

05.3

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

© С.В. Веселова¹, И.С. Терёшина¹, В.Н. Вербецкий¹, К.В. Захаров¹, В.Б. Тверской¹, А.Н. Васильев^{1,2}¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Южно-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 R_2Fe_{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 CoK_α -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

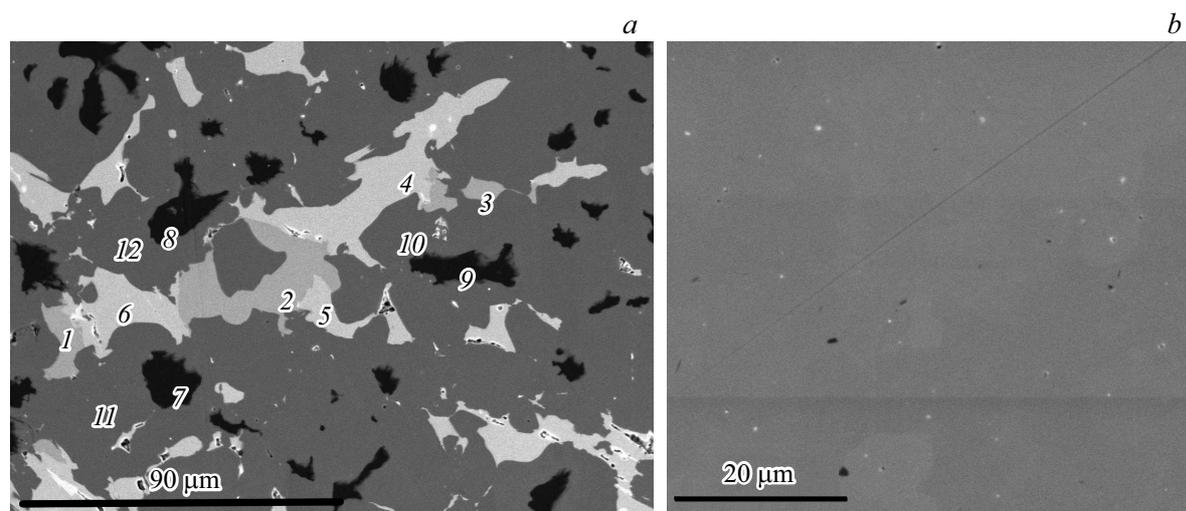


Рис. 1. СЭМ-изображения сплава $Sm_{1.6}Ho_{0.4}Fe_{17}$. *a* – в литом состоянии (1–6 – фаза $(Sm, Ho)Fe_3$, 7–9 – фаза α -Fe, 10–12 – основная фаза 2:17); *b* – после высокотемпературной гомогенизации.

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, 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 σ_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 α -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 (σ_s) для всех исследуемых соединений с $R = \text{Ho}$ и Er (полученные при комнатной температуре в полях напряженностью до 7 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 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 σ_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 $\sigma_s(\alpha\text{-Fe}) = 210 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, ω — содержание фазы в образце [mass%]. После пересчета значения σ_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 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 K).

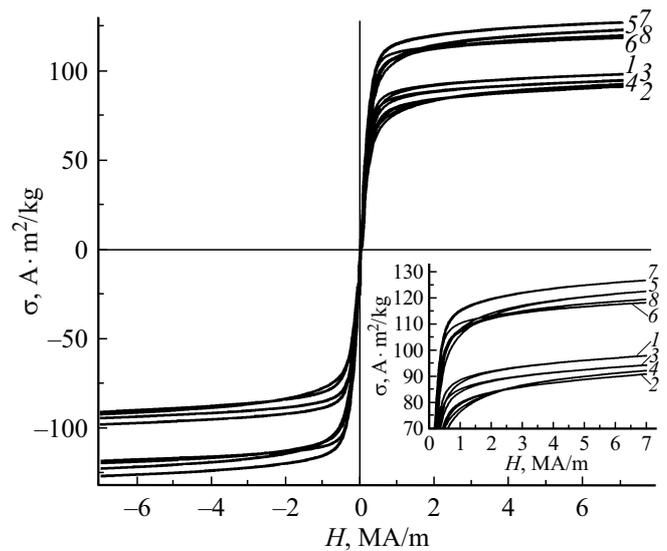


Рис. 2. Петли магнитного гистерезиса исходных образцов $\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}$ (1), $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ (2), $\text{Sm}_{1.6}\text{Ho}_{0.4}\text{Fe}_{17}$ (3), $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ (4) и их гидридов $\text{Sm}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}$ (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.

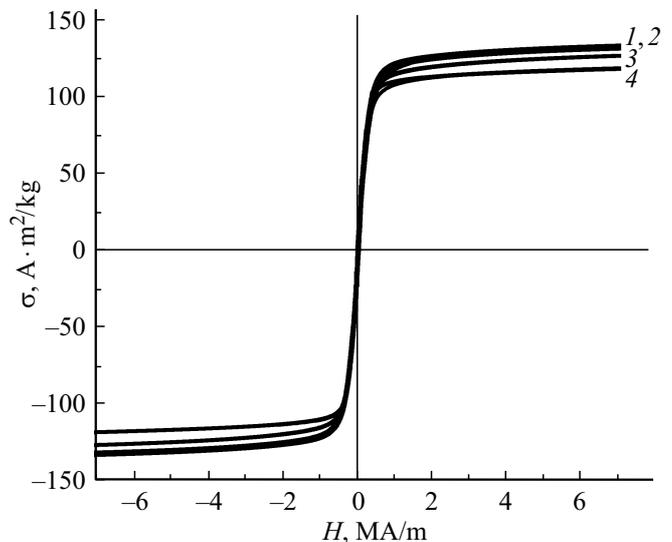


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса гидрида $\text{Sm}_{1.6}\text{Ho}_{0.4}\text{Fe}_{17}\text{H}_4$, измеренные при различных температурах: 4.2 K (1), 77 K (2), 300 K (3) и 390 K (4).

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. Guffleisch, 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. Stepień-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