

## СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ФАЗ ЛАВЕСА (Tb,R)Fe<sub>2</sub> (R=Sm, Ce)

Г.А. Политова<sup>1,2\*</sup>, А.Б. Михайлова<sup>1</sup>, М.А. Ганин<sup>1</sup>, Г.С. Бурханов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Ленинский пр-т 49, 119334, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, 195251, Россия

\*e-mail: gpolitova@gmail.com

**Аннотация.** В работе получены редкоземельные фазы Лавеса SmFe<sub>2</sub> и CeFe<sub>2</sub> и системы на их основе с частичным замещением тербием (Sm,Tb)Fe<sub>2</sub> и (Ce,Tb)Fe<sub>2</sub>. С использованием метода Ритвельда уточнены параметры решетки соединений, проведены эксперименты по изучению влияния замещения на магнитострикцию и намагниченность сплавов в интервале температур 78-360 К в магнитных полях до 1.2 Т. Методом Белова-Аррота определены температуры Кюри соединений системы Ce<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> (x = 0, 0.1 и 0.2). Установлено, что в системе Sm<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> смена знака магнитострикции должна наблюдаться при x = 0.4 – 0.45, что хорошо коррелирует с данными рентгеновской дифракции.

**Ключевые слова:** Редкоземельные интерметаллиды, фазы Лавеса, магнитострикция, намагниченность, фазовый переход, CeFe<sub>2</sub>, SmFe<sub>2</sub>

### 1. Введение

Кубические соединения фазы Лавеса RFe<sub>2</sub> (где R – редкоземельный металл (РЗМ)) в связи с гигантскими значениями магнитострикции при комнатной температуре вызывают большой интерес для изучения их магнитных свойств как в случае постоянного, так и переменного стехиометрического состава [1-5]. Квазибинарные сплавы используют для создания криогенных устройств, различных датчиков и постоянных магнитов, работающих в различных средах и в широкой области температур [6,7]. Изучение замещений как в подрешетке РЗМ, так и 3d элемента (Fe) на структуру и магнитные свойства материалов вызывает не только практический, но и фундаментальный интерес [8-11]. Наиболее известные фазы Лавеса – TbFe<sub>2</sub> и SmFe<sub>2</sub>, обладающие гигантской магнитострикцией насыщения при комнатной температуре (~ +1.7·10<sup>-3</sup> и -1.5·10<sup>-3</sup>, соответственно) [12-15], при переходе в магнитоупорядоченное состояние испытывают ромбоэдрические искажения. Высокие магнитострикционные искажения обусловлены большой анизотропией ионов Tb и Sm. В магнитоупорядоченном состоянии в TbFe<sub>2</sub> кубическая решетка растягивается (вдоль направления <111>), а в сплаве SmFe<sub>2</sub>, наоборот, слегка сжимается, что и обуславливает разный знак магнитострикционной деформации. В связи с этим, в системе (Tb<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub> можно ожидать минимизацию магнитострикционных деформаций. Магнитные и магнитострикционные свойства данной системы, несмотря на то, что являются крайне интересными, изучены лишь фрагментарно [16,17]. Кроме компенсации магнитострикционной деформации в данной системе, в зависимости от

концентрации ионов самария и тербия, могут преобладать как ферро-, так и ферри-магнитные взаимодействия. Также как и в SmFe<sub>2</sub> [12,18], в системе (Tb<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub> методом рентгеновской дифракции обнаружены составы со спин-переориентационным фазовым переходом [19].

Особый интерес среди редкоземельных фаз Лавеса представляет соединение CeFe<sub>2</sub>. Оно имеет низкую температуру Кюри и низкую намагниченность насыщения, что объясняется гибридизацией 4f- и 3d- зон [20,21]. В CeFe<sub>2</sub> валентность иона церия составляет 3.29 [21], при его частичном замещении могут возникать изменения валентности и резкие колебания между делокализованным и локализованным состоянием электронов [22-25]. В четырехвалентном электронном состоянии Ce будет вести себя как немагнитный элемент, в то время как в трехвалентном – проявляет магнитные свойства [26]. Вследствие этого CeFe<sub>2</sub> является ферромагнетиком с нестабильным антиферромагнитным основным состоянием, которое возможно стабилизировать частичным замещением Fe на Ru, Re, Ir, Al, Ga, Si и др. Согласно одноионной модели, магнитострикционные деформации при 0 К соединения CeFe<sub>2</sub> должны быть больше, чем соединений TbFe<sub>2</sub> и SmFe<sub>2</sub> [1], однако, экспериментально наблюдаемые значения магнитострикции CeFe<sub>2</sub> при 4,2 К гораздо ниже. Такая разница между теорией и экспериментом так же обусловлена сложным валентным поведением ионов Ce. В соединении CeFe<sub>2</sub>, как в SmFe<sub>2</sub> наблюдается изменение направления ориентации магнитного момента при температуре 150 К [27]. Природа этого явления до конца не понятна.

Ранее уже широко исследовалось влияние на структуру и магнитные свойства частичных замещений в подрешетке РЗМ как легкими РЗМ, такими как Pr, Nd [28,29] и Sm [30], так и тяжелыми РЗМ - Gd, Tb, Dy, Ho, Er [22,31-34] и иттрием [35]. Несмотря на многочисленные исследования, в данных системах остается много неразрешенных вопросов. Так обнаружено, что для системы Ce<sub>x</sub>Tb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> можно наблюдать метамагнитный фазовый переход при небольшой концентрации Ce [23, 32], исследована магнитострикция [34], но только при комнатной температуре.

Целью данной работы было получение сплавов CeFe<sub>2</sub> и SmFe<sub>2</sub> и замещенных соединений (Tb,R)Fe<sub>2</sub> (R=Sm, Ce) на их основе, изучение структуры, магнитных и магнитострикционных свойств данных систем с различным содержанием тербия в интервале температур 78-360 К в магнитных полях до 1.2 Т.

## 2. Методика проведения исследований

Синтез серии сплавов (Tb,R)Fe<sub>2</sub> (R=Sm, Ce) проводился в дуговой электропечи фирмы Leuybold-Heraeus (масса слитков 20 г) в атмосфере аргона при избыточном давлении в камере равном 1.1 атм. В качестве исходных компонентов использовались металлы высокой чистоты с пониженным содержанием металлических и газообразующих примесей (99.978 мас.%). Перед приготовлением шихты поверхность исходных металлов тщательно очищалась от окислов и обезжиривалась. При расчете навесок содержание РЗМ завышалось на 5-10 %, чтобы компенсировать частичное испарение металла при выплавке. Синтез проводился прямым сплавлением, исключая побочные примесные эффекты. Для получения однородных по составу образцов проводилась их трехкратная переплавка. Как следует из бинарных фазовых диаграмм [36], фаза RFe<sub>2</sub> образуется по перитектической реакции, которая в условиях охлаждения при дуговой плавке является неполной. Данное обстоятельство приводит к образованию двухфазного сплава с примесью фазы RFe<sub>3</sub>. Последующий отжиг при температуре 850-900°C в течение недели в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах способствовал получению более однофазного материала. В результате были

получены и исследованы составы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$  ( $x = 0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7$ ) и  $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ ).

Рентгеноструктурный и фазовый анализ полученных образцов был выполнен с использованием программного комплекса PDXL (Rigaku) интегрированном с международной базой данных ICDD. Уточнение структуры, для наиболее точного определения параметров решетки и фазового состава, проведено в программном комплексе MAUD, по методу Ритвельда. Съемка дифракционных спектров проводилась в  $\text{CuK}\alpha$  – излучении при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре "Ultima IV" (Rigaku, Япония) с вертикальным гониометром и высокоскоростным полупроводниковым детектором "D/teX" в интервале углов  $2\theta = 9^\circ$ - $100^\circ$  с шагом съемки  $0.02^\circ$ . Скорость движения детектора составляла  $2^\circ/\text{мин}$ . Тщательно измельченные образцы сплавов помещались в специальные стеклянные кюветы. Порошок равномерно распределялся и выравнивался до образования плоской поверхности и затем, в указанном режиме, осуществлялась регистрация рентгенодифракционного профиля.

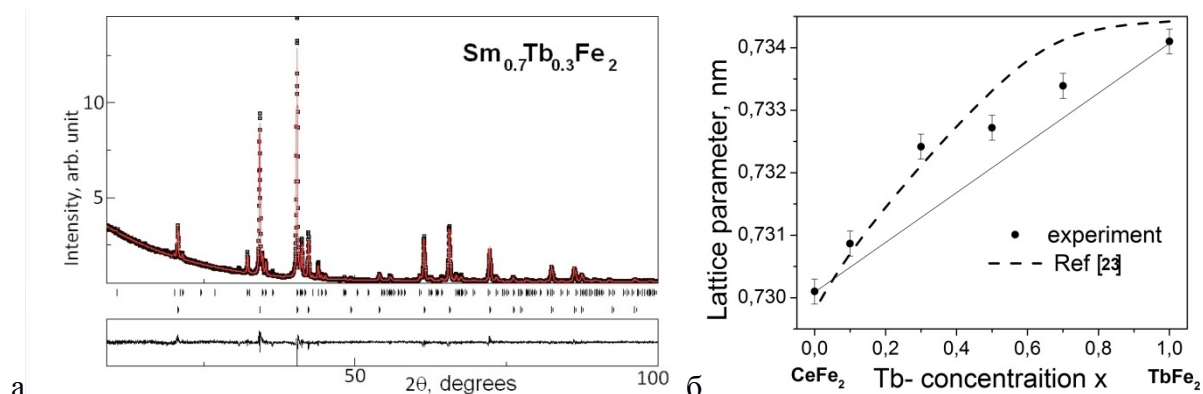
Намагниченность сплавов измерялась с помощью индукционного магнетометра (ООО "ПМТик", Россия) в температурном диапазоне 80 – 350 К в магнитных полях до 1.8 Тл. Измерения велись как в автоматическом, так и в ручном режимах.

Тензометрическим методом были исследовано тепловое расширение поликристаллических образцов в интервале температур от 100 до 360 К. Измерения магнитострикции на исследуемых образцах проводились в магнитных полях до 1.2 Тл. вдоль направления магнитного поля (продольная магнитострикция) и перпендикулярно ему (поперечная магнитострикция) в интервале температур от 100 до 360 К. Анизотропная магнитострикция определялась как разность продольной и поперечной магнитострикции.

### 3. Результаты исследований и их обсуждение

Результаты рентгеноструктурных и фазовых исследований при комнатной температуре показывают, что кубическая структура Лавеса ( $\text{MgCu}_2$ ) C15 (пр.гр.: Fd-3m) сохраняется как для соединений системы  $(\text{Sm},\text{Tb})\text{Fe}_2$ , так и системы  $(\text{Ce},\text{Tb})\text{Fe}_2$ . В процессе уточнения по методу Ритвельда для полученных сплавов были аппроксимированы с использованием функции Псевдо-Фойгта профильные параметры дифракционных спектров, фон, положение нулевой точки, асимметрия пиков, периоды решетки, атомные координаты, тепловые поправки, и коэффициенты заполнения атомных позиций. Также уточнено количественное содержание фаз с учетом образования преимущественной ориентировки (текстуры) при выравнивании порошка, в котором, несмотря на тщательный размол перед съемкой дифрактограмм, сохранялись мелкие кристаллиты. Было показано, что для разных стехиометрических композиций количество второй фазы типа  $\text{RFe}_3$  не превышает 8-15%, а в некоторых случаях данная фаза практически полностью отсутствовала. Стоит отметить, что наличие второй фазы  $\text{RFe}_3$  не дает значительного вклада в исследуемые магнитные и магнитострикционные свойства исследуемых соединений.

На Рис. 1а показаны результаты уточнения методом Ритвельда на примере образца  $\text{Sm}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Fe}_2$ . Наблюдаемые данные ( $I_{\text{наб}}$ ) обозначены квадратами, а расчетный профиль ( $I_{\text{расч}}$ ) представляет собой непрерывную линию, перекрывающую их. Короткие вертикальные линии под шаблоном представляют положения всех возможных брэгговских отражений для  $\text{Sm}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Fe}_2$  (нижний ряд) и  $\text{Sm}_x\text{Tb}_{1-x}\text{Fe}_3$  (верхний ряд). Нижняя кривая - это разница между наблюдаемой и рассчитанной интенсивностью на каждом шаге, нанесенная на график на той же шкале ( $I_{\text{наб}} - I_{\text{расч}}$ ). Факторы расхожимости между моделью и экспериментом составили:  $R_{\text{wp}}=4.69$ ;  $R_b=3.30$ ;  $R_{\text{exp}}=3.01$ .



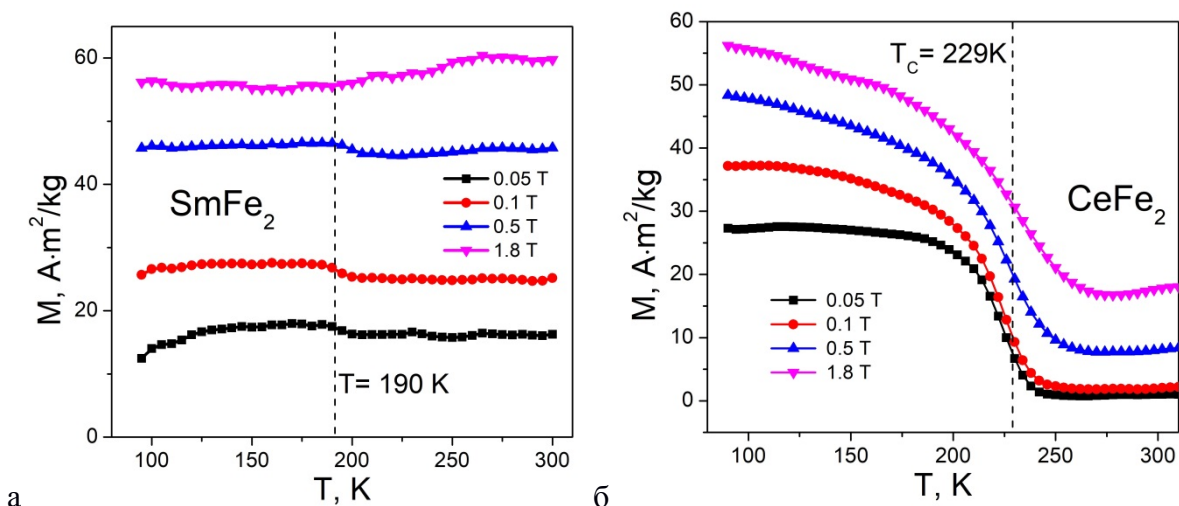
**Рис.1.** Результаты анализа по методу Ритвельда для образца системы Sm<sub>0.7</sub>Tb<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub> (а) и зависимость параметра элементарной ячейки от содержания Tb в системе (Ce,Tb)Fe<sub>2</sub>

Для исследованных сплавов получены параметры решетки основной фазы RFe<sub>2</sub>, значения которых для системы (Sm,Tb)Fe<sub>2</sub> с хорошей точностью совпали с известными литературными данными [19,23]. В системе с ростом концентрации Tb параметр ячейки монотонно уменьшается, однако уменьшение не линейно, наблюдается отрицательное отклонение от закона Вегарда. В системе же (Ce,Tb)Fe<sub>2</sub> с ростом концентрации Tb параметр ячейки монотонно увеличивается, наблюдается положительное отклонение от закона Вегарда, связанное, по всей видимости, с изменением валентности Ce. Однако, полученные нами параметры элементарной ячейки, отличаются от литературных данных [23], отклонение от закона Вегарда в нашем случае меньше.

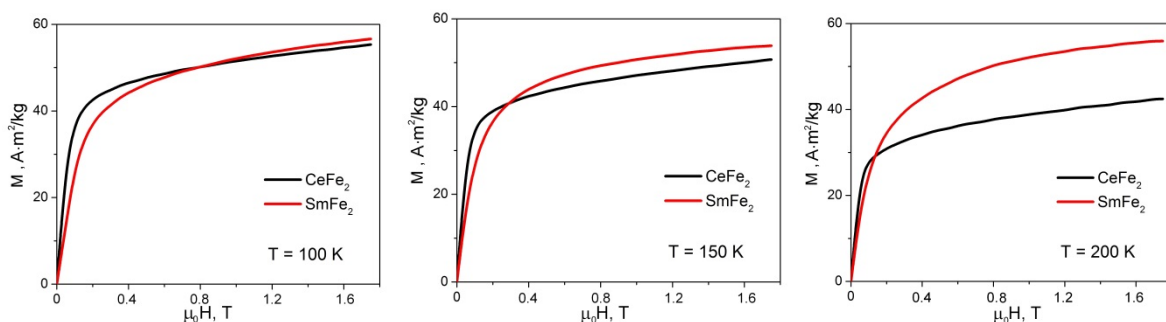
В доступном нам температурном диапазоне 80 – 350 К в магнитных полях до 1.8 Т для всех составов были получены изотермы намагниченности. На Рис. 2 показаны температурные зависимости намагниченности исходных соединений SmFe<sub>2</sub> и CeFe<sub>2</sub> в температурном интервале 90 – 310 К в различных магнитных полях. В данном температурном интервале для соединения CeFe<sub>2</sub> хорошо виден скачок намагниченности при переходе в магнитонеупорядоченное состояние (температура Кюри) при 229 К (Рис. 2б). Ниже температуры Кюри намагниченность соединения не зануляется. Под воздействием магнитного поля намагниченность растет, что связано с тем, что в CeFe<sub>2</sub> с ростом поля продолжается перераспределение электронов между подзонами. В области температуры 150 К, где, согласно [27] наблюдается отклонение оси легкого намагничивания, особенностей на температурных зависимостях намагниченности, достоверно подтверждающих переход, выявить не удалось. В то же время для SmFe<sub>2</sub> особенности намагниченности в области температуры 190 К, свидетельствующие о спиновой переориентации, отчетливо видны (Рис. 2а).

На Рис. 3 приведены изотермы намагниченности для образцов CeFe<sub>2</sub> и SmFe<sub>2</sub> при температурах 100, 150 и 200 К. Намагниченность этих соединений в магнитном поле 1.8 Тл не выходит на насыщение, не высока и близка по величине, что связано с невысокими и близкими значениями магнитных моментов (2.3 и 3.1  $\mu_B$ , соответственно при  $T = 4.2$  К [5]). Уменьшение намагниченности CeFe<sub>2</sub> с ростом температуры (при  $T = 200$  К) вызвано приближением к температуре перехода магнитного упорядочения (температуры Кюри). В отличие от CeFe<sub>2</sub>, SmFe<sub>2</sub> в области низких температур имеет гистерезис намагниченности [12].

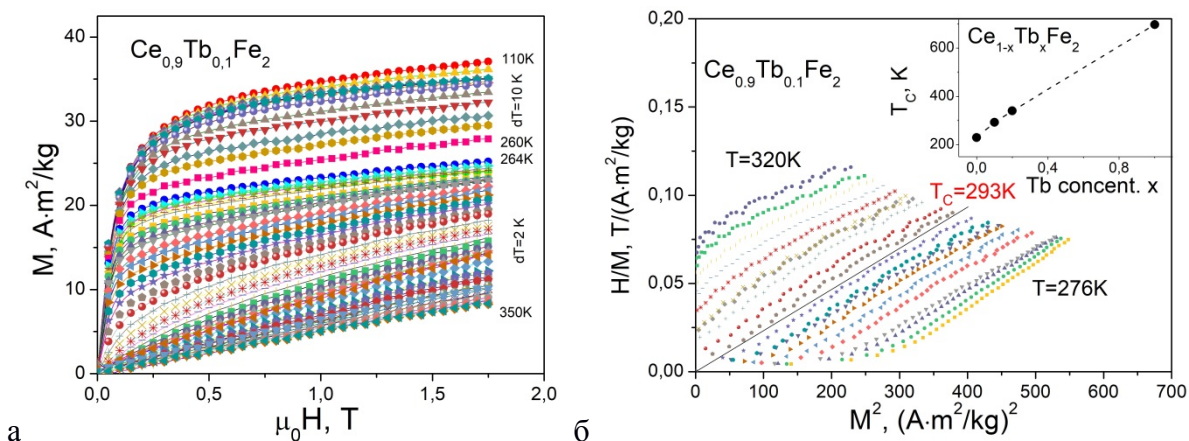




**Рис. 2.** Температурные зависимости намагниченности  $\text{SmFe}_2$  (а) и  $\text{CeFe}_2$  (б) в магнитных полях 0.05, 0.1, 0.5 и 1.8 Т



**Рис. 3.** Полевые зависимости намагниченности образцов  $\text{CeFe}_2$  и  $\text{SmFe}_2$  при температурах 100, 150 и 200 К



**Рис.4.** Полевые зависимости намагниченности, измеренные при различных температурах (а); определение температуры Кюри методом Белова-Аррота (б). Вставка: зависимость температуры Кюри соединений системы  $(\text{Ce},\text{Tb})\text{Fe}_2$  от содержания Tb

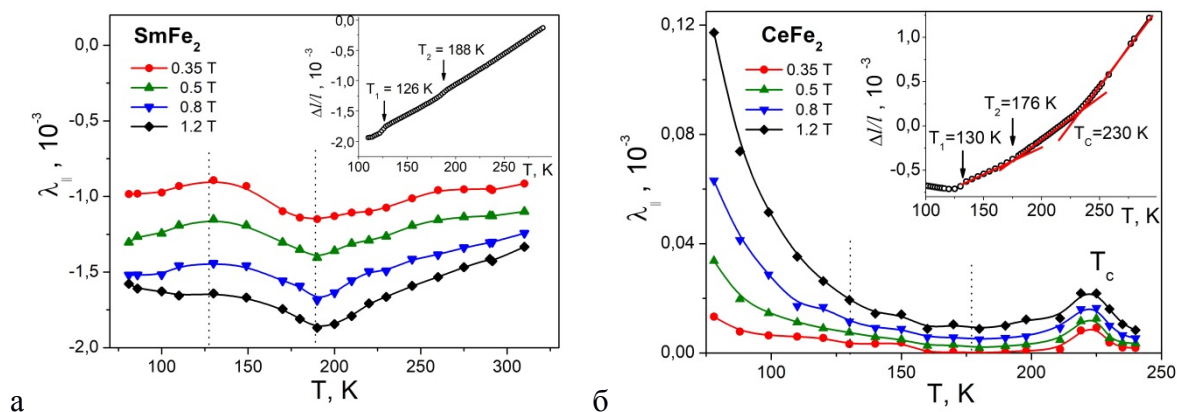
Температуры Кюри соединений системы  $(\text{Ce},\text{Tb})\text{Fe}_2$  определялась из изотерм намагниченности методом Белова-Аррота. На Рис. 4 в качестве примера приведены изотермы и кривые Белова-Аррота для образца  $\text{Ce}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Fe}_2$ , для которого, как было установлено, переход из магнитоупорядоченного в магнитнеупорядоченное состояние происходит при комнатной температуре. Полученные значения температуры Кюри соединений системы  $(\text{Ce},\text{Tb})\text{Fe}_2$  (в доступном нам диапазоне до 350 К), в зависимости

от содержания Tb, показаны на вставке к Рис. 4б. Наблюдается линейная зависимость. Температура Кюри состава TbFe<sub>2</sub> взята из [5].

Согласно рентгеноструктурным исследованиям [19], в соединениях системы (Sm,Tb)Fe<sub>2</sub> должна наблюдаться спиновая переориентация. Однако, аномалии, наблюдаемые нами на температурных зависимостях намагниченности в этой области, были незначительны, и достоверно подтвердить переходы не удалось.

Для редкоземельных фаз Лавеса одним из действенных методов определения температур магнитных и структурных переходов служит измерение теплового расширения. Аномалии в области магнитных фазовых переходов хорошо видны на температурных зависимостях магнитострикции. На Рис. 5(а,б) показаны температурные зависимости продольной магнитострикции SmFe<sub>2</sub> и CeFe<sub>2</sub> и теплового расширения (на вставках к рисункам). Максимальные значения магнитострикции CeFe<sub>2</sub> в доступном нам интервале температур более чем на порядок меньше значений магнитострикции SmFe<sub>2</sub>. Знак продольной магнитострикции при этом у CeFe<sub>2</sub> положительный, а у SmFe<sub>2</sub> – отрицательный. Как показано ранее [18,19], магнитный момент в SmFe<sub>2</sub> не изменяет резко своего направления от  $\langle 111 \rangle$  до  $\langle 110 \rangle$ . Сначала происходит переход в угловую фазу (при температуре  $T_2$ ), а лишь затем в направление  $\langle 110 \rangle$  ( $T_1$ ). Температуры  $T_1$  и  $T_2$  видны как ступеньки на температурной зависимости теплового расширения. На температурной зависимости продольной магнитострикции SmFe<sub>2</sub> при температурах  $T_1$  и  $T_2$  наблюдаются, соответственно, минимум и максимум.

На температурной зависимости теплового расширения (вставка Рис. 5б) соединения CeFe<sub>2</sub> кроме перегиба при температуре Кюри (230 К) наблюдаются еще два перегиба при 130 и 176 К, по видимому, связанные с отклонением оси легкого намагничивания [27]. На температурной зависимости продольной магнитострикции в области 225 К наблюдается характерный максимум, соответствующий температуре Кюри. В области температур 130-176 К наблюдается слабо выраженная аномалия и, далее, с понижением температуры, резкий рост магнитострикции.

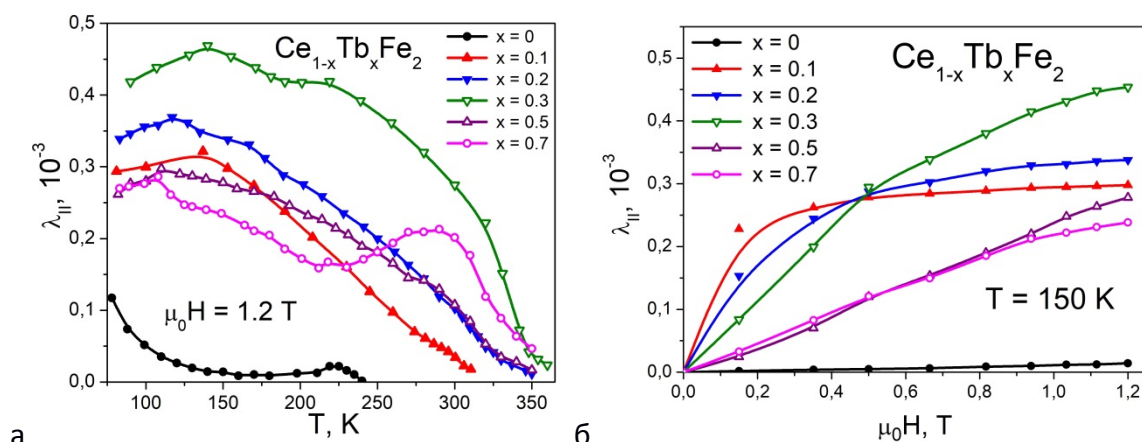


**Рис.5.** Температурные зависимости продольной магнитострикции соединений SmFe<sub>2</sub> (а) и CeFe<sub>2</sub> (б) при различных значениях магнитного поля (0.35, 0.5, 0.8 и 1.2 Т). На вставках показано температурные зависимости теплового расширения этих составов

На Рисунке 6а показаны температурные зависимости продольной магнитострикции составов системы (Ce<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>. Видно, что с ростом содержания тербия значения магнитострикции сначала увеличиваются, а затем уменьшаются. Резкое уменьшение величины магнитострикции для составов с  $x = 0, 0.1, 0.2$  и  $0.3$  свидетельствует о приближении к переходу из магнитоупорядоченного в магниторазупорядоченное состояние (температура Кюри). Для состава  $x = 0.5$  температура Кюри выше 360 К, однако вид температурной зависимости продольной

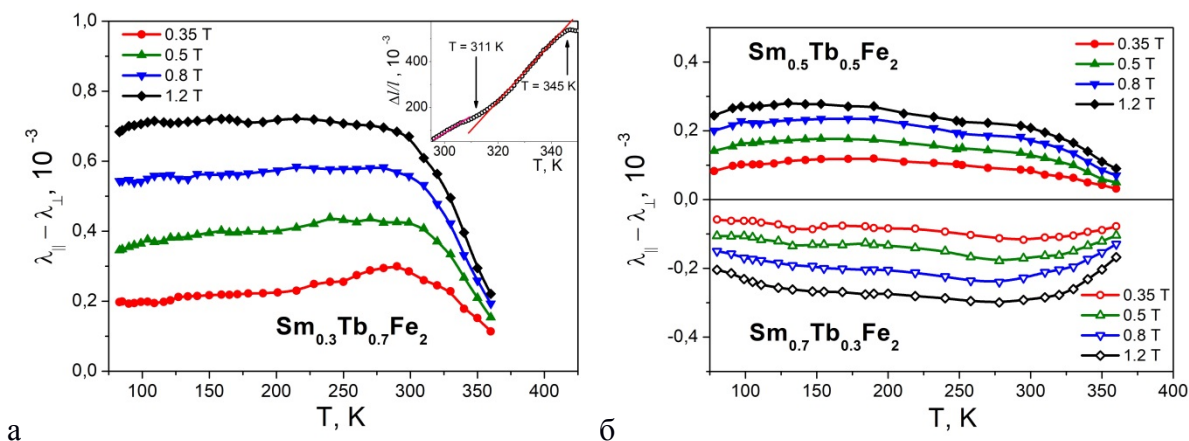
магнитострикции близок к аналогичному виду кривой для  $x = 0.2$ . Для всех составов с частичным замещением церия на тербий в области температур 120 – 150 К (в магнитном поле 1.2 Т) наблюдается максимум, свидетельствующий, по всей видимости о спин-переориентационном фазовом переходе. Температура максимума для каждого состава зависит от величины приложенного магнитного поля, а именно снижается при увеличении магнитного поля. На рис. 6б показаны полевые зависимости продольной магнитострикции при 150 К. Видно, что только для составов  $x = 0 - 0.2$  магнитострикция практически выходит на насыщение в магнитном поле 1.2 Т. С увеличением содержания тербия растет вклад высоко анизотропного иона  $Tb^{3+}$  и значение поля анизотропии растет. Благодаря большой анизотропии  $Tb^{3+}$  возникает гигантская магнитострикция и, как следствие, ромбоэдрические искажения кристаллической решетки  $TbFe_2$ . Величина этих искажений, как показано в работе [37,38] сильно зависит от температуры и уменьшается почти в два раза при комнатной температуре, по сравнению с  $T = 0$  К. С этим связано и резкое уменьшение продольной и поперечной магнитострикции  $TbFe_2$ , полученные в работе [39]. С увеличением концентрации церия постоянная элементарной ячейки и снимается ромбоэдрическое искажение,  $CeFe_2$  обладает строго кубической структурой. Магнитострикция насыщения соединений системы  $(Ce,Tb)Fe_2$  должна монотонно увеличиваться, однако это возможно наблюдать только в гораздо больших магнитных полях.

Таким образом, при комнатной температуре и выше анизотропия тербия резко уменьшается, с этим и связано уменьшение магнитострикции составов  $x = 0.5$  и  $0.7$  при высоких температурах. Природа пика магнитострикции в области комнатной температуры для состава  $x = 0.3$  заслуживает отдельного внимания и дальнейших исследований.



**Рис. 6.** Температурные (а) и полевые (б) зависимости продольной магнитострикции соединений системы  $(Ce,Tb)Fe_2$

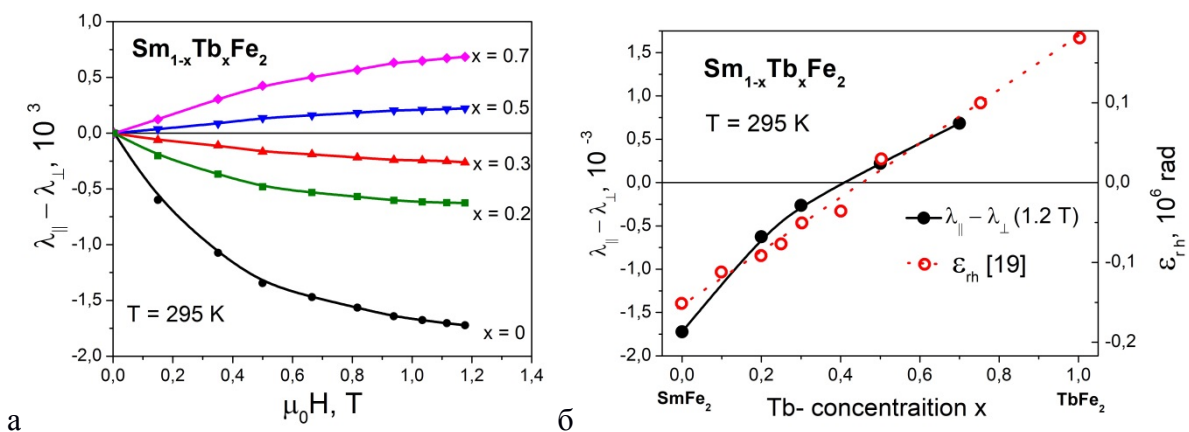
Для соединений системы  $(Sm,Tb)Fe_2$  с большим содержанием тербия, также как и для соединений системы  $(Ce,Tb)Fe_2$  в интервале температур 310 – 360 К наблюдается резкое уменьшение величины магнитострикционных деформаций. На рис.7а показана температурная зависимость анизотропной магнитострикции соединения с  $x = 0.7$ . В температурном интервале 80 – 300 К величина магнитострикции практически не изменяется, выше 300 К наблюдается уменьшение магнитострикции. Данные изменения хорошо коррелируют с температурной зависимостью теплового расширения образца (вставка к Рис. 7а). Линейный коэффициент теплового расширения в области комнатной температуры для всех составов приблизительно одинаков ( $1.2 - 1.4 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ ).



а

б

**Рис. 7.** Температурные зависимости анизотропной магнитострикции соединений системы Sm<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> при x = 0.7(а) x = 0.3 и 0.5 (б) при различных значениях магнитного поля (0.35, 0.5, 0.8 и 1.2 Т). Вставка: температурная зависимость теплового расширения соединения Sm<sub>0.3</sub>Tb<sub>0.7</sub>Fe<sub>2</sub>



а

б

**Рис. 8.** Полевые зависимости анизотропной магнитострикции (а) и концентрационные зависимости анизотропной магнитострикции в магнитном поле 1.2 Тл и величины ромбоэдрических искажений (б) соединений системы (Sm,Tb)Fe<sub>2</sub> при комнатной температуре

На Рисунке 7б показаны температурные зависимости анизотропной магнитострикции для соединений Sm<sub>0.7</sub>Tb<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub> и Sm<sub>0.5</sub>Tb<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>. Видно, что частичное замещение самария тербием x = 0.3 приводит к резкому уменьшению анизотропной магнитострикции, а x = 0.5 – к смене знака. Максимумы, связанные со спиновой переориентацией, как в исходном соединении SmFe<sub>2</sub> очень размыты и точную их температуру определить затруднительно.

На Рисунке 8 показаны зависимости анизотропной магнитострикции соединений системы (Sm,Tb)Fe<sub>2</sub> от величины приложенного магнитного поля при комнатной температуре. Видно, что магнитострикция всех составов не выходит на насыщение в магнитном поле 1.2 Тл. Для исходного состава SmFe<sub>2</sub> значение магнитострикции имеет хорошее соответствие с известными литературными данными. При замещении самария тербием при x = 0.3 магнитострикция значительно уменьшается по величине, а при дальнейшем увеличении концентрации тербия, при x = 0.5, меняет знак на противоположный.

Зависимость анизотропной магнитострикции соединений системы (Sm,Tb)Fe<sub>2</sub> от содержания Tb при комнатной температуре в магнитном поле 1.2 Тл приведена на



Рис. 8б. Видно, что компенсацию магнитострикции следует ожидать для состава  $x = 0.4 - 0.45$ . Также на графике (красными кружками и штрих-линией) приведена концентрационная зависимость величины ромбоэдрических искажений, определенных с помощью рентгеновской дифракции [19]. Видна хорошая корреляция полученных данных.

#### 4. Выводы

В работе получены сплавы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$  ( $x = 0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7$ ) и  $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ ), проведена их аттестация. Изучено влияние замещения самария и церия тербием на магнитные и магнитострикционные свойства в области температур 78 – 360 К. Уточнены параметры элементарной ячейки соединений, методом Белова-Аррота определены температуры Кюри соединений системы  $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$  с  $x = 0, 0.1$  и  $0.2$ . Получены температурные и полевые зависимости магнитострикции соединений обеих систем, выявлены закономерности. Установлено, что в системе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$  смена знака магнитострикции должна наблюдаться при  $x = 0.4 - 0.45$ , что хорошо коррелирует с данными рентгеновской дифракции.

**Благодарности.** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-00798-а. Работа Бурханова Г.С. выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (соглашение № 05.604.21.0244, уникальный идентификатор RFMEFI60419X0244).

#### Литература

- [1] Clark AE. *Ferromagnetic Materials*. Amsterdam: North Holland Publications; 1980.
- [2] Белов К.П. *Магнитострикционные явления и их технические приложения*. Москва: Наука; 1987.
- [3] Wang NJ, Liu Y, Zhang HW, Chen X, Li YX. Fabrication, magnetostriction properties and applications of Tb-Dy-Fe alloys: a review. *China Foundry*. 2016;13(2): 75-84.
- [4] Никитин С.А. Магнитоупругие и эластокалорические эффекты в редкоземельных металлах, сплавах и соединениях в области магнитных фазовых переходов. *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2011;6: 27-40.
- [5] Andreev AV. Chapter 2 Thermal expansion anomalies and spontaneous magnetostriction in rare-earth intermetallics with cobalt and iron. In: Buschow KJ. (ed.) *Handbook of Magnetic Materials*. Vol. 8. Elsevier: 1995. p.59-187.
- [6] Ren WJ, Zhang ZD. Progress in bulk  $\text{MgCu}_2$ -type rare-earth iron magnetostrictive compounds. *Chin. Phys. B*. 2013;22(7): 077507.
- [7] Chu ZQ, Pourhosseini-Asl MJ, Dong SX. Review of multi-layered magnetoelectric composite materials and devices applications. *J.Phys.D: Appl. Phys.* 2018;51(24): 243001.
- [8] Tereshina I, Nikitin S, Tulyakov A, Opalenko A.A, Palewski T. Rare earth compounds with compensated magnetic anisotropy and giant magnetostriction. *J.Alloys Comp.* 2008;451(1-2): 481-483.
- [9] Tereshina I, Cwik J, Tereshina E, Politova G, Burkhanov G, Chzhan V, Ilyushin A, Miller M, Zaleski A, Nenkov K, Schultz L. Multifunctional phenomena in rareearth intermetallic compounds with a Laves phase structure: Giant magnetostriction and magnetocaloric effect. *IEEE Trans. Mag.* 2014;50(11): 2504604.
- [10] Politova GA, Pankratov NY, Vanina PY, Filimonov AV, Rudskoy AI, Burkhanov GS, Ilyushin AS., Tereshina IS. Magnetocaloric effect and magnetostrictive deformation in Tb-Dy-Gd-Co-Al with Laves phase structure. *J. Magn. Magn. Mater.* 2019;470: 50-54.
- [11] Терёшина ИС, Никитин С.А, Политова Г.А, Опаленко А.А, Терёшина Е.А, Телегина И.В. Магнитострикция и намагниченность интерметаллических соединений

RFe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub> (R = Tb, Dy, Er) с компенсированной магнитной анизотропией. *Физика твердого тела*. 2009;51(1): 85-90.

[12] Liu XN, Lin K, Gao QL, Zhu H, Li Q, Cao Y, Liu Z, You L, Chen J, Ren OY, Huang R, Lapidus SH, Xing X. Structure and Phase Transformation in the Giant Magnetostriction Laves-Phase SmFe<sub>2</sub>. *Inorganic Chemistry*. 2018;57(2): 689-694.

[13] Grössinger R, Turtelli Sato R, Mehmood N. Materials with high magnetostriction. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2014;60: 012002.

[14] Samata H, Fujiwara N, Nagata Y, Uchida T, Lan MD. Magnetic anisotropy and magnetostriction of SmFe<sub>2</sub> crystal. *J. Magn. Magn. Mater.* 1999;195(2): 376-383.

[15] Tang YJ, Luo HL, Gao NF, Liu YY, Pan SM. Magnetic properties and magnetostriction in TbFe<sub>2</sub> compound with the addition of manganese or gallium. *Appl. Phys. Lett.* 1995;66(3): 388-390.

[16] Umkhaeva ZS, Ilyushin AS, Aleroeva TA, Tereshina IS, Pankratov NU. Yttrium influence on exchange interactions in Laves phases (Tb<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>)<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>Fe<sub>2</sub>. In: *Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" (ISEES 2018)*. 2018. p.198-202.

[17] Алероева ТА, Терешина ИС, Каминская ТП, Умхаева ЗС, Филимонов АВ, Ванина ПЮ, Алексеева ОА, Илюшин АС. Структурные, магнитные и тепловые свойства соединения Tb<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>Fe<sub>2</sub> со структурой фаз Лавеса. *Физика твердого тела*. 2019;61(12): 2471-2476.

[18] Politova GA, Karpenkov AY, Kaminskaya TP, Ganin MA, Ravi K, Filimonov AV. High-magnetostriction Laves-phase alloy of the samarium-iron system: the structure and phase transformations. *St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics*. 2019;12(1): 28-38.

[19] Илюшин АС, Солодов ЕВ, Умхаева ЗС. Структурные и магнитные превращения в сплавах псевдобинарной системы (Sm<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>. *Перспективные материалы*. 2013;11: 42-47.

[20] Eriksson O, Nordstrom L, Brooks MSS, Johansson B. 4f-Band Magnetism in CeFe<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 1988;60(24): 2523.

[21] Croft M, Neifield T, Qi B, Liang G, Perez I, Gunapala S, Lu F, Shaheen SA, Spencer EG, Stoffel N, de Boer M. In: *5th Int. Conf. on Valence Fluctuations ed Malik SK and Gupta LC*. New York: Plenum; 1987. p.217.

[22] Tang CC, Li YX, Du J, Wu GH, Zhan WS. Effects of rare-earth substitution in CeFe<sub>2</sub>: mixed-valence and magnetic properties. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1999;11(8): 2027-2034.

[23] Tang CC, Zhan WS, Chen DF, Li YX, Du J, Shen BG, Wu GH. Anomalous magnetic properties of cerium ions in the compounds Ce<sub>x</sub>R<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> (R = Tb, Dy). *J. Phys.: Condens. Mater.* 1998;10(12): 2797.

[24] Li YX, Liu HY, Li ST, Meng FB, Lu ZM, Qu JP, Chen JL, Wu GH, Tang C. Magnetostriction of Ce<sub>x</sub>Tb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> compounds. *J. Alloys Compd.* 2006; 408-412: 127-129.

[25] Haldar A, Suresh KG, Nigam AK. Magnetism in gallium-doped CeFe<sub>2</sub>: Martensitic scenario. *Phys. Rev. B*. 2008;78(14): 144429.

[26] Chaboy J, Piquer C, García LM, Bartolomé F, Wada H. X-ray absorption in and compounds. *Phys. Rev. B – Cond. Matter and Mater. Phys.* 2000;62(1): 468-475.

[27] Atzmony U, Dariel MP. Magnetic anisotropy and hyperfine interactions in CeFe<sub>2</sub>, GdFe<sub>2</sub> and LuFe<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*. 1974;10(5): 2060-2067.

[28] Ban S, Kanematsu K, Shimizu K. Analysis for Magnetization of Ce<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> (R= Pr, Nd) Based on NMR Study. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2001;70(3): 893-896.

[29] Wu XJ, Feng WJ, Sun XS, Chen H, Gao M. Reversible magnetocaloric effects and critical behaviors in Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>. *Physica B: Condensed Matter*. 2017;517: 42-46.

- [30] Ren WJ, Yang JL, Li B, Li D, Zhao XG, Zhang ZD. Magnetostriction and magnetic anisotropy of (Sm,Ce)Fe<sub>2</sub> compounds. *Physica B*. 2009;404(20): 3410-3412.
- [31] Miskinis ET, Narasimhan KSVL, Wallace WE, Craig RS. Magnetic Properties of Gd<sub>1-x</sub>Th<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>, and Gd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*. 1975;13(4): 311-314.
- [32] Tang C, Chen D, Li Y, Wu G, Jia K, Zhan W. Magnetic properties in Laves phase Ce<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> intermetallics. *Journal of Applied Physics*. 1997;82(9): 4424.
- [33] Haldar A, Suresh KG, Nigam AK. Magnetic and magnetocaloric properties of Ce<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> and Ce(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>2</sub> compounds. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010;43(28): 285004.
- [34] Li YX, Liu HY, Li ST, Meng FB, Lu ZM, Qu JP, Chen JL, Wu GH, Tang C. Magnetostriction of Ce<sub>x</sub>Tb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> compounds. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006;408-412: 127-129.
- [35] Souca G, Dudric R, Vlaic P, Tetea R. Effects of Y doping on the magnetic properties and magnetocaloric effect of CeFe<sub>2</sub>. *Mater. Res. Express*. 2019;6(10): 106122.
- [36] Лякишев НП. (ред.) *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Москва: Машиностроение. 1997.
- [37] Barbara B, Giraund JP, Laforest J, Lemaire R, Siand E, Schweizer J. Spontaneous magnetoelastic distortion in some rare-earth-iron Laves phases. *Physica*. 1977;86-88B(1): 155-157.
- [38] Илюшин АС. *Введение в структурную физику интерметаллических соединений*. Москва: МГУ; 1984.
- [39] Умхаева ЗС. Докт. диссертация: Структурные и магнитные фазовые превращения и сверхтонкие взаимодействия на ядре <sup>57</sup>Fe в фазах высокого давления сплавов квазибинарных систем  $R^I_{1-x}R^{II}_xM_2$  и  $R(Fe_{1-x}M_x)_2$  ( $R$  – РЗЭ,  $M$  – 3d-металл). Грозный: Чеченский Государственный Университет; 2013.

## STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES SUBSTITUTED (Tb, R)Fe<sub>2</sub> (R = Sm, Ce) LAVES PHASES

G.A. Politova<sup>1,2\*</sup>, A.B. Mikhailova<sup>1</sup>, M.A. Ganin<sup>1</sup>, G.S. Burkhanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Leninsky Prospect 49, Moscow, 119334, Russia

<sup>2</sup>Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, St.Petersburg, 29 Politechnicheskaya str., 195251, Russia

\*e-mail: gpolitova@gmail.com

**Abstract.** The rare earth SmFe<sub>2</sub> and CeFe<sub>2</sub> Laves phases and solutions on base of them with partial substitution by terbium ((Sm,Tb)Fe<sub>2</sub>, (Ce,Tb)Fe<sub>2</sub>) were obtained. The lattice parameters of compounds were refined by Rietveld method. To study the effect of substitution on the magnitudes of magnetostriction and magnetization of alloys, measurements in the temperature range 78-360 K in magnetic fields up to 1.2 T were carried out. Using Belov-Arrot method, the Curie temperatures for series of compounds in Ce<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> (x = 0; 0.1 and 0.2) system were determined. It was found that in the Sm<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> system, a change in the sign of magnetostriction should be observed at x = 0.4 - 0.45, which correlates well with X-ray diffraction data.

**Keywords:** rare-earth intermetallic compounds, Laves phases, magnetostriction, magnetization, phase transition, CeFe<sub>2</sub>, SmFe<sub>2</sub>

**Acknowledgments.** The researches were carried out with the financial support of the RFBR, project no. 18-03-00798-a. The work of G. S. Burkhanov was carried out with the financial support of the Ministry of science and higher education (agreement № 05.604.21.0244, unique identifier RFMEFI60419X0244).

### References

- [1] Clark AE. *Ferromagnetic Materials*. Amsterdam: North Holland Publications; 1980.
- [2] Belov KP. *Magnetostrictive phenomena and their technical applications*. Moscow: Nauka; 1987. (In Russian)
- [3] Wang NJ, Liu Y, Zhang HW, Chen X, Li YX. Fabrication, magnetostriction properties and applications of Tb-Dy-Fe alloys: a review. *China Foundry*. 2016;13(2): 75-84.
- [4] Nikitin SA. Magnetoelastic and elastocaloric effects in rare earth metals, alloys, and compounds in the field of magnetic phase transitions. *Vestn. Mosk. UN-TA. Phys. Astron.* 2011;6: 27-40. (In Russian)
- [5] Andreev AV. Chapter 2 Thermal expansion anomalies and spontaneous magnetostriction in rare-earth intermetallics with cobalt and iron. In: Buschow KHJ. (ed.) *Handbook of Magnetic Materials*. Vol. 8. Elsevier: 1995. p.59-187.
- [6] Ren WJ, Zhang ZD. Progress in bulk MgCu<sub>2</sub>-type rare-earth iron magnetostrictive compounds. *Chin. Phys. B*. 2013;22(7): 077507.
- [7] Chu ZQ, Pourhosseini-Asl MJ, Dong SX. Review of multi-layered magnetoelectric composite materials and devices applications. *J.Phys.D: Appl. Phys.* 2018;51(24): 243001.



- [8] Tereshina I, Nikitin S, Tulyakov A, Opalenko A.A, Palewski T. Rare earth compounds with compensated magnetic anisotropy and giant magnetostriction. *J. Alloys Comp.* 2008;451(1-2): 481-483.
- [9] Tereshina I, Cwik J, Tereshina E, Politova G, Burkhanov G, Chzhan V, Ilyushin A, Miller M, Zaleski A, Nenkov K, Schultz L. Multifunctional phenomena in rareearth intermetallic compounds with a Laves phase structure: Giant magnetostriction and magnetocaloric effect. *IEEE Trans. Mag.* 2014;50(11): 2504604.
- [10] Politova GA, Pankratov NY, Vanina PY, Filimonov AV, Rudskoy AI, Burkhanov GS, Ilyushin AS, Tereshina IS. Magnetocaloric effect and magnetostrictive deformation in Tb-Dy-Gd-Co-Al with Laves phase structure. *J. Magn. Magn. Mater.* 2019;470: 50-54.
- [11] Tereshina IS, Nikitin SA, Politova GA, Opalenko AA, Tereshina EA, Telegina IV. Magnetostriction and magnetization of the intermetallic compounds  $RFe_2 - x Co_x$  ( $R = Tb, Dy, Er$ ) with compensated magnetic anisotropy. *Solid state physics.* 2009;51(1): 92-98.
- [12] Liu XN, Lin K, Gao QL, Zhu H, Li Q, Cao Y, Liu Z, You L, Chen J, Ren OY, Huang R, Lapidus SH, Xing X. Structure and Phase Transformation in the Giant Magnetostriction Laves-Phase  $SmFe_2$ . *Inorganic Chemistry.* 2018;57(2): 689-694.
- [13] Grössinger R, Turtelli Sato R, Mehmood N. Materials with high magnetostriction. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* 2014;60: 012002.
- [14] Samata H, Fujiwara N, Nagata Y, Uchida T, Lan MD. Magnetic anisotropy and magnetostriction of  $SmFe_2$  crystal. *J. Magn. Magn. Mater.* 1999;195(2): 376-383.
- [15] Tang YJ, Luo HL, Gao NF, Liu YY, Pan SM. Magnetic properties and magnetostriction in  $TbFe_2$  compound with the addition of manganese or gallium. *Appl. Phys. Lett.* 1995;66(3): 388-390.
- [16] Umkhaeva ZS, Ilyushin AS, Aleroeva TA, Tereshina IS, Pankratov NU. Yttrium influence on exchange interactions in Laves phases  $(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ . In: *Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" (ISEES 2018)*. 2018. p.198-202.
- [17] Aleroeva TA, Tereshina IS, Umkhaeva ZS, Ilyushin AS et al. Structural, magnetic, and thermal properties of the  $Tb_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$  compound with the structure of the Laves phases. *Solid state physics.* 2019;61(12): 2471-2476.
- [18] Politova GA, Karpenkov AY, Kaminskaya TP, Ganin MA, Ravi K, Filimonov AV. High-magnetostriction Laves-phase alloy of the samarium-iron system: the structure and phase transformations. *St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics.* 2019;12(1): 28-38.
- [19] Ilyushin AC, Solodov S, Umhaev ZS. Structural and magnetic transformations in alloys of the pseudo-binary system  $(Sm_{1-x}Tb_x)Fe_2$ . *Promising material.* 2013;11: 42-47. (In Russian)
- [20] Eriksson O, Nordstrom L, Brooks MSS, Johansson B. 4f-Band Magnetism in  $CeFe_2$ . *Phys. Rev. Lett.* 1988;60(24): 2523.
- [21] Croft M, Neifield T, Qi B, Liang G, Perez I, Gunapala S, Lu F, Shaheen S A, Spencer EG, Stoffel N, de Boer M. In: *5th Int. Conf. on Valence Fluctuations ed Malik SK and Gupta LC*. New York: Plenum; 1987. p.217.
- [22] Tang CC, Li YX, Du J, Wu GH, Zhan WS. Effects of rare-earth substitution in  $CeFe_2$ : mixed-valence and magnetic properties. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1999;11(8): 2027-2034.
- [23] Tang CC, Zhan WS, Chen DF, Li YX, Du J, Shen BG, Wu GH. Anomalous magnetic properties of cerium ions in the compounds  $Ce_xR_{1-x}Fe_2$  ( $R = Tb, Dy$ ). *J. Phys.: Condens. Mater.* 1998;10(12): 2797.
- [24] Li YX, Liu HY, Li ST, Meng FB, Lu ZM, Qu JP, Chen JL, Wu GH, Tang C. Magnetostriction of  $Ce_xTb_{1-x}Fe_2$  compounds. *J. Alloys Compd.* 2006; 408-412: 127-129.
- [25] Haldar A, Suresh KG, Nigam AK. Magnetism in gallium-doped  $CeFe_2$ : Martensitic scenario. *Phys. Rev. B.* 2008;78(14): 144429.

- [26] Chaboy J, Piquer C, García LM, Bartolomé F, Wada H. X-ray absorption in and compounds. *Phys. Rev. B – Cond. Matter and Mater. Phys.* 2000;62(1): 468-475.
- [27] Atzmony U, Dariel MP. Magnetic anisotropy and hyperfine interactions in CeFe<sub>2</sub>, GdFe<sub>2</sub> and LuFe<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B.* 1974;10(5): 2060-2067.
- [28] Ban S, Kanematsu K, Shimizu K. Analysis for Magnetization of Ce<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> (R= Pr, Nd) Based on NMR Study. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2001;70(3): 893-896.
- [29] Wu XJ, Feng WJ, Sun XS, Chen H, Gao M. Reversible magnetocaloric effects and critical behaviors in Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>. *Physica B: Condensed Matter.* 2017;517: 42-46.
- [30] Ren WJ, Yang JL, Li B, Li D, Zhao XG, Zhang ZD. Magnetostriction and magnetic anisotropy of (Sm,Ce)Fe<sub>2</sub> compounds. *Physica B.* 2009;404(20): 3410-3412.
- [31] Miskinis ET, Narasimhan KSVL, Wallace WE, Craig RS. Magnetic Properties of Gd<sub>1-x</sub>Th<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>, and Gd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry.* 1975;13(4): 311-314.
- [32] Tang C, Chen D, Li Y, Wu G, Jia K, Zhan W. Magnetic properties in Laves phase Ce<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> intermetallics. *Journal of Applied Physics.* 1997;82(9): 4424.
- [33] Halder A, Suresh KG, Nigam AK. Magnetic and magnetocaloric properties of Ce<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> and Ce(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>2</sub> compounds. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010;43(28): 285004.
- [34] Li YX, Liu HY, Li ST, Meng FB, Lu ZM, Qu JP, Chen JL, Wu GH, Tang C. Magnetostriction of Ce<sub>x</sub>Tb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> compounds. *Journal of Alloys and Compounds.* 2006;408-412: 127-129.
- [35] Souca G, Dudric R, Vlaic P, Tetean R. Effects of Y doping on the magnetic properties and magnetocaloric effect of CeFe<sub>2</sub>. *Mater. Res. Express.* 2019;6(10): 106122.
- [36] Lyakishev NP. (ed.) *Diagrams of the state of double metal systems.* Moscow: Mechanical Engineering. 1997.. (In Russian)
- [37] Barbara B, Giraund JP, Laforest J, Lemaire R, Siand E, Schweizer J. Spontaneous magnetoelastic distortion in some rare-earth-iron Laves phases. *Physica.* 1977;86-88B(1): 155-157.
- [38] Ilyushin AS. *Introduction to the structural physics of intermetallic compounds.* Moscow: Moscow State University; 1984. (In Russian)
- [39] Umhaev ZS. *Doctoral thesis: Structural and magnetic phase transformations and hyperfine interactions on the 57Fe core in high-pressure phases of alloys of the quasi-binary systems  $R^I_{1-x}R^{II}_xM_2$  and  $R(Fe_{1-x}M_x)_2$  (R-REE, M-3d-metal).* Grozny: Chechen State University; 2013. (In Russian)