

УДК 537.622

ВЛИЯНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ Tb(Fe,Co)₁₁Ti

© 2023 г. А. А. Макуренкова¹, *, М. В. Железный², Н. Ю. Панкратов¹,
Е. С. Козлякова¹, И. С. Терёшина¹, С. А. Никитин¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, физический факультет, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук”, Москва, Россия

*E-mail: makurenkova@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 26.12.2022 г.

Исследовано влияние гидрирования на структуру и магнитные свойства соединений TbFe_{11-x}Co_xTi с различным содержанием кобальта ($x = 0, 3, 4, 5$). Проведен рентгенодифракционный фазовый анализ и определены параметры кристаллической структуры гидридов. Показано, что гидрирование приводит к изотропному увеличению объема элементарной ячейки. Изучены экспериментальные полевые и температурные зависимости намагниченности монокристаллов гидридов в магнитных полях до 50 кЭ в областях температур 5–300 К. Определены константы магнитокристаллической анизотропии.

DOI: 10.31857/S0367676522700867, EDN: NLIQFT

ВВЕДЕНИЕ

Современные высокоэффективные постоянные магниты создаются на базе интерметаллических соединений 3d- и 4f-металлов, благодаря наличию в них комбинации уникальных магнитных свойств (высокие значения температур Кюри, намагниченности насыщения, магнитокристаллической анизотропии). Редкоземельные (РЗ) интерметаллические соединения с высоким содержанием железа, обладающие тетрагональной структурой типа ThMn₁₂, являются перспективными магнитотвердыми материалами [1–4]. В соединениях 1–12 соотношение числа атомов РЗ к числу атомов Fe является наиболее низким среди известных интерметаллидов, что важно для ресурсосбережения и минимизации содержания редкоземельных элементов.

Кристаллическая структура типа ThMn₁₂ характеризуется объемно-центрированной кристаллической решеткой тетрагональной сингонии и относится к точечной группе пространственной симметрии 4 порядка $I4/mmm$. Для синтеза фазы ThMn₁₂ с железом необходимо добавлять стабилизирующие элементы, такие как Ti, V, Cr, Mn, Mo, Ta, W, Al и Si [2–7]. В структуре данного типа редкоземельный атом R занимает позиции 2a, при этом все положения являются кристаллографический эквивалентными. Атомы

железа и стабилизирующего элемента имеют между собой различия в валентной конфигурации и ионных радиусах, они занимают три неэквивалентные позиции 8i, 8j и 8fc симметрией 2/m, mm и mm. Переходные металлы Ti, V, Mo, Ta и W, занимают кристаллографические позиции 8i в структуре, в то время как p-атомы, такие как Al и Si, предпочитают позиции 8f [1, 2, 6, 8]. Известно, что Ti является одним из наиболее эффективных элементов для стабилизации фазы ThMn₁₂. Однако замещение магнитного Fe на немагнитный Ti снижает намагниченность [8–11]. Более того, замещение Fe атомами Ti в Sm(Fe,Ti)₁₂ приводит к понижению коэрцитивной силы.

Решение задачи подбора оптимальных составов для перспективных магнитных материалов требует понимания фундаментальных механизмов, ответственных за формирование спонтанной намагниченности, магнитокристаллической анизотропии и обменных взаимодействий, на которые сильно влияют особенности расположения составляющих атомов в кристаллической структуре. Гидрирование, а также допирование железной подрешетки атомами кобальта являются механизмами для регулирования магнитокристаллической анизотропии посредством изменения локального окружения редкоземельного иона. Например, внедрение легких атомов (H, N, B, C)

в кристаллическую решетку резко меняет константы магнитной анизотропии [13, 14]. Соединения $RFe_{11}Ti$ способны поглощать до 1.5 атомов водорода на формульную единицу. При концентрациях водорода до $x < 1$ происходит заполнение октаэдрических позиций $2b$ около иона РЗМ вдоль оси c . При концентрациях водорода $x > 1$ в структуре начинают заполняться тетраэдрические позиции.

Замещение железа на кобальт в $3d$ -подрешетке соединений $RFe_{11}Ti$ существенно влияет на структуру $3d$ -зоны, поэтому РЗ интерметаллиды $R(Fe, Co)_{11}Ti$ и их гидриды представляют значительный интерес для исследования влияния электронной структуры на магнитные свойства, фазовые переходы и обменные взаимодействия [9, 14–22].

Известно, что ферромагнитное соединение $TbFe_{11}Ti$ обладает плоскостным типом магнитной анизотропии при низких температурах. С возрастанием температуры происходит спин-переориентационный переход (СПП) первого рода (при $T_{СПП} = 325$ К), при котором тип анизотропии меняется на одноосный [23–25]. Частичное замещение атомов железа кобальтом в соединении $TbFe_{11}Ti$ приводит к уменьшению температуры СПП и возрастанию температур Кюри [26, 27].

Введение атомов водорода в кристаллическую решетку соединения $TbFe_{11}Ti$ приводит к формированию стабильного гидрида $TbFe_{11}TiH$, а также увеличивает его температуру Кюри, намагниченность, магнитные сверхтонкие поля на ядрах Fe, изомерные сдвиги в результате расширения решетки. Кроме того, внедрение водорода усиливает магнитную анизотропию подрешетки тербия, вследствие чего СПП, наблюдаемый в $TbFe_{11}Ti$, исчезает в гидриде $TbFe_{11}TiH$ [23, 24, 28, 29].

Цель данной работы – определение влияния гидрирования на структурные и магнитные свойства замещенных составов $Tb(Fe, Co)_{11}Ti$ с различным содержанием кобальта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные интерметаллические соединения $TbFe_{11-x}Co_xTi$ ($x = 0, 3, 4, 5$) были получены методом индукционной плавки с чистой исходной металлов не менее 99.98% в атмосфере очищенного аргона под давлением 1.5 атм. Расплав выдерживался при температуре, слегка превышающей температуру плавления в течение порядка 15 мин, а затем охлаждался со скоростью 1–2 К/мин.

Гидрирование осуществлялось водородом высокой чистоты, полученным в результате разложения гидрида $LaNi_3H_6$ в температурном диапазоне 80–800 К. Образцы были помещены в каме-

ру высокого давления, где активировались в вакууме $4 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 4 ч при температуре 695 К, затем в течение 1 ч охлаждались до температуры 20°C. Далее в систему напускали водород при давлении до $2 \cdot 10^5$ Па. Образец нагревали до температуры 350°C в течение 2 ч, выдерживали 12 ч при высокой температуре и медленно охлаждали в течение 24 ч.

Содержание водорода в гидридах было определено по изменению давления водорода в результате реакции поглощения и составило 1 атом H/ф.е. Гидрирование не привело к разрушению монокристаллов, что позволило в дальнейшем получить ценную информацию о магнитной анизотропии.

Аттестация исходных образцов и гидридов проводилась методом рентгеноструктурного фазового анализа при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 Advance. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась трубка с $CuK\alpha$ излучением ($\lambda = 0.154$ нм). Параметры элементарной ячейки определялись по отражениям в области углов $2\theta = 20^\circ - 120^\circ$.

Для исследования магнитных свойств соединений $TbFe_{11-x}Co_xTi$ были выполнены измерения с применением установки для измерения физических свойств PPMS-9T (Quantum Design), а также VSM (Lake Shore). Изотермические измерения полевых зависимостей намагниченности монокристаллов $TbFe_{11-x}Co_xTiH$ ($x = 3, 4, 5$) проводились в магнитных полях до 70 кЭ в области температур 5–300 К вдоль различных кристаллографических направлений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлена, для примера, одна из рентгенограмм серии образцов $TbFe_{11-x}Co_xTiH$ (для концентрации кобальта $x = 4$). Синим цветом обозначен исходный профиль, красным – результат уточнения методом Ритвельда с использованием программного обеспечения TOPAS 6.0. Цветными штрихами обозначены позиции пиков различных идентифицированных фаз. Для всех соединений идентифицированы основные пики фазы 1–12. Заметно, что в области $2\theta = 40^\circ - 42^\circ$ наблюдаются широкие пики, не характерные для основной фазы, что объясняется возможным присутствием в данных соединениях фазы $Tb(Fe, Co)_{10}Ti$. В литературе имеются данные о наличии фазы 1–11 для соединений с тяжелыми редкоземельными элементами $Gd-Fe-Ti$ и $Dy-Fe-Ti$ [30, 31]. Стоит отметить, что в кристаллической структуре фазы 1–11 имеются аналогичные структуре фазы 1–12 октаэдрические пустоты, образованные двумя атомами редкоземельных элементов и четырьмя атомами железа в позициях $8j$, что делает возможным внедрение в $Tb(Fe, Co)_{10}Ti$ ато-

мов водорода на позиции $2b$ по аналогии с основной фазой $\text{Tb}(\text{Fe}, \text{Co})_{11}\text{Ti}$.

В табл. 1 приведены процентные количественные соотношения основной и вторичных фаз для различных соединений $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{TiH}$. Таким образом, рентгеноструктурный анализ показал наличие во всех гидридах основной фазы (>83%) с кристаллической структурой типа ThMn_{12} (группа $I4/mmm$). Также отмечено присутствие вторичных фаз: $\alpha\text{-Fe}$ (группа $Im\bar{3}m$), Fe_2Ti (группа $P63/mmc$), а также $\text{Tb}(\text{Fe}, \text{Co})_{10}\text{TiH}$ (группа $P4/mbm$).

Установлено, что повышение концентрации кобальта негативно сказывается на структурную стабильность, уменьшая процентное содержание основной фазы 1–12, и приводит к увеличению содержания вторичных фаз.

На рис. 1б представлены концентрационные зависимости параметров решетки a , c для соединений $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{TiH}$ ($x = 0, 3, 4, 5$). При замене Fe на Co параметры решетки и соответствующий объем элементарной ячейки уменьшаются. Это связано с тем, что атом Co обладает меньшим ионным радиусом (0.74 Å) по сравнению с Fe (0.76 Å) [34].

В табл. 2 приведены значения параметров решетки a , c , объем элементарной ячейки V , относительное изменение объема элементарной ячейки при гидрировании $\Delta V/V$, а также осевое соотношение c/a для серии образцов $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{TiH}$ ($x = 0, 3, 4, 5$). Поскольку осевое соотношение не изменилось, можно полагать, что гидрирование приводит к изотропному увеличению объема элементарной ячейки на величину порядка 0.5%. Данное значение коррелирует с литературными данными, известно, что после гидрирования сплавов RFe_{11}Ti кристаллическая решетка ThMn_{12} сохраняется, а увеличение объема элементарной ячейки не превышает 1% [13, 14].

Наши ранние исследования [27] показали, что замещение железа атомами кобальта в системе $\text{Tb}(\text{Fe}, \text{Co})_{11}\text{Ti}$ приводит к монотонному возрастанию величины температуры Кюри T_C . Как показали нейтронографические исследования [32], в соединениях с кристаллической структурой типа ThMn_{12} атомы Co заполняют преимущественно позиции $8f$ и $8j$, где расстояния между атомами Fe меньше критического значения ~ 0.24 нм, и интеграл обменного взаимодействия между атомами

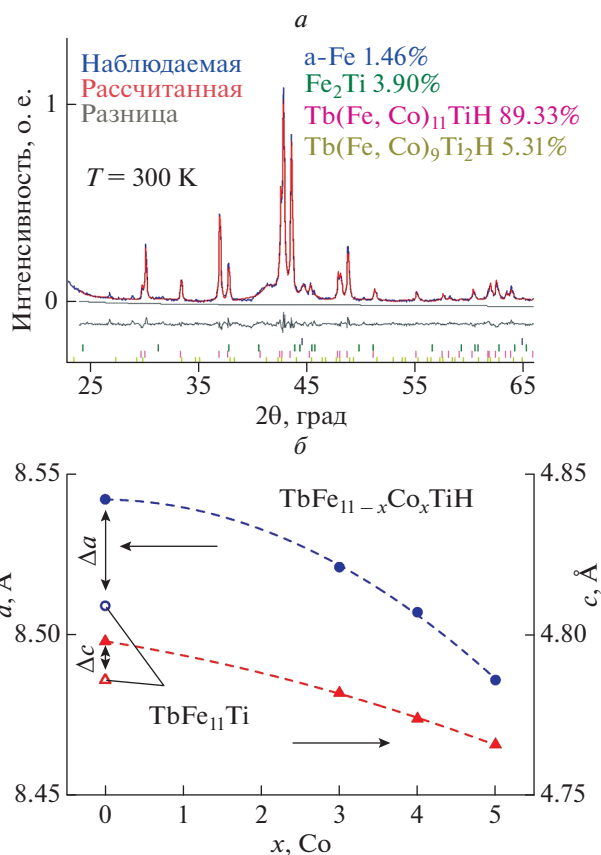


Рис. 1. Рентгенограмма соединения $\text{TbFe}_7\text{Co}_4\text{TiH}$ (а). Параметры решетки a и c для соединений $\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$ [35] и $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{TiH}$ (б).

Fe имеет отрицательный знак. В то же время атомы Ti занимают позиции $8i$, расположенные наиболее близко к R3 атому в позиции $2a$. Ионы Co имеют положительный обменный интеграл, поэтому при замещении ионов Fe на Co положительное обменное взаимодействие в $3d$ -подрешетке возрастает, вследствие чего температура Кюри также возрастает. Следует отметить, что различие в температурах Кюри для соединений $\text{Tb}(\text{Fe}, \text{Co})_{11}\text{Ti}$ и $\text{Y}(\text{Fe}, \text{Co})_{11}\text{Ti}$ (магнитный момент Y близок к нулю) не превышает 10% [33].

Влияние гидрирования на магнитокристаллическую анизотропию (МКА) монокристалла $\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$ изучалось ранее [23, 29]. В $\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$ при

Таблица 1. Фазовый состав в соединениях $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{TiH}$ ($x = 0, 3, 4, 5$)

Фаза	Группа	$\text{TbFe}_{11}\text{TiH}$	$\text{TbFe}_8\text{Co}_3\text{TiH}$	$\text{TbFe}_7\text{Co}_4\text{TiH}$	$\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{TiH}$
$\text{Tb}(\text{Fe}, \text{Co})_{11}\text{TiH}$ (вес. %)	$I4/mmm$	93.5	91.5	89.3	83.6
$\text{Tb}(\text{Fe}, \text{Co})_{10}\text{TiH}$ (вес. %)	$P4/mbm$	4.1	4.8	5.3	9.2
$\alpha\text{-Fe}$ (вес. %)	$Im\bar{3}m$	1.2	0.9	1.5	1.7
Fe_2Ti (вес. %)	$P63/mmc$	1.2	2.8	3.9	5.5

Таблица 2. Параметры решетки a , c , объем элементарной ячейки V , изменение объема элементарной ячейки при гидрировании $\Delta V/V$ и осевое соотношение c/a в соединениях $\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$ [35] и $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{TiH}$ ($x = 0, 3, 4, 5$)

Соединение	a , Å	c , Å	c/a	V , Å ³	$\Delta V/V$, %
$\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$ [35]	8.509	4.786	0.56	348.4	—
$\text{TbFe}_{11}\text{TiH}$	8.542	4.798	0.56	350.070	0.5
$\text{TbFe}_8\text{Co}_3\text{TiH}$	8.521	4.782	0.56	347.193	—
$\text{TbFe}_7\text{Co}_4\text{TiH}$	8.507	4.774	0.56	345.479	—
$\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{TiH}$	8.486	4.766	0.56	343.188	—

температуре $T = 5$ К кривая намагничивания в магнитном поле, приложенном перпендикулярно тетрагональной оси монокристалла, быстро выходит на насыщение, что указывает на наличие анизотропии типа легкой плоскости. Кривая намагничивания вдоль трудной оси (тетрагональная ось) показывает линейную зависимость вплоть до поля анизотропии $H_a = 82$ кЭ [24]. При намагничивании одноосного магнетика вдоль тетрагональной оси c выражение для полной энергии с учетом констант анизотропии первого K_1 и второго K_2 порядка записывается в виде:

$$F = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - HM_S \cos \theta, \quad (1)$$

где θ — угол между вектором намагниченности и осью c ; M_S — намагниченность насыщения. Уравнение равновесия $dF/d\theta = 0$ записывается, соответственно:

$$HM_S = 2 \cos \theta (K_1 + 2K_2 \sin^2 \theta). \quad (2)$$

Величина намагниченности при этом будет выражена как $M_S \cos \theta$. Такой подход позволяет описать кривую намагничивания вдоль трудного направления и определить константы анизотропии. Было показано [23], что константа анизотропии K_1 отрицательная, а константа K_2 положительная и на порядок меньше константы K_1 . Кроме того, первая константа изменят свой знак с ростом температуры, что соответствует спин-переориентационному (СПП) фазовому переходу при температуре 325 К [23, 29].

В гидриде $\text{TbFe}_{11}\text{TiH}$ наблюдается усиление плоскостной МКА с одновременным усилением обменных взаимодействий. При изучении магнитных свойств в процессе непрерывного контроля концентрации водорода [28] обнаружено, что в составах $\text{TbFe}_{11}\text{TiH}_y$ с ростом концентрации водорода происходит возрастание как температуры СПП, так и температуры Кюри (T_C). Было найдено, что при $T = 5$ К константа K_1 гидрида $\text{TbFe}_{11}\text{TiH}$ в 2 раза превышает K_1 исходного соединения [23].

Изотермы намагниченности $M(H)$ монокристаллов $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ демонстрируют сложный

характер. В монокристаллах $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ с концентрацией кобальта $x = 3$ и 4 тетрагональная ось является направлением трудного намагничивания при температуре 5 К. Однако, в отличие от $\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$ на кривых намагничивания монокристаллов $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ вдоль оси трудного намагничивания наблюдаются скачки намагниченности в некотором критическом поле, что соответствует фазовым переходам первого рода индуцированных магнитным полем (ФОМР) [27]. При возрастании температуры в исходных составах $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ ($x = 3$ и 4) магнитокристаллическая анизотропия сильно уменьшается, что проявляется в уменьшении величины критического поля ($H_{кр}$). Температура, при которых величина критического поля обращается в ноль, была идентифицирована нами как температуры СПП, выше которой в этих соединениях наблюдается одноосная анизотропия. Установлено, что с возрастанием концентрации кобальта в исходных соединениях температура СПП уменьшается.

Как известно, в магнетиках могут осуществляться два типа индуцированных магнитным полем переходов первого рода, а именно ФОМР типа 1 и ФОМР типа 2, которые различаются конечным состоянием намагниченности. При ФОМР типа 2 намагниченность в конечном состоянии не достигает насыщения. При ФОМР типа 1 происходит резкий скачок намагниченности в состоянии насыщения и условием перехода является равенство энергии в конечном и начальном состояниях. При намагничивании вдоль оси c условие перехода первого рода записывается в виде:

$$K_1 (1 - m_1^2) + K_2 (1 - m_1^2)^2 - H_{кр} M_S m_1 = -H_{кр} M_S, \quad (3)$$

где m_1 — приведенное значение намагниченности $m = M/M_S$, для начала перехода, в конце перехода $m = 1$. В составах $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ ($x = 3$ и 4) наблюдался ФОМР типа 1. В нашей работе из величин скачка намагниченности и критического поля были рассчитаны константы МКА K_1 и K_2 при $T = 5$ К, которые показаны в табл. 3. В отличие от соединения $\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$, в составах, легированных кобальтом, константа K_2 отрицательная и сравнима по величине с K_1 . С ростом температуры констан-

Таблица 3. Магнитные свойства соединений $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ и $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{TiH}$ ($x = 0, 3, 4, 5$) при температуре $T = 5$ К

Соединение	$M_S, \mu_B/\text{ф.е.}$	$H_{\text{кр}}, \text{кЭ}$	$K_1, 10^7 \text{ эрг/см}^3$	$K_2, 10^7 \text{ эрг/см}^3$	$T_{SR}, \text{К}$
$\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$ [23]	11.8	—	−2.3	0.10	325
$\text{TbFe}_{11}\text{TiH}$ [23]	14	—	−6	—	—
$\text{TbFe}_{10}\text{Co}_1\text{Ti}$ [27]	12.6	30	−0.75	−0.80	290
$\text{TbFe}_9\text{Co}_2\text{Ti}$ [27]	13.1	83	−2.60	−1.25	275
$\text{TbFe}_8\text{Co}_3\text{Ti}$ [27]	13.7	28	−1.05	−0.3	250
$\text{TbFe}_7\text{Co}_4\text{Ti}$	12	14	−0.28	−0.18	150
$\text{TbFe}_7\text{Co}_4\text{TiH}$	13.9	—	—	—	—
$\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$	12	8	2.1	−1.6	—
$\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{TiH}$	11	—	−6.2	1.7	—

ты МКА уменьшаются вплоть до температуры СПП. В составах $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ ($x = 3$ и 4) при температуре СПП обе константы проходят через нулевое значение. При температурах выше СПП соединения $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ обладают одноосной анизотропией, так же, как и $\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$.

Дальнейшее увеличение концентрации кобальта приводит к подавлению легкоплоскостной анизотропии в $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$. На рис. 2а показаны полевые зависимости намагниченности вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси c при температуре 5 К. Из рисунка видно, что кривая $H \parallel c$ быстро выходит на насыщение, а кривая $H \perp c$ выходит на насыщение в поле выше 20 кЭ. На кривой вдоль трудной оси наблюдается область резкого роста намагниченности в интервале магнитных полей от 5 до 13 кЭ, который можно считать индуцированным переходом FOMP типа 2. Величина $H_{\text{кр}} = 8$ кЭ при температуре $T = 5$ К. В одноосном соединении $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$ было обнаружено слабое увеличение $H_{\text{кр}}$ с ростом температуры в отличие от соединений с $x \leq 4$, которые обладают легкоплоскостной анизотропией. Таким образом, замещение Fe атомами Co вызывает усиление одноосной анизотропии в исходных соединениях $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$.

Рассмотрим влияние гидрирования на магнитные свойства соединения $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$. На вставке к рис. 2а показаны полевые зависимости намагниченности монокристалла $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{TiH}$. Как видно, гидрид $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{TiH}$ обладает анизотропией типа легкая плоскость при температуре 5 К. Из рисунка видно, что поле анизотропии в гидриде $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{TiH}$ существенно больше 50 кЭ. С ростом температуры МКА уменьшается, однако даже при температуре 300 К поле анизотропии гидрида $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{TiH}$ превышает 50 кЭ.

В табл. 3 показаны величины намагниченности насыщения для исходных соединений $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ и их гидридов. Величина намагниченности насыщения была определена путем

экстраполяции к бесконечно большому полю зависимости $M(1/H)$. Из табл. 3 видно, что намагниченность исследованных соединений зависит

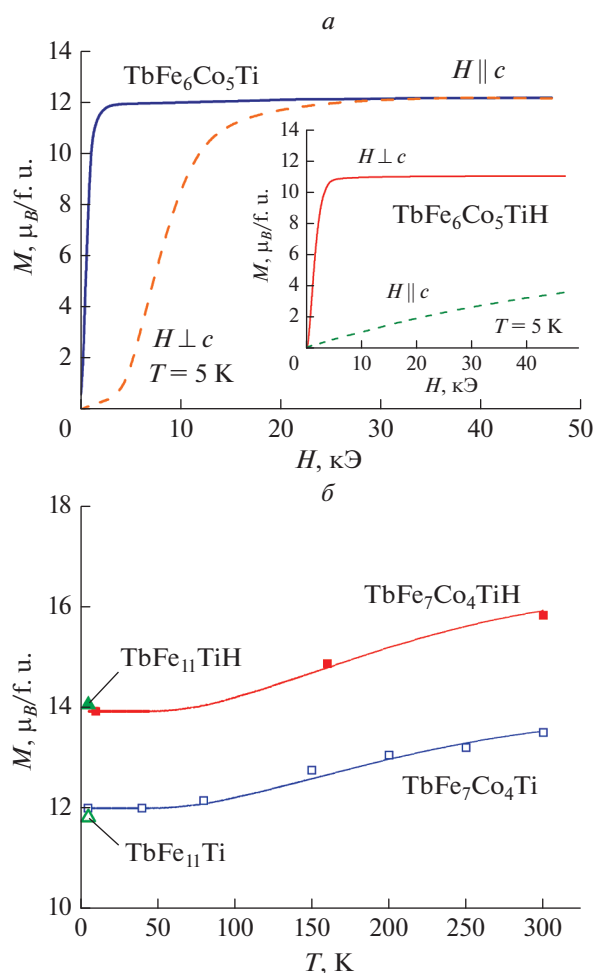


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности монокристалла $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$ и его гидрида $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{TiH}$ в поле приложенном вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси при температуре 5 К (а). Температурные зависимости намагниченности насыщения соединения $\text{TbFe}_7\text{Co}_4\text{Ti}$ и его гидрида $\text{TbFe}_7\text{Co}_4\text{TiH}$ (б).

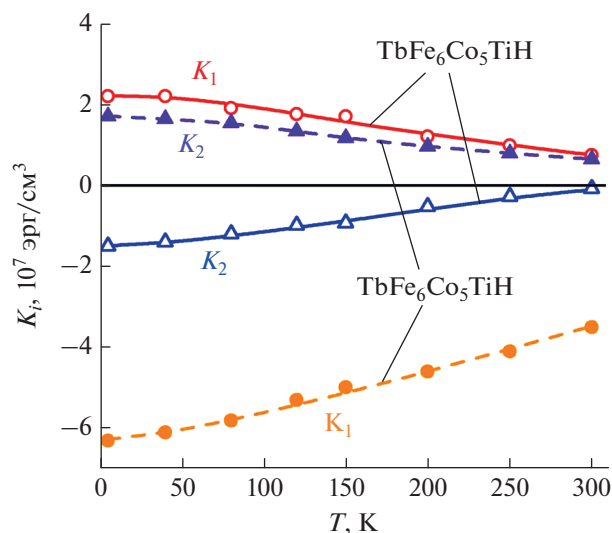


Рис. 3. Температурные зависимости констант магнитокристаллической анизотропии соединения $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$ и его гидрида $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{TiH}$.

как от концентрации водорода, так и кобальта. При замещении железа кобальтом в исходных соединениях $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ сначала происходит возрастание намагниченности [27], а затем магнитный момент убывает при $x \geq 3$. Температурные зависимости намагниченности насыщения соединения $\text{TbFe}_7\text{Co}_4\text{Ti}$ и его гидрида показаны на рис. 2б. Также на рисунке показаны значения намагниченности $\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$ и его гидрида при температуре 5 К. Из рисунка видно, что гидрирование соединений $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ с $x \leq 4$ приводит к возрастанию намагниченности. Такое же поведение намагниченности ранее наблюдалось для гидридов $\text{Er}(\text{Fe},\text{Co})_{11}\text{TiH}$ [13] и $\text{Ho}(\text{Fe},\text{Co})_{11}\text{TiH}$ [14, 39]. Однако в случае гидрида $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{TiH}$ с максимально возможной концентрацией Co намагниченность заметно ниже, чем в исходном соединении.

На рис. 3 показаны температурные зависимости K_1 и K_2 для соединения $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$ и его гидрида. Из рисунка видно, что при гидрировании соединения с высоким содержанием кобальта происходит изменение знака обеих констант. Таким образом, одноосная анизотропия, вызванная замещением Fe атомами Co, подавляется при внедрении водорода в кристаллическую решетку $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$.

Для соединений, в которые входят РЗМ и 3d-переходные металлы, анизотропию этих двух систем обычно рассматривают отдельно в рамках двухподрешоточной модели, что связано с различной природой магнитной анизотропии 4f- и 3d-переходных металлов. В рамках двухподреш-

точной модели константы МКА K_j могут быть представлены в следующем виде:

$$K_j = K_{jR} + K_{jT}, \quad (4)$$

где K_{jR} и K_{jT} – константы анизотропии РЗ и 3d-подрешеток, соответственно.

Магнитные свойства РЗ подрешетки определяются свойствами локализованных 4f-электронов, для которых применимо представление о Рассел-Саундерсовской связи. Основной механизм магнитной анизотропии РЗ подрешетки связан с кристаллическим полем, действующим на РЗ ион со стороны соседних ионов. Электронные свойства РЗ иона зависят от симметрии и величины кристаллического поля и от обменного поля. Основным вкладом в МКА РЗ интерметаллидов является одноионный механизм, а константы МКА зависят от величины кристаллического поля в позиции РЗ иона.

Чтобы понять природу магнитных свойств соединений RFe_{11}Ti , важно изучить свойства 3d-подрешетки. Для выделения вклада в МКА от 3d-подрешетки многими авторами используются соединения $\text{Y}(\text{Fe},\text{Co})_{11}\text{Ti}$, где атом Y имеет замкнутую электронную оболочку и поэтому не дает вклада в анизотропию и намагниченность. Влияние замещений Fe на Co на МКА в монокристаллах $\text{Y}(\text{Fe},\text{Co})_{11}\text{Ti}$ заключается в том, что константы магнитной анизотропии 3d-подрешетки положительны и уменьшаются с увеличением концентрации Co [33]. С другой стороны, внедрение атомов водорода в кристаллическую решетку соединений $\text{Y}(\text{Fe},\text{Co})_{11}\text{Ti}$ приводит к заметному увеличению константы K_{1T} . Это происходит из-за изменения кристаллического поля, индуцированного атомами водорода в позициях 2b. Водород усиливает плоскостную анизотропию 3d-подрешетки при высоких концентрациях атомов Co [19, 37, 38], что напрямую связано с тем, что ионы кобальта предпочтительно замещают атомы Fe позиции 8j и 8f.

Установлено, что внедрение водорода в кристаллическую решетку соединений $\text{Tb}(\text{Fe},\text{Co})_{11}\text{Ti}$ изменяет знаки как константы K_1 , так и K_2 . Таким образом, показано схожее влияние гидрирования на магнитные свойства, как в соединении $\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$, так и в замещенных составах $\text{Tb}(\text{Fe},\text{Co})_{11}\text{Ti}$. В то же время гидрирование приводит к возрастанию магнитного момента в $\text{Tb}(\text{Fe},\text{Co})_{11}\text{TiH}$ при концентрациях замещающего элемента ($x \leq 4$). Напротив, в гидриде $\text{TbFe}_6\text{Co}_5\text{TiH}$ (с более высокой концентрацией атомов Co) найдено уменьшение намагниченности насыщения.

В гидрированных соединениях, содержащих РЗМ и Fe, будет происходить смещение плотности заряда от атомов железа и РЗМ к водороду, тогда как в соединениях с Co, наоборот, от атомов водорода к атомам Co. Внедрение атомов водоро-

да в позиции $2b$, соседние с РЗ атомами и с позициями $8f$, сильно изменяет кристаллическое поле в результате перераспределения плотности заряда атомами Fe, Co и водорода. Расположение внедренных ионов водорода вдоль направлений тетрагональной оси приводит к увеличению температурного диапазона, в котором легкоплоскостная анизотропия редкоземельной подрешетки превосходит анизотропию $3d$ -подрешетки. Трансформация МКА в гидридах может быть связана с изменением параметров кристаллического поля при внедрении атомов водорода в октаэдрические пустоты кристаллической решетки РЗ соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определено влияние гидрирования на кристаллическую структуру и магнитные свойства соединений $Tb(Fe,Co)_{11}Ti$ с различным содержанием Co. В исследованных соединениях гидрирование приводит к изотропному увеличению объема элементарной ячейки на величину порядка 0.5%. Установлено, что в исходных соединениях замещение Fe атомами Co приводит к усилению одноосной МКА, а гидрирование, напротив, подавляет одноосную анизотропию. Таким образом, влияние атомов замещения (Co) и атомов внедрения (H) на МКА в системе $Tb(Fe,Co)_{11}Ti$ является противоположным. В результате анализа экспериментальных данных установлено, что при введении водорода в кристаллическую решетку замещенных составов $Tb(Fe,Co)_{11}Ti$ происходит значительное изменение констант магнитокристаллической анизотропии как подрешетки Tb, так и в $3d$ -подрешетки.

Исследование частично выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-32-90236). Работа Козляковой Е.С. выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ НШ-2394.2022.1.5.

Авторы выражают благодарность доценту К.П. Скокову за предоставленные монокристаллы $Tb(Fe,Co)_{11}Ti$ и профессору Г. Друлису за помощь в синтезе гидридов $Tb(Fe,Co)_{11}TiH$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buschow K.H.J.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. P. 3130.
2. *Buschow K.H.J.* // J. Magn. Mater. 1991. V. 100. No. 1–3. P. 79.
3. *Hadjipanayis G.C., Gabay A.M., Schönhöbel A.M. et al.* // J. Low Temp. Phys. 2020. V. 6. No. 2. P. 141.
4. *Takahashi Y.K., Sepehri-Amin H., Ohkubo T.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2021. V. 22. P. 449.
5. *Isnard O., Pop V.* // J. Phys. Cond. Matter. 2009. V. 21. Art. No. 406003.
6. *Bacmann M., Baudelet C., Fruchart D et al.* // J. Alloys Compounds. 2004. V. 383. No. 1–2. P. 166.
7. *Gorbunov D.I., Yasin S., Andreev A.V. et al.* // J. Magn. Mater. 2014. V. 365. P. 56.
8. *Coehoorn R.* // Phys. Rev. 1990. V. 41. Art. No. 11790.
9. *Makurenkova A.A., Ogawa D., Tozman P. et al.* // J. Alloys Compounds. 2021. V. 861. Art. No. 158477.
10. *Tozman P., Sepehri-Amin H., Takahashi Y.K. et al.* // Acta Mater. 2018. V. 153. P. 354.
11. *Landa A., Söderlind P., Moore E.E., Perron A.* // Appl. Sci. 2022. V. 12. Art. No. 4860.
12. *Wiesinger G., Hilscher G.* // in: Handbook of magnetic materials. V. 17. Elsevier, 2007. P. 293.
13. *Pankratov N.Y., Nikitin S.A., Iwasieczko W. et al.* // J. Alloys Compounds. 2005. V. 404–406. P. 181.
14. *Tajabor N., Alinejad M.R., Motevalizadeh L. et al.* // J. Alloys Compounds. 2007. V. 458. P. 91.
15. *Tereshina I.S., Pyatakov A.P., Tereshina-Chitrova E.A. et al.* // AIP Advances. 2018. V. 8. Art. No. 125223.
16. *Bara J.J., Bogacz B.F., Pedziwiatr A.T.* // J. Alloys Compounds. 2000. V. 307. P. 45.
17. *Gu Z. F., Zeng D. C., Liu Z. Y. et al.* // J. Alloys Compounds. 2001. V. 321. P. 40.
18. *Tajabor N., Fruchart D., Gignoux D. et al.* // J. Magn. Mater. 2007. V. 314. P. 122.
19. *Ke L., Johnson D.D.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. Art. No. 024423.
20. *Ogawa D., Yoshioka T., Xu X.D. et al.* // J. Magn. Mater. 2020. V. 497. Art. No. 165965.
21. *Hirayama Y., Takahashi Y.K., Hirokawa S., Hono K.* // Scripta. Mater. 2017. V. 138. P. 62.
22. *Каминская Т.П., Терёшина И.С.* // Вестн. МГУ. Сер. 3. 2020. Т. 6. С. 99; *Kaminskaya T.P., Tereshina I.S.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2020. V. 75. P. 631.
23. *Nikitin S.A., Tereshina I.S., Verbitsky V.N. et al.* // J. Alloys Compounds. 2001. V. 322. P. 42.
24. *Kazakov A.A., Kudrevatykh N.V., Markin P.E. et al.* // J. Magn. Mater. 1995. V. 146. P. 208.
25. *Andreev A.V., Zadvorkin S.M.* // Physica B. 1996. V. 225. P. 237.
26. *Ivanova T.I., Telegina I.V., Tskhadadze I.A. et al.* // J. Alloys Compounds. 1998. V. 280. P. 20.
27. *Никитин С.А., Иванова Т.И., Панкратов Н.Ю. и др.* // ФТТ. 2005. Т. 47. № 3. С. 501; *Nikitin S.A., Ivanova T.I., Pankratov N.Y. et al.* // Phys. Solid State. 2005. V. 47. No. 3. P. 517.
28. *Apostolov A., Bezduzhnyi R., Damianova R. et al.* // Phys. Stat. Sol. A. 1994. V. 143. P. 385.
29. *Piquer C., Hermann R.P., Grandjean F. et al.* // J. Phys. Cond. Matter. 2003. V. 15. P. 7395.
30. *Zhuang Y.H., Huang X., Li J.* // Z. Met.kd. 1996. V. 87. P. 213.
31. *Suharyana, Cadogan J.M., Li H.-S., Bowden G.J.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 7122.
32. *Yang Y., Kong L., Song H. et al.* // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. P. 4632.

33. Tereshina I.S., Nikitin S.A., Telegina I.V. et al. // J. Alloys Compounds. 1999. V. 283. P. 45.
34. Tabatabai Y.Sh., Motevalizadeh L. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 379. P. 221.
35. Zhang L.Y., Boltich E.B., Sinha V.K., Wallace W.E. // IEEE Trans. Magn. 1989. V. 25. P. 3303.
36. Tereshina E., Telegina, I., Palewski // J. Alloys Compounds. 2005. V. 404–406. Spec. Iss. P. 208.
37. Никитин С.А., Терешина И.С., Вербейский В.Н., Саламова А.А. // ФТТ. 1998. № 2. С. 285; Nikitin S.A., Tereshina I.S., Verbetskiĭ V.N., Salamova A.A. // Phys. Solid State 1998. V. 40. No. 2. P. 258.
38. Tereshina I.S., Nikitin S.A., Ivanova T.I., Skokov K.P. // J. Alloys Compounds. 1998. V. 275–277. P. 625.
39. Kostyuchenko N.V., Tereshina I.S., Tereshina–Chitrova E.A. et al. // AIP Advances. 2022. V. 12. Art. No. 035050.

Effect of hydrogenation on the structure and magnetic properties of Tb(Fe,Co)₁₁Ti compounds

A. A. Makurenkova^{a,*}, M. V. Zhelezny^b, N. Y. Pankratov^a,
E. S. Kozlyakova^a, I. S. Tereshina^a, S. A. Nikitin^a

^a Lomonosov Moscow State University, Physics Faculty, Moscow, 119991 Russia

^b Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Science, Moscow, 119334 Russia

*e-mail: makurenkova@physics.msu.ru

The effect of hydrogenation on the structure and magnetic properties of TbFe_{11-x}Co_xTi compounds with different cobalt content ($x = 0, 3, 4,$ and 5) has been studied. An X-ray diffraction phase analysis was carried out and the parameters of the crystal structure of hydrides were determined. It is shown that hydrogenation leads to an isotropic increase in the unit cell volume. The experimental field and temperature dependence of the magnetization of single crystals hydride are studied in magnetic fields up to 90 kOe in the temperature range 5–300 K. The constants of magnetocrystalline anisotropy are determined.