

05.3

## Влияние атомов замещения и внедрения на магнитные свойства соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

© С.В. Веселова<sup>1</sup>, И.С. Терёшина<sup>1</sup>, В.Н. Вербецкий<sup>1</sup>, К.В. Захаров<sup>1</sup>, В.Б. Тверской<sup>1</sup>, А.Н. Васильев<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия<sup>2</sup>Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

E-mail: sv\_veselova@mail.ru

Поступило в Редакцию 10 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 15 марта 2021 г.

Принято к публикации 16 марта 2021 г.

Методом индукционной плавки в инертной атмосфере получены сплавы  $(\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Fe}_{17}$  ( $R = \text{Ho}, \text{Er}$ ;  $x = 0.1, 0.2, 0.4$ ). Исследованы структура и магнитные гистерезисные свойства как исходных соединений, так и гидридов на их основе. Установлено, что гидриды  $(\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{H}_y$  сохраняют ромбоэдрический  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -тип кристаллической структуры (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ) исходных соединений. Гидрирование приводит к значительному повышению температуры Кюри и намагниченности насыщения в области комнатной температуры. Определены составы с потенциально высокими магнитными характеристиками.

**Ключевые слова:** редкоземельные интерметаллиды, намагниченность, температура Кюри.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.12.51058.18731

Интерметаллические соединения  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  представляют особый интерес для исследователей как с фундаментальной, так и с практической точки зрения, поскольку на их основе осуществляется разработка высокоэффективных магнитотвердых материалов [1–3]. Известно, что частичная замена легкого редкоземельного металла (РЗМ) Nd на тяжелые (Du и Ho) может приводить к значительному увеличению коэрцитивной силы магнитов на основе замещенных составов [4–6]. Известно также, что внедрение атомов азота в кристаллическую решетку  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  способствует возникновению гигантской одноосной магнитокристаллической анизотропии, которая превосходит анизотропию  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [7] и создает предпосылки для повышения коэрцитивной силы.

Цель настоящей работы состоит в поиске новых соединений на основе  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  с потенциально высокими характеристиками с помощью атомов замещения и внедрения. Поскольку влияние на магнитные свойства частичного замещения самария тербием и диспрозием подробно исследовалось ранее [8–10], нами произведено частичное замещение Sm атомами Ho и Er и выполнен сравнительный анализ магнитных свойств всех полученных соединений типа  $(\text{Sm},\text{R})_2\text{Fe}_{17}$ . В качестве атомов внедрения был использован водород. Известно, что соединения  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  способны абсорбировать значительное количество водорода (до 5 атомов водорода на формульную единицу), в то время как максимальное количество азота достигает только 3 атомов N на формульную единицу. Изменение магнитных свойств в двух системах  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{—N}$  и  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{—H}$  может быть достаточно сильным [10–14].

Образцы  $(\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Fe}_{17}$  ( $R = \text{Ho}, \text{Er}$ ;  $x = 0.1, 0.2, 0.4$ ) были приготовлены методом индукционной плавки

из исходных компонентов высокой чистоты в инертной атмосфере. Сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1273 К в течение 192 h. Микроструктура и химический состав материалов в литом состоянии и после высокотемпературного отжига исследовались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) „LEO EVO 50 XVP“ с приставкой EDAX. Рентгенографические исследования всех синтезированных образцов проводились на дифрактометре ДРОН-3М в монохроматизированном  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении. Фазовый состав образцов исследовался с помощью ритвельд-анализа в программе RIETAN 2000. Гидрирование проводилось посредством прямой реакции предварительно механически измельченных исходных сплавов (навески массой до 15 г) с водородом при температуре 473 К и давлении водорода 30 МПа в течение 3–5 h. Синтез гидридов осуществлялся на специальной установке, подробное описание которой можно найти в работе [15]. Исследования магнитных свойств были выполнены на вибрационном магнитометре VSM-250 при комнатной температуре, а также с помощью измерительного комплекса PPMS-9 (Quantum Design) в широком диапазоне температур. Для определения температуры Кюри проводился термомагнитный анализ в области температур 290–800 К.

Для всех полученных образцов исследовалась их микроструктура. На рис. 1 для примера показана микроструктура сплава  $\text{Sm}_{1.6}\text{Ho}_{0.4}\text{Fe}_{17}$  до и после отжига. Установлено, что первоначально литой сплав состоит из трех фаз: основной фазы 2:17, фазы  $(\text{Sm},\text{Ho})\text{Fe}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}$  (соответственно темно-серый, светло-серый и черный контрастный участки на рис. 1, а). После гомогенизирующего отжига исследуемый сплав состоит уже на 96 mass% из основной фазы 2:17, кристаллизующейся в

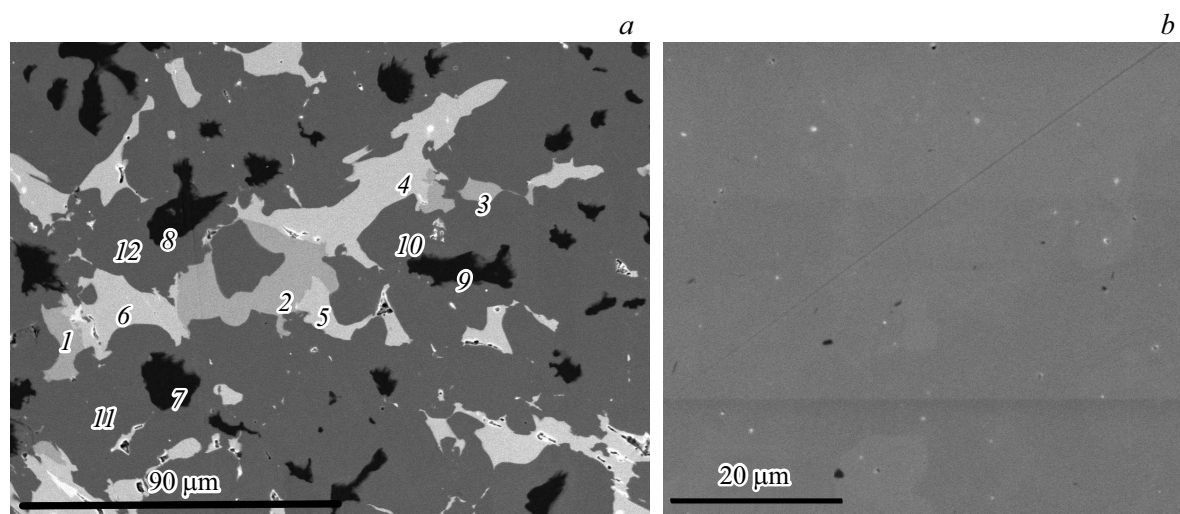


Рис. 1. СЭМ-изображения сплава  $Sm_{1.6}Ho_{0.4}Fe_{17}$ . *a* – в литом состоянии (1–6 – фаза  $(Sm, Ho)Fe_3$ , 7–9 – фаза  $\alpha$ -Fe, 10–12 – основная фаза 2:17); *b* – после высокотемпературной гомогенизации.

Структурные и магнитные характеристики соединений типа  $(Sm_{1-x}R_x)_2Fe_{17}$  ( $x = 0, 01, 02, 04$ ) и их гидридов

Образец	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$c/a$	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V/V_0, \%$	$\sigma_s, \text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ (300 K)	$T_C, \text{K}$	Лит. ссылка
$Sm_2Fe_{17}$	8.553	12.442	1.455	–	–	118	398	[10]
$Sm_2Fe_{17}H_2$	8.653	12.506	1.445	–	2.9	149.6	554	[10]
$Sm_2Fe_{17}$	8.554	12.443	1.455	788.4	–	–	385	[16]
$Sm_2Fe_{17}H_{4.7}$	8.682	12.550	1.446	819.2	3.9	–	565	[16]
$Sm_{1.6}Tb_{0.4}Fe_{17}$	8.551	12.446	1.456	–	–	96.5	388	[8]
$Sm_{1.2}Tb_{0.8}Fe_{17}$	8.539	12.442	1.457	–	–	90.3	390	[8]
$Sm_{1.6}Dy_{0.4}Fe_{17}$	8.558	12.449	1.455	–	–	80	427	[9]
$Sm_{1.2}Dy_{0.8}Fe_{17}$	8.543	12.402	1.452	–	–	77	429	[9]
$Sm_{1.6}Ho_{0.4}Fe_{17}$	8.541(9)	12.459(5)	1.458	789.6	–	95 (89)	390	Наст. раб.
$Sm_{1.6}Ho_{0.4}Fe_{17}H_4$	8.649(7)	12.526(2)	1.448	815.2	3.2	127 (123)	510	»
$Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$	8.522(0)	12.429(6)	1.458	782	–	92 (82)	380	»
$Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}H_{4.4}$	8.644(3)	12.521(5)	1.449	810.5	3.6	120 (112)	518	»
$Sm_{1.8}Er_{0.2}Fe_{17}$	8.555(8)	12.453(9)	1.456	788.8	–	98 (88)	390	»
$Sm_{1.8}Er_{0.2}Fe_{17}H_{4.4}$	8.632(1)	12.511(7)	1.449	815.6	3.3	123 (119)	525	»
$Sm_{1.6}Er_{0.4}Fe_{17}$	8.534	12.450	1.459	–	–	79	400	[9]
$Sm_{1.2}Er_{0.8}Fe_{17}$	8.504	12.380	1.456	–	–	77	394	[9]
$Sm_{1.2}Er_{0.8}Fe_{17}$	8.518(2)	12.431(4)	1.459	791.3	–	89 (82)	360	Наст. раб.
$Sm_{1.2}Er_{0.8}Fe_{17}H_{4.6}$	8.641(7)	12.520(1)	1.449	818.6	3.5	118 (112)	490	»

Примечание. В скобках для параметров элементарной ячейки ( $a$  и  $c$ ) дана погрешность измерений, а для намагниченности  $\sigma_s$  – уточненные для основной фазы (2:17) значения, рассчитанные по формуле (1).  $\Delta V/V_0$  – относительное увеличение объема элементарной ячейки.

структурном типе  $Th_2Zn_{17}$ , что подтверждается рентгенофазовым анализом. Следы  $\alpha$ -Fe также присутствуют в образце.

В таблице представлены результаты рентгенографических исследований исходных образцов  $(Sm_{1-x}R_x)_2Fe_{17}$  ( $R = Ho, Er; x = 0.1, 0.2, 0.4$ ) и их гидридов с максимальным содержанием в них водорода от 4 до 4.6 атомов H на формульную единицу в сопоставлении с известными литературными данными [8–10,16]. Для гидридов замещенных соединений количество поглощен-

ного водорода меньше, чем для гидридов  $Sm_2Fe_{17}H_y$  ( $y_{max} = 5.2$ ) [16]. Как видно из таблицы, все синтезированные гидриды сохраняют ромбоэдрический  $Th_2Zn_{17}$ -тип структуры, а увеличение объема кристаллической решетки гидрированных образцов составляет 3.2–3.9%. Отметим, что при гидрировании происходит не только увеличение объема, но и характерное для гидридов уменьшение отношения параметров  $c/a$ .

Внедрение атомов водорода в кристаллическую решетку соединения  $(Sm_{1-x}R_x)_2Fe_{17}$  оказывает влияние

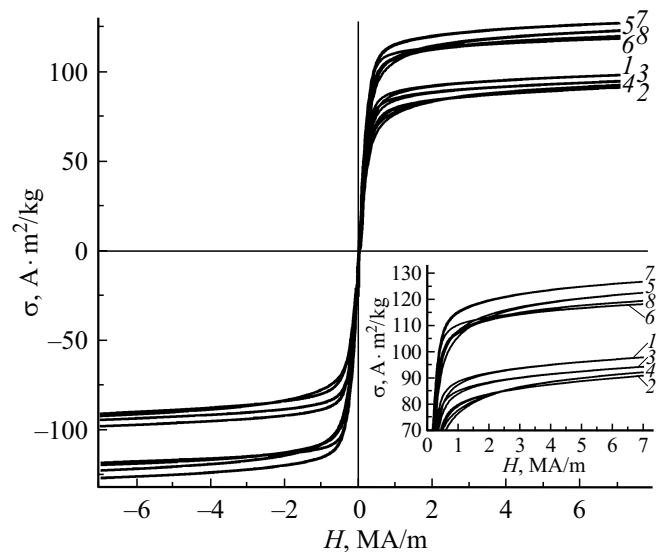
на их магнитные свойства. В таблице приведены значения температур Кюри (по данным термомагнитного анализа [17]), намагниченности насыщения ( $\sigma_s$ ) для всех исследуемых соединений с  $R = \text{Ho}$  и  $\text{Er}$  (полученные при комнатной температуре в полях напряженностью до  $7 \text{ MA/m}$ ), а также представлены известные литературные данные для других составов [8–10,16]. Анализ данных таблицы предоставляет важную информацию о совместном влиянии атомов замещения и водорода на магнитные свойства соединения  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . Видно, что при гидрировании ( $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x$ ) $_2\text{Fe}_{17}$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ;  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.4$ ) удается значительно повысить температуру магнитного упорядочения и намагниченность насыщения. Коэрцитивность по намагниченности ( $jH_c$ ) как для исходных образцов, так и для гидридов крайне мала. Наблюдается лишь незначительное ее увеличение для образцов после гидрирования (например,  $jH_c = 63$  и  $96 \text{ Oe}$  для состава  $\text{Sm}_{1.6}\text{Ho}_{0.4}\text{Fe}_{17}$  и его гидрида соответственно). Полученные результаты находятся в полном согласии с данными работы по магнитным свойствам гидридов  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_y$  ( $2 \leq y \leq 5.2$ ) [16].

На рис. 2 представлены петли магнитного гистерезиса исходных образцов ( $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x$ ) $_2\text{Fe}_{17}$  ( $R = \text{Ho}, \text{Er}$ ;  $x = 0.1, 0.2, 0.4$ ) и их гидридов с высоким содержанием водорода, измеренные при комнатной температуре. Частичная замена атомов самария атомами тяжелых РЗМ приводит к снижению намагниченности насыщения соединения  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  (см. таблицу) из-за того, что магнитные моменты атомов гольмия и эрбия упорядочиваются антипараллельно магнитным моментам атомов Fe и Sm. После гидрирования намагниченность насыщения образцов значительно возрастает. Так, у  $\text{Sm}_{1.6}\text{Ho}_{0.4}\text{Fe}_{17}$   $\sigma_s = 95 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ , в то время как у гидрида  $\text{Sm}_{1.6}\text{Ho}_{0.4}\text{Fe}_{17}\text{H}_4$   $\sigma_s = 127 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ . С учетом пересчета намагниченности насыщения для содержания (в mass%) фазы 2:17 в образце нами были также получены истинные значения  $\sigma_s$  для магнитотвердой фазы с помощью формулы

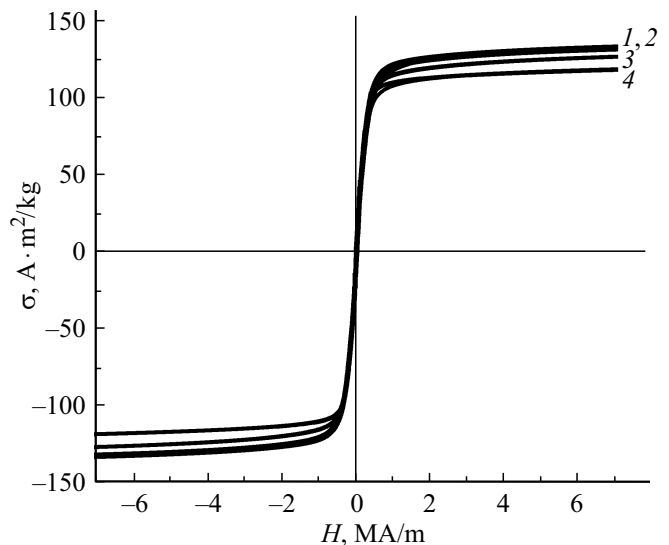
$$\sigma_s(2:17) = [\sigma_s(\text{sample}) - \sigma_s(\alpha\text{-Fe}) \times \omega(\alpha\text{-Fe})] / \omega(2:17) \cdot 100, \quad (1)$$

где  $\sigma_s(\alpha\text{-Fe}) = 210 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ ,  $\omega$  — содержание фазы в образце [mass%]. После пересчета значения  $\sigma_s$  составляют  $89 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$  для  $\text{Sm}_{1.6}\text{Ho}_{0.4}\text{Fe}_{17}$ , а для образца  $\text{Sm}_{1.6}\text{Ho}_{0.4}\text{Fe}_{17}\text{H}_4$  —  $123 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ . Уточненные данные также представлены в таблице.

Поскольку гидрид  $\text{Sm}_{1.6}\text{Ho}_{0.4}\text{Fe}_{17}\text{H}_4$  демонстрировал наилучшие магнитные характеристики среди исследуемых нами составов, для него были проведены магнитные измерения в широком интервале температур  $4.2\text{--}390 \text{ K}$  в полях напряженностью до  $7 \text{ MA/m}$  (рис. 3). Установлено, что в данном интервале температур намагниченность насыщения изменяется довольно слабо, что свидетельствует о высокой термостабильности полученного образца благодаря значительному повышению температуры Кюри (на  $120 \text{ K}$ ).



**Рис. 2.** Петли магнитного гистерезиса исходных образцов  $\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}$  (1),  $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  (2),  $\text{Sm}_{1.6}\text{Ho}_{0.4}\text{Fe}_{17}$  (3),  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  (4) и их гидридов  $\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}$  (5),  $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.6}$  (6),  $\text{Sm}_{1.6}\text{Ho}_{0.4}\text{Fe}_{17}\text{H}_4$  (7),  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}$  (8), измеренные при комнатной температуре. На вставке — фрагменты петель в увеличенном виде.



**Рис. 3.** Петли магнитного гистерезиса гидрида  $\text{Sm}_{1.6}\text{Ho}_{0.4}\text{Fe}_{17}\text{H}_4$ , измеренные при различных температурах:  $4.2 \text{ K}$  (1),  $77 \text{ K}$  (2),  $300 \text{ K}$  (3) и  $390 \text{ K}$  (4).

В заключение отметим, что частичное замещение атомов самария атомами тяжелых РЗМ приводит к небольшому снижению абсорбционной способности замещенных соединений по сравнению с  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , а также оказывает колоссальное влияние на основные магнитные свойства. Фундаментальные характеристики, полученные для гидридов, важны для разработки новых магнитных материалов с заданным комплексом свойств, способных эксплуатироваться в водородсодержащих средах.

## Финансирование работы

И.С. Терёшина благодарит Российский научный фонд за финансовую поддержку работы (проект № 18-13-00135). А.Н. Васильев благодарит Правительство РФ за финансовую поддержку работы (акт 211, контракт № 02.А03.21.0011).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J.M.D. Coey, *Magnetism and magnetic materials* (Cambridge University Press, 2010).  
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000>
- [2] H. Kronmüller, S. Parkin, in: *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials* (Wiley, N.Y., 2007).
- [3] O. Guffleich, M.A. Willard, E. Brück, C.H. Chen, S.G. Sankar, J.P. Liu, *Adv. Mater.*, **23** (7), 821 (2011).  
<https://doi.org/10.1002/adma.201002180>
- [4] H. Ucar, D.S. Parker, I.C. Nlebedim, R.W. McCallum, S.K. McCall, M.P. Paranthaman, *Adv. Mater. Res.*, **4** (4), 227 (2015). <https://doi.org/10.12989/amr.2015.4.4.227>
- [5] N.V. Kostyuchenko, I.S. Tereshina, D.I. Gorbunov, E.A. Tereshina-Chitrova, K. Rogacki, A.V. Andreev, M. Doerr, G.A. Politova, A.K. Zvezdin, *Intermetallics*, **124**, 106840 (2020). DOI: 10.1016/j.intermet.2020.106840
- [6] I.S. Tereshina, N.V. Kudrevatykh, L.A. Ivanov, G.A. Politova, E.A. Tereshina, D. Gorbunov, M. Doerr, K. Rogacki, *J. Mater. Eng. Perform.*, **26** (10), 4676 (2017).  
DOI: 10.1007/s11665-017-2952-8
- [7] H. Fujii, H. Sun, in *Handbook of magnetic materials*, ed. by K.H.J. Buschow (North Holland, Amsterdam, 1995), vol. 9, p. 303–404. DOI: 10.1016/S1567-2719(05)80007-1
- [8] M.Q. Huang, Y. Zheng, K. Miller, J.M. Elbicki, S.G. Sankar, W.E. Wallace, *J. Appl. Phys.*, **70** (10), 6024 (1991).  
DOI: 10.1063/1.350081
- [9] O. Tegus, Y. Lu, N. Tang, J.X. Wu, M. Yu, Q.A. Li, R.W. Zhao, Y. Jian, F. Yang, *IEEE Trans. Magn.*, **28** (5), 2581 (1992).  
DOI: 10.1109/INTMAG.1992.696380
- [10] X. Rengen, W. Xinhua, W. Jianmin, P. Hongge, C. Changpin, W. Qidong, D. Lichi, *J. Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **9** (1), 40 (1999).
- [11] I.S. Tereshina, S.A. Nikitin, K.P. Skokov, T. Palewski, V.V. Zubenko, I.V. Telegina, V.N. Verbetsky, A.A. Salamova, *J. Alloys Compd.*, **350** (1-2), 264 (2003).  
DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00957-X
- [12] E.A. Tereshina, A.V. Andreev, *Intermetallics*, **18** (6), 1205 (2010). DOI: 10.1016/j.intermet.2010.03.008
- [13] S. Nikitin, W. Suski, I. Tereshina, J. Stepien-Damm, W. Iwasieczko, H. Drulis, K. Skokov, *J. Alloys Compd.*, **404-406**, 172 (2005).  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.101>
- [14] S. Nikitin, I. Tereshina, E. Tereshina, W. Suski, H. Drulis, *J. Alloys Compd.*, **451** (1-2), 477 (2008).  
DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.04.106
- [15] С.В. Веселова, В.Н. Вербецкий, А.Г. Савченко, И.В. Щетинин, *Материаловедение*, № 4, 8 (2018).
- [16] O. Isnard, S. Miraglia, J.L. Soubeyroux, D. Fruchart, P. l'Héritier, *J. Magn. Magn. Mater.*, **137** (1-2), 151 (1994).  
DOI: 10.1016/0304-8853(94)90201-1
- [17] S.V. Veselova, M.A. Paukov, I.S. Tereshina, V.N. Verbetsky, K.V. Zakharov, D.I. Gorbunov, A.N. Vasil'ev, *J. Rare Earths*, in press. DOI: 10.1016/j.jre.2020.08.010