

УДК 538.22:537.311.31

## СПИН-ПЕРЕОРИЕНТАЦИОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА $RFe_{12-x}M_x$

В. Ю. Иванов, П. Стефанский<sup>1</sup>

*Проведены измерения магнитной восприимчивости, намагниченности в слабых и сильных магнитных полях и электросопротивления ряда соединений типа  $RFe_{12-x}M_x$  ( $R$  – редкоземельный элемент,  $M = Si, Cr, V$ ). Обнаружены аномалии физических свойств, характерные для спин-переориентационных фазовых переходов и процессов намагничивания первого рода. Экспериментальные результаты сравниваются с расчетами, выполненными в приближении молекулярного поля, и данными других авторов.*

Интерес к тройным соединениям, основанным на тетрагональной структуре типа  $ThMn_{12}$ , возник около 10 лет назад в связи с возможностью их использования в качестве новых материалов для постоянных магнитов, альтернативных соединениям типа  $R_2Fe_{14}B$ , где  $R$  – редкоземельный элемент (РЗЭ). Такие соединения на основе железа имеют общую формулу  $RFe_{12-x}M_x$  и существуют при  $1 \leq x \leq 4$  (величина  $x$  зависит от элемента  $M$ ). Немагнитный элемент  $M$  ( $Ti, V, Cr, Mo, W, Al, Si$ ) выполняет роль стабилизатора, поскольку соединения  $RFe_{12}$  в "чистом" виде не существуют.

Исследования показали, что хотя данные соединения и имеют достаточно высокие значения температуры Кюри, намагниченности насыщения, а в ряде случаев и довольно большую коэрцитивную силу, по магнитным характеристикам они уступают соединениям типа  $R_2Fe_{14}B$ . Оказалось, что эти соединения обладают рядом интересных

<sup>1</sup>Институт молекулярной физики Польской академии наук, Познань, РП.

магнитных свойств, что делает их привлекательными модельными веществами для изучения характера обменных взаимодействий и магнитокристаллической анизотропии в сложных многокомпонентных соединениях.

Некоторые аспекты, касающиеся кристаллической структуры данных соединений, их магнитных свойств, а также перспектив использования в качестве материалов для постоянных магнитов, отражены в обзорах [1, 2].

В структуре типа  $ThMn_{12}$  элементарная ячейка содержит 26 атомов, причем РЗЭ занимают узлы и центры тетрагональных призм, а другие атомы – три типа позиций:  $8(i)$ ,  $8(j)$  и  $8(f)$ . При небольших  $x$  атомы  $d$ -металлов ( $Ti, V, Mo, W, Re, Cr$ ) преимущественно заполняют позиции  $8(i)$ , а атомы  $s$ - $p$ -элементов ( $Al, Si$ ) – позиции  $8(f)$  и  $8(j)$ .

Для описания магнитных свойств соединений обычно используется гамильтониан вида

$$H = H_{ex} + H_{cf}, \quad (1)$$

где  $H_{ex}$  описывает обменное взаимодействие, которое в свою очередь содержит обменные интегралы  $J_{Fe-Fe} > J_{R-Fe} > J_{R-R}$  (последним членом, как правило, можно пренебречь);  $H_{cf}$  описывает влияние электрического поля кристаллической решетки. Его обычно разлагают в ряд

$$H_{cf} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 + \dots, \quad (2)$$

где  $O_n^m$  – эквивалентные операторы Стевенса;  $B_n^m = \Theta_n \langle r^n \rangle A_n^m$ ;  $\Theta_n$  – факторы Стевенса ( $\alpha_j, \beta_j, \gamma_j$  для  $n = 2, 4, 6$ , соответственно [3]);  $\langle r^n \rangle$  – радиальные интегралы Хартри-Фока [4];  $A_n^m$  – параметры кристаллического поля.

Выражение для первой константы анизотропии будет иметь вид

$$K_1 = -\frac{3}{2} \alpha_j \langle r^2 \rangle A_2^0 O_2^0 + 5\beta_j \langle r^4 \rangle A_4^0 O_4^0 - \frac{21}{2} \gamma_j \langle r^6 \rangle A_6^0 O_6^0. \quad (3)$$

Аналогичные выражения получаются и для констант анизотропии более высокого порядка.

Первый член этого разложения обычно существенно больше остальных и именно он определяет знак константы анизотропии. Суммарная анизотропия  $3d$ -подрешеток – одноосная с осью легкого намагничивания (ОЛН), направленной вдоль тетрагональной оси с кристаллической решетки (положительный вклад в  $K_1$ ). Если вклад от  $R$ -подрешетки

отрицательный, возникает конкуренция вкладов. Поскольку при низких температурах этот вклад обычно преобладает над вкладом от  $3d$ -подрешетки, при понижении температуры возможны спин-переориентационные переходы, при которых суммарный магнитный момент будет отклоняться от оси  $c$  на угол вплоть до  $90^\circ$ , т.е. будут возникать либо конические структуры, либо вещество из легкоосного станет легкоплоскостным.

Поскольку для данного класса веществ  $A_2^0 < 0$ , знак  $K_1$  определяется знаком  $\alpha_j$  - первого фактора Стевенса. Как было показано в работах [5 - 7], в соединениях  $RFe_{10}M_2$  с  $M = Si, Cr, V$ ,  $\alpha_j < 0$  для  $Nd, Tb, Dy$  и  $Ho$  и  $\alpha_j > 0$  для  $Sm, Er$  и  $Tm$ . Отсюда следует, что спин-переориентационный переход при изменении температуры можно ожидать в первой группе соединений и его не должно быть во второй.

Экспериментальное и теоретическое исследование таких спин-переориентационных фазовых переходов составляет одну из задач проводимых нами исследований.

Из экспериментально измеренных значений намагниченности следует, что, как и в других соединениях переходных  $3d$ -элементов с редкоземельными элементами, суммарный магнитный момент РЗЭ  $J$  параллелен суммарному магнитному моменту атомов железа в случае легких РЗМ ( $J = L - S$ , где  $L, S$  и  $J$  - квантовые числа орбитального, спинового и полного моментов) и антипараллелен, т.е. связан ферримагнитно, в случае тяжелых РЗМ ( $J = L + S$ ). Ферримагнитное упорядочение может трансформироваться в сильных магнитных полях в неколлинеарные магнитные структуры, т.е. возможно существование индуцированных магнитным полем фазовых переходов. Экспериментальное исследование намагниченности в сильных магнитных полях до  $140 \text{ кЭ}$  являлось другой нашей задачей.

### Методика эксперимента

Соединения  $RFe_{10}Si_2, RFe_{10}Cr_2$  ( $R = Y, Cd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ ),  $Dy_{1-x}Tm_xFe_{10}Si_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) и  $DyFe_{12-x}V_x$  ( $1,5 \leq x \leq 4$ ) синтезировались в Институте молекулярной физики Польской академии наук индукционной плавкой стехиометрических смесей компонентов (чистота не хуже 99,9 вес %) в охлаждаемых водой медных тиглях в атмосфере аргона. Слитки переплавлялись несколько раз для получения лучшей однородности. Затем образцы заворачивались в танталовую фольгу и отжигались в кварцевой ампуле, заполненной аргоном, при  $900^\circ C$  в течение двух недель, после чего быстро охлаждались до комнатной температуры. Рентгенограммы порошков, снятые с использованием излучения  $Cu K_\alpha$ , свидетельствуют о наличии в образцах только одной структуры типа  $TbMn_{12}$ .

Измерения дифференциальной магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}$  проводились индукционным методом на частоте 245 Гц с амплитудой переменного поля порядка нескольких десятых долей эрстеда. Намагниченность в сильных (до 140 кЭ, производимых на установке "Соленоид" ИОФ РАН) и слабых (до 1 кЭ) магнитных полях измерялась на вибрационном магнитометре с большой амплитудой вибраций на частоте 25 Гц [8]. Магнитные характеристики измерялись либо на поликристаллических образцах произвольной формы с массой от 30 до 120 мг, либо на порошках, заполняющих цилиндрические ампулы из оргстекла.

Для измерения электросопротивления из слитков на электроискровом станке вырезались образцы в виде прямоугольных параллелепипедов со средними размерами  $4 \times 0,6 \times 0,6$  мм<sup>3</sup>. В качестве электрических контактов использовалась подваренная электроискровым методом медная проволока диаметром 0,05 мм. Электросопротивление измерялось четырехточечным методом на постоянном токе с автоматической коммутацией направления тока. Все измерения были автоматизированы с использованием компьютера IBM PC AT.

### Результаты и обсуждение

*Спин-переориентационные переходы в отсутствие поля.* Проведенные ранее экспериментальные исследования в целом подтвердили вывод о наличии спин-переориентационных переходов в соединениях с  $\alpha_j < 0$ , однако по данным разных авторов и количество фазовых переходов, и температуры, при которых они наблюдаются, сильно расходятся [9 – 12], особенно в системе  $RFe_{10}Si_2$ . Более того, спин-переориентационный переход был обнаружен в  $ErFe_{10}V_2$  [11, 12] и  $ErFe_{11}Ti$  [13, 14], у которых  $\alpha_j > 0$ , что объяснялось влиянием членов более высокого порядка в разложении (3).

Наличие спин-переориентационного перехода обычно устанавливалось по максимумам на температурных зависимостях начальной магнитной восприимчивости, измеренной в поликристаллах или порошках на переменном токе, либо намагниченности, измеренной в слабых полях. Вместе с тем, другие методы, такие как эффект Мессбауэра, показывают, что наличие аномалий на кривых  $\chi_{ac}(T)$  еще не обязательно свидетельствует о наличии спин-переориентационного фазового перехода [10].

Мы провели исследования температурных зависимостей дифференциальной магнитной восприимчивости (в том числе при приложении постоянного подмагничивающего поля), намагниченности и электросопротивления поликристаллических образцов ряда соединений типа  $RFe_{12-x}M_x$  ( $M = Si, Cr, V$ ).

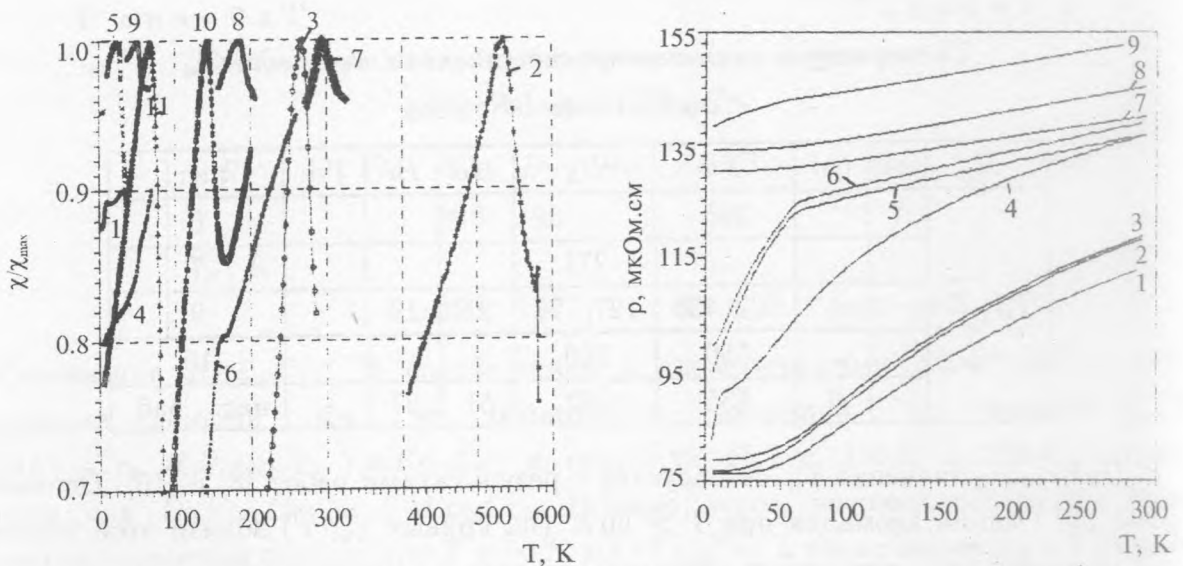


Рис. 1. Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости соединений: 1 –  $GdFe_{10}Si_2$ ; 2 –  $TbFe_{10}Si_2$ ; 3 –  $DyFe_{10}Si_2$ ; 4 –  $HoFe_{10}Si_2$ ; 5 –  $ErFe_{10}Si_2$ ; 6 –  $TmFe_{10}Si_2$ ; 7 –  $TbFe_{10}Cr_2$ ; 8 –  $DyFe_{10}Cr_2$ ; 9 –  $ErFe_{10}Cr_2$ ; 10 –  $DyFe_{10}V_2$ ; 11 –  $DyFe_8V_4$ .

Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления соединений:  $RFe_{10}Cr_2$  ( $R = Tb$  (1)),  $Tm$  (2),  $Dy$  (3) и  $RFe_{10}Si_2$  ( $R = Gd$  (4),  $Ho$  (5),  $Dy$  (6),  $Tb$  (7),  $Y$  (8),  $Tm$  (9)).

На рис. 1 приведены фрагменты зависимостей  $\chi_{ac}(T)$  в области аномального поведения, а на рис. 2 – температурные зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  некоторых из исследованных образцов. Температуры  $T_{sr}$ , при которых наблюдаются достаточно явные аномалии на кривых  $\chi_{ac}(T)$  и  $\rho(T)$ , приведены в таблицах вместе с литературными данными.

Относительно полученных результатов необходимо сделать следующие замечания.

Соединения  $RFe_{10}Si_2$ . В  $YFe_{10}Si_2$  никаких аномалий не обнаружено. В  $GdFe_{10}Si_2$  впервые обнаружена аномалия при  $T = 9 K$  и на кривых  $\chi_{ac}(T)$ , и на  $\rho(T)$ , что свидетельствует о наличии фазового перехода. В  $TbFe_{10}Si_2$  обнаружена аномалия на кривой  $\chi_{ac}(T)$  при  $T \approx 535 K$ , что согласуется с предсказанием работы [7] и с результатами работы [10], но не согласуется с [9].

Т а б л и ц а 1  
Температуры спин-переориентационных переходов  $T_{sr}$   
в соединениях  $RFe_{10}Si_2$

$R$	$Y$	$Gd$	$Tb$	$Dy$	$Ho$	$Er$	$Tm$	лит.
$T_{sr}, K$			295					6
				271				7
	-	-	202; 430	127; 177	21	19		9
	-		550	260	-	-	-	10
	-	9	535	267	51	27	-	наст. раб.

В  $DyFe_{10}Si_2$  значение  $T_{sr}$  согласуется с результатами работ [8] и [10]. Однако на кривой  $\rho(T)$  видна аномалия при  $T \simeq 60 K$  (на кривых  $\chi_{ac}(T)$  вблизи этой температуры аномалий нет), что может свидетельствовать о существовании дополнительного спин-переориентационного перехода. Возможно, как и в  $DyFe_{11}Ti$ , в данном соединении магнитный момент переориентируется дважды. О такой возможности указывалось в работе [9], хотя температура перехода в этой работе получена другая.

В  $HoFe_{10}Si_2$  при  $T \simeq 55 K$  на кривых  $\chi_{ac}(T)$  наблюдался перегиб, а на кривой  $\rho(T)$  – резкое изменение наклона. Возможно, в данном соединении есть спин-переориентационный переход, для объяснения которого следует учесть члены более высокого порядка в разложении (2) [15].

В  $ErFe_{10}Si_2$  на кривых  $\chi_{ac}(T)$  хорошо заметна аномалия при  $T \simeq 27 K$ . Аномалия при  $T \approx 19 K$  отмечалась в работе [9] и была видна в [10], однако проведенный авторами анализ данных показал, что спин-переориентационного перехода в данном соединении нет. Для окончательного ответа на вопрос о наличии перехода необходимо проведение исследований на монокристаллах.

В  $TmFe_{10}Si_2$  согласно расчетам и имеющимся экспериментальным данным спин-переориентационного перехода быть не должно. В то же время мы видели либо изменение наклона, либо слабо выраженный максимум на кривых  $\chi_{ac}(T)$  и максимум на кривых  $M(T)$  при  $T \simeq 160 K$ . Кроме того, кривая  $\rho(T)$  меняет характер своего поведения при низких температурах ( $T < 60 K$ ). Для выяснения причин этих аномалий требуются дальнейшие исследования.

Т а б л и ц а 2

Температуры спин-переориентационных переходов  $T_{sr}$   
в соединениях  $RFe_{10}Cr_2$

$R$	$Y$	$Gd$	$Tb$	$Dy$	$Ho$	$Er$	$Tm$	лит.
			298	190				7
$T_{sr}, K$	-	-	298	190	-	50	-	наст. раб.

Соединения  $RFe_{10}Cr_2$ . В соответствии с теоретическими расчетами и литературными данными мы не обнаружили аномалий на кривых  $\chi_{ac}(T)$  у  $GdFe_{10}Cr_2$ ,  $HoFe_{10}Cr_2$ ,  $TmFe_{10}Cr_2$  и получили  $T_{sr} = 190 K$  и  $298 K$  соответственно для  $DyFe_{10}Cr_2$  и  $TbFe_{10}Cr_2$ . Помимо этого, впервые обнаружен спин-переориентационный переход при  $T = 50 K$  в  $ErFe_{10}Cr_2$ , а также аномалия в  $YFe_{10}Cr_2$  при  $T \simeq 380 K$ , природа которой требует дополнительного выяснения.

Все зависимости  $\rho(T)$  монотонные. Величина  $d\rho/dT$  сначала растет, затем выше  $\approx 90 K$ , начинает плавно убывать.

Т а б л и ц а 3

Температуры спин-переориентационных переходов  $T_{sr}$   
в системе  $Dy_{1-x}Tm_xFe_{10}Si_2$

$x$	0,2	0,4	0,6	0,8
$T_{sr}$	180	113	50	-

Система  $Dy_{1-x}Tm_xFe_{10}Si_2$ . Наблюдаемое в эксперименте уменьшение  $T_{sr}$  с ростом  $x$  (см. табл. 3) соответствует теоретическим предсказаниям и подтверждает, что в  $TmFe_{10}Si_2$  спин-переориентационного перехода быть не должно ( $T_{sr} \Rightarrow 0$  при  $x \approx 0,8$ ), т.е. отмеченные выше аномалии на зависимостях  $\chi_{ac}(T)$  и  $M(T)$  при  $T \simeq 160 K$  имеют какую-то другую природу. Расчеты и предварительные экспериментальные результаты для образцов данной системы были опубликованы в работе [16].

Т а б л и ц а 4

Температуры спин-переориентационных переходов  $T_{sr}$   
в системе  $DyFe_{12-x}V_x$ , \* - наст. работа

$x$	1,5	2				2,75	4
$T_{sr}$	173	200	140	140,5	142	124	68
лит.	*	10	17	18	*	*	*

Система  $DyFe_{12-x}V_x$ . С увеличением  $x$  происходит уменьшение  $T_{sr}$  (табл. 4), что связано с уменьшением абсолютной величины параметра  $A_2^0$  с ростом содержания ванадия в позициях  $\delta i$  [19]. Следует заметить, что помимо резко выраженных аномалий при  $T = T_{sr}$  в образцах с  $x = 1, 5; 2; 2, 75$  и  $4$  при более высоких температурах (480; 450; 210 и 130 K, соответственно) наблюдались "размытые" аномалии на кривых  $\chi_{ac}(T)$ , связанные, скорее всего, с особенностями температурного хода констант анизотропии.

### Полевые зависимости намагниченности в сильных магнитных полях

В большинстве исследованных соединений зависимости  $M(H)$  монотонны; полного насыщения в полях до 140 кЭ не достигается, а величины намагниченности согласуются в пределах погрешности эксперимента с литературными данными. Этих полей недостаточно также для наблюдения процессов скашивания ферромагнитно упорядоченных подрешеток железа и тяжелого РЗЭ, привлекающих внимание исследователей в последние годы [20].

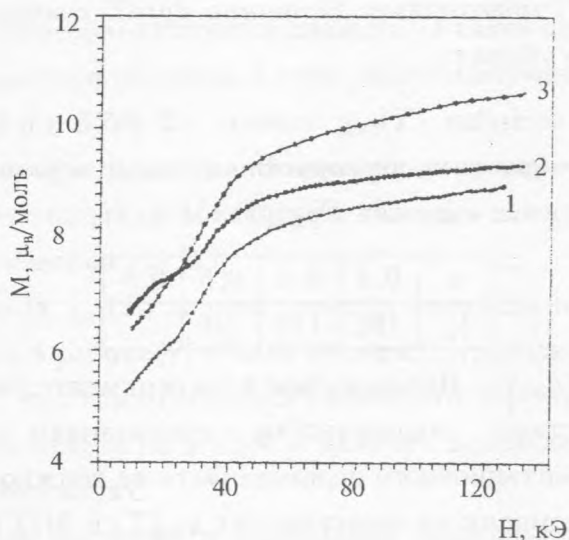


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности соединений: 1 -  $HoFe_{10}Si_2$ ; 2 -  $HoFe_{10}Cr_2$ ; 3 -  $TmFe_{10}Cr_2$ .

Однако у трех соединений:  $HoFe_{10}M_2$  ( $M = Si, Cr$ ) и  $TmFe_{10}Cr_2$  при низких температурах ( $T \leq 77 K$ ) на кривых  $M(H)$  наблюдались аномалии, характерные для так называемых процессов намагничивания первого рода (рис. 3). Такие аномалии наблюдались ранее при намагничивании монокристаллов вдоль трудного направления в  $Nd_2Fe_{14}B$  [21],  $Pr_2Fe_{14}B$  [22],  $DyFe_{11}Ti$  [23] и  $HoFe_{10}Si_2$  [9]. В последнем соединении



величина магнитного поля, в котором происходит резкое увеличение намагниченности, приблизительно совпадает с полученным нами значением.

В результате измерений электросопротивления, магнитной восприимчивости и намагниченности в слабых и сильных магнитных полях определены температуры спин-переориентационных фазовых переходов в соединениях  $RFe_{10}Si_2$ ,  $RFe_{10}Cr_2$ ,  $Dy_{1-x}Tm_xFe_{10}Si_2$  и  $DyFe_{12-x}V_x$ . Впервые обнаружены спин-переориентационные переходы в  $GdFe_{10}Si_2$  и  $ErFe_{10}Cr_2$ . Показано, что в системе  $Dy_{1-x}Tm_xFe_{10}Si_2$   $T_{sr}$  исчезает при  $x \approx 0,8$ . Экспериментальные результаты сравниваются с расчетами, выполненными в приближении молекулярного поля, и данными других авторов.

Установлено, что в соединениях  $HoFe_{10}Si_2$ ,  $HoFe_{10}Cr_2$  и  $TmFe_{10}Cr_2$  в сильных магнитных полях происходят процессы намагничивания первого рода.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Li H. S., Coey J. M. D. *Magnetic Materials*, **6**, North-Holland, Amsterdam, 1991.
- [2] Buschow K. H. J. *J. Magn. Magn. Mater.*, **100**, 79 (1991).
- [3] Hutchings M. T. *Solid State Phys.*, **16**, 227 (1964).
- [4] Freeman A. J., Watson R. E. *Phys. Rev.*, **127**, 2058 (1962).
- [5] Stefanski P., Wrzesciono A. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **151**, k195 (1989).
- [6] Stefanski P., Wrzesciono A. *J. Magn. Magn. Mater.*, **82**, 125 (1989).
- [7] Stefanski P., Kowalczyk A., Wrzesciono A. *J. Magn. Magn. Mater.*, **83**, 145 (1990).
- [8] Винокурова Л. И., Иванов В. Ю. Силициды. Труды ИОФАН, т. 32, М., Наука, 1991.
- [9] Li Q., Li Y., Zhao R. et al., *J. Appl. Phys.*, **70**, 6116 (1991).
- [10] Christides C., Anagnostou M., Li H.-S. et al., *Phys. Rev. B*, **44**, 2182 (1991).
- [11] Moze O., Algarabel P. A., Ibarra M. R. et al., *Solid State Commun.*, **68**, 711 (1988).
- [12] Christides C., Niarchos D., Kostikas A. et al., *Solid State Commun.*, **72**, 839 (1989).
- [13] Hu B.-P., Li H. S., Gavigan J. P. et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, 775 (1989).

- [14] Sinha V. K., Malik S. K., Adroja D. T. et al., J. Magn. Magn. Mater., **80**, 281 (1989).
- [15] Stefanski P., Ivanov V., J. Magn. Magn. Mater., **140-144**, 1585 (1995).
- [16] Stefanski P., Kowalczyk A., Smardz L. J. Magn. Magn. Mater., **104-107**, 1227 (1992).
- [17] Algarabel P. A., Ibarra M. R., Solid State Commun., **74**, 231 (1990).
- [18] del Moral A., Algarabel P. A., Marguina C. et al., J. Magn. Magn. Mater., **131**, 247 (1994).
- [19] Stefanski P., Ivanov V. J. Alloys and Compounds, **219**, 199 (1995).
- [20] Franse J. J. M., de Boer F. R. J. Magn. Magn. Mater., **140-144**, 789 (1995).
- [21] Bolzoni F., Moze O., Paretì L. J. Appl. Phys., **62**, 615 (1987).
- [22] Verhoef R., Franse J. J. M., Menovsky A. A. et al., J. de Phys., **49**, c8-565 (1988).
- [23] Hu B.-P., Li H.-S., Coey J. M. D. Phys. Rev. B, **41**, 2221 (1990).

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 27 ноября 1995 г.