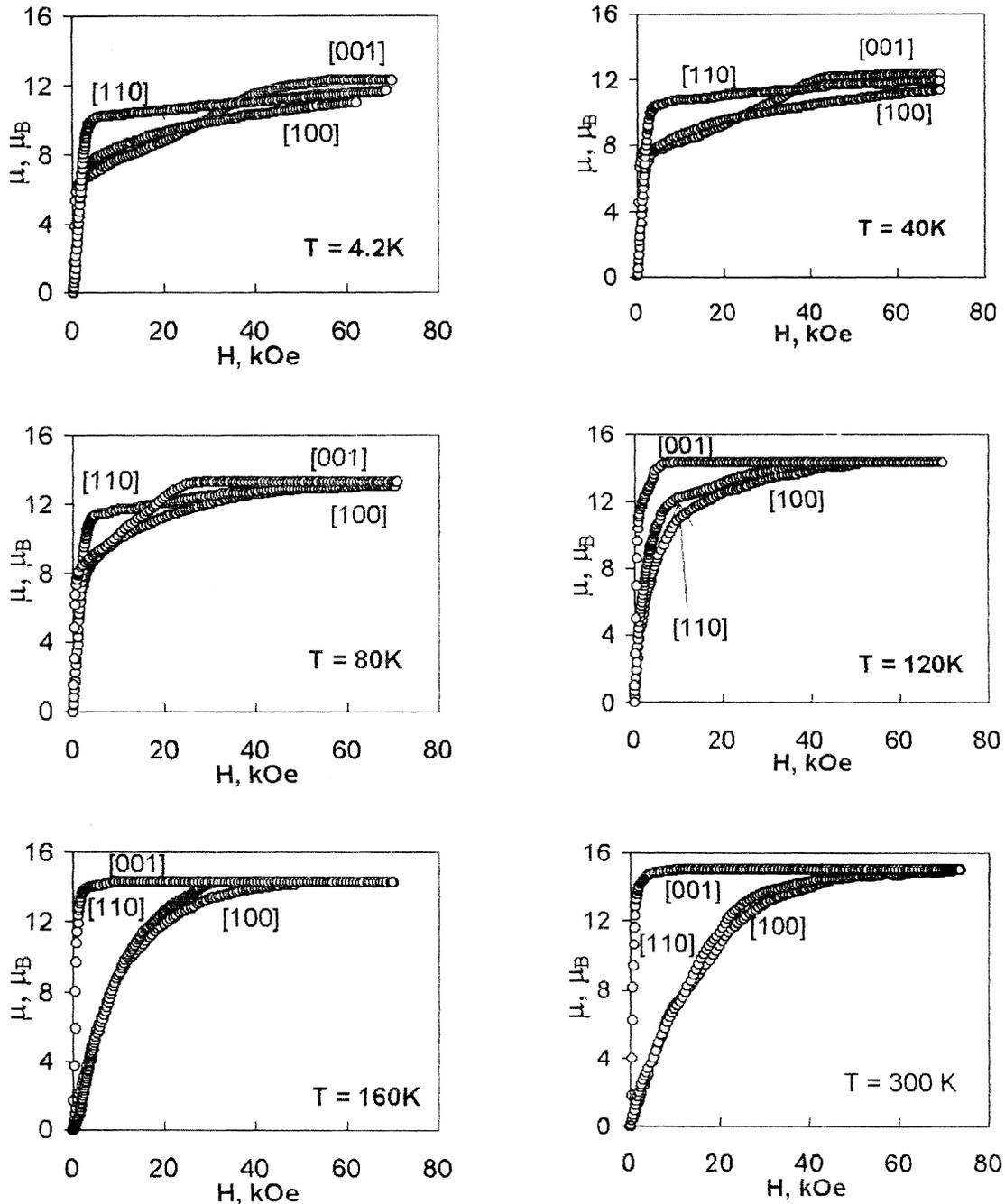


Рис. 3. Кривые намагничивания монокристалла $\text{HoFe}_{11}\text{TiH}$ вдоль кристаллографических направлений [001], [110] и [100] при разных температурах.

Для направления [100] $\cos 4\varphi = 1$ и в выражении для полной энергии можно использовать эффективные константы $(K_2 + K'_2)$ и $(K_3 + K'_3)$. Аналогично для направления [110] $\cos 4\varphi = -1$, и эффективные константы будут иметь вид $(K_2 - K'_2)$ и $(K_3 - K'_3)$.

Исходя из экспериментальных значений h_{cr} , m_1 и m_2 , с помощью математической обработки полученных результатов на основе приведенных выше формул мы получили следующие значения констант магнитокристаллической анизотропии для $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ при $T = 4.2\text{ K}$:

$$K_1 = 4.7 \cdot 10^7, K_2 = -9.1 \cdot 10^7, K_3 = 6.8 \cdot 10^7, K'_2 = 1.0 \cdot 10^7 \text{ и } K'_3 = -2.2 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3.$$

Как видно из рис. 3, на полевых зависимостях намагниченности $\text{HoFe}_{11}\text{TiH}$ не наблюдаются пороговые поля, что указывает на отсутствие в гидриде фазовых переходов первого рода при намагничивании. В этом случае расчет констант магнитной анизотропии может быть сделан при математической обработке кривой намагничивания $\sigma(H)$ вдоль оси [001] на основе уравнений, следующих из теории [9]. При намагничивании вдоль

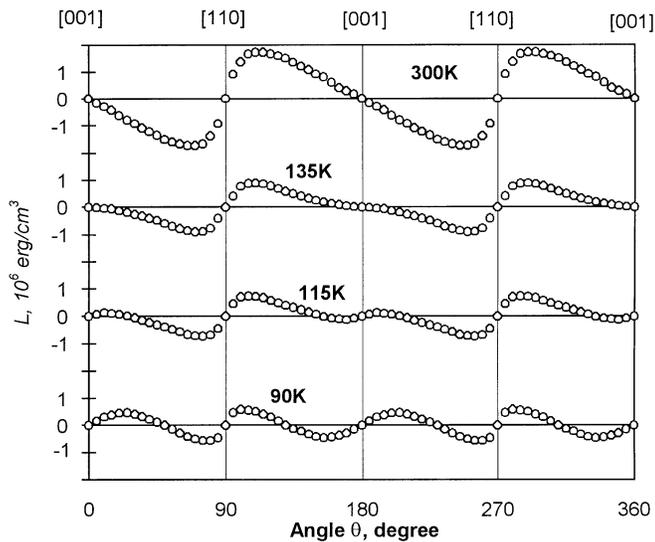


Рис. 4. Экспериментальные кривые механических вращающих моментов L для монокристалла $\text{HoFe}_{11}\text{TiH}$ в магнитном поле $H = 13 \text{ kOe}$ при различных температурах.

оси c выражение для полной энергии имеет вид

$$F = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta - HM_S \cos \theta, \quad (10)$$

а уравнение равновесия $dF/d\theta = 0$ записывается соответственно

$$HM_S = -2 \cos \theta (K_1 + 2K_2 \sin^2 \theta + 3K_3 \sin^4 \theta). \quad (11)$$

При использовании нормализованных переменных $m = M/M_S = \cos \theta$ и $H_{A1} = 2K_1/M_S$ можно получить

$$H = -H_{A1} m \left(1 + 2x(1 - m^2) + 3y(1 - m^2)^2 \right). \quad (12)$$

В этом случае можно надежно определить только константу K_1 , поскольку теория [9] не учитывает анизотропию в базисной плоскости. Поле насыщения определяется из уравнения (12) при $m = 1$

$$H(m = 1) = H_{A1} = 2K_1/M_S. \quad (13)$$

Согласно нашим экспериментальным данным (рис. 2 и 3), магнитная анизотропия для монокристаллов $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ и $\text{HoFe}_{11}\text{TiH}$ в базисной плоскости в области низких температур ($T < 120 \text{ K}$) выражена довольно резко. Кривые намагничивания вдоль осей $[100]$ и $[110]$ в базисной плоскости отличаются друг от друга в области полей $H > H_{cr}$, кроме того, для этих кристаллографических направлений отличаются значения критических полей в $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$. Так, для направления $[110]$ $H_{cr} = 21 \text{ kOe}$, а для направления $[100]$ $H_{cr} = 28 \text{ kOe}$ при $T = 4.2 \text{ K}$. Корректный учет анизотропии в базисной плоскости требует дальнейшего развития теории. Однако для оценки изменения константы магнитной анизотропии K_1 гидрида $\text{HoFe}_{11}\text{TiH}$ можно использовать приведенные выше теоретические соотношения (13), поскольку полевая зависимость намагниченности вдоль оси легкого намагничивания не зависит от наличия магнитной

анизотропии в базисной плоскости. Обработка кривых вдоль направлений $[110]$ и $[001]$ на основе формулы (11) приводит для гидрида при температуре $T = 4.2 \text{ K}$ к следующим значениям констант: $K_1 = -1.52 \cdot 10^7$, $(K_2 - K_2') = -1.96 \cdot 10^7$ и $(K_3 - K_3') = 2.05 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$.

Учитывая полученные выше результаты, рассмотрим более детально рис. 3. Из рисунка видно, что ход кривых намагничивания в гидриде $\text{HoFe}_{11}\text{TiH}$ изменяется довольно значительно по сравнению с исходным составом $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$. При $T = 300 \text{ K}$ кривые имеют вид, характерный для одноосного состояния, а именно тетрагональная ось c является осью легкого намагничивания, в то время как оси $[110]$ и $[100]$ в базисной плоскости являются осями трудного намагничивания. При охлаждении ниже температуры 140 K кривые трансформируются, что связано с явлением спиновой переориентации. Направление осей легкого (ОЛН) и трудного намагничивания (ОТН) изменяется при дальнейшем понижении температуры (рис. 3), а именно при $T < 80 \text{ K}$ осью легкого намагничивания становится ось $[110]$, лежащая в базисной плоскости. Следовательно, происходят кардинальные изменения характера магнитной анизотропии, которые можно объяснить образованием конусной структуры у гидрида $\text{HoFe}_{11}\text{TiH}$ в районе низких температур. Как показано выше, гидрирование приводит к изменению не только величины, но и знака первой константы магнитной анизотропии K_1 . Отсутствие насыщения на кривой $\sigma(H)$ вдоль направлений $[110]$ и $[100]$ при $T = 4.2 \text{ K}$ обусловлено вращением магнитного момента из положения локальных минимумов энергии магнитной анизотропии к направлению магнитного поля.

Из кривых механических вращающих моментов $L(\theta)$, измеренных в широком температурном диапазоне, удалось определить для $\text{HoFe}_{11}\text{TiH}$ температуру спиновой переориентации $T_{SR} = 140 \text{ K}$. На рис. 4 представлены экспериментальные кривые $L(\theta)$, измеренные в плоскости (010) при различных температурах в поле $H = 13 \text{ kOe}$. При $T = 300 \text{ K}$ кристаллографические направления $[001]$ ($L = 0$ и $\partial L/\partial \theta < 0$) и $[110]$ ($L = 0$ и $\partial L/\partial \theta > 0$) являются осями легкого и трудного намагничивания соответственно. При уменьшении температуры ниже $T_{SR} = 140 \text{ K}$ происходит СПП, о чем свидетельствует появление дополнительных максимумов и минимумов вблизи направления $[001]$. Характер кривых $L(\theta)$ указывает на наличие фазового перехода второго рода: ОЛН — конус ОЛН при понижении температуры.

Таблица 3. Магнитные данные для монокристалла $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ и его гидрида

Состав	$\sigma_s, \text{emu/g}$		T_c, K	T_{SR}, K	Направление легкого намагничивания	
	4.2 K	300 K			4.2 K	300 K
$\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$	75.2	76.5	518	—	ось c	ось c
$\text{HoFe}_{11}\text{TiH}$	83.3	93	561	140	Конус ОЛН	ось c

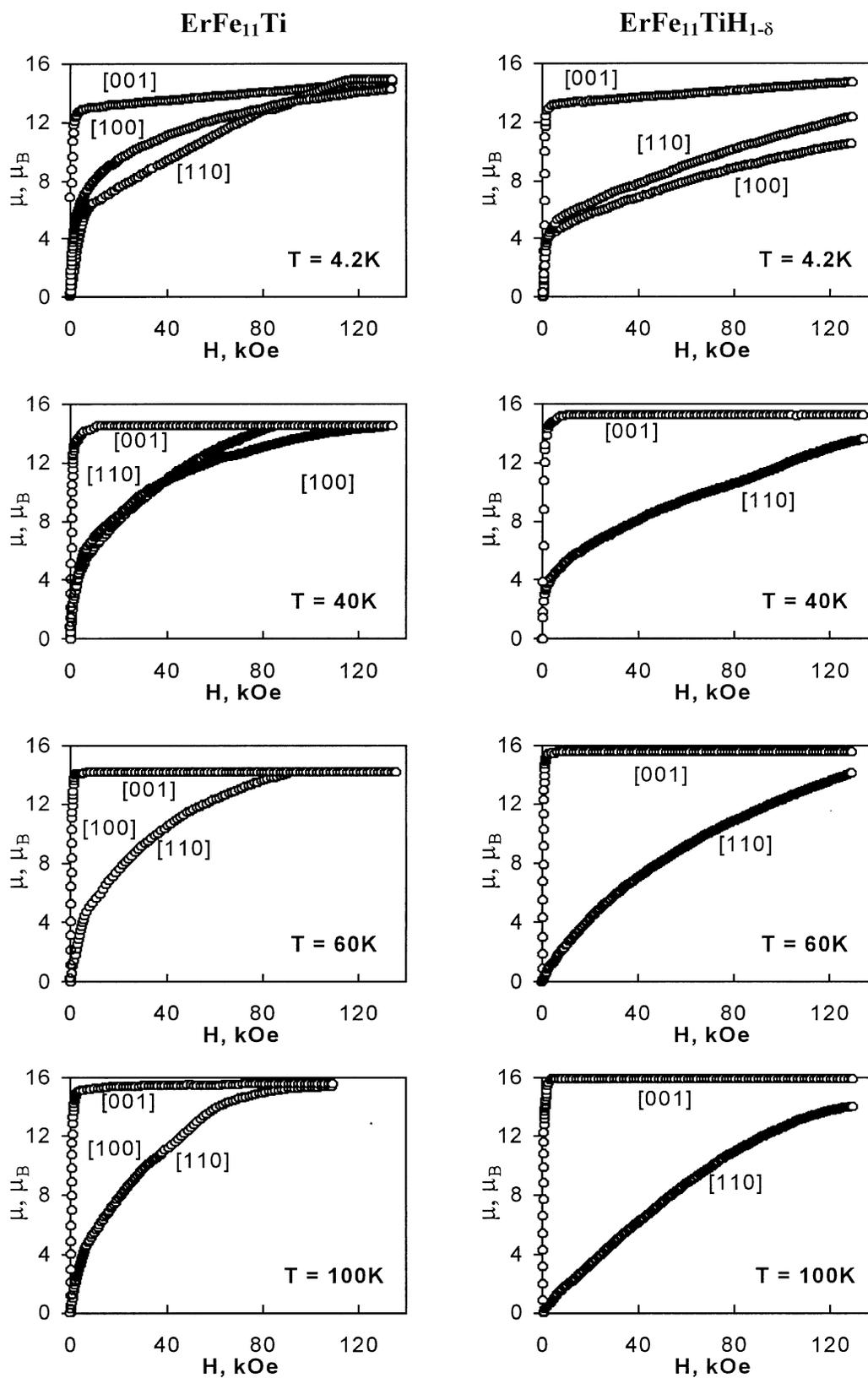


Рис. 5. Кривые намагничивания монокристаллов $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ и $\text{ErFe}_{11}\text{TiH}$ вдоль кристаллографических направлений [001], [110] и [100] при разных температурах.

Таблица 4. Структурные и магнитные свойства монокристалла $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ и его гидроида

Состав	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V/V, \%$	T_C, K	$\sigma_S, \text{emu/g}$		T_{SR}, K
							295 K	77 K	
$\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$	8.480	4.775	0.563	343.4	—	515	96	81	50
$\text{ErFe}_{11}\text{TiH}$	8.507	4.781	0.562	346.0	0.8	563	99	86	41

Итак, анализ кривых намагничивания $\sigma(H)$ в области температур 4.2–300 К также свидетельствует, что при понижении температуры $T < 140$ К константа магнитной анизотропии K_1 изменяет знак ($K_1 > 0$ при $T > T_{SR}$ и $K_1 < 0$ при $T < T_{SR}$), и при $T < 140$ К осью легкого намагничивания становится направление $[110]$. В гидроиде $\text{HoFe}_{11}\text{TiH}$ отсутствуют пороговые поля и, что чрезвычайно важно, при $T < 80$ К направление $[001]$ не является направлением легкого намагничивания. Кроме того, полученные результаты указывают, что при охлаждении происходит очень сильное возрастание магнитной анизотропии в базисной плоскости (001) , которая сравнивается и, по-видимому, даже превышает анизотропию в плоскости (110) .

Таким образом, в результате проведения комплексного исследования, можно утверждать, что в гидроиде $\text{HoFe}_{11}\text{TiH}$ при охлаждении образца действительно происходит спин-переориентационный переход: ОЛН — конус ОЛН. Основные магнитные характеристики (температура Кюри, намагниченность насыщения, температура СПП) $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ и его гидроида представлены в табл. 3.

2.3. Влияние гидрирования на магнитную анизотропию соединения $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$. Магнитные свойства монокристаллов $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ изучались ранее в полях до 12 кОе [17]. Магнитные свойства $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ и его гидроида были изучены в полях до 240 кОе [18] на ориентированных в магнитном поле порошковых образцах. Цель нашего исследования — изучение магнитных свойств на монокристаллах $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ и его гидроида $\text{ErFe}_{11}\text{TiH}$ в магнитных полях до 140 кОе в области низких температур от 4.2 до 100 К. В табл. 4 помещены полученные нами структурные и основные магнитные характеристики указанных выше образцов.

На рис. 5 представлены изотермы намагниченности монокристалла $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ для различных кристаллографических направлений. Видно, что осью легкого намагничивания является направление $[001]$. Вдоль осей $[100]$ и $[110]$ кривые намагничивания имеют резко нелинейный характер и характеризуются наличием на кривых $\sigma(H)$ в области полей $H \sim 10$ кОе излома. Излом можно объяснить наличием проекции магнитного момента на базисную плоскость в отсутствие поля, т.е. существованием конуса ОЛН. При возрастании температуры кривая $\sigma(H)$ становится более линейной, что указывает на уменьшение проекции момента на базисную плоскость при нагревании. Данные, полученные ранее [17], указывают на схлопывание конуса легкого намагничивания при $T > 60$ К. Это утверждение не противоречит нашим экспериментальным результатам.

Значения констант магнитной анизотропии, определенных по методу [9] для соединения $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$, составляют $K_1 = -4.6 \cdot 10^7$ и $K_2 = 18.4 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$.

Для более точного определения температуры СПП были проведены исследования температурной зависимости восприимчивости [19] как исходного состава $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$, так и его гидроида. Результаты измерений даны в табл. 4, из которой видно что гидрирование смещает температуру перехода в сторону более низких температур.

При гидрировании $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ магнитная анизотропия монокристалла увеличивается. Наиболее сильное влияние гидрирование оказывает на константу магнитной анизотропии K_1 , а именно $K_1 = -3.67 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$, в то время как $K_2 = 18.3 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$ изменяется незначительно. На кривых $\sigma(H)$ при $T = 4.2$ К отчетливо наблюдается наличие конуса осей легкого намагничивания, что проявляется в наличии спонтанной составляющей магнитного момента не только вдоль оси $[001]$, но и вдоль осей $[110]$ и $[100]$. Эти спонтанные моменты могут быть найдены экстраполяцией кривых $\sigma(H)$ к $H \rightarrow 0$. Угол раствора конуса можно определить как $2\theta_0 = 2 \arctg(\sigma_{0\parallel}/\sigma_{0\perp})$, где значения $\sigma_{0\parallel}$ и $\sigma_{0\perp}$ суть значения спонтанных магнитных моментов, измеренные вдоль тетрагональной оси и в базисной плоскости. Для соединения $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ при $T = 4.2$ К $\theta_0 = 22^\circ$ в результате гидрирования угол раствора конуса уменьшается и θ_0 становится равным 18° . По нашим магнитным данным можно сделать заключение, что в гидроиде $\text{ErFe}_{11}\text{TiH}$ возникновение конусной структуры происходит при более низкой температуре, а именно при $T \approx 40$ К, что согласуется с измерениями магнитной восприимчивости, выполненными на этих же монокристаллах [19].

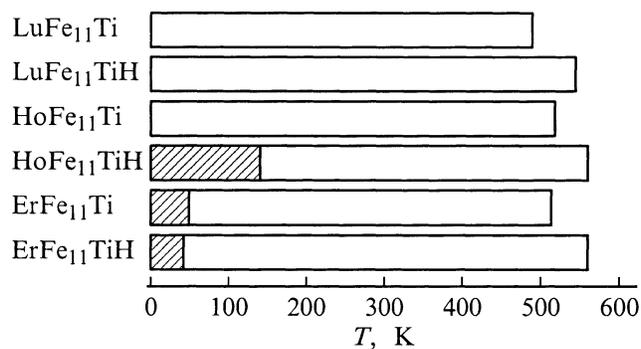


Рис. 6. Магнитные фазовые диаграммы соединений $R\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ ($R = \text{Lu}, \text{Ho}, \text{Er}$) и их гидроидов. Заштрихованные области — конус ОЛН, назштрихованные — $M \parallel c$.

Таким образом, по результатам проведенных измерений построены магнитные фазовые диаграммы для монокристаллов $R\text{Fe}_{11}\text{Ti}$, где $R = \text{Lu}, \text{Ho}, \text{Er}$ (рис. 6). Видно, что соединения $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$ и $\text{LuFe}_{11}\text{TiH}$ являются одноосными магнетиками. Гидрирование приводит к усилению одноосной магнитной анизотропии железной подрешетки. В соединении $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ не наблюдается СПП и ось c является осью легкого намагничивания во всем исследованном интервале температур магнитного упорядочения, а в соединении $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$, наоборот, наблюдается СПП конус ОЛН–ОЛН при повышении температуры при $T_{SR} = 50 \text{ K}$. Вычисленный при 4.2 K вклад в константу K_1 от редкоземельной подрешетки гольмия оказался положительным ($K_{1\text{Ho}} > 0$), а от подрешетки эрбия, наоборот, отрицательным ($K_{1\text{Er}} < 0$). Согласно модели одноионной анизотропии для соединений $R\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ в случае, когда $R = \text{Sm}, \text{Tm}, \text{Nd}, \text{Tb}$ и Dy , знак K_{1R} совпадает со знаком фактора Стивенса α_J . Для исследованных нами соединений $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ и $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ вклады в K_{1R} от ионов Ho^{3+} ($\alpha_J < 0$) и Er^{3+} ($\alpha_J > 0$) противоположны по знаку фактора Стивенса. Это можно объяснить тем, что в потенциал кристаллического поля, действующего на редкоземельный ион в случае Ho и Er, вносят большой вклад параметры магнитокристаллического взаимодействия порядка более высокого, чем второй, вследствие чего при низких температурах константа магнитной анизотропии K_2 превышает по абсолютной величине K_1 , а в случае $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ образуется конусная структура при $T < 50 \text{ K}$. При гидрировании происходит усиление магнитной анизотропии подрешетки железа, однако еще большее влияние гидрирование оказывает на магнитную анизотропию подрешетки РЗМ, приводя к значительному изменению констант магнитной анизотропии K_1 и K_2 , в том числе к смене знака константы K_1 в случае $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$, а также, по-видимому, к соответствующему изменению параметров магнитокристаллического взаимодействия. В результате гидрирования в соединении $\text{HoFe}_{11}\text{TiH}$ при нагревании при температуре $T_{SR} = 140 \text{ K}$ появляется СПП конус ОЛН–ОЛН. В соединении $\text{ErFe}_{11}\text{TiH}$ гидрирование приводит к увеличению области одноосных состояний, и СПП сдвигается в сторону низких температур ($T_{SR} = 41 \text{ K}$).

Все эти изменения происходят на фоне возрастания атомного объема в среднем $\sim 1.2\%$ (хотя в зависимости от сорта РЗМ наблюдаются отклонения от этого значения) и могли бы быть связаны с изменением расстояния между атомами железа и РЗМ. Однако данные [20] о влиянии гидростатического давления на константы магнитной анизотропии для соединения $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ показывают, что величина $\partial K / \partial p$ близка к нулю. Поэтому можно сделать вывод, что изменение атомного объема и осевого отношения c/a не могут привести к наблюдаемым эффектам, таким как изменение знака констант магнитной анизотропии при гидрировании. Главным вкладом в этот эффект является вклад, обусловленный изменением кристаллического поля, а именно градиента электрического поля, в месте расположения РЗ иона при введении водорода в кристаллическую решетку. Эти поля

воздействуют на анизотропную $4f$ -подоболочку РЗ иона, которая обладает отличным от нуля квадрупольным моментом, при наличии у ионов Ho и Er орбитального момента $4f$ -слоя $L \neq 0$. Известно, что атомы водорода размещаются в кристаллической решетке $R\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ (тетрагональная структура типа ThMn_{12}) в октаэдрических пустотах при ($x \leq 1$), расположенных на тетрагональной оси c , что индуцирует дополнительные электрические поля, действующие на РЗ ион.

Атомы внедрения модифицируют вклады в градиент электрического поля, обусловленные изменением взаимодействия электронной $4f$ -подоболочки с окружающими ионами, а также с валентными электронами $5s^2 5p^6$ и электронами проводимости [14,15].

Мы выражаем благодарность В.Н. Вербецкому и А.А. Саламовой за гидрирование монокристаллов.

Список литературы

- [1] K.Yu. Guslienko, X.C. Kou, R. Grossinger. *J. Magn. Magn. Mater.* **150**, 383 (1995).
- [2] B.-P. Hu, H.-S. Li, J.M.D. Coey. *Phys. Rev.* **B41**, 4, 2221 (1990).
- [3] A.V. Andreev, N.V. Kudrevatykh, S.M. Razgonyaev, E.N. Tarasov. *Physica* **B183**, 379 (1993).
- [4] C. Abadia, P.A. Algarabel, B. Garcia-Landa, A. del Moral, N.V. Kudrevatykh, P.E. Markin. *J. Phys.: Condens. Matter.* **10**, 349 (1998).
- [5] И.С. Терешина, И.В. Телегина, К.П. Скоков. *ФТТ* **40**, 4, 699 (1998).
- [6] I.S. Tereshina, S.A. Nikitin, T.I. Ivanov, K.P. Skokov. *J. Alloys Comp.* **275–277**, 625 (1998).
- [7] С.А. Никитин, И.С. Терешина, В.Н. Вербецкий, А.А. Саламова. *ФТТ* **40**, 2, 285 (1998).
- [8] O. Isnard, S. Miraglia, M. Guillot, D. Fruchart. *J. Alloys Comp.* **275–277**, 637 (1998).
- [9] G. Asti, F. Bolzoni. *J. Magn. Magn. Mater.* **20**, 29 (1980).
- [10] Y.-C. Yang, H. Sun, L.-S. Kong. *J. Appl. Phys.* **64**, 10, 5968 (1988).
- [11] J.M.D. Coey, H. Sun, D.P.E. Hurley. *J. Magn. Magn. Mater.* **101**, 301 (1991).
- [12] F. Bolzoni, J.P. Gavigan, D. Givord, H.S. Li, O. Moze, L. Pareti. *J. Magn. Magn. Mater.* **66**, 158 (1987).
- [13] D. Fruchart, S. Miraglia. *J. Appl. Phys.* **69**, 8, 5578 (1991).
- [14] R. Coehoorn, K.H.J. Buschow. *J. Appl. Phys.* **69**, 8, 5590 (1991).
- [15] V.Yu. Irkhin, Yu.P. Irkhin. *Phys. Rev.* **B57**, 11, 2697 (1998).
- [16] А.И. Мицек, Н.П. Колмакова, Д.И. Сирота. *ФММ* **38**, 1, 35 (1974).
- [17] A.V. Andreev, V. Sechovsky, N.V. Kudrevatykh, S.S. Sigaev, E.N. Tarasov. *J. Less-Common Metals* **144**, L21 (1988).
- [18] O. Isnard, M.J. Guillot. *J. Appl. Phys.* **83**, 11, 6730 (1998).
- [19] I.S. Tereshina, S.A. Nikitin, V.N. Verbetsky, A.A. Salamova, V.N. Nikiforov, L.A. Ponomarenko. VI International Conference "Hydrogen materials science and chemistry of metal hydrides". Abstracts book. Katsively, Yalta, Ukraine (1999). P. 144.
- [20] Z. Arnold, J. Kamarad, O. Mikulina, C. Garcia-Landa, C. Abadia, M.R. Ibarra, N.V. Kudrevatykh. *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197**, 748 (1999).