

## Азотсодержащие соединения типа $RFe_{11}TiN_x$ ( $R = Gd, Lu$ )

© И.С. Терещина<sup>\*,\*\*</sup>, Г.А. Бескоровайная<sup>\*\*</sup>, Н.Ю. Панкратов<sup>\*\*,\*\*\*</sup>, В.В. Зубенко<sup>\*\*</sup>, И.В. Телегина<sup>\*\*</sup>,  
В.Н. Вербецкий<sup>\*\*</sup>, А.А. Саламова<sup>\*\*</sup>

\* Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова,  
117119 Москва, Россия

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

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

(Поступила в Редакцию 9 января 2002 г.)

Исследованы структура и магнитные свойства азотсодержащих соединений  $RFe_{11}TiN$  ( $R = Gd, Lu$ ). Измерения проводились на магнитометре в магнитных поля до 100 кОе, в температурном интервале от 4.2 до 750 К, на монокристаллических образцах  $RFe_{11}TiN$  и на свободных порошках, помещенных в керамическую капсулу  $RFe_{11}TiN$ , а также на ориентированных во внешнем магнитном поле образцах. Найдено, что азотирование приводит к возрастанию температуры Кюри и намагниченности насыщения. Изученные образцы являются одноосными во всем интервале температур магнитного упорядочения. Магнитная анизотропия уменьшается в результате азотирования. Показано, что в рамках модели локальной анизотропии уменьшение константы магнитной анизотропии  $K_1$  можно объяснить перераспределением электронной плотности вблизи кристаллографических позиций, занимаемых атомами железа.

Работа поддержана Федеральной программой поддержки ведущих научных школ (грант № 00-15-96695), Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 99-02-17821 и 01-02-06490).

Азотсодержащие соединения железа с редкоземельными металлами (РЗМ) типа  $RFe_{11}TiN_x$  со структурой типа  $ThMn_{12}$  обладают свойствами, делающими их перспективными в качестве материалов для постоянных магнитов [1]. Структура этих соединений состоит из двух подрешеток, а именно подрешеток РЗМ и  $3d$ -переходного металла. Магнитные свойства подрешетки железа обычно изучают на соединении с немагнитными РЗМ, такими как иттрий и лютеций. Ранее в работе [2] были достаточно подробно изучены магнитные свойства соединений  $YFe_{11}TiN_x$  ( $x = 0.1$ ). Целью настоящей работы явилось изучение влияния азота на структуру и магнитные свойства соединений  $LuFe_{11}Ti$  и  $GdFe_{11}Ti$ . Исследование соединения на основе гадолиния вызывает особый интерес, поскольку ион  $Gd^{3+}$  не имеет орбитального момента и, следовательно, при исследовании магнитокристаллической анизотропии (МКА) данного соединения эффектом влияния кристаллического поля на редкоземельную подрешетку можно пренебречь. К тому же температура перехода в магнитоупорядоченное состояние (температура Кюри  $T_C$ ) у соединения  $GdFe_{11}Ti$  является самой высокой среди соединений типа  $RFe_{11}Ti$ , в то время как у соединения  $LuFe_{11}Ti$ , наоборот, самой низкой.

Структура типа  $ThMn_{12}$  является объемно-центрированной тетрагональной решеткой (пространственная группа  $I4/mmm$ ) с ячейкой, содержащей две формульные единицы. В ряду двойных соединений с железом  $RFe_{12}$  структура типа  $ThMn_{12}$  не существует. Однако при небольших добавках третьего компонента реализуется устойчивая структура с формулой  $RFe_{11}T$ , где  $T$  — стабилизирующая добавка, в нашем случае  $Ti$ . Атомы  $Fe$  и  $Ti$  занимают позиции  $8f$ ,  $8i$ ,  $8j$ , атомы РЗМ —

позиции  $2a$ . Внедрение атомов азота возможно [3] в позиции  $2b$ , это соответствует соседству с двумя атомами РЗМ и окружению четырьмя атомами железа из положения  $8j$ . Такое расположение азота должно привести к увеличению объема элементарной ячейки, упорядочению валентных связей атомов-компонент сплава и значительному изменению магнитных свойств, которое и было исследовано в данной работе в широком интервале температур (от 4.2 К до  $T_C$ ) и магнитных полей.

### 1. Технология приготовления образцов и методика измерений

Сплавы  $RFe_{11}Ti$  выплавлялись методом высокочастотной индукционной плавки в среде особо чистого аргона при давлении  $P = 1.1$  atm. в установке „Донец-1“. В качестве исходных компонентов использовалось железо чистотой 99.9%,  $Gd, Lu$  — 99.5%, титан — 99.9%. Массы металлов в шихте относительно расчетных значений не превышались в связи с относительно низким давлением насыщенных паров при температурах синтеза  $\sim 1600^\circ C$ .

Синтез нитридов поликристаллических образцов  $RFe_{11}Ti$  проводили при температурах 500–600°C и давлениях до 50 atm. Образцы предварительно измельчались, и размер частиц порошкообразного образца не превышал 5  $\mu m$ . Это позволило получать достаточно однородные по содержанию азота образцы. Для расчета количества поглощенного азота использовали уравнение Ван-дер-Ваальса:  $p(V - nb) = nRT$ , где  $b$  — коэффициент Ван-дер-Ваальса, равный 38.6  $cm^3/mol$ ;  $p$  — давление азота в системе, atm.;  $R$  — универсальная газовая

Структура и магнитные свойства соединений  $RFe_{11}TiN_x$  ( $R = Gd, Lu; x = 0.1$ ) при  $T = 4.2$  К

Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V/V, \%$	$T_C, \text{К}$	$\sigma_S, \text{emu/g}$	$K_1 \cdot 10^{-7}, \text{erg/cm}^3$	$K_2 \cdot 10^{-7}, \text{erg/cm}^3$
$LuFe_{11}Ti$	8.53	4.74	345	—	490	138	1.92	—
$LuFe_{11}TiN$	8.62	4.77	354	2.8	738	160	1.77	—
$GdFe_{11}Ti$	8.54	4.81	351	—	602	99	1.25	0.56
$GdFe_{11}TiN$	8.67	4.80	361	2.8	> 750	110	0.41	0.40

постоянная,  $82 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $V$  — объем азота,  $\text{cm}^3$ ;  $T$  — температура, К;  $n$  — количество азота, mol. Из исходных интерметаллических соединений были приготовлены нитриды с концентрацией азота один атом на формульную единицу.

Структурные исследования и контроль качества образцов, как исходных, так и азотированных, производились с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2 в  $\text{Cu}$ -излучении на порошковых образцах. Было показано, что в нитридах  $RFe_{11}TiN$  ( $R = Gd, Lu$ ) сохраняется тетрагональная структура типа  $\text{ThMn}_{12}$ . Объем элементарной ячейки увеличивается по сравнению с исходными составами приблизительно на 2,8% в случае азотирования. При этом образцы являются однофазными, отражения  $\alpha\text{-Fe}$  на дифрактограммах не обнаружены. Полученные параметры решеток для  $GdFe_{11}TiN$  хорошо согласуются с известными литературными данными. Данные по  $LuFe_{11}TiN$  получены впервые (см. таблицу).

Изучение магнитных свойств проводилось на монокристаллах в случае исходных сплавов и на свободных порошках, помещенных в керамические капсулы, в случае нитридов, а также не ориентированных в статическом магнитном поле ( $\sim 7 \text{ kOe}$ ) частицах порошка  $RFe_{11}TiN$ . Ориентация порошинок фиксировалась с помощью эпоксидной смолы. Образцам придавалась форма шариков, что обеспечивало корректный учет размагничивающего фактора образцов. Температура Кюри ( $T_C$ ) исследуемых составов определялась с помощью термомагнитного анализа. Температурные зависимости намагниченности получены на маятниковом магнитометре в полях до  $12 \text{ kOe}$  в интервале температур  $78\text{--}750 \text{ K}$ . Полевые зависимости намагниченности получены в области температур от  $4.2$  до  $300 \text{ K}$  в полях до  $100 \text{ kOe}$  с помощью емкостного магнитометра в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша).

## 2. Результаты измерений и обсуждение

Нами установлено, что температура Кюри при азотировании заметно возрастает. Так, для соединения  $LuFe_{11}Ti$  температура Кюри возрастает от значения  $T_C = 490 \text{ K}$  для исходного состава до  $T_C = 738 \text{ K}$  для нитрида  $LuFe_{11}TiN$ . Точное измерение  $T_C$  нитридов с гадолинием произвести не удалось, так как в районе температуры  $750 \text{ K}$  происходило ярко выраженное

необратимое уменьшение намагниченности, которое при охлаждении полностью не восстанавливалось. Это свидетельствует либо о том, что атомы внедрения при данной температуре покидают кристаллическую решетку  $GdFe_{11}Ti$ , либо о том, что при данной температуре происходит разложение образцов. Значение температуры Кюри исходного соединения  $GdFe_{11}Ti$  составляет  $T_C = 602 \text{ K}$ . Как уже отмечалось, это самое высокое значение для всей серии соединений  $RFe_{11}Ti$ , однако, намного меньше, чем  $T_C$  чистого  $\text{Fe}$  ( $T_C \sim 1050 \text{ K}$ ). Такое значительное снижение  $T_C$  по сравнению с чистым железом связано с антиферромагнитным обменным взаимодействием между отдельными атомами в подрешетке  $\text{Fe}$  в данных соединениях. Известно [4], что, если расстояния между атомами  $\text{Fe}$  меньше критического значения  $2.42 \text{ Å}$ , обменное взаимодействие в парах  $\text{Fe}\text{--}\text{Fe}$  имеет отрицательный знак; в соединениях  $RFe_{11}Ti$  между атомами  $\text{Fe}$  в узлах  $8f$  расстояние меньше критического. При внедрении азота решетка расширяется и расстояния между атомами  $\text{Fe}$  становятся больше критического, усиливается обменное взаимодействие в парах  $\text{Fe}\text{--}\text{Fe}$ , вследствие чего и увеличивается  $T_C$ .

Нами исследованы температурные и полевые зависимости намагниченности соединений  $RFe_{11}Ti$  и их нитридов. На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности соединений  $GdFe_{11}Ti$ ,  $GdFe_{11}TiN$ , а для сравнения показан состав  $GdFe_{11}TiH$ . Видно, что при азотировании намагниченность резко возросла (см. таблицу). При гидрировании, как видно из рис. 1, намагниченность также возросла, но на меньшую величину. Известно, что в результате гидрирования объем

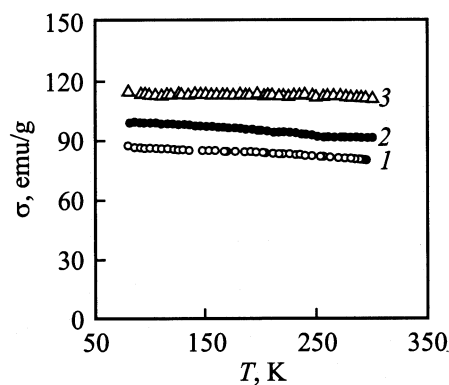
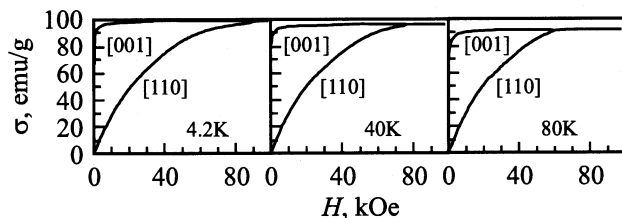
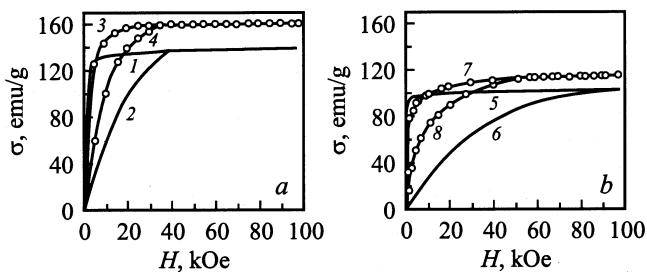


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности насыщения соединений 1 —  $GdFe_{11}Ti$ , 2 —  $GdFe_{11}TiH$ , 3 —  $GdFe_{11}TiN$ .



**Рис. 2.** Кривые намагниченности монокристалла  $GdFe_{11}Ti$ , измеренные вдоль кристаллографических направлений  $[100]$  и  $[110]$  при температурах 4,2, 40 и 80 К.



**Рис. 3.** Полевые зависимости намагниченности, измеренные при 4,2 К: *a* — для  $LuFe_{11}Ti$  (1 — вдоль ОЛН, 2 — вдоль ОТН) и для нитрида  $LuFe_{11}TiN$  (3, 4); *b* — для  $GdFe_{11}Ti$  (5, 6) и его нитрида  $GdFe_{11}TiN$  (7, 8).

элементарной ячейки возрастает в среднем приблизительно на 1%, в то время как при азотировании он возрастает на 3%. Итак, прослеживается следующая закономерность: с увеличением объема элементарной ячейки возрастает и намагниченность соединений. То же самое наблюдается и у соединений с  $Lu$  [5].

Магнитные моменты атомов железа в структуре  $ThMn_{12}$  относительно невелики. Средний магнитный момент, к примеру для  $LuFe_{11}Ti$ , составляет  $1.77\mu_B$  (у чистого железа  $\mu_{Fe} = 2.2\mu_B$ ). При этом для позиций  $8i$ ,  $8j$ ,  $8f$  значения магнитных моментов, локализованных на атомах Fe, составляет 1.99, 1.76, 1.51 (в единицах  $\mu_B$ ) соответственно.

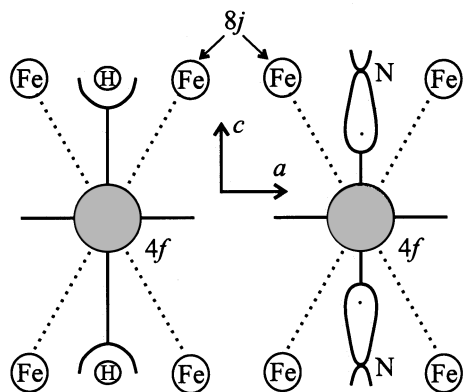
При азотировании, согласно литературным данным [6], происходит увеличение магнитных моментов в позициях  $8i$ ,  $8j$ ,  $8f$ , вследствие сужения  $3d$ -зоны в результате объемного расширения, что ведет к суммарному росту намагниченности, который наблюдается на опыте. Таким образом, основным фактором, приводящим к возрастанию намагниченности можно считать именно расширение решетки вследствие внедрения атомов азота в октаэдрические междоузлия.

На рис. 2 представлены кривые намагничивания, измеренные вдоль разных кристаллографических направлений в полях до 100 кОе при температурах 4,2, 40 и 80 К для исходного состава  $GdFe_{11}Ti$ . Из рис. 2 видно, что осью легкого намагничивания (ОЛН) является ось  $[001]$ , а осью трудного намагничивания (ОТН) — ось  $[110]$ . Эффективное поле магнитной анизотропии

при  $T = 4.2$  К равно  $H_0 = 90$  кОе; с ростом температуры оно уменьшается достаточно быстро и уже при  $T = 80$  К составляет 60 кОе. Аналогичные кривые, полученные нами для монокристалла  $LuFe_{11}Ti$ , приведены в работе [7]. В данных соединениях в отличие от соединений  $R_2Fe_{17}$  [8] анизотропии намагниченности насыщения не наблюдается.

На рис. 3 представлены полевые зависимости намагниченности, измеренные вдоль ОЛН и ОТН при  $T = 4.2$  К, для соединений  $LuFe_{11}Ti$  и  $GdFe_{11}Ti$  и их нитридов. Как видно, при азотировании намагниченность насыщения возрастает, в то время как эффективное поле анизотропии уменьшается, однако все исследованные соединения остаются одноосными. Следует отметить, что в соединениях с иттрием, когда стабилизирующей добавкой является молибден, при азотировании происходит смена знака константы магнитной анизотропии  $K_1$  и соединение  $YFe_{11}MoN$  имеет плоскостной тип анизотропии [9], в то время как в соединениях с титаном сохраняется осевой тип анизотропии (константа  $K_1$  уменьшается в соединении  $YFe_{11}TiN$  [2]). Эти данные говорят о достаточно сильном влиянии стабилизирующей добавки на величину константы магнитной анизотропии  $K_1$ . Для определения констант МКА в нашем случае использован метод Сексмита и Томпсона [10], заключающийся в специальной математической обработке кривых намагничивания, измеренных вдоль легкого и трудного направлений. Значения констант анизотропии для исходных соединений и их нитридов при  $T = 4.2$  К приведены (в таблице). Из таблицы видно, что константы магнитной анизотропии  $K_1$  уменьшаются после азотирования, как для  $LuFe_{11}TiN$ , так и для  $GdFe_{11}TiN$ .

Один из подходов к объяснению МКА основан на первопринципных расчетах. Однако следует сразу отметить, что редкоземельные соединения представляют собой достаточно сложные объекты для стандартных методов зонной теории. Несмотря на последние успехи зонной теории [11], дающие правильно только порядок величины энергии анизотропии, точные вычисления чрезвычайно затруднительны, поэтому по-прежнему остается очень полезным простое качественное рассмотрение явления МКА, основанное на физически ясной картине точечных зарядов. Согласно данной модели на ионы в кристалле действует кристаллическое электростатическое поле, потенциал которого  $V(r)$  создается зарядами соседних ионов. Высокая одноосная МКА исходных соединений  $RFe_{11}Ti$  с немагнитными РЗ и Gd (орбитальный момент  $4f$ -оболочки ионов гадолиния равен нулю), возможно, является следствием частичного „размораживания“ орбитального момента  $L$  ионов железа в анизотропном локальном кристаллическом поле, которое сильно отличается для различных кристаллографических позиций Fe ( $8i$ ,  $8j$  и  $8f$ ). При этом небольшой „размороженный“ момент (составляющая орбитального момента  $L$ ) ориентируется вдоль ОЛН, ориентируя в свою очередь суммарный спиновый момент за счет спин-орбитального взаимодействия [12].



**Рис. 4.** Схема взаимодействия  $4f$ -электронного слоя РЗ иона и ионов Fe в позиции  $8j$  с атомами внедрения (водорода и азота).

В результате азотирования МКА в соединениях  $\text{LuFe}_{11}\text{TiN}$  и  $\text{GdFe}_{11}\text{TiN}$  уменьшается. Это может быть связано либо с уменьшением орбитального момента  $L$  ионов железа, либо с изменением локального кристаллического поля при появлении атомов азота в ближайшем окружении. Константу магнитной анизотропии  $K_1$  исходных соединений  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$  можно представить как сумму трех парциальных констант, вносящих вклады от трех кристаллографически неэквивалентных позиций ионов Fe  $8i$ ,  $8j$  и  $8f$  [9],

$$K_1(T) = K_{1i} + K_{1j} + K_{1f}.$$

При введении атомов азота в кристаллическую структуру  $\text{TmMn}_{12}$  легкие элементы внедрения располагаются ближе всего к позиции  $8j$ , тем самым оказывая сильное влияние на ионы Fe именно в этой позиции, вызывают гибридизацию  $d$ -состояний ионов Fe и  $p$ -состояний атомов азота и перераспределение электронной плотности. Как уже отмечалось [13], атомы водорода и азота занимают в структуре  $\text{ThMn}_{12}$  одинаковые положения  $2b$  вдоль кристаллографической оси  $c$  и по-разному изменяют градиент электрического поля в месте расположения РЗ иона, ориентируя при этом квадрупольный момент (и связанный с ним магнитный момент) РЗ иона вдоль оси  $c$  или перпендикулярно ей в зависимости от фактора Стивенса  $\alpha_J$  РЗ иона.

В работе [13] было подробно изучено влияние гидрирования и азотирования на МКА для соединений  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$  в случае, когда  $R$  — магнитный РЗ ион. По-видимому, градиент электрического поля по-разному изменяется и в месте расположения ионов Fe в позициях  $8j$  (рис. 4). В центре рисунка находится РЗ ион (Gd или Lu) со сферическим распределением электронной плотности  $4f$ -слоя. В ближайшем окружении к РЗ иону находятся ионы железа в позиции  $8j$ , обладающие, вероятно, небольшим „размороженным“ орбитальным моментом и расположенные в непосредственной близости от атомов внедрения H и N. Известно [14], что ионы азота в металлах сохраняют жесткие  $2p$ -орбитали, которые слабо деформируются кристаллической решеткой, так как

$p$ -электрон достаточно сильно связан с анионом N. В то же время при гидрировании водород создает электронные состояния с низкой энергией, в которые достаточно легко переходят электроны из  $3d$ -зоны. В результате гидрирования и азотирования наблюдается увеличение магнитного момента в позициях  $8j$ , однако, водород и азот оказывают противоположное влияние на МКА. Введение атомов водорода в кристаллическую решетку, по-видимому, ведет к возрастанию значения парциальной константы магнитной анизотропии  $K_j$ , что приводит к возрастанию полной константы  $K_1$  [5], и, наоборот, при введении азота в октаэдрические пустоты значение  $K_{1j}$  уменьшается и, как следствие, уменьшается полная константа  $K_1$  в соединениях  $\text{LuFe}_{11}\text{TiN}$  и  $\text{GdFe}_{11}\text{TiN}$ .

Итак, изменение магнитной анизотропии в разном направлении при гидрировании и азотировании соединений  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$  ( $R = \text{Y, Gd, Lu}$ ) можно объяснить тем, что градиент электрического поля в позициях  $8j$  ионов Fe сильно отличается при введении атомов водорода и азота из-за различия в распределении электронной плотности вокруг атомов H и N.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность К.П. Скокову за изготовление образцов, Ю.В. Скурскому за помощь при проведении экспериментов, а также С.А. Никитину за плодотворное обсуждение полученных результатов.

## Список литературы

- [1] С.П. Ефименко, Ю.К. Ковнеристый, И.М. Миляев. Физика и химия обработки материалов 3, 82 (1998).
- [2] J. Yang, Sh. Dong, W. Mao, P. Xuan, Y. Yang. J. Phys. **B205**, 341 (1995).
- [3] Y. Yang, X. Zhang, L. Kong, Q. Pan. Sol. State Commun. **78**, 4, 313 (1991).
- [4] I.B. Goodenough. Magnetism and the Chemical Bond. Interscience Publ., N. Y. (1963).
- [5] I.S. Tereshina, S.A. Nikitin, N.Yu. Pankratov, G.A. Bezkorovajnaya, A.A. Salamova, V.N. Verbetsky, T. Mydlarz, Yu.V. Skourski. J. Magn. Magn. Mater. **231**, 213 (2001).
- [6] Q.-n. Qi, Y.P. Li, J.M.D. Coey. J. Phys. Condens. Matter **4**, 8209 (1992).
- [7] С.А. Никитин, И.С. Терешина, Ю.В. Скурский, Н.Ю. Панкратов, К.П. Скоков, В.В. Зубенко, И.В. Телегина. ФТТ **43**, 2, 279 (2001).
- [8] С.А. Никитин, И.С. Терешина, Н.Ю. Панкратов, Е.А. Терешина, Ю.В. Скурский, К.П. Скоков, Ю.Г. Пастушенков. ФТТ **43**, 9, 1651 (2001).
- [9] E. Tomey, D. Fruchart, J.L. Soubeyroux. IEEE Trans. Magn. **30**, 2, 684 (1994).
- [10] W. Sucksmith, J.E. Thompson. Proc. Roy. Soc. **A225**, 362 (1954).
- [11] S. Buck, M. Fahnle. J. Magn. Magn. Mater. **166**, 2, 297 (1997).
- [12] С.А. Никитин, И.С. Терешина, В.Н. Вербецкий, А.А. Саламова. ФТТ **40**, 2, 285 (1998).
- [13] С.А. Никитин, И.С. Терешина, В.Н. Вербецкий, А.А. Саламова. Металлы **1**, 86 (2001).
- [14] В.К. Григорович. Металлическая связь и структура металлов. Наука, М. (1988). 296 с.