

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.611.3:539.216.2

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ХРОМОМ  
НА МАГНИТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$

© 2019 г. А. Г. Кучин<sup>а, \*</sup>, С. П. Платонов<sup>а</sup>, В. Ивасечко<sup>б</sup>, В. И. Воронин<sup>а</sup>, В. С. Гавико<sup>а, с</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>б</sup>Институт низких температур и структурных исследований ПАН, 50-950, Вроцлав 2, П.О. 1410, Польша

<sup>с</sup>Уральский Федеральный Университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: kuchin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 05.03.2019 г.

После доработки 09.04.2019 г.

Принята к публикации 23.04.2019 г.

Соединения  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  и  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  кристаллизуются в ромбоэдрическую структуру типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  для составов  $x = 0-0.4$  и в гексагональную типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  для  $x = 0.8-1$  и  $x = 0.75-1$ , соответственно. Обе структуры сосуществуют в интервале  $x = 0.5-0.75$  и  $x = 0.5-0.6$ . Соединения  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  при  $0 < x < 0.6$  ферримагнитны, при  $x = 0.6-1$  дополнительно реализуется высокотемпературное гелимагнитное состояние. Замещение железа хромом приводит к превращению гелимагнетика в ферримагнетик с неожиданно большим различием температур Кюри (на 25–28 К) для ромбоэдрической и гексагональной фаз. Для состава  $x = 0.8$  отмечены минимальные значения температуры Кюри, Нееля и перехода “ферримагнетик–гелимагнетик” магнитных фазовых переходов и максимальные микродеформации. Перекрытие двух пиков изменения магнитной энтропии  $-\Delta S_M(T)$  при двух температурах магнитных фазовых переходов способствует более высокой хладоемкости для двухфазных составов, по сравнению с соседними однофазными.

*Ключевые слова:* редкоземельные интерметаллиды, кристаллическая структура, фазовые переходы, внутреннее давление, магнитные измерения, магнитокалорический эффект, нейтронная дифракция, рентгеновская дифракция

DOI: 10.1134/S0015323019100061

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные рефрижераторы, основанные на магнитокалорическом эффекте (МКЭ), вызывают возрастающий интерес благодаря высокой эффективности, надежности и экологичности. Интерметаллические редкоземельные соединения  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  являются многообещающими магнитокалорическими материалами благодаря большой спонтанной намагниченности, низкой стоимости основного компонента, легкости приготовления, магнитного упорядочения в “легкой” базисной плоскости в районе комнатной температуры и отсутствия гистерезиса перемагничивания. Хладоемкость соединений типа  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  с близкими температурами двух магнитных фазовых переходов “ферримагнетик–гелимагнетик–парамагнетик” соизмерима или даже превосходит значения для материалов с гигантским МКЭ [1].

Соединения  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  кристаллизуются в ромбоэдрическую типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  или гексагональную типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  структуры, и магнитные моменты под решеток R и Fe параллельны или антипараллельны в зависимости от того, является R легким или тяжелым R редкоземельным элементом. В ромбо-

эдрической структуре атомы Fe занимают четыре неэквивалентные позиции  $9d$ ,  $18f$ ,  $18h$  и так называемую “гантельную”  $6c$ , в которой два атома ориентированы вдоль оси  $c$  кристалла и расстояние Fe–Fe минимально. В идеальной гексагональной структуре атомы Fe занимают четыре позиции  $6g$  (это аналог позиции  $9d$  в ромбоэдрической решетке),  $12j$  ( $18f$ ),  $12k$  ( $18h$ ) и “гантельную”  $4f$  ( $6c$ ). Атомы R занимают одну  $6c$  или две  $2b$ ,  $2d$  позиции в ромбоэдрической и гексагональной решетках, соответственно [2]. Известно, что кристаллическая структура  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  с  $\text{R} = \text{Lu}, \text{Tm}, \text{Y}$  – не идеальная типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ , а разупорядоченная типа  $\text{LuFe}_{9.5}$ , предложенная Givord [2]. Вакансии в смешанных атомных плоскостях заполнены частично атомами R в дополнительных узлах:  $2c$  и “гантелях”  $4e$ . В результате, в этих соединениях имеет место неоднородное распределение атомов R и “гантелей” атомов Fe, и реализуются нестехиометрические соединения. Спонтанная намагниченность для  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  [3] больше, чем для  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  [4], но  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  может содержать больше атомов Fe из-за нестехиометрической структуры типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  [2, 5].

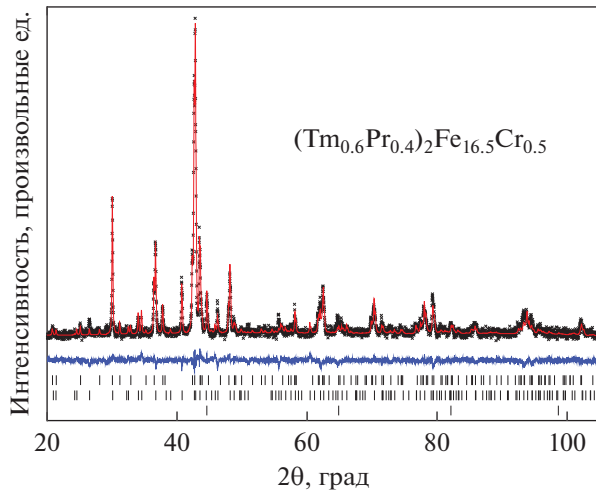


Рис. 1. Экспериментальная (кружки) и расчетная (линия) рентгенограммы и разница между ними для  $(\text{Tm}_{0.6}\text{Pr}_{0.4})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$ . Вертикальные линии показывают положение рефлексов (сверху вниз) для ромбоэдрической, гексагональной решеток и  $\alpha$ -Fe.

В настоящей статье изучено влияние частичного замещения железа хромом на структурные, магнитные и магнитокалорические свойства соединений  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$ .

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Соединения  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  [6] и  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$ ,  $x = 0-1$  приготовлены индукционной плавкой. Гомогенизацию проводили при 1293 К для  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  в течение 10 нед., для  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  в течение 2 нед. и дополнительно 8 нед. Фазовый состав, тип структуры и параметры решетки определены методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Для  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$ , с целью уточнения структурных параметров, проведено нейтронографическое исследование с использованием мультidetекторного дифрактометра D7a [20] на горизонтальном канале реактора IVV-2М (ИФМ УрО РАН, Заречный, Россия). Установки MPMS, PPMS и 7407 VSM (Lake Shore Cryotronics) использовали для изучения магнитных свойств. Кривые намагничивания  $M(H)$  измеряли на свободных порошковых образцах или поликристаллических образцах сферической формы в максимальных полях до 9 Тл и при температурах 4–420 К. Спонтанную намагниченность  $M_s$  при 4 К определяли линейным экстраполированием высокополевой части кривой  $M(H)$  на нулевое внутреннее поле. Температуры магнитных фазовых переходов определяли из зависимостей намагниченности  $M(T)$  в поле 0.005 или 0.01 Тл. Модуль Юнга для образцов  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  определен методом микроинден-

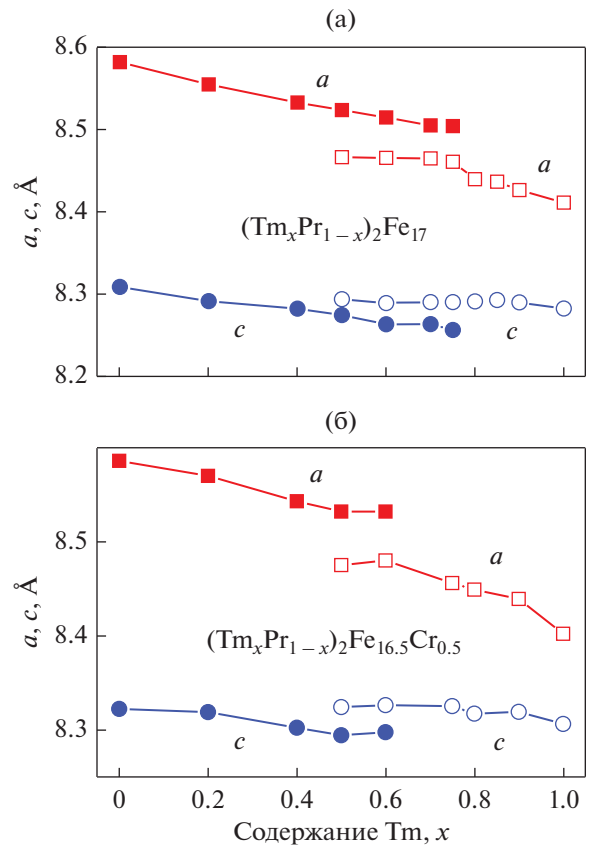


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров решетки  $a$  и  $c$  для соединений  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  (а) и  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  (б):  $a$  (■),  $c$  (●) в фазе типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ;  $a$  (□),  $c$  (○) в фазе типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ .

тации индентором Берковича [7] с помощью прибора NanoTest (Micro Materials Ltd).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Кристаллическая структура.** Установлено, что соединения  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  [6] и  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  при  $x = 0-0.4$  кристаллизуются в ромбоэдрическую структуру типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ), составы  $x = 0.8-1$  и  $x = 0.75-1$  кристаллизуются в разупорядоченную гексагональную структуру типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  ( $P63/mmc$ ) соответственно. Доля не растворившегося  $\alpha$ -Fe не превышает 1–7 вес. %. Обе решетки сосуществуют в интервале  $x = 0.5-0.75$  и  $x = 0.5-0.6$ . Экспериментальная и расчетная рентгенограммы для соединения  $(\text{Tm}_{0.6}\text{Pr}_{0.4})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  приведены на рис. 1. Хорошее описание эксперимента было достигнуто комбинацией структур типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  и  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ .

Параметры решетки  $a$ ,  $c$  для  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  [6] и  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  собраны на рис. 2. По мере

**Таблица 1.** Спонтанная намагниченность  $M_s$  при 4 К, пиковое изменение магнитной энтропии  $-\Delta S_M$  в поле 1.5 Тл, микродеформации  $-\Delta d/d$  и внутреннее давление  $-P$  в соединениях  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$  и  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  после двух и десяти недель гомогенизации соответственно

| $x$  | $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$       |                              |                              |            | $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$ |  |                             |            |
|------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------|-------------------------------------|--|-----------------------------|------------|
|      | $M_s$ ,<br>А м <sup>2</sup> /кг | $-\Delta S_M$ ,<br>Дж/(кг К) | $-\Delta d/d \times 10^{-4}$ | $-P$ , ГПа | $M_s$ ,<br>А м <sup>2</sup> /кг     | $-\Delta S_M$ , Дж/(кг К)                | $\Delta d/d \times 10^{-4}$ | $-P$ , ГПа |
| 0    | 170.4                           | 2.42                         | 8.1 R                        | 0.15       | 160.9                               | 2.06                                     | 6(1) R                      | 0.11 R     |
| 0.1  | 165.4                           | 2.36                         | —                            | —          | —                                   | —  | —                           | —          |
| 0.2  | 159.5                           | 2.44                         | 10.6 R                       | 0.21       | 143.6                               | —  | 6(2) R                      | 0.12 R     |
| 0.3  | 153.1                           | 2.18                         | —                            | —          | —                                   | —  | —                           | —          |
| 0.4  | 149.4                           | 1.94                         | 13.4 R                       | 0.28       | 133.3                               | 2.02                                     | 16(2) R                     | 0.33 R     |
| 0.5  | 137.2                           | 1.87                         | 17.6 R <sup>a</sup>          | 0.38       | 127.1                               | 1.26 <sup>a</sup> (1.91 <sup>b</sup> ) R | 11(2) <sup>a</sup> R        | 0.24 R     |
| 0.6  | —                               | —                            | 20.7 R                       | 0.45       | —                                   | —  | 13(2) R                     | 0.28 R     |
| 0.6  | 134.2                           | 1.86                         | 21.9 H                       | 0.48       | 121.7                               | 1.17 <sup>a</sup> (2.06 <sup>b</sup> ) H | 12(2) H                     | 0.26 H     |
| 0.7  | 126.2                           | 1.60                         | 22 H <sup>a</sup>            | 0.49       | —                                   | —  | —                           | —          |
| 0.75 | 120.8                           | 1.38                         | —                            | —          | 116.6                               | 1.41                                     | 16(2) H                     | 0.36 H     |
| 0.8  | 115.8                           | 1.39                         | 23.8 H                       | 0.54       | 110.8                               | —  | 18(2) H                     | 0.41 H     |
| 0.85 | 114.5                           | 1.32                         | —                            | —          | —                                   | —  | —                           | —          |
| 0.9  | 109.7                           | 1.27                         | 21.5 H                       | 0.51       | 104.1                               | —  | 12(2) H                     | 0.29 H     |
| 1    | 98.7                            | 1.45                         | 13.8 H                       | 0.34       | 86.0                                | 1.38                                     | 4.5(5)H                     | 0.11 H     |

<sup>a</sup> Максимальное значение для ромбоэдрической R- или гексагональной H-фазы.

<sup>b</sup> Оцененное значение с учетом содержания R- или H-фаз.

роста  $x$  параметры решетки для обеих структур уменьшаются почти линейно, поскольку атомы Pr с радиусом  $r = 1.828 \text{ \AA}$  замещаются атомами Tm с меньшим  $r = 1.746 \text{ \AA}$ . В двухфазной области  $x = 0.5-0.75$  (рис. 2а) или  $x = 0.5-0.6$  (рис. 2б), параметр  $a$  меньше, а параметр  $c$  больше для гексагональной решетки, по сравнению с ромбоэдрической (на рис. 2 для ромбоэдрической решетки нанесены значения  $2c/3$ , т.е. в гексагональной установке).

Полуширина дифракционных рефлексов соединений  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$  [6] и  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  оказалась больше калибровочных значений наших дифрактометров. Из их анализа мы оценили значения микродеформаций  $-\Delta d/d$  в сплавах ( $\Delta d$  — изменение любого размера  $d$  в образце) и привели их в табл. 1. Микродеформации максимальны для состава  $x = 0.8$ . Причины больших микродеформаций в  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$  и  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$ ,  $x = 0.75-0.9$ , по-видимому, одни и те же [6]. Во-первых, гексагональная решетка типа  $Th_2Ni_{17}$  частично разупорядочена и дефектна, в отличие от ромбоэдрической  $Th_2Zn_{17}$  [2]. Во-вторых, размер атома Pr больше, чем атомов Tm или Fe. В результате появления больших атомов Pr вместо атомов Tm или Fe в узлах гексагональной решетки  $Th_2Ni_{17}$  может создать микродеформации, которые максимальны как раз для гексагональной фазы в составах  $x = 0.75-0.9$ . Следовательно, струк-

турные дефекты гексагональной решетки типа  $Th_2Ni_{17}$  являются главной причиной сильных микродеформаций в соединениях  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$  и  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  для  $x = 0.75-0.9$ .

Внутреннее давление определяется как произведение микродеформации и модуля Юнга. Последний был измерен для соединений  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$  с  $x = 0, 0.8, 1$  и равен 188.4, 228.9 и 249.1 ГПа соответственно [6]. Модуль Юнга изменяется в системе почти линейно с содержанием Tm. Мы использовали измеренные значения модуля Юнга для оценки внутреннего давления в системах  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$  и  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$ , полученные значения приведены в табл. 1. Максимальные значения внутреннего давления равны  $\sim 0.4$  и 5 ГПа для состава  $x = 0.8$  в системах  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$  и  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  соответственно.

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Значения спонтанной намагниченности  $M_s$  для  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  и  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$  [6] при 4 К собраны в табл. 1. В обеих системах  $M_s$  уменьшается монотонно по мере замещения Pr на Tm. Очевидно, что магнитные моменты ионов Tm и Fe взаимно антипараллельны, тогда как магнитные моменты ионов Pr и Fe параллельны друг другу в со-

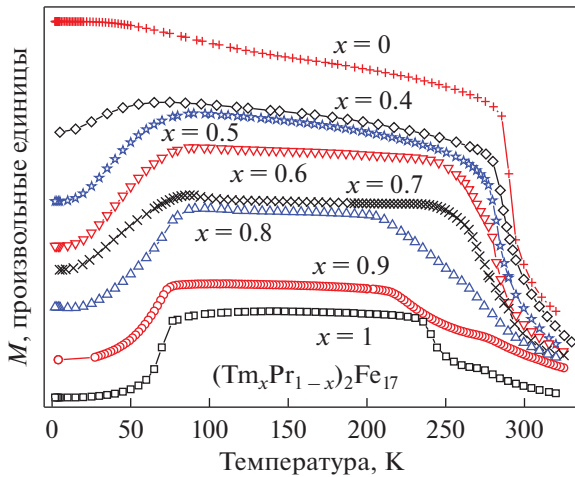


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности соединений  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  в поле 0.01 Тл после гомогенизации в течение двух недель.

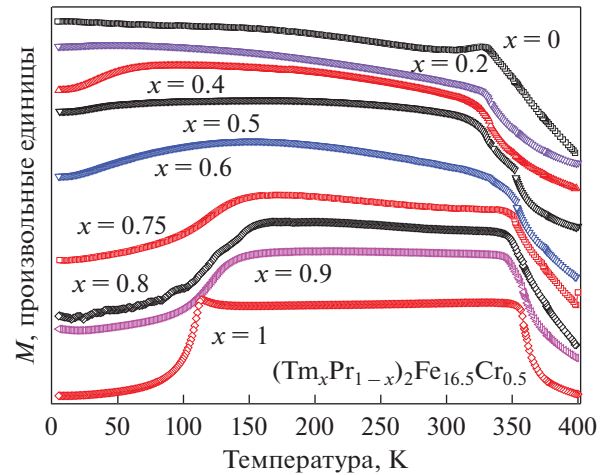


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности соединений  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  в поле 0.01 Тл.

единениях  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  и  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$ , как и в случае  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  и  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  [3, 4].

Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  соединений  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  [6] после двухнедельного отжига и  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  в полях 0.01 и 005 Т приведены на рис. 3 и 4. Порошковые образцы были предварительно ориентированы магнитным полем 3 Тл, приложенным вдоль базисной плоскости кристаллов. Резкое увеличение  $M(T)$  в температурном интервале  $T \sim 20\text{--}160$  К в обеих системах для  $x = 0.4\text{--}1$  является результатом хорошо известной спонтанной спиновой переориентации оси легкого намагничивания от направления вдоль гексагональной оси при низких  $T$  в базисную плоскость при высоких  $T$ , как в случае бинарного соединения  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  [4, 8]. Спиновая переориентация в  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  существует из-за конкуренции одноосной анизотропии подсистемы Тм и анизотропии типа легкая базисная плоскость для подсистемы Fe. Спонтанная спиновая переориентация отсутствует в  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ , где оси легкого намагничивания компонентов лежат в базисной плоскости [3]. Поэтому разумно считать, что спонтанная спиновая переориентация существует в гексагональной фазе с ионами Тм и отсутствует в ромбоэдрической фазе с ионами Pr. Однако можно предположить, что спиновая переориентация проявляется локально в ромбоэдрической фазе с ионами Тм, частично заместивших ионы Pr, и наоборот, локально отсутствует в гексагональной фазе с ионами Pr вместо ионов Тм. В таких случаях спиновая переориентация в некоторых составах может быть типа “базисная плоскость – угловая фаза”. Поэтому намагниченность при 4 К (рис. 3 и 4) имеет различные значения почти для всех составов.

Уменьшение  $M(T)$  для  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  при температурах выше  $\sim 200$  К (рис. 3) происходит вследствие исчезновения ферримагнитного состояния. Кинк на кривых  $M(T)$  соответствует температуре Кюри  $T_C$  для составов  $x = 0\text{--}0.5$  или температуре  $\Theta_T$  перехода “ферримагнетик–гелимагнетик” для  $x = 0.6\text{--}1$ . Для соединений  $x = 0.6\text{--}1$  (рис. 3), магнитный фазовый переход при температуре Нееля  $T_N$  слабо проявляется на кривых  $M(T)$ . Типичный пик при  $T_N$  на кривой  $M(T)$  для  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{19}$  [5] трансформировался в перегиб для  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  с  $x = 0.6\text{--}1$  (рис. 3).

Кинк на кривых  $M(T)$  для соединений  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  (рис. 4) при температурах выше  $\sim 320$  К соответствует  $T_C$  для соединений с  $x = 0\text{--}0.4$  со структурой типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  и для составов  $x = 0.75\text{--}1$  со структурой типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ . Для двухфазных составов  $x = 0.5\text{--}0.6$ , кинк на кривой  $M(T)$  соответствует  $T_C$  фазы типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ , тогда как  $T_C$  фазы типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  проявляется слабо как точка перегиба при  $T \sim 350$  К (рис. 4).

Очевидно, что из-за присутствия ионов Тм вместо ионов Pr в ромбоэдрической фазе и присутствия ионов Pr вместо ионов Тм в гексагональной фазе, локальные температуры  $T_C$  и  $\Theta_T$ ,  $T_N$  должны различаться в разных частях образцов  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  и  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$ . Следовательно, образцы  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  с  $x = 0.6\text{--}0.9$  должны характеризоваться набором локальных значений  $\Theta_T$ ,  $T_N$ , и магнитное состояние этих образцов должно представлять собой смесь локальных ферримагнитных и гелимагнитных состояний. Образцы  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  с  $x = 0.2\text{--}0.9$  должны характеризоваться набором локальных значений  $T_C$ . Поэтому на кривых  $M(T)$  для соединений  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  с  $x = 0.6\text{--}0.9$  отсутствует

типичный пик при  $T_N$  на рис. 3, а для соединений  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  с  $x = 0.5-0.6$  отсутствует типичный кинк при  $T_C$  фазы типа  $Th_2Ni_{17}$  на рис. 4. В подтверждение существования двух магнитных фазовых переходов при  $\Theta_T$  и  $T_N$  для  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$ ,  $x = 0.6-1$  и при двух  $T_C$  для  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$ ,  $x = 0.5-0.6$ , на температурной зависимости магнитокалорического эффекта наблюдаются по два пика вблизи этих температур, как это видно на рис. 6 (подробнее см. ниже).

Значения  $\Theta_T$ ,  $T_N$ ,  $T_C$ ,  $T_{sr}$  для соединений  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$  и  $T_C$ ,  $T_{sr}$  для соединений  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  построены на рис. 5 как магнитная  $T$ - $x$ -фазовая диаграмма. Видно, что температура магнитного упорядочения в системе уменьшается от  $T_C = 284$  К для  $Pr_2Fe_{17}$  до  $T_N = 272$  К для  $Tm_2Fe_{17}$ . Напротив, температура магнитного упорядочения в системе  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  увеличивается от  $T_C = 331$  К для  $Pr_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  до  $T_C = 356$  К для  $Tm_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$ . По-видимому, этот рост вызван более быстрым ослаблением отрицательных Fe-Fe обменных взаимодействий в  $Tm_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$ , по сравнению с  $Pr_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$ , из-за более быстрого увеличения параметра решетки  $c$  и, следовательно, межатомного расстояния Fe-Fe в "гантельной" позиции Fe(4f) или Fe(4e) в первом соединении, по сравнению со вторым (рис. 2). В "гантели" соединений  $R_2Fe_{17}$  взаимодействие между двумя атомами Fe максимально отрицательное из-за наименьшего расстояния Fe-Fe [8]. Соединение  $Tm_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  является ферромагнетиком, в отличие от высокотемпературного гелимагнетика  $Tm_2Fe_{17}$ . Высокотемпературное гелимагнитное состояние реализуется в соединениях  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$  только для  $x = 0.6-1$ , соединения  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$  для  $0 < x < 0.6$  ферромагнитны. После дополнительного двухмесячного отжига все температуры магнитных фазовых переходов в соединениях  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$  несколько увеличились, особенно  $\Theta_T$  для  $x = 0.8$  и  $0.9$ , как это видно на рис. 5. Концентрационные зависимости  $\Theta_T$ ,  $T_N$ ,  $T_{sr}$  для  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$  и  $T_C$ ,  $T_{sr}$  для  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  на рис. 5 – немонотонные с минимальными значениями  $\Theta_T$ ,  $T_N$  и  $T_C$  и максимальным значением  $T_{sr}$  для  $x = 0.8$ . Для системы  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  имеет место локальный минимум  $T_C(x)$  для состава  $x = 0.4$ . Температуры Кюри двухфазных соединений  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$ ,  $x = 0.5-0.6$ , различаются на 25–28 К (рис. 5). Это необычно большая величина, по сравнению с ранее установленным различием в 2–3 К между  $T_C$  гексагональной и ромбоэдрической фаз в аналогичных двухфазных соединениях  $(Nd_{1-x}Er_x)_2Fe_{17}$  с  $x = 0.5, 0.75$  [9].

Линейное изменение с составом температуры магнитного упорядочения типично для си-

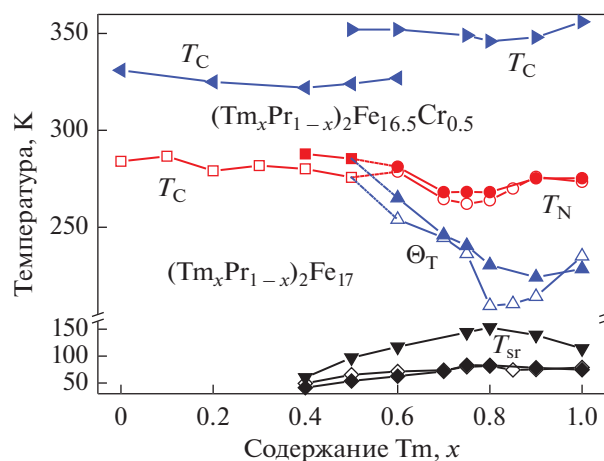
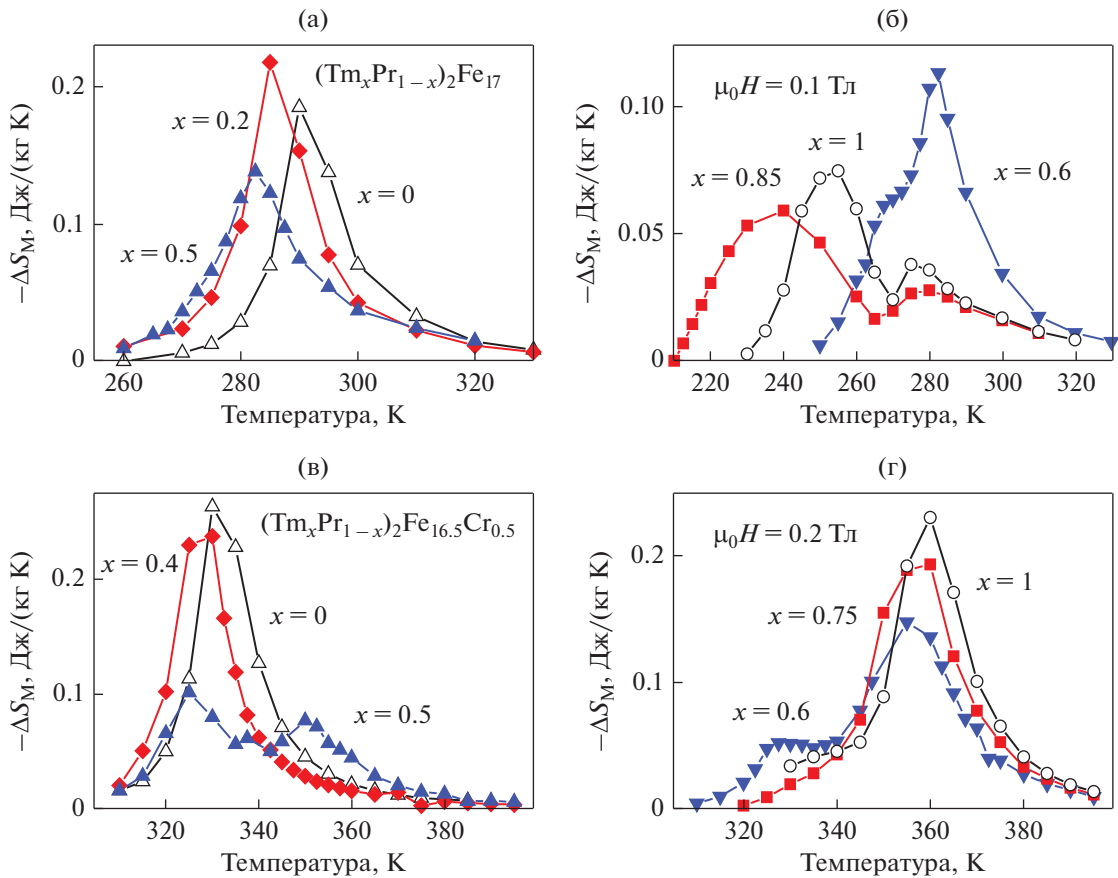


Рис. 5. Концентрационные зависимости  $T_C$  ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ),  $T_N$  ( $\circ$ ,  $\bullet$ ),  $\Theta_T$  ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ) и  $T_{sr}$  ( $\diamond$ ,  $\blacklozenge$ ) соединений  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$  после гомогенизации в течение двух недель (открытые символы) и дополнительной гомогенизации в течение двух месяцев (закрытые символы). Концентрационные зависимости  $T_C$  ромбоэдрической ( $\blacktriangleleft$ ) и гексагональной ( $\blacktriangleright$ ) фаз и  $T_{sr}$  ( $\blacktriangledown$ ) соединений  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$ .

стем  $R_{2-x}R'_xFe_{17}$ , например,  $Nd_{2-x}Er_xFe_{17}$  [9],  $Nd_{2-x}Gd_xFe_{17}$  [10],  $Pr_{2-x}Dy_xFe_{17}$  [11] и др. По-видимому, это вызвано линейным изменением обменной энергии в системах  $R_{2-x}R'_xFe_{17}$  при взаимном замещении R-ионов. Поэтому обнаруженные немонотонные изменения  $T_C(x)$  в системе  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  и  $\Theta_T(x)$ ,  $T_N(x)$  в системе  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$  неожиданны. Они могут быть вызваны влиянием внутреннего давления на соответствующие магнитные фазы. Хорошо известно, что небольшое внешнее гидростатическое давление  $\sim 0.3$  ГПа заметно уменьшает  $T_C$  соединений  $R_2Fe_{17}$  и даже превращает ферромагнетик в гелимагнетик [12] из-за сильной зависимости обменных взаимодействий Fe-Fe от межатомного расстояния [8]. Мы предполагаем, что линейное изменение  $T_C(x)$  в системах  $R_{2-x}R'_xFe_{17}$  может происходить только при постоянном внутреннем давлении в соединениях. Эта гипотеза подтверждается тем, что не были обнаружены микродеформации в системах  $Nd_{2-x}Er_xFe_{17}$  [9],  $Nd_{2-x}Gd_xFe_{17}$  [10],  $Pr_{2-x}Dy_xFe_{17}$  [11] с линейным изменением  $T_C(x)$ .

Максимальное значение внутреннего давления в  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  составляет  $\sim 0.4$  ГПа для состава  $x = 0.8$  (табл. 1). Эта величина меньше максимального значения  $\sim 0.5$  ГПа для состава  $x = 0.8$  в системе  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$  после двухнедельной гомогенизации. Возможно, из-за этого различия в давлении, локальный минимум  $T_C(x)$  в системе  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  менее глубокий,



**Рис. 6.** Температурная зависимость изменения магнитной энтропии  $-\Delta S_M(T)$  для соединений  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$ ,  $x = 0$  ( $\Delta$ ),  $0.2$  ( $\blacklozenge$ ),  $0.5$  ( $\blacktriangle$ ) (а) и  $0.6$  ( $\blacktriangledown$ ),  $0.85$  ( $\blacksquare$ ),  $1$  ( $\circ$ ) (б) в поле  $0.1$  Тл и для соединений  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$ ,  $x = 0$  ( $\Delta$ ),  $0.2$  ( $\blacklozenge$ ),  $0.5$  ( $\blacktriangle$ ) (в) и  $0.6$  ( $\blacktriangledown$ ),  $0.85$  ( $\blacksquare$ ),  $1$  ( $\circ$ ) (г) в поле  $0.2$  Тл.

по сравнению с локальными минимумами  $T_N$  и  $\Theta_T$  в системе  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$  при  $x = 0.8$  после двухнедельной гомогенизации (рис. 5). Однако, если сравнить системы  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  и  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$  после одинакового отжига в течение десяти недель, минимум  $T_C(x)$  для первой системы несколько глубже минимумов  $T_N$  или  $\Theta_T$  для второй системы при  $x = 0.8$ . По-видимому, причиной этого различия является усиление структурной неоднородности в сплавах  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  вследствие присутствия Cr, по сравнению со сплавами  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{17}$ , неоднородность которых значительно уменьшается после десятидневной гомогенизации.

Уменьшение  $T_C(x)$  в соединениях  $(Tm_xPr_{1-x})_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$  в интервале  $x = 0-0.4$  может быть обусловлено концентрационным уменьшением параметров решетки, т.е. взаимным сближением ионов Fe и, как следствие, усилением отрицательных обменных взаимодействий между ионами Fe. Последующее увеличение  $T_C(x)$  в ромбоэдрической фазе в ин-

тервале  $x = 0.5-0.6$  может быть вызвано подмагничиванием молекулярным магнитным полем со стороны гексагональной фазы, которая появляется при этих концентрациях и характеризуется более высокими и почти постоянными значениями  $T_C(x)$  в этом интервале.

### МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Изотермическое изменение магнитной энтропии  $-\Delta S_M$  было вычислено из магнитных изотерм  $M(H)$  с использованием известного соотношения Максвелла:

$$\Delta S_M(T, H) = \int_0^H (\partial M / \partial T)_H dH. \quad (1)$$

Поскольку  $\partial M / \partial T$  максимально при температуре магнитного упорядочения, большое значение магнитокалорического эффекта (МКЭ) ожидается при магнитных фазовых переходах.

Температурные зависимости изменения магнитной энтропии  $-\Delta S_M(T)$  для соединений  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  в поле 0.1 Т и для  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  в поле 0.2 Т построены на рис. 6. Наблюдается один пик  $-\Delta S_M(T)$  при  $T_C$  ферримагнетиков  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  для  $x = 0, 0.2, 0.5$  (рис. 6а) и  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  для  $x = 0, 0.4, 0.75, 1$  (рис. 6в, 6г). Два пика  $-\Delta S_M(T)$  наблюдаются для соединений  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  для  $x = 0.6, 0.85, 1$  вблизи  $\Theta_T$  и  $T_N$  (рис. 6б) и для ферримагнетиков  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  для  $x = 0.5, 0.6$  вблизи двух значений  $T_C$  для ромбоэдрической и гексагональной фаз (рис. 6в, 6г). Наличие двух пиков на зависимости  $-\Delta S_M(T)$  вблизи точек перегиба при  $\Theta_T$  и  $T_N$  для  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  или двух значений  $T_C$  для  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  подтверждает существование двух спонтанных магнитных фазовых переходов при этих температурах для  $x = 0.6-1$  и  $x = 0.5-0.6$ , соответственно.

Значения  $-\Delta S_M$  в поле 1.5 Тл для систем  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  и  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  собраны в табл. 1. Наибольшее значение  $-\Delta S_M = 2.42$  Дж/(кг К) установлено при 295 К для  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  и уменьшается как при замещении Pr до  $-\Delta S_M = 1.45$  Дж/(кг К) при 275 К для  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ , так и Fe:  $-\Delta S_M = 2.06$  Дж/(кг К) при 335 К для  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  и 1.38 Дж/(кг К) при 360 К для  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$ . По-видимому, эти уменьшения МКЭ вызваны уменьшением спонтанной намагниченности (табл. 1). В поле 5 Тл значение  $-\Delta S_M$  равно 5.45 Дж/(кг К) для  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  и 3.36 Дж/(кг К) для  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ . Эти значения близки к литературным 5.4 Дж/(кг К) для  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  и 3.4 Дж/(кг К) для  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{18}$  [1, 11].

Значение  $-\Delta S_M(T)$  для двухфазных составов  $x = 0.5$  или 0.6 системы  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  (табл. 1, рис. 6в, 6г) в области локального минимума не является точным, поскольку было вычислено для массы всего образца. Учет процентного содержания двух фаз в этих составах (табл. 1) позволяет оценить величину  $-\Delta S_M$  для каждой фазы при ее  $T_C$ , оцененные значения приведены в табл. 1. Видно, что так оцененные значения  $-\Delta S_M$  для составов  $x = 0.5$  и 0.6 вписываются в монотонную концентрационную зависимость  $-\Delta S_M(x)$  для системы  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$ .

Пики  $-\Delta S_M(T)$  при  $T_C$  ромбоэдрической и гексагональной фаз для  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$ ,  $x = 0.5-0.6$  или при  $\Theta_T$  и  $T_N$  для  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$ ,  $x = 0.6-1$  перекрываются (рис. 6). Поэтому хладоемкость для этих составов должна быть значительно больше, по сравнению с соседними однофазными составами. Хладоемкость характеризует, сколько тепла может быть перенесено с охлаждаемой части холодильника к его теплой части за один цикл охлаждения, и пропорциональна ширине пика на зависимости  $-\Delta S_M(T)$ , которая в случае двух близ-

ких магнитных фазовых переходов больше, чем при одном переходе [1, 11].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Замещение железа хромом привело к сужению интервала двухфазного состояния с  $x = 0.5-0.75$  в  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  до  $x = 0.5-0.6$  в  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$ , а также вызвало магнитный фазовый переход “гелимагнетик–ферримагнетик” в составах  $x = 0.6-1$ . В двухфазной области  $x = 0.5-0.6$  для соединений  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  различие между  $T_C$  ромбоэдрической и гексагональной фаз составляет 25–28 К. Как  $\Theta_T$  и  $T_N$  для  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$ , так и  $T_C$  для  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  изменяются с составом немонотонно с минимумом для  $x = 0.8$ , для которого микродеформации в сплавах максимальны. Перекрытие двух пиков  $-\Delta S_M(T)$  при  $T_C$  ромбоэдрической и гексагональной фаз в  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$  или при  $\Theta_T$  и  $T_N$  для  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  должно способствовать более высоким значениям хладоемкости для таких составов, по сравнению с соседними составами с одной  $T_C$ .

Работа выполнена в рамках государственного задания по темам “Магнит” № АААА-А18-118020290129-5 и “Поток” № АААА-А18-118020190112-8. Авторы благодарны Магнитометрическому Центру и Отделу механических испытаний ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН, а также А.В. Протасову за помощь в проведении измерений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuchin A.G., Iwasieczko W., Platonov S.P.* The magnetocaloric effect in  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  intermetallics with different types of magnetic phase transition // *Low Temp. Phys.* 2015. V. 41. P. 985–992.
2. *Givord D., Lemaire R., Moreau J.M., Roudaut E.* X-ray and neutron determination of a so-called  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -type structure in the lutetium-iron system // *J. Less-Common Met.* 1972. V. 29. № 4. P. 361–369.
3. *Isnard O., Miraglia S., Soubeyroux J.L., Fruchart D., Pannetier J.* Neutron powder-diffraction study of  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  and  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.9}$  // *Phys. Rev. B* 1992-II. V. 45. P. 2920–2926.
4. *Grandjean F., Isnard O., Long G.J.* Magnetic and Mössbauer spectral evidence for the suppression of the magnetic spin reorientation in  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  by deuterium // *Phys. Rev. B* 2002. V. 65. P. 064429(10).
5. *Kuchin A.G., Platonov S.P., Korolyov A.V., Volegov A.S., Voronin V.I., Berger I.F., Elokhina L.V., Makarova G.M., Belozherov E.V.* Magnetism and structure of near-stoichiometric  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17+\delta}$  compounds // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 599. P. 26–31.
6. *Kuchin A.G., Platonov S.P., Voronin V.I., Iwasieczko W., Korolev A.V., Volegov A.S., Neznakhin D.S., Protasov A.V.,*

- Berger I.F., Kolodkin D.A., Proskurnina N.V.* Influence of microdeformations on magnetic phase transitions in the  $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$  system // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 726. P. 330–337.
7. *Oliver W.C., Pharr G.M.* An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7. P. 1564–1583.
  8. *Givord D., Lemaire R.* Magnetic transition and anomalous thermal expansion in  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  compounds // *IEEE Transact. Magn.* 1974. V. Mag-10. P. 109–113.
  9. *Xiao Y.G., Rao G.H., Zhang Q., Liu G.Y., Zhang Y., Liang J.K.* Influence of rare earth mixing on structural and magnetic properties of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Er}_x\text{Fe}_{17}$  compounds // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 419. P. 15–20.
  10. *Ben Kraiem M.S., Cheikhrouhou A.* Physical properties study of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{17}$  intermetallic alloys // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 397. P. 37–41.
  11. *Guetari R., Bez R., Cizmas C.B., Mliki N., Bessais L.* Magnetic properties and magneto-caloric effect in pseudo-binary intermetallic  $(\text{Pr}, \text{Dy})_2\text{Fe}_{17}$  // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 579. P. 156–159.
  12. *Arnold Z., Kuchin A.G., Kamarád J., Platonov S.P.* Unusual stability of ground ferrimagnetic state in  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  under pressure // *JMMM.* 2018. V. 460. P. 188–192.