

MEMORIA:

“Propiedades magnéticas de aleaciones intersticiales por
reacción gas-sólido”

D. Juan Bartolomé Sanjoaquín, profesor de Investigación del
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de
Zaragoza-CSIC

Informe sobre la actividad del Grupo de Magnetismo de Imanes Permanentes dirigido por el Dr. D. Juan Bartolomé Sanjoaquín durante el periodo de disfrute de la Ayuda a la Investigación de la Fundación Domingo Martínez (Convocatoria 2001).

Introducción.

En Magnetismo los super-imanen permanentes de nueva generación que se utilizan extensamente en la industria se basan en las aleaciones intermetálicas de tierra rara y metal de transición ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, etc ...). Estas aleaciones son susceptibles, en general, de reaccionar con gases ligeros y formar aleaciones intersticiales. El efecto que la inserción de átomos ligeros produce en las propiedades magnéticas son espectaculares; p.e. puede variar su anisotropía magnética haciendo que un compuesto de anisotropía basal pase a ser axial y convertir un mal imán en uno de máxima anisotropía, como sucede con la aleación $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}$, al modificar la interacción de campo cristalino sobre las tierras raras que dan lugar a la anisotropía. Por otra parte los átomos insertados crean defectos que pueden anclar a las paredes de dominios magnéticas y modificar las propiedades de magnetismo extrínseco como la coercitividad, absorción magnética, etc.

Para efectuar este tipo de estudios es imperativo disponer de una instalación de tipo "autoclave" en que poder hidrogenar las muestras mediante reacción de las aleaciones con una cantidad de hidrógeno máxima, en primer lugar, y controlada, en una segunda fase.

Instalación de hidrogenación.

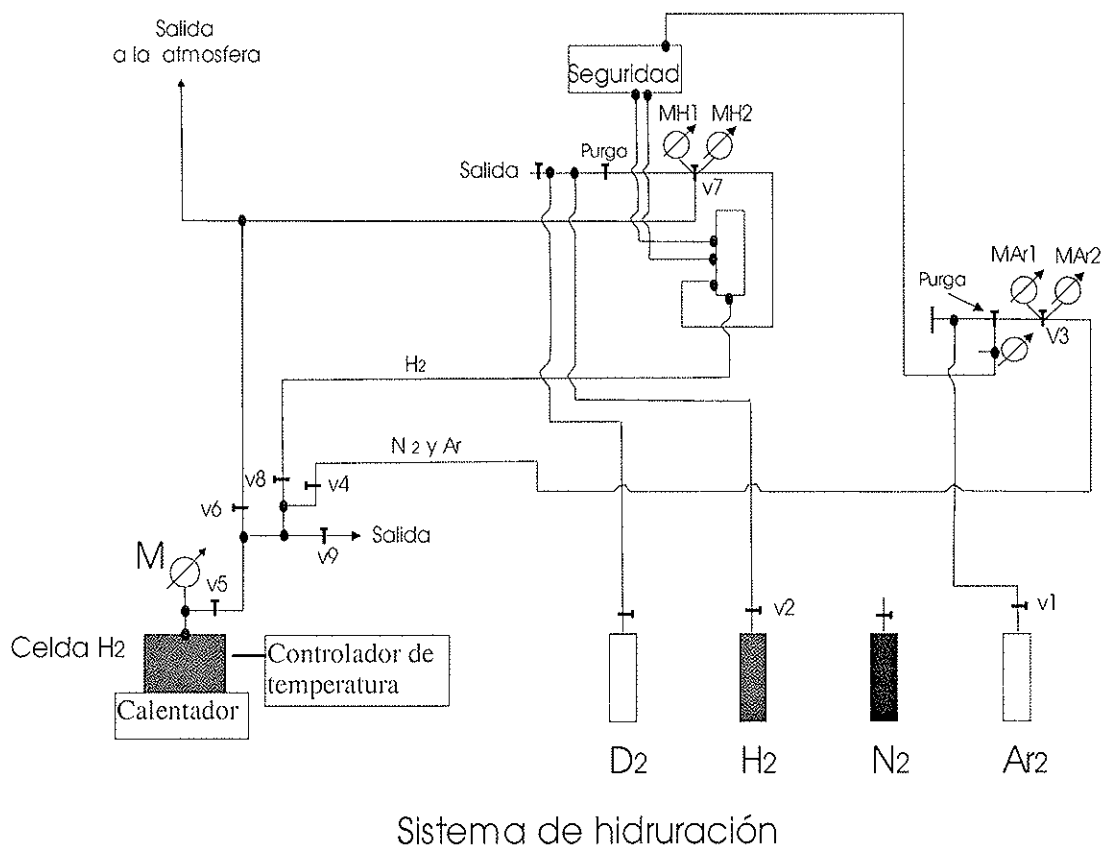


Fig.1. Esquema de la instalación de hidrogenación.

Durante el año transcurrido de disfrute de esta ayuda nos centramos, en primer lugar, en la adaptación y puesta en operación de un autoclave para alta presión y temperatura, ya existente en nuestro laboratorio, que nos permitiera proceder a la hidrogenación de muestras de imanes permanente. A continuación se muestra el esquema de la instalación, que permite introducir varios gases, incluyendo deuterio, variar la temperatura de la celda hasta 350°, y variar la presión hasta 207 bar. Así mismo, puede programarse la rampa de temperaturas de subida, de reacción, y de enfriamiento (Fig. 1).

Una vez revisada la instalación y verificada en cuanto al correcto funcionamiento de sus elementos de seguridad, procedimos a la hidrogenación de varias familias de compuestos en función de los objetivos científicos de cada uno de los temas. Muchas de las aleaciones que hemos estudiado se decrepitan, pulverizan, al introducirse el hidrógeno en su seno. Ello es debido al efecto de dilatación de la red que producen estos átomos intersticiales. Entonces no es necesario pulverizar la muestra "a priori". En caso de que la muestra no tenga tal propiedad, se debe pulverizar por medios mecánicos.

La hidrogenación máxima H_{max} se consigue mediante la aplicación sucesiva de 203 bar de hidrógeno sobre una cápsula abierta que contiene la muestra, contenida con un tapón poroso de lana de vidrio. A temperaturas de 250° se produce una reacción exotérmica de hidrogenación que se propaga por toda la muestra, garantizando su homogeneidad. La hidrogenación parcial se consigue introduciendo en una cápsula cerrada las cantidades de muestra con H_{max} , y de muestra pura, tal que la proporción deseada se produzca al difundirse el hidrógeno de la muestra hidrogenada a la pura. Se obtiene una muestra de hidrogenación homogénea intermedia, cuya calidad se comprueba con difracción de rayos X.

Temas estudiados.

a) Estudio de compuestos intersticiales con H, N y C.

Hemos estudiado la serie de compuestos R_2Fe_{17} (R=Y, Dy, Er y Ho) en los que se han introducido átomos ligeros que modifican las dimensiones de las celdas unidad de los compuestos puros, por un lado, y provocan modificaciones en la respuesta a una excitación magnética periódica, por otro. Se pudieron sintetizar los compuestos con inserción de carbono por fusión de los elementos de partida con presencia de gránulos de carbono, y las composiciones hidrogenadas utilizando el autoclave antes mencionado. Sin embargo la inserción de átomos de Nitrógeno fue infructuosa al obtenerse siempre los compuestos no homogéneos.

Hemos observado la presencia de anomalías de tipo no-SRT en la susceptibilidad alterna en todos los compuestos estudiados, tanto puros como dopados con átomo intersticiales (Fig. 2). Las anomalías de baja temperatura (≈ 150 K) son debidas a efectos de reacomodo magnético de las paredes de dominio, mientras que las de alta temperatura (≈ 250 K) son debidas a procesos de Debije de saltos de vacantes acopladas a las paredes de dominios magnéticos. En el caso de los compuestos hidrogenados se induce un nuevo tipo de anomalía a baja temperatura cuyo origen es evidentemente debido al salto de los átomos de hidrógeno en el seno del material. Hemos podido determinar las energías de activación de los procesos descritos.

International Symposium on Metal Hydrogen Systems. Annecy, Francia, 2 al 6 de Septiembre 2002.

"Magnetic relaxation phenomena in R_2Fe_{17} (R=Y, Dy, Er y Ho) and C and H derivatives"

J. Bartolomé, S. Mukherjee, C. Rillo, N. Plugaru and C. Piquer.

J. Alloys and Compounds 356-357 C (2003) 208-210.

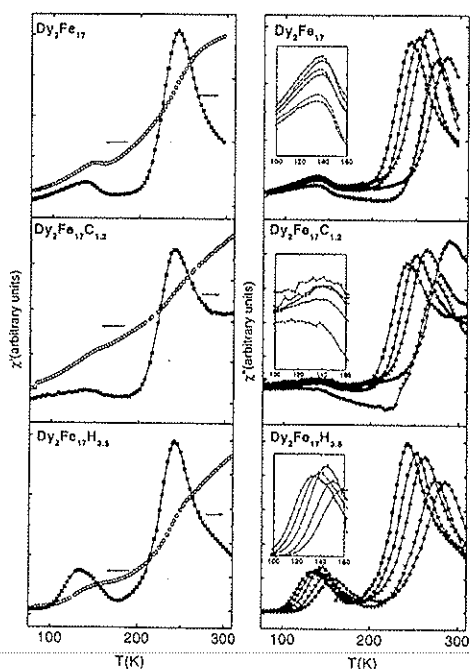


Fig. 2.

Izda. Susceptibilidad real χ' e imaginaria χ'' de las aleaciones de Dy, mediadas a $\nu=12$ Hz.

Dcha. Susceptibilidad imaginaria mediada a 12, 36, 120, 360, 480 y 1.200 Hz (cuadrados, círculos, triángulos, triángulos invertidos, cruces y rombos, respectivamente).

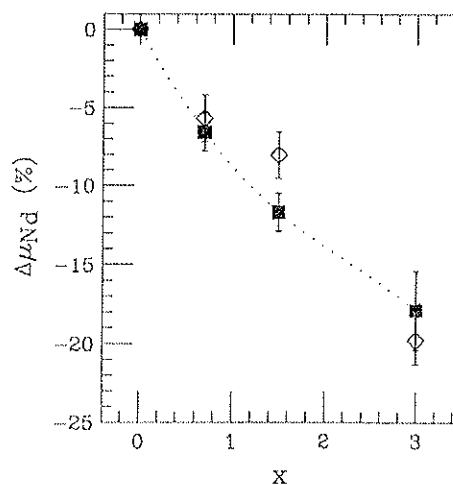
Inserción: Imagen ampliada de los picos de baja frecuencia.

b) Modificación de las propiedades magnéticas debido a la hidrogenación de los compuestos de la familia $R_2Fe_{14}B$.

En este caso el compuesto elegido para su estudio ha sido el $Nd_2Fe_{14}B$, debido a que es el compuesto que presenta mayor imanación por celda unidad de toda la serie, y su homólogo $Y_2Fe_{14}B$ con $R=Y$, i.e. R no magnética, como referencia. Se sintetizaron los compuesto hidrogenado mediante el autoclave antes mencionado a las concentraciones $x=0.7, 1$ y 3 . Se estas muestras fueron llevadas al Sincrotrón SPring8 en Japón, donde se aplicó la técnica de dicroísmo magnético circular con rayos X sobre el borde K del Fe.

Se concluyó del estudio que el hidrógeno ejerce una influencia apreciable en la

Fig. 3. Comparación de la variación relativa de los momentos del Nd deducidos del análisis de la imanación (cuadros) y de XCMD (rombos) en las aleaciones $Nd_2Fe_{14}BH_x$, con respecto al $Nd_2Fe_{14}B$.



estructura electrónica de todo el sistema y en particular sobre la subred de tierra rara. Mediante la combinación de medidas de dicroísmo magnético de rayos X y de la imanación se pudo concluir que los momentos magnéticos de los átomos de Nd

disminuyen con el incremento de la tasa de hidrogenación. Los resultados han sido el objeto de una publicación aceptada en Journal of Applied Physics.

“Relationship between hydriding and Nd magnetic moment in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.”

J. Chaboy, C. Piquer, N. Plugaru, H. Maruyama, N. Kawamura and M. Suzuki.

Journal of Applied Physics 93 (2003) 475.

c) Reducción del Gradiente de Campo Eléctrico en $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$, $x=0, 2, 3$ y 4 .

En la misma línea de estudio del efecto de la inserción de hidrógeno en compuestos de la serie $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ hemos preparado la sustitución $\text{R}=\text{La}$, tierra rara no magnética. La razón de esta selección es el poder estudiar la contribución directa de la red al Gradiente de Campo Eléctrico V_{zz}^{lat} , sin que se deban hacer conjeturas respecto a la contribución de los electrones 4f, ausentes en estos compuestos. La introducción de átomos de hidrógeno intersticiales debería provocar una variación de esta magnitud, a tenor de lo deducido en el trabajo previo (Kuzmin et al. Phys. Rev. B 62 (2000)1004).

A tal fin se prepararon los compuestos $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$, $x=0, 2, 3$ y 4 . La técnica experimental empleada ha sido la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de espín-eco para el ^{139}La .

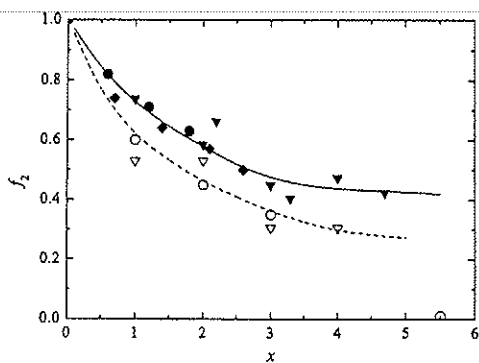


Fig. 4. Parámetro de Campo Cristalino de segundo orden y Gradiente del Campo Eléctrico de las Tierras Raras en $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$, normalizadas a la unidad en $x=0$.

(círculos) Pr, del campo de anisotropía a temperatura ambiente, (triángulos) La, NMR promediado (este trabajo), (círculos negros) ER (rombos negros) Tm deducido de SRT, (triángulo negro) Mössbauer.

Las conclusiones del trabajo han sido que V_{zz}^{lat} disminuye de forma no lineal al incrementar la concentración de hidrógeno, x . La evolución de este parámetro ha podido ser relacionada con la reducción del parámetro de segundo orden del campo cristalino A_{20} . Esto indica que la hidrogenación tiene el efecto intrínseco de reducir la anisotropía cristalina de forma drástica. Por último, hemos podido ver una diferencia en la respuesta entre que la tierra rara sea ligera o pesada. Este trabajo ha sido remitido a Solid State Communications.

“Hydrogen induced reduction of Electric Field Gradient in $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ studied by NMR on ^{139}La .”

J. Bartolomé, M.D. Kuzmin, Cz. Kapusta, P.C. Riede, M. Ellouze, Ph. L’Heritier

(Remitido a Solid State Común. Julio 2003)

d) Otras aleaciones.

Además de los trabajos anteriores, ya completados, se encuentra en fase de estudio la serie de aleaciones $\text{R}_2\text{Ni}_{13}\text{B}_2$ (3-13-2) y sus compuestos hidrogenados. Por el momento hemos podido sintetizar el compuesto nominal, pero en todos los casos nos hemos encontrado con la coexistencia de fases 1-4-1 y 1-5. Por el momento no ha sido posible determinar el contenido máximo de hidrógeno.

En resumen, gracias a la Ayuda a la Investigación de la Fundación Domingo Martínez, correspondiente al Proyecto “Propiedades magnéticas de aleaciones intersticiales por reacción gas-sólido”, hemos podido seguir nuestra línea de investigación sobre efecto de átomos intersticiales en las propiedades intrínsecas y extrínsecas de los imanes permanentes, sintetizando aquellos compuestos que luego han sido objeto de estudio con técnicas macroscópicas (imanación, susceptibilidad ac y dc), y microscópicas RMN espín-echo, XCMD). Como resultado tangible hemos escrito tres artículos en revistas internacionales de reconocido prestigio, de los cuales dos ya han sido publicados y un tercero está siendo revisado por la revista.

Relationship between hydriding and Nd magnetic moment in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

J. Chaboy,^{a)} C. Piquer, N. Plugaru, and M. Artigas

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC-Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

H. Maruyama

Graduate School of Science, Hiroshima University, 1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8526, Japan

N. Kawamura and M. Suzuki

Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1-1-1 Kouto, Mikazuki, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

(Received 17 May 2002; accepted 16 October 2002)

We present an x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) investigation performed at the Fe *K* edge in the intermetallic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ and $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ compounds with controlled hydrogen content. The present study clearly reveals that hydrogen exerts an appreciable influence on the electronic structure of the whole system, and in particular on the rare-earth sublattice. The combined study of both magnetization and XMCD indicates that the magnetic moments of Nd decrease upon hydrogen uptake. © 2003 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1527213]

I. INTRODUCTION

The impact of hydriding on the magnetic properties of intermetallics compounds has received special attention in connection with the improvement of the technological performance of hard-magnet materials as $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.¹ Notwithstanding the great body of research performed to date, several aspects regarding the relationship between hydrogen absorption and the modification of the magnetic properties of the $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds have not yet been addressed. In particular, one of the main open problems concerning the hydrogen absorption by intermetallic materials is to disentangle the different effect induced by hydrogen on both the transition metal and rare-earth sublattices.

Hydrogen absorption leads, for the whole $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ series (R =rare earth), to the increase of both the magnetization and T_c .² These modifications are commonly ascribed to the enhancement of the Fe magnetic moments.³ The rare-earth moments less sensitive to the hydrogen uptake are often considered. In this way, a μ_{Fe} enhancement through the $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ series is commonly deduced from the analysis of magnetization based on the assumption that the μ_R magnetic moments do not change after the hydrogen loading.^{4,5} However, this conjecture is not supported by any experimental evidence. On the contrary, in the case of the $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds in which R is a magnetic rare earth several experimental findings have shown that the magnetic properties of the rare-earth sublattice are affected by hydrogen absorption. Indeed, the modification of the magnetocrystalline anisotropy⁶ and of the hyperfine field at the rare-earth sites⁷ suggests the decrease of μ_R upon hydrogen loading, which is consistent with preliminary x-ray absorption magnetic circular dichroism (XMCD) results.⁸ However, no final answer has been provided.

One of the main difficulties inherent to the analysis of the macroscopic magnetization is the intrinsic impossibility to discriminate between the contributions of the transition

metal and the rare-earth sublattices to the total magnetization. In recent years XMCD has emerged as a powerful tool for microscopic magnetic characterization due to its atomic selectivity properties. Hence, the use of XMCD can be especially suitable to study those problems hidden in the macroscopic tools. This is the case of the hydrogen influence on the magnetic properties of the rare-earth sublattice in R - M intermetallic materials.

In this article we present an XMCD investigation performed at the Fe *K*-edge in the case of $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ hydrides with controlled hydrogen content. The aim of this work is (i) to determine the influence of hydrogen on the magnetic state of Nd, and (ii) to monitor the modification of μ_{Nd} as a function of the hydrogen content. Our results confirm that μ_{Nd} decreases after hydrogen loading and allows us to determine its dependence on the hydrogen content.

II. EXPERIMENT

$\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ($x=0,1,2,3$) and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ($x=0,0.7,1.5,2,3$) compounds have been prepared according to standard methods. A detailed description of sample preparation and the structural characterization can be found in Refs. 9 and 10. The most relevant structural parameters are summarized in Table I.

The magnetic measurements were performed by standard methods in magnetic fields up to 50 kOe, by using a commercial SQUID magnetometer (Quantum Design MPMS-S5). The room temperature saturation magnetization, M_s , has been determined from Honda (M vs $1/H$) plots. The results, shown in Table I, are in agreement with those previously reported.^{1,3,11,12}

Fe *K*-edge XMCD measurements were performed on the $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ series at the beamline BL39XU of the SPring8 Facility.¹³ The XMCD spectra were recorded at room temperature in the transmission mode using the helicity-modulation technique¹⁴ at room temperature and under the action of an applied magnetic field of ~ 20 kOe. The

^{a)}Electronic mail: jchaboy@posta.unizar.es

TABLE I. Room temperature structural and magnetic parameters of the $R_2Fe_{14}BH_x$ compounds ($R=Y, Nd$): a and c are the lattice constants, V is the unit cell volume, and M_s is the saturation magnetization determined from Honda plots. μ_{Fe} and μ_{Nd} are the average Fe and Nd magnetic moments determined from M_s .

Compound	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	M_s ($\mu_B/f.u.$)	μ_{Fe} ($\mu_B/f.u.$)	μ_{Nd} ($\mu_B/f.u.$)
$Y_2Fe_{14}B$	8.7573(1)	12.0262(3)	922.30(3)	29.88	2.13	
$Y_2Fe_{14}BH_1$	8.7882(1)	12.0542(4)	930.98(4)	30.91	2.21	
$Y_2Fe_{14}BH_2$	8.8065(1)	12.0981(4)	938.12(4)	31.94	2.28	
$Y_2Fe_{14}BH_3$	8.8334(1)	12.1366(4)	946.93(4)	31.49	2.25	
$Nd_2Fe_{14}B$	8.8061(2)	12.1969(4)	945.84(4)	35.36	2.74	
$Nd_2Fe_{14}BH_{0.7}$	8.8376(2)	12.2251(5)	954.80(5)	35.74	2.56	
$Nd_2Fe_{14}BH_{1.5}$	8.8591(2)	12.2693(4)	962.78(5)	36.27	2.42	
$Nd_2Fe_{14}BH_2$	8.8737(2)	12.3018(4)	968.66(4)	35.97	2.01	
$Nd_2Fe_{14}BH_3$	8.9026(2)	12.3275(5)	977.00(5)	36.03	2.25	

spin-dependent absorption coefficient was then obtained as the difference of the absorption coefficient $\mu_a = (\mu^- - \mu^+)$ for antiparallel, μ^- , and parallel, μ^+ , orientation of the photon helicity and sample magnetization. The origin of the energy scale was chosen at the inflection point of the absorption edge and the spectra were normalized to the averaged absorption coefficient at high energy.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The normalized Fe K -edge XMCD signals of $Y_2Fe_{14}B$ and $Nd_2Fe_{14}B$ are shown in Fig. 1. In the case of $Y_2Fe_{14}B$ and their hydrogenated derivatives the shape of the XMCD signal is similar to that of Fe metal:¹⁵ the spectrum shows a

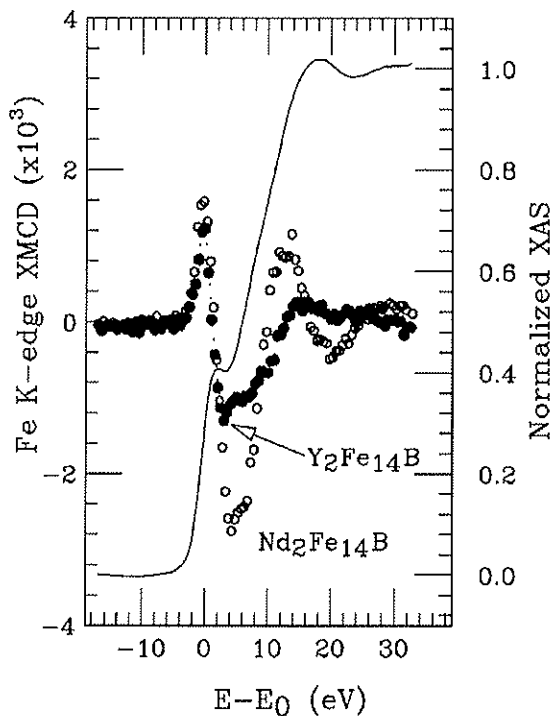


FIG. 1. Comparison of the Fe K edge normalized XMCD spectra for both $Y_2Fe_{14}B$ (●) and $Nd_2Fe_{14}B$ (○) compounds. The normalized Fe K -edge x-ray absorption spectrum of $Y_2Fe_{14}B$ is shown for sake of clarity (solid line).

narrow positive peak at the absorption threshold, ~ 4 eV wide, followed by a broad negative dip. In the case of the XMCD signals corresponding to $Nd_2Fe_{14}B$ and their hydrides the former negative dip of the $Y_2Fe_{14}B$ XMCD signal splits in two peaks of a different sign. Our results are in agreement with those obtained in earlier systematic studies of the Fe K -edge XMCD through the $R_2Fe_{14}B$ series and their hydride derivatives.^{8,16} These studies have shown that the Fe K -edge XMCD profile strongly depends on the magnetic state of the rare earth and its coupling with the Fe magnetic moment. Consequently, the Fe K -edge XMCD signal of the $Nd_2Fe_{14}BH_x$ compounds contains information of both the Fe and the Nd magnetic sublattices. It is interesting to compare the difference of the XMCD signals of the hydrides with respect to those of the uncharged parents. We subtracted the XMCD signal of the pure $Y_2Fe_{14}B$ compound to the XMCD signals of the $Y_2Fe_{14}BH_x$ hydrides. A similar procedure has been applied to the Nd systems: the XMCD signal of pure $Nd_2Fe_{14}B$ has been subtracted to the XMCD of the $Nd_2Fe_{14}BH_x$ compounds. The results, reported in Fig. 2, show the modification of the XMCD signal as a function of the hydrogen content for both the $Y_2Fe_{14}BH_x$ and $Nd_2Fe_{14}BH_x$ series. The magnitude of the effect induced by hydrogen is clearly different for both the Y and Nd cases. The Fe K -edge XMCD signals for the Y compounds shows a weak difference around the narrow positive peak at the edge. In contrast, strong differences are found in the case of the Nd-based hydrides extending over a broad energy region. Indeed, the main differences appear at the region of the XMCD signal identified as corresponding to the contribution of the Nd sublattice.^{8,16} Moreover, Fig. 2 shows that the difference between the XMCD signal of the hydrogenated and the pure $Nd_2Fe_{14}B$ compounds increases as the hydrogen content. Therefore, we conclude that the Nd contribution to the Fe K -edge XMCD spectrum decreases as hydrogen content increases.

The different magnitude of the observed changes found for both the Y and Nd cases suggests that the hydrogen influence is different for both Fe and Nd sublattices. It also indicates that hydrogen exerts a larger influence on the Nd magnetic sublattice than in the Fe. Trying to quantify this effect we have applied a standard two magnetic sublattices model to both magnetization and XMCD data. Then we con-

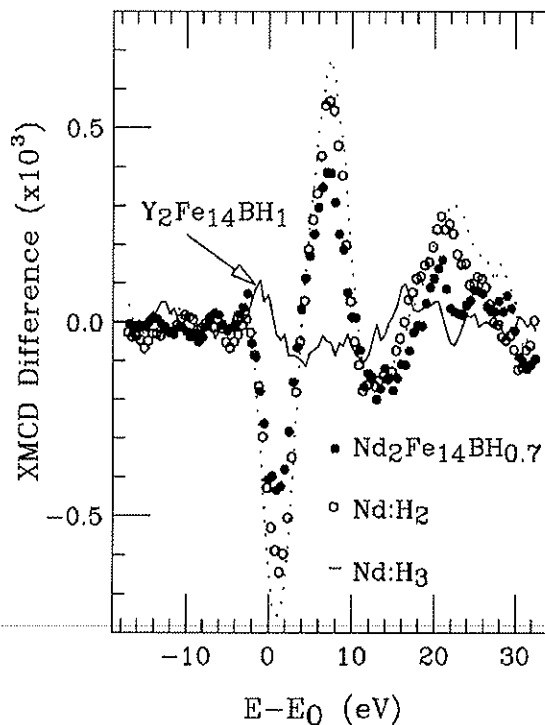


FIG. 2. Solid line reports the Fe *K*-edge XMCD signal of $Y_2Fe_{14}BH_1$ after subtracting the XMCD signal of its parent $Y_2Fe_{14}B$ compound. The result of the subtraction of the Fe *K*-edge XMCD signal of the uncharged $Nd_2Fe_{14}B$ to the XMCD signals of the $Nd_2Fe_{14}BH_x$ hydrides is also shown: $x=0.7$ (●), $x=2$ (○), and $x=3$ (dotted line).

sidered that M_s , the saturation magnetization determined from Honda plots,¹⁰ of the $Nd_2Fe_{14}BH_x$ compounds corresponds to the addition of the magnetization of the Nd sublattice, M_{Nd} , and that of the iron sublattice M_{Fe} . For each

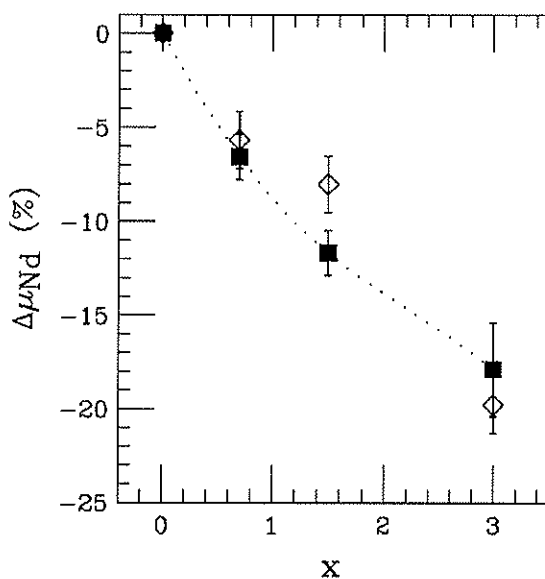


FIG. 3. Comparison of the relative variation of the μ_{Nd} moments derived from the analysis of magnetization (■) and XMCD (◇) for the $Nd_2Fe_{14}BH_x$ hydrides with respect to those of $Nd_2Fe_{14}B$.

hydrogen content we assume that M_{Fe} is the magnetization of the corresponding $Y_2Fe_{14}BH_x$ compound. The μ_{Nd} values obtained after applying this procedure are reported in Table I. From the above analysis we conclude that a gradual reduction of the Nd magnetic moment exists through the $Nd_2Fe_{14}BH_x$ series. For the maximum hydrogen content ($x=3$) the μ_{Nd} reduction reaches an 18% with respect to its value in the uncharged $Nd_2Fe_{14}B$ compound. On the contrary, a 6% enhancement of μ_{Fe} is found, for the same hydrogen content, within the $Y_2Fe_{14}BH_x$ series. The μ_{Fe} enhancement through the $Y_2Fe_{14}BH_x$ series is in agreement with previous work.^{3,6} However, the reduction of the Nd magnetic moment as the hydrogen content increases is in contrast with those works assuming that the rare-earth magnetic moments do not change after the hydrogen loading.^{4,11}

This discrepancy arises at the macroscopic-probe level. The analysis of the XMCD signals is now of paramount importance as it can shed light from a microscopic-probe level. Therefore, we applied a similar method as used for the magnetization case to the analysis of the XMCD spectra. We assumed that the Fe *K*-edge XMCD signal of the $Nd_2Fe_{14}BH_x$ systems corresponds to the addition of two components:

$$XMCD_{Nd_2Fe_{14}B} = XMCD_{Nd} + XMCD_{Fe}.$$

$XMCD_{Nd}$ and $XMCD_{Fe}$ are associated with the magnetic contributions of the Nd and Fe magnetic sublattices, respectively.^{8,16} We supposed that for a fixed hydrogen content the contribution of the Fe sublattice, $XMCD_{Fe}$, corresponds to the total XMCD signal of the $Y_2Fe_{14}B$ hydride with the same hydrogen content. After subtraction of $XMCD_{Fe}$ to the total $XMCD_{Nd_2Fe_{14}B}$ spectrum, the remaining signal is assigned to the isolated Nd-sublattice magnetic contribution, $XMCD_{Nd}$, of the $Nd_2Fe_{14}BH_x$ compound. It was proposed¹⁶ that the Fe *K*-edge XMCD signals of *R-M* intermetallic materials are directly related to the Fe(*4p,3d*)-*R*(*5d*) hybridized band, so that the signals resemble the magnetic state of the rare earth through the splitting of the *5d* component due to the exchange interaction with the *4f* magnetic moments. Then, the signals extracted as described are related to the rare-earth magnetic moment even when one is looking at the Fe *K*-edge absorption. Further support for this result has been recently provided from the study of the Co *K* edge in *R-Co* intermetallic materials.¹⁷

Therefore, the comparison of the extracted $XMCD_{Nd}$ signal through the $Nd_2Fe_{14}BH_x$ series provides a direct way to monitor the modification of the Nd magnetic moment upon hydrogen absorption. From XMCD we derived the relative modification of μ_{Nd} in the $Nd_2Fe_{14}BH_x$ series as a function of the hydrogen content. Our results show that μ_{Nd} decreases progressively as the hydrogen content increases. The comparison of the results obtained from XMCD and those obtained from the analysis of the magnetization are reported in Fig. 3. An excellent agreement is found for the relative modification of the Nd magnetic moment induced by hydrogen absorption by using both the macro (magnetization) and microscopic (XMCD) methods.

IV. SUMMARY AND CONCLUSIONS

In this work we have presented a combined magnetization and XMCD study of the influence of hydrogen absorption on the magnetic moment of Nd and Fe in the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ and $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ series, respectively.

The systematic XMCD study performed at the Fe *K* edge indicates that hydrogen exerts an appreciable influence on the electronic structure of the whole system, i.e., at both Fe and Nd sublattices. In addition, both magnetization and XMCD results point out the inadequacy of performing magnetization analyses on the $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ hydrides based on a simple two-sublattice model assuming that μ_R remains unaltered after hydriding.

The Fe *K*-edge XMCD shows that the influence of hydrogen on the magnetic state of Nd is higher than on the Fe. The gradual reduction of μ_{Nd} as a function of the hydrogen content has been determined to be $\sim 20\%$ for the maximum hydrogen content. This result is in agreement with previous experimental findings^{6,7} indicating that the magnetic properties of the rare-earth sublattice are affected by hydrogen absorption.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by Spanish CICYT-MAT99-0667-C04, Aragón DGA P0004/2001 and Fundación "Domingo Martínez" grants. C. Piquer thanks CICYT for her Ph.D. Grant PN973195091. The synchrotron radiation experiments were performed at SPring8 (Proposal No. 2002A0153-NS2-np).

- ¹See, for example, J. F. Herbst, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 819 (1991), and references therein.
- ²G. Wiesinger and G. Hilscher, in *Handbook of Magnetic Materials*, edited by K. H. J. Buschow (Elsevier, Amsterdam, 1991), Vol. 6, and references therein.
- ³J. M. D. Coey, A. Yaouanc, and D. Fruchart, *Solid State Commun.* **58**, 413 (1986).
- ⁴L. Y. Zhang, F. Pourarian, and W. E. Wallace, *J. Magn. Magn. Mater.* **71**, 203 (1988).
- ⁵L. Y. Zhang and W. E. Wallace, *J. Less-Common Met.* **149**, 371 (1989).
- ⁶L. Pareti, O. Moze, D. Fruchart, Ph. L'Heritier, and A. Yaouanc, *J. Less-Common Met.* **142**, 187 (1988).
- ⁷J. M. Friedt, A. Vasquez, J. P. Sanchez, P. L'Heritier, and R. Fruchart, *J. Phys. F: Met. Phys.* **16**, 651 (1986); J. P. Sanchez, J. M. Friedt, A. Vasquez, Ph. L'Heritier, and R. Fruchart, *Solid State Commun.* **57**, 309 (1986).
- ⁸J. Chaboy, L. M. García, F. Bartolomé, H. Maruyama, A. Marcelli, and L. Bozuk, *Phys. Rev. B* **57**, 13386 (1998).
- ⁹C. Piquer, J. Bartolomé, M. Artigas, and D. Fruchart, *Phys. Rev. B* **62**, 1004 (2000).
- ¹⁰C. Piquer, Ph.D. thesis, University of Zaragoza, Zaragoza, 2001.
- ¹¹F. Pourarian, M. Q. Huang, and W. E. Wallace, *J. Less-Common Met.* **120**, 63 (1986).
- ¹²It should be noted that the dispersion found in the M_s reported values is due to the different experimental conditions (maximum applied magnetic field, etc.) and M_s evaluation method (Honda plot, etc.).
- ¹³M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto, and T. Ishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **37**, L1488 (1988).
- ¹⁴H. Maruyama, *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 125 (2001).
- ¹⁵G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 737 (1987).
- ¹⁶J. Chaboy, H. Maruyama, L. M. García, J. Bartolomé, K. Kobayashi, N. Kawamura, A. Marcelli, and L. Bozukov, *Phys. Rev. B* **54**, R15637 (1996).
- ¹⁷J. P. Rueff, R. M. Galera, Ch. Giorgetti, E. Dartyge, Ch. Brouder, and M. Alouani, *Phys. Rev. B* **58**, 12271 (1998).

Hydrogen-Induced Reduction of Electric Field Gradient in $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$
studied by NMR on ^{139}La .

J. Bartolomé^a, M.D. Kuz'min^{a,*}, Cz. Kapusta^b, P.C. Riedi^c, M. Ellouze^{d,†} and Ph.
l'Héritier^d,

^aInstituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC – Universidad de Zaragoza,
Plaza San Francisco S/N, 50009 Zaragoza, Spain,

^bDepartment of Solid State Physics, Faculty of Physics & Nuclear Techniques,
AGH University of Science & Technology, 30-059 Cracow, Poland,

^cDepartment of Physics and Astronomy, University of St. Andrews, St. Andrews, Fife KY 16 9SS, UK,

^dLaboratoire des Matériaux et du Génie Physique (UMR 5628 CNRS), École Nationale Supérieure
de Physique de Grenoble, BP 46, 38402 St. Martin d'Hères, France.

Abstract

The ^{139}La NMR spin-echo spectra of $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ are reported. Since lanthanum has no 4f electrons, the observed quadrupole splittings are directly proportional to the lattice part of the electric field gradient, V_{zz}^{lat} . This quantity decreases as the content of interstitial hydrogen x grows. To describe the fall-off of V_{zz}^{lat} , a dimensionless function $f_2(x)$ is introduced, normalised so that $f_2(0) = 1$. Analysis of the new and earlier published data obtained by several experimental techniques demonstrates that the reduction of both the second-order crystal field parameter A_{20} and the lattice electric field gradient V_{zz}^{lat} is described by the same function $f_2(x)$ in *all* $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$. The only distinction that needs to be made is between R being a light and a heavy rare earth.

* Corresponding author. Tel.: +34-976-762462; fax: +34-976-761229.

† Present address: LPMS, Faculté des Sciences de Sfax, Route de Soukra km 3,5, 3038 Sfax, Tunisia.

Hydrogenation is known to reduce the crystal field (CF) acting on the rare earth (RE) in the $R_2Fe_{14}B$ hard magnetic materials. This effect was deduced in Refs.1, 2 from observation of spontaneous spin-reorientation transitions (SRT) in a number of hydrides $R_2Fe_{14}BH_x$, the transition point T_{SR} being a function of hydrogen content x . The more reliable data were obtained on the second-order CF parameter A_{20} , whose reduction is described by a dimensionless function $f_2(x) \equiv A_{20}(x)/A_{20}(0)$. When T_{SR} is in the room-temperature range (as is the case for $R_2Fe_{14}BH_x$ with $R = Er, Tm$) A_{20} can be determined in a rather direct way from T_{SR} , see Eq.(5) of Ref.1. The characteristics of the iron sublattice which appear in that formula are usually taken from the isostructural $Y_2Fe_{14}BH_x$.

The function $f_2(x)$ was also deduced from the electric field gradient V_{zz} on the nucleus ^{161}Dy in the $Dy_2Fe_{14}BH_x$ series.³ The thus defined $f_2(x)$ was found to agree well with the one determined from the room-temperature SRT. This demonstrates that a proportionality relation, $A_{20} = -1/4 D e V_{zz}^{lat}$, holds between A_{20} and the 'lattice' part of V_{zz} (the remaining part of V_{zz} comes from the anisotropic 4f shell; at saturation it is a known constant). This proportionality should be regarded merely as an experimental fact established for the $R_2Fe_{14}BH_x$ series and valid within these limits. *Ab initio* electronic structure calculations⁴ demonstrated that there is no physical reason for the dimensionless parameter D to be a universal constant, even less so to equal unity as predicted by the point-charge model.

One should note that the experiments which led to the determination of $f_2(x)$ in previous works were mainly conducted on $R_2Fe_{14}BH_x$ with heavy RE, $R = Dy, Er, Tm$.¹⁻³ It is known, however, that the sequence of filling the crystallographically inequivalent interstitial sites in $R_2Fe_{14}BH_x$ by hydrogen depends on whether R is a light or a heavy

RE,⁵ therefore one might expect to find a different function $f_2(x)$ for the $R_2Fe_{14}BH_x$ with light RE. The latter are far more important for applications than their heavy-RE counterparts. However, suitable data on the light-RE hydrides are limited to $Pr_2Fe_{14}BH_x$ and even in that case the less accurate technique of fitting room-temperature magnetisation curves had to be used to deduce $f_2(x)$, since no spontaneous SRT was discovered in the room-temperature range.² In addition, the last determined point of the dependence $f_2(x)$, corresponding to $x=5.5$, was not reliable, because $Pr_2Fe_{14}BH_{5.5}$ was found not to be an easy-axis magnet at room-temperature and thus making properly textured powder samples with that composition was impossible.

To fill this gap, we have chosen to carry out a study of $f_2(x)$ on $R_2Fe_{14}BH_x$ with $R = La$, 'the lightest RE', which we expect to differ most from the heavy-RE case. Lanthanum has an added advantage - its 4f shell is empty and therefore V_{zz}^{lat} is the sole contribution to V_{zz} . Thus, in this Letter we present the results on $f_2(x)$ as deduced from ^{139}La NMR data on $La_2Fe_{14}BH_x$.

The $La_2Fe_{14}B$ ingot was prepared by induction melting of the 99.9%-pure elements mixed in the proportion 2:13:1, using the so-called cold crucible method under argon atmosphere. The subsequent heat treatment consisted of 1 hour at 800°C and 3.5 hours at 840°C. Traces of α -Fe were detected in the resulting material by means of x-ray diffraction and thermomagnetic analysis. Hydride samples with the highest content of hydrogen were obtained by exposing pieces of the original ingot, previously degassed under vacuum, to several bars of hydrogen gas at 150°C. The maximum hydrogen uptake was determined gravimetrically. Samples with intermediate hydrogen contents were subsequently produced by heating calculated amounts of the fully-hydrogenated and hydrogen-free compounds to 350-400°C in small silica ampoules. The lattice

parameters were found using a Guinier-Hägg camera with Cr K_α radiation. The Curie points were determined by means of a home-made Faraday-type thermomagnetic balance. The saturation magnetisation was measured on an Oxford Instruments vibrating-sample magnetometer at room temperature in an applied magnetic field of 8 Tesla. The NMR spin-echo experiments were performed on polycrystalline samples of $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$, with $x = 0, 1, 2, 3$ and 4 , at $T = 4.2$ K using an automated spectrometer.⁶ The 0.2/10/0.4 μs pulse sequence was used.

Hydrogenation of $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ leads to a significant lattice expansion, as can be seen in Figure 1a, where the lattice parameters of $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ are plotted against hydrogen content x . The magnitude of this expansion is similar to that observed in other $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$.⁷ The hydrogen-induced lattice expansion is accompanied by an enhancement of both the saturation magnetisation and the Curie temperature, Figure 1b. Thus, the Curie point rises by about 100 K, in agreement with earlier data.⁷ Note that the maximum at $x=2$ in the $M(x)$ dependence of Figure 1b is caused by a higher content of α -iron in the $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_2$ sample.

The NMR spectra of $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{H}_x$, $x = 0, 2, 3$ and 4 , are presented in Figure 2. The spectrum of the host compound $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ shows two resolved quadrupolar septets (^{139}La has a nuclear spin of $7/2$) attributed to the 4g (low-frequency septet, line splitting of 4.05 MHz) and 4f (high-frequency septet, splitting of 1.93 MHz) sites.⁸

Taking up 1 or 2 atoms of hydrogen per formula unit leads to a shift of the lines towards lower frequencies. The line splittings determined from the spectra for $x=1$ and $x=2$ (only the latter one is shown in Figure 2), as well as from quadrupole oscillations of the spin echo decays,⁹ equal 2.4 MHz (4g) and 0.9 MHz (4f).

For the hydrogen content $x=3$ extra lines appear at lower frequencies. These lines become dominant at $x=4$. The quadrupole splittings of these lines, determined from the oscillations of the spin echo decays, amount to 1.0 MHz (4g) and 0.7 MHz (4f).

The observed quadrupole splittings were normalised to unity at $x=0$, separately for the 4f and 4g sites. For each x , the average of the resulting two reduced values of quadrupole interaction was computed and plotted against x , see the open triangles in Figure 3. Such presentation has the advantage that it does not require precise knowledge of the nuclear quadrupole moment Q . Also shown in Figure 3 are the earlier published data on $f_2(x)$ for $R_2Fe_{14}BH_x$ with $R=Pr$ (open circles) and with heavy RE (dark symbols). The latter include the ^{161}Dy Mössbauer data of Ferreira et al.³ (dark triangles) averaged over the two inequivalent sites.

The data points in Figure 3 fall clearly into two distinct groups, according to R being either a light or a heavy RE (open and filled symbols, respectively). This division is regardless of the fact that within each group there are both bulk magnetic and averaged nuclear spectroscopic data. Nor does it matter that the quadrupole splittings measured on ^{161}Dy had to be corrected by deducting a large contribution of the 4f shell of Dy ,³ in order to isolate the term $\propto V_{zz}^{lat}$, whereas in our own ^{139}La NMR experiments it was measured directly. When experimental errors are taken into account, it becomes clear that within each group the data obtained with different techniques are essentially in agreement with each other.

The open symbols in Figure 3 lie well below the dark ones, however both mark falling dependences $f_2(x)$. This means unfortunately, that interstitial hydrogen destroys the main source of RE magnetic anisotropy – the second-order CF – in $R_2Fe_{14}B$ and that it does so more efficiently in the light RE-based members of the family. Such behaviour

is in stark contrast with the R_2Fe_{17} compounds, where hardly any difference was found between the values of quadrupole splitting in Sm_2Fe_{17} and in its hydride $Sm_2Fe_{17}H_{2.9}$.¹⁰ The rapid decay of the RE anisotropy, accompanied by a significant decline of the iron sublattice anisotropy,^{1,11} outweighs the moderate improvements to the saturation magnetisation and the Curie point, brought about by the hydrogenation.

To summarise, hydrogenation results in a significant reduction of both the second-order CF and the electric field gradient on the RE nuclei in $R_2Fe_{14}BH_x$. Depending on whether R is a light or a heavy RE, this reduction is described by one of the two possible unique functions of hydrogen content $f_2(x)$. Within each half of the RE series, one and the same function $f_2(x)$ applies, as demonstrated by the analysis of data obtained by several experimental techniques.

Acknowledgements. This work was supported by the Ministry of Science and Technology of Spain, Project MAT02/166, and by the Domingo Martínez Foundation (Spain), Project No. 4.7. M.D.K. acknowledges the financial support of the Spanish Ministry of Education, Culture and Sports (SAB2000-0084) during his stay on sabbatical leave in Zaragoza. Cz.K. and P.C.R. acknowledge a support from the Engineering and Physical Sciences Research Council, UK, and from the Faculty of Physics & Nuclear Techniques, AGH University of Science & Technology, Poland.

References.

- [1] M.D. Kuz'min, L.M. García, I. Plaza, J. Bartolomé, D. Fruchart and K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* 146 (1995) 77.
- [2] C. Piquer, J. Bartolomé, M. Artigas and D. Fruchart, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 1004.
- [3] L.P. Ferreira, R. Guillen, P. Vulliet, A. Yaouanc, D. Fruchart, P. Wolfers, Ph. l'Héritier and R. Fruchart, *J. Magn. Magn. Mater.* 53 (1985) 145.
- [4] R. Coehoorn, K.H.J. Buschow, M.W. Dirken and R.C. Thiel, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 4645.
- [5] S. Obbade, S. Miraglia, P. Wolfers, J.L. Soubeyroux, D. Fruchart, F. Lera, C. Rillo, B. Malaman and G. Le Caer, *J. Less-Common Metals* 171 (1991) 71.
- [6] J.S. Lord and P.C. Riedi, *Meas. Sci. Technol.* 6 (1995) 149.
- [7] R. Fruchart, Ph. l'Héritier, D. Fruchart, P. Wolfers and A. Yaouanc, *Elaboration and Characterization of Nd₂Fe₁₄B-Type Phases and their Hydrides*. In: *Concerted European Action on Magnets*. Edited by I.V. Mitchell, J.M.D. Coey, D. Givord, I.R. Harris and R. Hanitsch. Elsevier Science, London (1989). Pp. 230-239.
- [8] Cz. Kapusta, *J. Magn. Magn. Mater.* 157/158 (1996) 71.
- [9] H. Abe, H. Yasuoka and A. Hirai, *J. Phys. Soc. Japan* 21 (1966) 77.
- [10] Cz. Kapusta and P.C. Riedi, *NMR Studies of Intermetallics and Interstitial Solutions containing H, C and N*. In: *Interstitial Intermetallic Alloys*. NATO ASI Series E 281. Edited by F. Grandjean, G.J. Long and K.H.J. Buschow. Kluwer Academic, Dordrecht (1995). Chapter 20.
- [11] L. Pareti, O. Moze, D. Fruchart, Ph. l'Héritier and A. Yaouanc, *J. Less-Common Metals* 142 (1988) 187.

Captions.

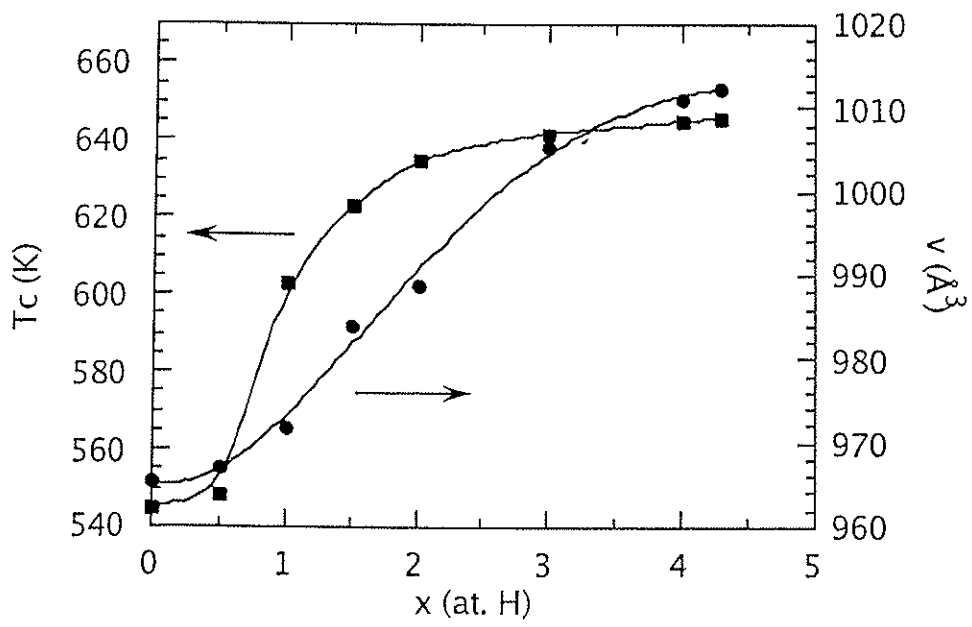
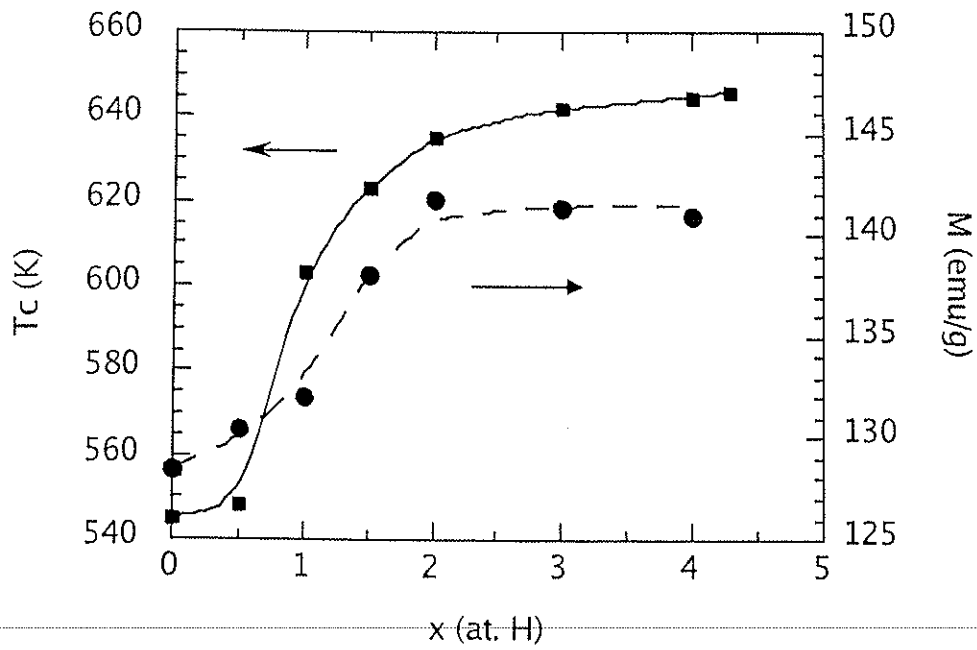
Figure 1. Unit cell volume, saturation magnetisation at room temperature and the Curie point of $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ versus hydrogen content x .

Figure 2. ^{139}La NMR spectra of $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$, $x = 0, 2, 3, 4$.

Figure 3. Reduced second-order CF and electric field gradients on the RE in $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$, normalised to unity at $x=0$ and plotted versus x :

-
- R=Pr, deduced from anisotropy fields at room temperature;²
 - ▽ R=La, NMR data averaged over two inequivalent sites, this work;
 - R=Er and ◆ R=Tm, deduced from spontaneous SRT data;¹
 - ▼ R=Dy, Mössbauer data averaged over the two sites.³

The smooth curves are guides for the eye.



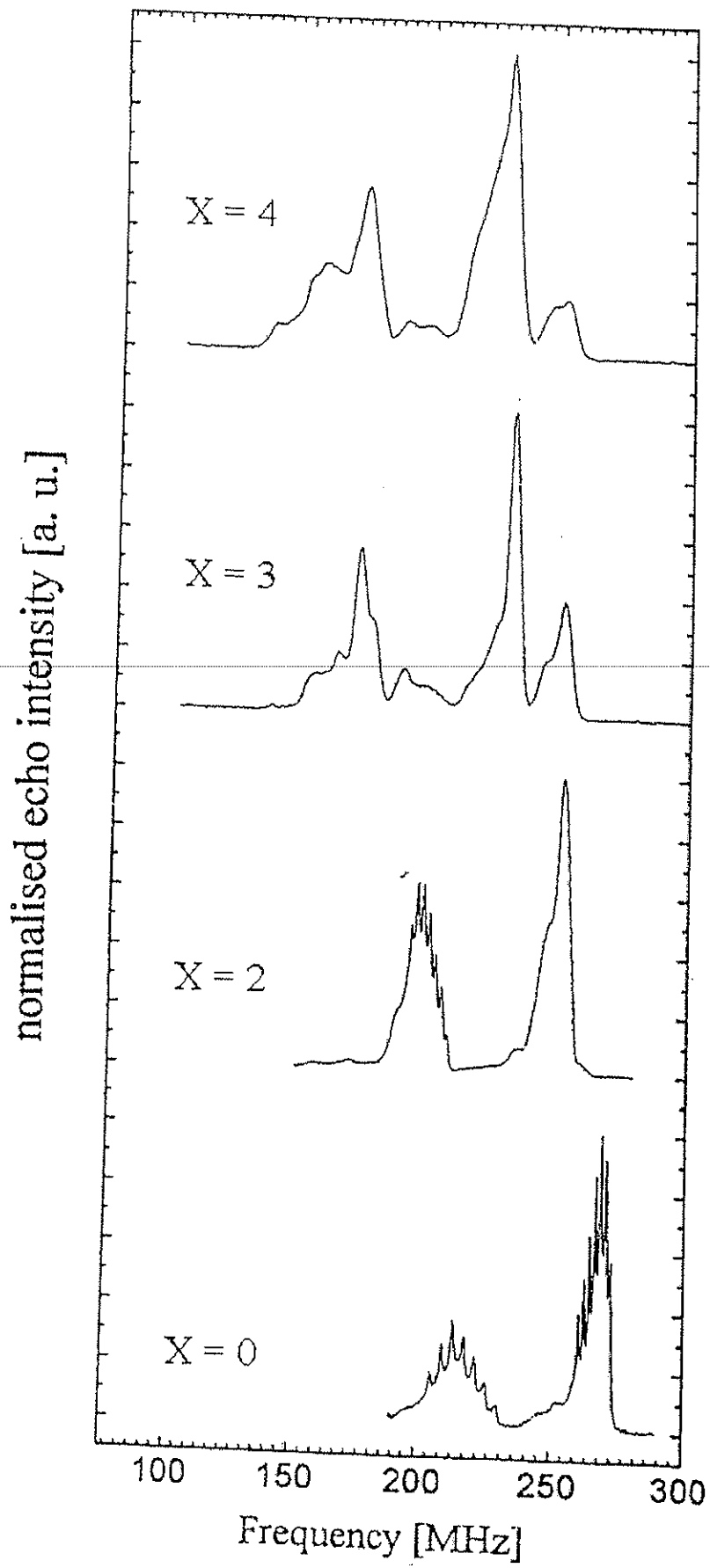
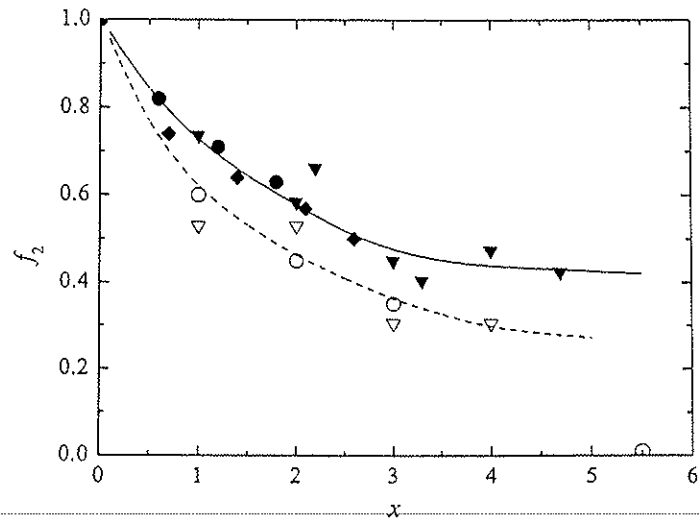


Figure 2



Título del Proyecto.

PROPIEDADES MAGNETICAS DE ALEACIONES INTERSTICIALES POR REACCION GAS-SOLIDO

Responsable: Dr. Juan Bartolomé.

Introducción.

Los átomos ligeros como el hidrógeno, el nitrógeno y hasta cierto punto el carbono son susceptibles de hacerlos penetrar en el seno de un sólido por difusión gaseosa. Es bien conocida la capacidad del Pd metal de formar hidruros en proporción de tres átomos de hidrógeno a uno de Pd. La difusión del gas en el seno del sólido puede alcanzar el equilibrio termodinámico y formar un compuesto homogéneo, o necesitar un tiempo fuera de la escala de tiempos humana y no alcanzar nunca el equilibrio. En cualquier caso estos compuestos formados por la reacción sólido-gas se denominan intersticiales en cuanto los átomos ligeros se ubican en posiciones intermedias en la estructura del sólido original, esto es, no desplazan a los átomos pesados sino que se colocan en los intersticios de la red.

En Magnetismo los super-imanes permanentes de nueva generación que se utilizan extensamente en la industria se basan en las aleaciones intermetálicas de tierra rara y metal de transición ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, etc ...). Estas aleaciones son susceptibles, en general, de reaccionar con gases ligeros y formar aleaciones intersticiales. El efecto que la inserción de átomos ligeros en las propiedades magnéticas son espectaculares, puede variar su anisotropía magnética haciendo que un compuesto de anisotropía basal pase a ser axial y convertir un mal imán en uno de máxima anisotropía, como sucede con la aleación $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}$, al modificar la interacción de

campo cristalino sobre las tierras raras que dan lugar a la anisotropía. Por otra parte los átomos insertados crean defectos que pueden anclar a las paredes de dominios magnéticas y modificar las propiedades de magnetismo extrínseco como la coercitividad, absorción magnética, etc.

Nuestro grupo ha investigado en profundidad el efecto de la inserción de hidrógeno mediante autoclave a alta presión (20 a 200 atm.) y alta temperatura (hasta 500 C) en aleaciones de la serie $R_2Fe_{14}B$ [1]. Se han evaluado las variaciones de anisotropía con la progresiva inserción de hidrógeno en los distintos sitios de esta red, y a nivel microscópico, la modificación en los estados electrónicos que tiene lugar por el intercambio de carga del metal con el hidrogeno insertado. Así mismo, en dichas series se ha estudiado la modificación de la movilidad de las paredes de dominio al variar el coeficiente de difusión del hidrógeno con la temperatura [2].

Propuesta.

Proponemos en este proyecto proseguir nuestro estudio de aleaciones intersticiales investigando los dos efectos, modificación en las interacciones de intercambio y de campo cristalino por una parte, y de la variación del anclaje de paredes de dominio, por la otra, en otras series tales como $R_2Fe_{17}Y$, y $RFe_{12-x}M_xY$, con $Y=H, N$ y C .

Deseamos contrastar el efecto de la difusión gaseosa en estos compuestos magnéticos, ya que tenemos indicios de que el comportamiento de la aleación intersticial

Tras el gran esfuerzo de investigación sobre las fases intermetálicas magnéticamente duras de los tipos $R_2Fe_{14}B$ y R_2Fe_{17} (donde R =tierra rara), que dio lugar al desarrollo de los imanes de $NdFeB$ y más recientemente, de los de $Sm_2Fe_{17}N_3$, la familia de compuestos 1-12, de estequiometría $RE(M,Fe)_{12}$ (M metal de transición o elemento de los grupos p) es la que marca las directrices actuales en la búsqueda de nuevos materiales magnéticamente duros. El interés específico de esta familia de compuestos radica en el hecho de que la baja relación estequiométrica tierra rara/hierro

permitiría la elaboración de imanes más económicos en comparación con los basados en los compuestos pertenecientes a las familias citadas anteriormente.

Estudio de compuestos intersticiales con H, N ó C. Las prestaciones de las fases 1-12 son modificadas mediante la adición de hidrógeno, nitrógeno o carbono, elementos que entran en la estructura como átomos intersticiales. Desde el punto de vista de las propiedades magnéticas, los átomos intersticiales no sólo producen modificaciones en los valores de los momentos magnéticos y del campo de anisotropía magnetocristalina, sino que pueden cambiar el signo de ésta y por tanto, la dirección de fácil imanación.

La hidruración, nitruración y carburación pueden llevarse a cabo mediante reacción sólido gas en autoclaves especiales. Estamos en condiciones de preparar este tipo de compuestos con los autoclaves que tenemos a nuestra disposición, y con los que ya hemos realizado pruebas con éxito. No obstante, la carburación por este método resulta más difícil que la hidruración o la nitruración. Una alternativa para la carburación consiste en llevar a cabo la reacción directa de la aleación con carbono en un horno de arco eléctrico, que se encuentra operativo actualmente en nuestro laboratorio.

Anomalías no-SRT en la susceptibilidad magnética a.c. de intermetálicos de metal de transición y tierra rara.

En todas las familias de intermetálicos de metal de transición y tierra rara se observa la aparición de anomalías en la susceptibilidad magnética que no están asociadas a las reorientaciones de espín. En tales comportamientos anómalos se produce absorción de energía electromagnética debida a diferentes tipos de relajación magnética en el material. Dado que el efecto es importante a temperatura ambiente, tiene trascendencia industrial el entenderlo y controlarlo ya que da lugar a calentamiento cuando está sometido el imán a perturbaciones de campo que varíen periódicamente, como por ejemplo, en un rotor de motor eléctrico. Los dos modelos cuantitativos hasta la fecha (García et al. y Chen et al.), son insuficientes para explicar los fenómenos conocidos de forma completa.

El fenómeno ha sido observado en varias familias de compuestos intermetálicos, de hecho, en todas las investigadas. El estudio más profundo realizado hasta ahora es sobre las anomalías no-SRT en $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ y $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ (García et al.). Se ha continuado con el análisis de los materiales $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ (R=Gd, Pr y Dy), cuyo estudio

se ha dividido en dos partes: (1) modelización del efecto del hidrógeno sobre las propiedades de anisotropía magnética macroscópica, (2) anomalías no-SRT.

Pretendemos completar el trabajo iniciado, trabajando con distintos compuestos $R_2Fe_{14}BH_x$ ($R=Gd, Pr, Dy, Y, Tb$) y $R_2Fe_{17}Z_x$ ($Z=H, N$ ó C), que presentan en X_{ac} a baja T comportamientos muy variados en los que se pueden incluir la mayor parte de las anomalías no-SRT observadas en los intermetálicos R-M. Así mismo, y consecuentemente con la línea general de estudio sobre compuestos 1:12, haremos lo mismo con los compuestos de dicha serie.

Medios experimentales disponibles.

Relacionamos el equipamiento reunido en estos últimos años en relación con este proyecto.

a.- Síntesis.

- Horno de inducción para síntesis por fusión e levitación.
- Horno de arco para fusión de intermetálicos.
- Fusión zonal por laser.
- Autoclave para hidruración.
- Hornos controlados en temperatura por ordenador.

b.- Medidas termodinámicas.

- Calorímetro adiabático ($5 < T < 300$ K)
- Calorímetro a.c. ($2 < T < 300$ K)
- DSC 7 ($100 < T < 800$ K)

c.- Medidas magnéticas.

- Susceptómetro a.c. (variación de frecuencia, campo y temperatura entre 2 y 300 K)
- Magnetómetro SQUID con opción a.c.
- Balanza Faraday para medidas de imanación hasta 1000 K.
- Medidor de ciclos de histéresis desde la temperatura ambiente a 300°C, con campo inferior a 1 T.
- Espectrómetro Mössbauer para temperatura normal y baja T.

-

d.- Medidas de transporte.

- Resistividad eléctrica y efecto Hall entre 2K y 800 K, sin campo, y con campo hasta 1.5 KOe.

- e.- Determinación estructural y micro-estructural.
 - Difracción de rayos X en polvo y en monocristal (4 círculos).
 - Microscopía electrónica de barrido y de transmisión

- f.- Métodos de cálculo.
 - Alfa-Vax central (común al Centro de Cálculo del ICMA)
 - Alfa-Server PB71B-MB (LEA MANES)
 - Software para análisis de difracción, INS, CMXD, EXAFS y XANES.

Programa de trabajo

El programa de trabajo es el de síntesis de las muestras en autoclave, caracterización estructural por difracción de rayos X, medida de imanación y susceptibilidad magnética ac y dc en función de la temperatura, campo magnético y frecuencia, determinación de momentos locales en Fe mediante espectrometría Mössbauer, evaluación de resultados y publicación.

Quisieramos resaltar que hemos obtenido recientemente un nuevo equipo de Espectroscopía Mössbauer, ideal para determinar las variaciones de estado magnético en los átomos de hierro, y que la concesión de este Proyecto permitiría sufragar algunos gastos derivados de su nueva instalación y nos permitiría utilizar este nuevo equipo desde el principio con sus prestaciones óptimas.

Las hidruraciones y nitruraciones se harán en autoclaves, disponiendo de uno en el ICMA (hasta 200 atm y 1000 °C) y otro en el Insituto de Carboquímica en Zaragoza (hasta 500 atm), cuyo responsable es el Dr. J.M. Andrés. Por otro lado, las carburaciones se ensayarán con el horno de arco.

Caracterización magnética básica con balanza de Faraday y la estructural con difractómetro de rayos X del Servicio de EXAFS de la Universidad de Zaragoza. Se estudiará la existencia de fases adicionales a la búsqueda mediante microscopía de barrido del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza.

Las síntesis que den lugar a fases mayoritarias de compuestos estables de tipo 1-12 serán estudiados mediante imanación (SQUID) y susceptibilidad (SQUID y susceptómetro ac).

Las posibles reorientaciones de espín y las estructuras magnética que correspondan se analizarán con difracción de neutrones mediante propuestas de experimento en Grandes Instalaciones tales como el ILL de Grenoble el Hahn-Meitner Institut de Berlín, en los que ya tenemos amplia experiencia de trabajo.

Los compuestos que sean estudiados por difracción de neutrones serán asimismo estudiados por espectroscopía de Mössbauer.

Interés en el ámbito español.

Aparentemente el trabajo propuesto es de carácter básico. Sin embargo los resultados son esenciales para poder aplicar los nuevos imanes permanentes en aplicaciones avanzadas de gran seguridad operativa (aplicaciones aeroespaciales, médicas, etc...) En este sentido los resultados que obtenemos, en especial aquellos que informan sobre el comportamiento de estos imanes frente a ambientes agresivos son de gran interés por empresas nacionales fabricantes de motores (citamos MAVILOR MOTORS, de Barcelona). [3]

Refs.

[1] Hydrogenation effects on the magnetic and crystal field interactions in the $R_2Fe_{14}BH_x$ (R=Gd, Pr and Dy) compounds.

C. Piquer, J. Bartolomé, M. Artigas, D. Fruchart.

Physical Review B. 62 (2000) 1004

[2] Magnetic disaccomodation phenomena in $R_2Fe_{14}BH_x$ (R=Gd, Pr and Dy) compounds.

C. Piquer, M. Artigas, J. Bartolomé,

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 196-197 (1999) 757-759.

[3] Influence of machine symmetry on reduction of cogging torque in permanent magnet brushless motrors.

C. Bretón, J. Bartolomé, J.A. Benito, G. Tassinario, I. Flotats, C.W. Lu ans B.J. Chalmers.

I.E.E.E. Transactions on Magnetics **36** (2000) 3819.

Cronograma:

Meses 1 al 3: Síntesis de nuevos materiales intersticiales.

Meses 2al 6: Caracterización magnética convencional.

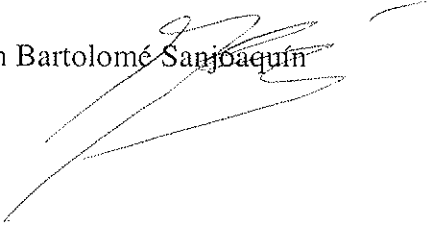
Meses 6 al 9: Caracterización mediante Mössbauer.

Meses 9 al 12: Evaluación de resultados y posible publicación.

Presupuesto.

Productos químicos	300.000		
Gases industriales	100.000		
Medidas magnéticas	300.000		
Apoyo Administrativo	100.000		
Viajes	200.000		
TOTAL	1.000.000	Ptas	Equivalente 6.000
Euros			

Fdo. Dr. Juan Bartolomé Sanjaquín



Prof. De Investigación del CSIC.

NOTA: Este proyecto se inscribe en una línea de investigación iniciada hace varios años con fondos aportados por CiCYT, en este momento mediante el Proyecto MAT99/1943, que expira en 2002.

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón.

CSIC-Universidad de Zaragoza

Fac. Ciencias

Plaza San Francisco

50009 Zaragoza

TESINAS DE LICENCIATURA

Título:	"Puente de inducción mútua para medida de susceptibilidades magnéticas con alta resolución en temperatura."						
Graduado:	Francisco Lázaro Osoro						
Universidad:	Zaragoza.	Facultad:	Ciencias.	Año:	1981	Calificación:	Sobresaliente

Título:	"Magnetómetro para bajas temperaturas con solenoide de Banda de Aluminio"						
Graduado:	Conrado Rillo Millán						
Universidad:	Zaragoza.	Facultad:	Ciencias.	Año:	1982	Calificación:	Sobresaliente

Título:	"Estudio de las vibraciones internas del ion amonio en perovskitas NH ₄ MF ₃ (M=Mn, Zn) mediante espectroscopía Raman e i.r."						
Graduado:	Inmaculada Plaza García						
Universidad:	Zaragoza.	Facultad:	Ciencias.	Año:	1994	Calificación:	Sobresaliente

Título:	"Transiciones de fase de Landau en fluoroperovskitas de amonio."						
Graduado:	Carlos Tomás Medrano Sánchez						
Universidad:	Zaragoza.	Facultad:	Ciencias.	Año:	1994	Calificación:	Sobresaliente

Título:	"Reducción del rizado en motores sin escobillas que incorporan imanes permanentes"						
Graduado:	Carlos Bretón Husillos						
Universidad:	Zaragoza.	Facultad:	Ciencias.	Año:	1998	Calificación:	Notable

Título:	"Superparamagnetismo en la ferritina de Caballo"						
Graduado:	Ester Remiro Herrero						
Universidad:	Zaragoza.	Facultad:	Ciencias.	Año:	1997	Calificación:	Sobresaliente

Título:	"Modificaciones en las transiciones de fase normal-inconmensurada-conmensurada del Cs ₂ ZnI ₄ inducidas por la inclusión de impurezas sustitucionales"						
Graduado:	José M ^a Torres Bruna						
Universidad:	Zaragoza.	Facultad:	Ciencias.	Año:	1998	Calificación:	Sobresaliente

Resumen.

La intercalación de elementos ligeros, como el hidrógeno, nitrógeno o carbono en la estructura de las aleaciones intermetálicas tiene efectos drásticos en sus propiedades magnéticas. Las propiedades intrínsecas, como la imanación, campo de anisotropía, y parámetros de campo cristalino, sufren variaciones muy fuertes con la inclusión de un solo átomo por celda unidad. Las extrínsecas, tal como la respuesta no lineal magnética a perturbaciones periódicas o pulsadas, son debidas a la movilidad de dichos átomos intersticiales. En este Proyecto hemos estudiado ambos tipos de efectos en compuestos de las series $R_2Fe_{17}Y$, $Y=H$ y C , y $R_2Fe_{14}BH_x$.

Habíamos comprobado con anterioridad a este proyecto que los compuestos de tipo 2-14-1 presentaban fuertes anomalías en la susceptibilidad imaginaria, esto es en la componente en oposición de fase a la excitación. De hecho, hemos diseñado un protocolo de medidas de susceptibilidad ac para dilucidar la naturaleza de estas anomalías. Se basa en la observación de la movilidad de las paredes de dominios, que al estar acopladas a los defectos, permiten deducir la movilidad de estos últimos. Sin embargo, en dichos compuestos se podía confundir estas anomalías con las debidas a reorientación de espín, error frecuente en la literatura. En cambio los compuestos $R_2Fe_{17}Y$ no tienen tal tipo de transición lo que les hace idóneos para estudiar las anomalías de origen extrínseco. Pudimos comprobar que este tipo de anomalías aparece incluso antes de la introducción de átomos intersticiales. Se conjetura que es debido a la movilidad de vacantes, muy abundantes debido al método de preparación. Los átomos intersticiales modifican las temperaturas en que se observan los máximos y de ahí se pueden deducir las energía de activación, E_a , del proceso. Se puede comprobar que aparece una $E_a=0.6$ eV común a todos los compuestos, mientras que solamente en los hidrogenados aparece una segunda $E_a=0.3$ eV que puede afirmarse que está asociada a la movilidad del hidrógeno.

La segunda línea de investigación que hemos abordado es el estudio de la variación de los parámetros intrínsecos debido a la hidrogenación. En particular hemos estudiado la variación del momento del Nd mediante la avanzada técnica de Dicroísmo Magnético Circular de rayos X, en la fuente de radiación sincrotrón SPring8 de Japón. Hemos estudiado el borde K del Fe en los compuestos $R=Nd$, e $R=Y$, como referencia. Sorprendentemente el espectro del Fe en el compuesto de Nd tiene una contribución importante debida a la presencia del Nd, lo que se considera un reflejo de la hibridación entre los estados 3d del Fe y 5d del Nd. Hemos comprobado que la hidrogenación tiene un importante efecto en esta contribución extra debida al Nd, que hemos podido asociar a una variación en el módulo de la imanación. Esta última ha sido medida independientemente mediante magnetometría SQUID. Este resultado es altamente novedoso ya que prueba que la aproximación generalmente aplicada de suponer que la hidrogenación no modifica al momento de la tierra rara es fundamentalmente incorrecta.

En trabajos anteriores a este proyecto habíamos podido correlacionar la variedad de fases que aparecen en los compuestos $R_2Fe_{14}BH_x$, tanto debido a reorientación de espín gobernada por la temperatura como por la concentración de x, con la modificación de los parámetros de campo cristalino de las tierras raras A_{nm} con la tasa de hidrogenación. En este proyecto hemos utilizado la técnica de RMN de espín eco sobre un isótopo del La (^{139}La) en los compuestos $R_2Fe_{14}BH_x$ en donde La es no magnético. De esta forma se ha podido eliminar toda contribución debida a los electrones desapareados 4f. Hemos conseguido probar que el efecto de la hidrogenación en el primer parámetro A_{20} es de reducción no-lineal y progresiva, como habíamos conjeturado en trabajos previos.