

УДК 538.955

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$

© 2024 г. З. С. Умхаева^{1,*}, А. Ю. Карпенков², И. С. Терёшина³, Н. Ю. Панкратов³, И. М. Алиев¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Комплексный научно-исследовательский институт имени Х.И. Ибрагимова Российской академии наук», Грозный, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет», Тверь, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Москва, Россия

* E-mail: zargan.umhaeva@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Проведены синтез и исследования атомно-кристаллической структуры и магнитных свойств сплавов новой многокомпонентной системы $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, в которой параметр замещения $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$. Установлено, что в области $0.2 < x_{\text{комп}} < 0.4$ можно ожидать явление полной магнитной компенсации. Сплав $Er_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ демонстрирует явление компенсации намагниченности в зависимости от температуры при $T_{\text{комп}} = 400$ К.

Ключевые слова: фазы Лавеса, ферримагнетик, ферромагнетик, намагниченность, температура Кюри, магнитный момент, явление магнитной компенсации подрешеток

DOI: 10.31857/S0367676524050193, EDN: QDRSYW

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения редкоземельных металлов (РЗМ) с металлами группы Fe обладают рядом уникальных магнитных свойств [1, 2]. Наиболее удобными объектами для исследования природы магнетизма редкоземельных сплавов и соединений являются так называемые фазы Лавеса стехиометрии RFe_2 , где R — редкоземельный ион, или Y. Указанная стехиометрия может быть представлена в двух структурных типах: кубическая структура $MgCu_2$ (структурный тип C15) и гексагональная структура типа $MgZn_2$ (структурный тип C14) [1]. Они сочетают в себе относительно простую кристаллическую структуру и важные магнитные свойства, такие как высокие температуры Кюри и намагниченность, гигантская магнитострикция и магнитокалорический эффект [3, 4].

Фазы Лавеса RFe_2 являются двухподрешеточными магнетиками, у которых одна подрешетка состоит из редкоземельных R-ионов, а другая — из 3d-переходных ионов. Большинство соединений RFe_2 обладают коллинеарными магнитными структурами, магнитные моменты R и 3d-подрешеток которых параллельны друг другу. Для легких редкоземельных элементов суммарные магнитные моменты

редкоземельной \vec{M}_R и 3d-переходной подрешеток \vec{M}_{3d} направлены в одну сторону, поэтому полный магнитный момент равен $\vec{M}_{RFe_2} = \vec{M}_R + \vec{M}_{3d}$. Такие соединения являются ферромагнетиками. В случае тяжелых редкоземельных элементов указанные магнитные моменты антипараллельны, поэтому полный магнитный момент равен соотношению $\vec{M}_{RFe_2} = \vec{M}_R - \vec{M}_{3d}$. Такие соединения являются ферримагнетиками. В некоторых ферримагнитных материалах при определенных условиях (температура и химический состав соединения) магнитные моменты подрешеток, направленные антипараллельно друг другу, могут достичь одинаковых величин, и суммарный магнитный момент соединения станет равным нулю. Это явление получило название явления магнитной компенсации. Состав, в котором наблюдается такое явление, называют компенсационным составом, а температуру, соответственно, температурой компенсации.

Одной из основных причин возникновения магнитного упорядочения в РЗМ интерметаллидах являются обменные взаимодействия. Тип реализуемого магнитного порядка, ферро- или ферримагнитный,

определяется знаком интеграла обменного взаимодействия. Этими процессами можно управлять, создавая многокомпонентные сплавы типа $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, в которых РЗМ подрешетка содержит разные по своей природе атомы: тяжелый редкоземельный атом Er, магнитный момент которого антипараллелен магнитному моменту Fe, легкий редкоземельный атом Sm с магнитным моментом, направленным параллельно моменту Fe, и их слабомагнитный аналог Y. Выбор объектов исследования обусловлен тем, что при замещении атомов Er сначала атомами Sm в фиксированной концентрации, а затем атомами Y с различным значением параметра замещения x , в сплавах системы $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ будет наблюдаться конкуренция межподрешеточных и внутриподрешеточных обменных взаимодействий. Если при этом знаки констант магнитной анизотропии, а также констант магнитострикции для исходных двойных сплавов ($ErFe_2$, $SmFe_2$, YFe_2) разные, то наряду с явлением магнитной компенсации можно наблюдать и другие, такие как явление спиновой переориентации, инвариный эффект, инверсию знака констант магнитострикции. Все вышеназванные явления и эффекты наблюдались ранее для аналогичных многокомпонентных систем $(R_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, где R = Gd, Tb и Dy [5–7].

Важное практическое значение в сплавах данного типа имеет явление магнитной компенсации, так как, варьируя концентрацию атомов Y вблизи компенсационного состава, можно регулировать величину спонтанной намагниченности. Данное явление может быть использовано для магнитной записи информации, в магнитокалорических и других устройствах [8, 5].

Учитывая все вышесказанное, изучение природы магнетизма, механизмов намагничивания и перемагничивания, определение основных магнитных характеристик многокомпонентных фаз Лавеса является актуальной задачей современной науки в связи с поиском новых высокоэффективных магнитных материалов, пригодных для использования в области климатических температур.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мы синтезировали сплавы новой многокомпонентной системы на основе тяжёлого редкоземельного металла эрбия — $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$. Параметр замещения в данных сплавах принимает значения $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$. Сплавы данной системы получены на основе высокочистых РЗМ и Fe методом высокочастотной индукционной плавки в алундовом тигле и атмосфере особо чистого аргона, давление которого составляло 70 кПа. После синтеза образцы подвергали гомогенизирующему отжигу. Перед термическими обработками кусочку слитков массой 10–20 г заворачивали в железно-никелевую фольгу и помещали в кварцевую ампулу, из которой сначала откачивали воздух до высокого вакуума,

а затем ампулу наполняли аргоном до давления 70 кПа и герметически закрывалась. Все образцы отжигали в течение 40 ч при температуре 800 °С, что определялось температурой кристаллизации фазы $SmFe_2$ (900 °С). После отжига ампулу с образцами помещали в воду при температуре около 0 °С. Наличие в ампуле инертного газа аргона способствовало ускоренной передаче тепла, а также предотвращало на стадии отжига.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился для всех образцов на дифрактометре ДРОН-7 в медном K α -излучении ($\lambda = 0.15405$ нм) при комнатной температуре в диапазоне углов $2\theta = 15–105^\circ$. Полнопрофильный анализ дифрактограмм по методу Ритвельда показал, что все сплавы системы однофазны и обладают кубической структурой фазы Лавеса C15. Особенности кристаллической структуры соединений стехиометрии RFe_2 достаточно хорошо изучены и описаны во многих работах [1, 2, 9, 10]. Намагниченность сплавов измерялась на автоматизированном вибрационном магнетометре в интервале температур от 300 до 750 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате синтеза нами получены многокомпонентные сплавы системы $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, а именно: $Er_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Er_{0.8}Y_{0.2})_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Er_{0.6}Y_{0.4})_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Er_{0.4}Y_{0.6})_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Er_{0.2}Y_{0.8})_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$. Расчет параметров решетки по дифракционным максимумам основной фазы позволил установить, что постоянная решетки a монотонно возрастает с ростом концентрации Y от значения 0.7312 нм ($x = 0$) до 0.7350 нм ($x = 1.0$). На рисунке 1 (кривая с круглыми маркерами) представлена концентрационная зависимость параметра решетки $a(x)$. Известно, в бинарных соединениях $ErFe_2$, $SmFe_2$ и YFe_2 параметры кубических элементарных ячеек равны 0.7260, 0.7401 и 0.7363 нм, соответственно [2]. В сплаве с наибольшим содержанием иттрия $Y_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ параметр решетки очень близок к значению для бинарного соединения YFe_2 .

Методом термомагнитного анализа для сплавов данной системы определены температуры магнитного упорядочения — температуры Кюри. Зависимости удельной намагниченности сплавов системы от температуры в магнитном поле 1 Тл представлены на рисунке 2. Значения T_C оценивались путем построения производной $d\sigma(T)/dT$. Установлено, что температура Кюри сплавов системы уменьшается от значения $T_C = 544$ К для сплава $Er_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ ($x = 0$) до $T_C = 501$ К для $Y_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ ($x = 1$). Детальную зависимость температуры Кюри от параметра замещения приведена на рисунке 1 (кривая с квадратными маркерами). Видно, что по мере роста концентрации иттрия температура Кюри сплавов падает монотонно. При указанных температурах

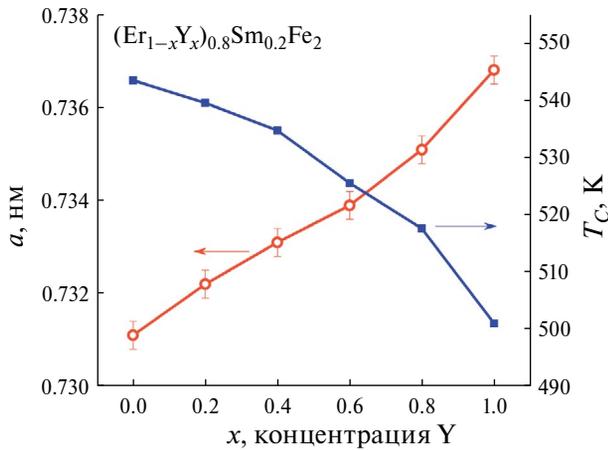


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра решетки и температуры Кюри сплавов системы $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$.

в сплавах системы $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ наблюдается переход из магнитоупорядоченного состояния (ферро- или ферримагнитного) в парамагнитное. Данное фазовое превращение является превращением типа «порядок-беспорядок» и относится к фазовым переходам 2 рода.

Исследование намагниченности сплавов системы $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ в зависимости от величины внешнего магнитного поля проведено при $T = 300$ К. Из экспериментальных измерений намагниченности с помощью экстраполяции зависимости $\sigma(1/H)$ в область высоких полей определены значения намагниченности насыщения для всех составов σ_S . Установлено, что намагниченность насыщения резко падает от значения $\sigma_S = 13.5$ А·м²/кг при $x = 0$ до значения $\sigma_S = 6.5$ А·м²/кг при значениях параметра замещения $x = 0.2$. Затем намагниченность насыщения снова возрастает до значения $\sigma_S = 59$ А·м²/кг при $x = 1$. Таким образом, замещение сильномагнитных атомов эрбия атомами слабомагнитного иттрия приводит к значительным изменениям в значениях намагниченности. Установлено, что в области концентрации иттрия $0.2 < x < 0.4$ можно ожидать явление полной магнитной компенсации магнитных моментов редкоземельной и железной подрешеток. На вставке к рисунку 2 показана зависимость магнитного момента, приходящегося на формульную единицу, от концентрации иттрия x . Экстраполяция полученной зависимости позволяет идентифицировать компенсационный состав как $Er_{0.6}Y_{0.2}Sm_{0.2}Fe_2$ ($x_{\text{комп}} \approx 0.26$).

На этапе прогнозирования системы $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и определения компенсационного состава нами проведены теоретические расчеты в рамках модели коллинеарных магнитных моментов. Магнитная структура сплавов системы рассчитана с учетом трех подрешеток Er, Sm и Fe, магнитные моменты которых, как сказано выше,

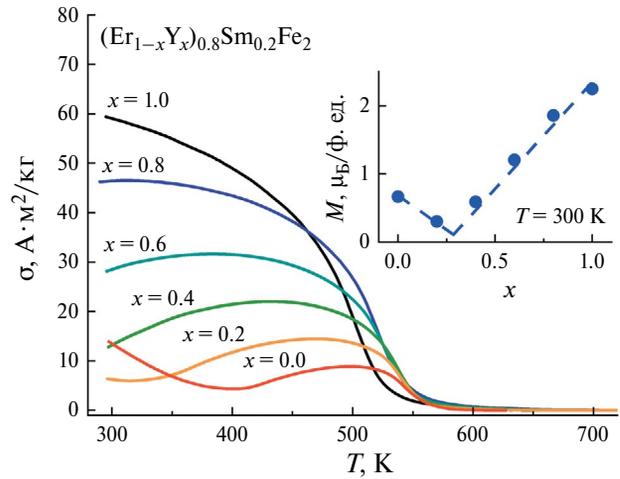


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности сплавов системы $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ в поле $\mu_0 H = 1$ Тл. Вставка: концентрационная зависимость намагниченности при $T = 300$ К для системы $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$.

ориентированы параллельно (Sm-Fe) и антипараллельно (Er-Fe) друг другу [11]. Величина полного магнитного момента определялась по формуле:

$$M_{\text{calc}} = 2M_{Fe} + 0.2M_{\mu Sm} - 0.8(1-x)M_{Er} \quad (1),$$

где $M_{Fe} = 1.45 \mu_B/\text{атом}$ — магнитный момент Fe, вычисленный из намагниченности соединения YFe_2 ; $M_{Er} = 9 \mu_B/\text{атом}$ — магнитный момент иона Er^{3+} ; $M_{Sm} = 0.7 \mu_B/\text{атом}$ — магнитный момент иона Sm^{3+} .

Согласно нашим расчетам, точка магнитной компенсации должна приходиться на состав со значением $x_{\text{комп}} = 0.52$ (рис. 3). Различие в значениях экспериментальной и теоретически рассчитанной точек магнитной компенсации оказалось достаточно велико

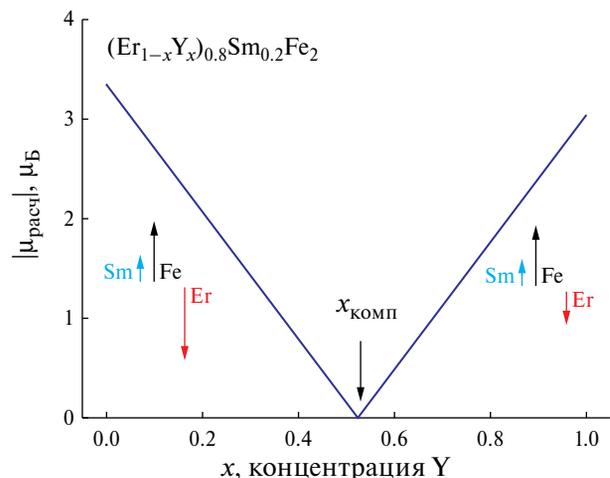


Рис. 3. Расчетная зависимость полного магнитного момента $\mu_{\text{расч}}$ от концентрации иттрия x для сплавов системы $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$.

для системы $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$. Отметим, что для аналогичных систем $(R_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ с другими тяжелыми редкоземельными элементами ($R = Gd, Tb$ и Dy) такого несовпадения не наблюдалось [2, 5–7]. Согласно нашим предположениям, указанный факт может быть связан с несколькими факторами, среди которых — различный ход температурной зависимости намагниченности подрешеток Er , Sm и Fe , а также нарушение коллинеарной магнитной структуры.

Если в первом приближении пренебречь вкладом подрешетки самария, обладающей небольшим магнитным моментом, то основной вклад в намагниченность соединения вносят две подрешетки: Fe и Er . При охлаждении ниже температуры Кюри намагниченность подрешетки Fe увеличивается очень быстро и при $T = 500$ К достигает 80% величины насыщения (кривая 2, рис. 4). При этом намагниченность подрешетки ионов Er возрастает медленно и приближается к насыщению при очень низких температурах. Согласно нейтронографическим данным для $ErFe_2$ [12] ниже T_C , равной 590 К, редкоземельная подрешетка упорядочивается обменным полем, действующим со стороны подрешетки железа. При низких температурах возрастает вклад от Er - Er обменных взаимодействий и намагниченность резко возрастает (кривая 1, рис. 4).

Следует отметить, что теоретические расчеты точки магнитной компенсации проводятся для состояния магнетика при $T \rightarrow 0$ К. Принимая во внимание особенности температурных зависимостей намагниченностей всех магнитных подрешеток (включая подрешетку Sm), можно предположить, что экспериментально полученное значение концентрации иттрия, при которой наблюдается явление компенсации в области достаточно высоких температур, а именно при $T = 300$ К, может быть смещено от рассчитанного

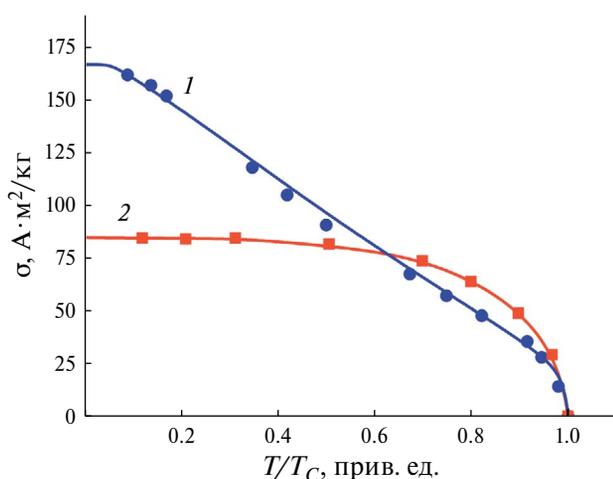


Рис. 4. Зависимость намагниченности подрешеток Er (кривая 1) и Fe (кривая 2) в $ErFe_2$ от приведенной температуры (см. раб. [12]).

теоретически значения $x_{\text{комп}} = 0.52$ в сторону более низких концентраций иттрия.

Важным фактом, свидетельствующим в пользу высказанного выше предположения, является то, что соединение $Er_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ ($x = 0$) демонстрирует явление магнитной компенсации намагниченности по температуре. Это видно по ярко выраженному минимуму на температурной зависимости намагниченности при $T_{\text{комп}} \approx 400$ К (рис. 2). Возникновение точки компенсации $T_{\text{комп}}$ в сплаве $Er_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и других составах, как уже отмечалось выше, может быть связано с различной температурной зависимостью намагниченности подрешеток Er , Sm и Fe , либо с нарушением коллинеарной магнитной структуры сплавов, вызванным рядом внешних факторов (концентрация, температура, напряженность магнитного поля).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комбинирование ионов легких и тяжелых элементов (Er и Sm) в редкоземельной подрешетке, а также разбавление их слабомагнитными ионами Y приводит к изменению величины межподрешеточных и внутриподрешеточных обменных взаимодействий: Er - Fe , Sm - Fe , Er - Er , Er - Sm , Sm - Sm и Fe - Fe . Именно конкуренция между перечисленными видами взаимодействий, а также возможное нарушение коллинеарной магнитной структуры в парах между магнитоактивными ионами (Er , Sm и Fe) позволяют получать составы не только с полной компенсацией намагниченности при заданной концентрации редкоземельных ионов и ионов железа (компенсационный состав), но и составы с компенсацией намагниченности (полной или частичной) при изменении температуры, что достаточно важно для создания новых многофункциональных материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00313, <https://rscf.ru/project/22-22-00313/>. Синтез образцов и исследования проведены в лаборатории магнитных материалов ЦКП ТвГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Илюшин А.С.* Основы структурной физики редкоземельных интерметаллических соединений. М.: МГУ, 2005. 174 с.
2. *Тейлор К.* Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М.: Мир, 1974. 221 с.
3. *Engdahl G.* Handbook of giant magnetostrictive materials. Academic Press, 2000. 386 p.
4. *Gschneidner Jr. K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O.* // Rep. Progr. Phys. 2005. V. 68. P. 1479.
5. *Ilyushin A.S., Tereshina I.S., Pankratov N.Yu. et al.* // J. Alloys Compounds. 2020. V. 847. Art. No. 155976.

6. *Umkhaeva Z.S., Plyushin A.S., Aleroeva T.A. et al.* // Adv. Eng. Res. 2018. V. 177. P. 198.
7. *Умхаева З.С., Терёшина И.С., Панкратов Н.Ю. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 338; *Umkhaeva Z.S., Tereshina I.S., Pankratov N.Yu. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 291.
8. *Kumar A., Yusuf S.M.* // Phys. Reports. 2015. V. 556. P. 1.
9. *Алероева Т.А., Терёшина И.С., Умхаева З.С. и др.* // ФТТ. 2019. Т. 61. № 12. С. 2471; *Aleroeva T.A., Tereshina I.S., Umkhaeva Z.S. et al.* // Phys. Sol. State. 2019. V. 61. No. 12. P. 2503.
10. *Умхаева З.С., Терёшина И.С., Панкратов Н.Ю. и др.* // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 3. С. 448; *Umkhaeva Z.S., Tereshina I.S., Pankratov N.Yu. et al.* // Crystallogr. Rep. 2023. V. 68. No. 3. P. 446.
11. *Умхаева З.С., Терёшина И.С., Панкратов Н.Ю. и др.* // Изв. ЧГУ. 2022. № 2. С. 7.
12. *Умхаева З.С.* Структурные и магнитные фазовые превращения, и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в фазах высокого давления сплавов квазибинарных систем $\text{R}_{1-x}^{\text{I}}\text{R}_x^{\text{II}}\text{M}_2$ и $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ (R - РЗЭ, М — 3d-металл). Дисс... докт. физ-мат. наук. Махачкала: Институт физики ДНЦ, 2014.

Magnetic properties of multicomponent system alloys $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$

Z. S. Umkhaeva^{1,*}, A. Yu. Karpenkov², N. Yu. Pankratov³, I. S. Tereshina³, I. M. Aliev¹

¹*Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Grozny, 364051, Russia*
²*Tver State University, Tver, 170002, Russia*

³*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia*

* E-mail: zargan.umkhaeva@yandex.ru

Synthesis and studies of atomic crystal structure and magnetic properties of a new multicomponent system alloys $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ in which the substitution parameter $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ have been carried out. It is shown that in the region $0.2 < x_{\text{comp}} < 0.4$ the phenomenon of full magnetic compensation can be expected. The $\text{Er}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ alloy demonstrates the phenomenon of magnetization compensation as a function of temperature at $T_{\text{comp}} = 400$ K.

Keywords: Laves phase, magnetization, magnetic moment, ferrimagnetic, ferromagnetic, magnetic compensation phenomenon, Curie temperature