

ВЛИЯНИЕ НА ВОДОРОДА ВЪРХУ
НАМАГНИТЕНОСТТА НА ИНТЕРМЕТАЛНИТЕ
СЪЕДИНЕНИЯ $YFe_{11}Ti$ И $ErFe_{11}Ti$

РАДОСТИНА ДАМЯНОВА*, РУСЛАН БЕЗДУШНИЙ, НИКОЛА СТАНЕВ,
АНДРЕЙ АПОСТОЛОВ

Катедра "Физика на твърдото тяло и микроелектроника"

** Лесотехнически университет, София*

Радостина Дамянова, Руслан Бездушний, Никола Станев, Андрей Апостолов.
ВЛИЯНИЕ НА ВОДОРОДА ВЪРХУ НАМАГНИТЕНОСТТА НА ИНТЕРМЕТАЛ-
НИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ $YFe_{11}Ti$ И $ErFe_{11}Ti$

Представени са резултатите от фазовия, структурния, флуоресцентния анализ и изследването на температурната зависимост на намагнитеността на интерметалните съединения $YFe_{11}Ti$, $ErFe_{11}Ti$ и техните хидриди в температурния интервал 78–700 К в постоянни магнитни полета до 4 кОе при налягане на водорода 0, 13 и 15 atm. Установено е, че абсорбцията на водород води до повишаване на температурата на Кюри на изследваните съединения и до появата на някои особености на кривите на температурните зависимости на намагнитеността.

Radostina Damianova, Ruslan Bezdushnyi, Nikola Stanev, Andrey Apostolov. INFLU-
ENCE OF HYDROGEN ON MAGNETIZATION OF $YFe_{11}Ti$ AND $ErFe_{11}Ti$ INTER-
METALLIC COMPOUNDS

The results of phase, structural, fluorescent analysis and the investigation of temperature dependence of magnetization of $YFe_{11}Ti$, $ErFe_{11}Ti$ and their hydrides in the temperature range 78–700 K in permanent magnetic fields up to 4 kOe and at hydrogen pressure 0, 13 and 15 atm are reported. It was found that hydrogen absorption leads to an increase of the value of Curie temperature of investigated compounds and to an appearance of some peculiarities on thermomagnetic curves.

Keywords: intermetallic compounds, magnetization, Curie temperature, spin reorientation, hydrogen

PACS numbers: 75.25.+z; 75.30.-m; 75.50.-y; 75.60.-d

1. УВОД

Богатите на желязо интерметални съединения $RFe_{11}Ti$ са важен клас магнитни материали. Те се характеризират с високи стойности на температурата на Кюри, намагнитеността на насищане и магнитокристалната анизотропия [1–3]. Тези характерни особености ги определят като материали, подходящи за постоянни магнити.

За съединенията $RFe_{11}Ti$ е експериментално установено, че абсорбират умерени количества водород и формират метални хидриди [4, 5]. Тяхната структура и магнитни свойства са обект на детайлно изследване през последните десетина години. Внедряването на водородни атоми води до съществени изменения във физичните свойства. Променят се параметрите на кристалната решетка, константите на магнитната анизотропия, нараства температурата на Кюри и намагнитеността на насищане.

В интерметалните съединения $RFe_{11}Ti$ подрешетката на редкоземния елемент (РЗ) и тази на желязото дават своя принос както в резултатната намагнитеност, така и в резултатната анизотропия [6]. За леките РЗ елементи е характерно феромагнитно подреждане на магнитните моменти на двете подрешетки, а за тежките РЗ метали – феримагнитно. При ниски температури е доминиращ приносът на РЗ подрешетка към резултатната анизотропия, а при високи температури преобладава приносът на подрешетката на желязото. Компенсацията на двата конкуриращи се фактора в редица съединения $RFe_{11}Ti$ ($R = Dy, Ho$ и др.) [7–9] е причина за появата на спин-преориентационни преходи при изменение на температурата.

В настоящата статия е изследвано влиянието на водорода върху някои магнитни свойства на интерметалните съединения $YFe_{11}Ti$ и $ErFe_{11}Ti$ и техните хидриди. Първото съединение е интересно с това, че РЗ елемент не притежава магнитен момент [10] и магнитните свойства зависят от подрешетката на желязото. При второто съединение интерес представлява спин-преориентационният преход при ниски температури, което не се съгласува с факта, че желязната подрешетка притежава едноосна анизотропия, а Er има положителен фактор на Стивенс от втори порядък ($\alpha_j > 0$).

За разлика от изследванията на други автори [10–12] при нашата методика образците по време на измерванията при високи температури се намират във водородна атмосфера с контролируемо налягане, което прави възможно точното определяне на концентрацията на водорода въз основа на измерените за съответните съединения PC -изотерми (налягане–концентрация).

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА МЕТОДИКА И АПАРАТУРА

Изследването на магнитните свойства на образците $YFe_{11}Ti$, $ErFe_{11}Ti$ и техните хидриди е осъществено с помощта на апаратура, разработена на основата на вибрационния магнитометър. Тя позволява измерване на намагнитеността на различни образци в магнитни полета до 12 kOe в температурен

интервал от 4,2 до 700 К и в атмосфера на различни газове (водород, азот, аргон и др.) при налягания от 0 до 15 atm.

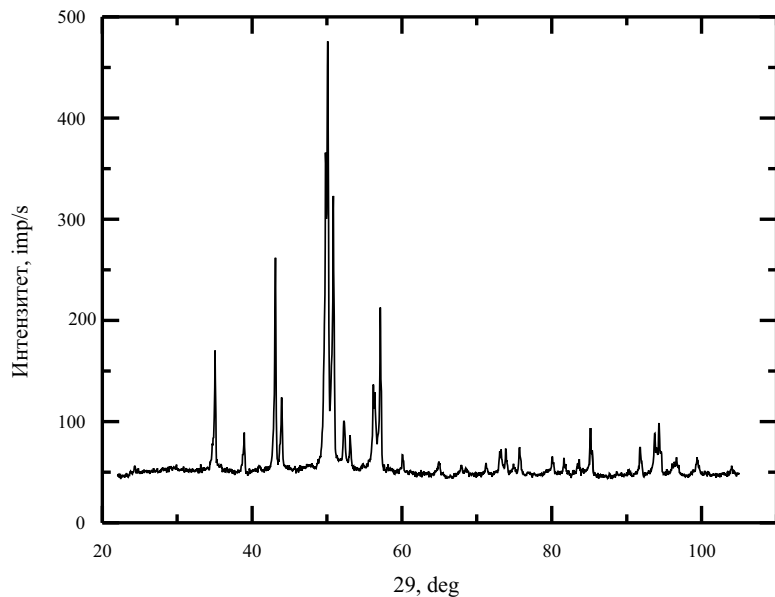
При измервания в температурен интервал от 78 до 300 К се използва нискотемпературна вставка. Охлаждането се осъществява чрез изпомпване през нискотемпературната камера на пари от течен азот, които охлаждат изследвания образец. Течният азот, намиращ се в дюаров съд, в който е закрепена и нискотемпературната камера, е в контакт с изпарител, чрез който може да се регулира скоростта на охлаждане на образца.

За измервания в интервала от 300 до 700 К на мястото на нискотемпературната вставка се поставя високотемпературна. Образецът се намира в камера за високо налягане, върху която е разположена специална пещ. От двете страни на вакуумната риза, осигуряваща необходимата топлоизолация, са пробити две успоредни надлъжни отворстия за водно охлаждане.

В процеса на работа изследваният образец се намира в контролируема газова атмосфера или във вакуум.

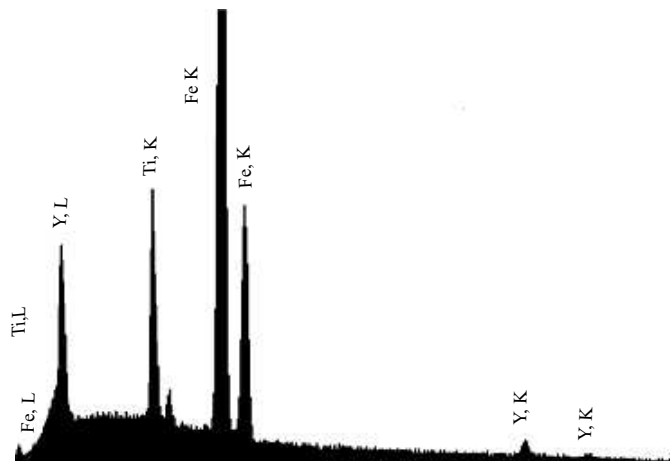
3. ОПИСАНИЕ НА ИЗСЛЕДВАНИТЕ ОБРАЗЦИ

Съединенията $YFe_{11}Ti$ и $ErFe_{11}Ti$ са получени чрез дъгово топене на съставящите ги елементи в студен тигел в инертна (аргонова) атмосфера. За постигане на по-добра хомогенност образците са четирикратно претопявани.



Фиг. 1. Дифрактограма на съединението $YFe_{11}Ti$

Фазовият и структурният анализ на изследваните образци е направен със стандартен рентгенов дифрактометър DRON-3 с $\text{Co-K}\alpha$ лъчение и филтър – Fe. Дифрактограмата е снета от масивен образец, шлифован и след това химически ецван за премахване на механичните напрежения (фиг. 1). Фазовият анализ показва, че синтезираните образци YFe_{11}Ti и $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ са почти еднофазни с тетрагонална структура от типа ThMn_{12} . Установено е и наличието на втора фаза от α -Fe. Количеството на тази допълнителна фаза е определено чрез термомагнитен анализ. Резултатите показват, че примесната фаза е около 3% от общата маса на образца.



Фиг. 2. Рентгенов флуоресцентен анализ на съединението YFe_{11}Ti

За интерпретация на експерименталните данни за магнитните свойства на YFe_{11}Ti е направен рентгенов флуоресцентен анализ, за да се провери присъствието на примесни елементи в образца (фиг. 2). Резултатите показват наличие само на Y, Fe и Ti.

4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ

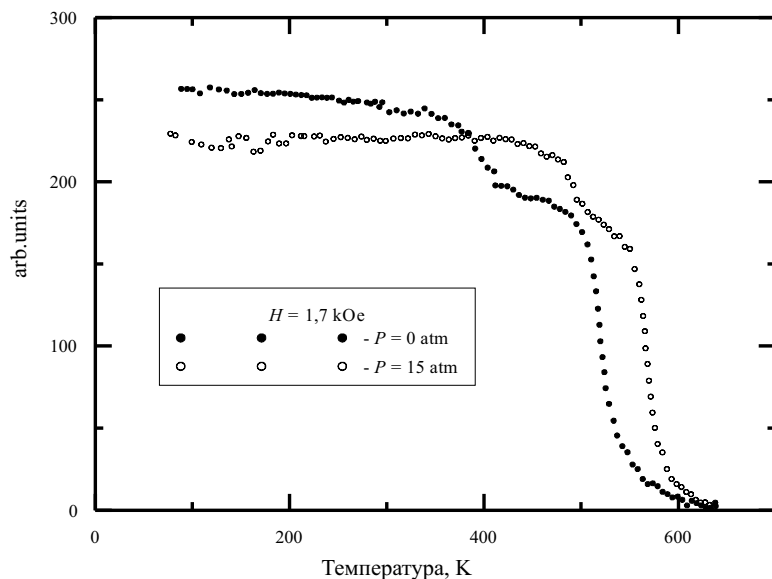
4.1. ИЗСЛЕДВАНЕ ВЛИЯНИЕТО НА ВОДОРОДНАТА АБСОРБЦИЯ ВЪРХУ МАГНИТНИТЕ СВОЙСТВА НА ИНТЕРМЕТАЛНОТО СЪЕДИНЕНИЕ YFe_{11}Ti

Магнитните свойства на интерметалното съединение YFe_{11}Ti и неговият хидрид $\text{YFe}_{11}\text{TiH}$ са изследвани в температурен интервал от 78 до 650 K.

При измерванията в нискотемпературния интервал (78–300 K), образецът се намира в естествена атмосфера, тъй като даденото съединение не се окислява при температури, по-ниски от стайната, а неговите хидриди са стабилни.

При изследването на магнитните свойства на YFe_{11}Ti в температурния интервал 300–650 K образецът се намира във вакуум (за да се избегне окислението), а неговият хидрид – в атмосфера на чист водород под налягане 15 atm, за да се намали промяната на концентрацията на водорода при повишаване на температурата.

Концентрацията на водорода е определена от съответните PC -изотерми [13].



Фиг. 3. Температурна зависимост на намагнитеността на съединението YFe_{11}Ti

На фиг. 3 са представени температурните зависимости на намагнитеността $\sigma(T)$ за YFe_{11}Ti и неговия хидрид $\text{YFe}_{11}\text{TiH}$ при стойност на магнитното поле 1,7 kOe. Тези зависимости имат типичен феромагнитен характер. В съединението YFe_{11}Ti температурата на Кюри зависи от обменните взаимодействия между атомите на желязото. От получените експериментални резултати температурата на Кюри е определена като температура на най-рязко намаление на намагнитеността при прехода от феромагнитно в парамагнитно състояние в слабо магнитно поле. Стойността ѝ за това съединение е 520 K и е доста по-ниска от температурата на Кюри на Fe. Съгласно литературните данни [14] в съединението YFe_{11}Ti са възможни отрицателни обменни взаимодействия поради малките разстояния между атомите на желязото, намиращи се в позициите 8f-8f и 8i-8i. Хидрирането увеличава междоатомните разстояния и обема на елементарната клетка [15, 16]. Нарастването на атомния обем води до нарастване на температурата на Кюри.

В хидрида $\text{YFe}_{11}\text{TiH}$ се наблюдава повишение на температурата на Кюри с около 46°. Това увеличение може да се обясни с нарастване на обменната енер-

гия при увеличение на разстоянието между атомите на желязото и атомния обем [16, 17]. Внедряването на водородни атоми в кристалната решетка води до изменение на намагнитеността на съединението YFe_{11}Ti . Както се вижда от фиг. 3, намагнитеността при ниски температури намалява, което дава основание да се предположи, че абсорбцията на водород води до нарастване на магнитната анизотропия в нискотемпературния интервал. Съгласно литературните данни [10] полето на анизотропия на хидрида $\text{YFe}_{11}\text{TiH}$ при $T = 300$ К надвишава 1,5 пъти полето на анизотропия на изходното съединение. Магнитната анизотропия и в двете съединения е едноосна при температури, по-високи от 77 К.

Особеностите на кривата на намагнитеността $\sigma(T)$ (по-точно, първото стъпало при по-ниската температура) не са наблюдавани и описани от други автори. Затова е отделено особено внимание на изследването на фазовия състав и чистотата на образеца YFe_{11}Ti за еднофазност чрез рентгенова дифракция (фиг. 1) и рентгенов флуоресцентен анализ (фиг. 2) за наличие на примеси. Не бе установено наличие на друга фаза (с изключение на малкото количество $\alpha\text{-Fe}$, чиито магнитни свойства нямат особености в изследвания температурен интервал) и на други елементи.

Тази особеност на кривите $\sigma(T)$ за интерметалното съединение и неговия хидрид може да се дължи на структурни изменения, възникнали в образеца при съответната температура, които водят до промяна на намагнитеността му. За по-точно обяснение са необходими допълнителни изследвания (неутронграфски, рентгеноструктурни и др.).

4.2. ИЗСЛЕДВАНЕ ВЛИЯНИЕТО НА ВОДОРОДНАТА АБСОРБЦИЯ ВЪРХУ МАГНИТНИТЕ СВОЙСТВА НА ИНТЕРМЕТАЛНОТО СЪЕДИНЕНИЕ $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$

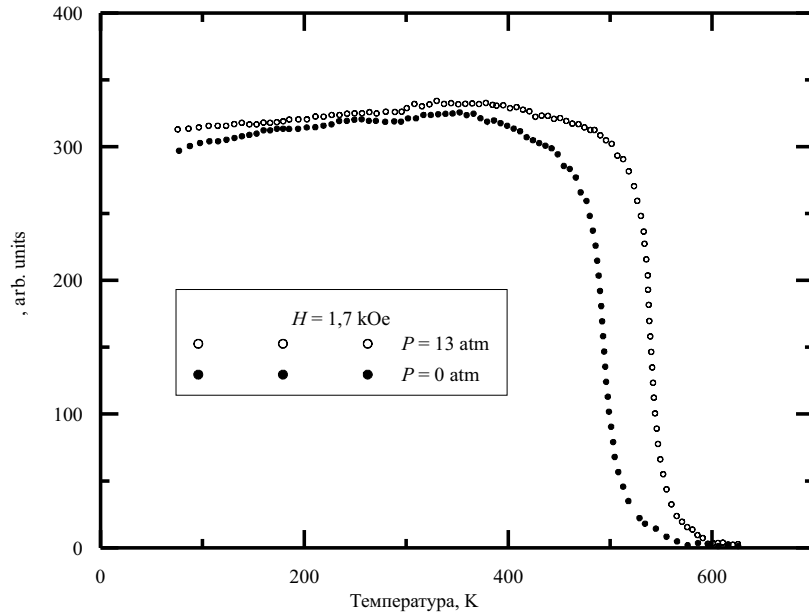
Магнитните свойства на интерметалното съединение $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ и неговия хидрид $\text{ErFe}_{11}\text{TiH}_{0.95}$ са изследвани в температурния интервал от 78 до 700 К.

Както и при изследванията на магнитните свойства на YFe_{11}Ti , образецът при ниски температури (78–300 К) се намира в естествена атмосфера. Измерванията на намагнитеността на образеца в температурния интервал 300–700 К са направени във вакуум, а на неговия хидрид – в атмосфера на чист водород под налягане 13 atm.

На фиг. 4 са представени $\sigma(T)$ за $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ и $\text{ErFe}_{11}\text{TiH}_{0.95}$, измерени в магнитно поле 1,7 kOe. Освен характерното “стъпало” при температурата на Кюри не се наблюдават други особености върху кривите. В отдалечената от T_C температурна област нарастване на намагнитеността при наводородяване практически не се наблюдава.

Вижда се, че абсорбцията на водород в изследваното съединение води до нарастване на температурата на Кюри от $T_C = 510$ К за $x = 0$ at.H./f.u. до $T_C = 550$ К за $x = 0.95$ at.H./f.u. Интерметалните съединения RFe_{11}Ti

се характеризират с три типа обменни взаимодействия Fe-Fe, R-Fe и R-R. Температурата на магнитно подреждане на тези съединения зависи най-силно от Fe-Fe обменните взаимодействия и е много чувствителна към разстоянията между железните атоми в решетката [18–20].



Фиг. 4. Температурната зависимост на намагнитеността на съединението $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$

Наблюдаваното нарастване на T_C при абсорбция на водород е свързано с увеличение на параметрите на решетката и намаляване на отрицателните обменни взаимодействия между железните атоми.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвано е влиянието на водорода върху някои магнитни свойства на интерметалните съединения YFe_{11}Ti и $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$. Установено е, че абсорбцията на водород и в двете съединения води до нарастване на температурата на Кюри: за първото от тях при концентрация на водорода $x = 1 \text{ at.H./f.u.}$ $\Delta T_C = 46^\circ$, а за второто – $\Delta T_C = 40^\circ$ при $x = 0.95 \text{ at.H./f.u.}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Buschow, K.H.J. *J. Magn. Magn. Mater.*, **100**, 1991, 79.
2. Hu, B.P., H.S. Li, J.P. Gavigan, J.M.D. Coey. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1**, 1989, 755.

3. Solzi, M., R.H. Xue, L. Pareti. *J. Magn. Magn. Mater.*, **88**, 1990, 44.
4. Qi-nian, Qi, Y.P. Li and J.M.D. Coey. *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 1992, 8209.
5. Soubeyroux, J L, D. Fruchart, O. Isnard, S. Miraglia, E. Tomey. *J. Alloys Comp.*, **219**, 1995, 16.
6. Hu, B.P., H.S. Li, J.M.D. Coey. *Phys.Rev B*, **41**, 1990, 2221.
7. Piquer, C., F. Grandjean, G. J. Long, O. Isnard. *J. Alloys Comp.*, **353**, 2003, 33.
8. Piquer, C., R.P. Hermann, F. Grandjean, O. Isnard, G.J. Long. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **15**, 2003, 7395.
9. Никитин, С.А., И.С. Терешина, Н.Ю. Панкратов. , **41**, 1999, 1647.
10. Nikitin, S.A., I.S. Tereshina, V.N. Verbetsky, A.A. Salamova. *International Journal of Hydrogen Energy*, **13**, 1999, 217.
11. Isnard, O. *J. Alloys Comp.*, **356–357**, 2003, 17.
12. Piquer, C., R.P. Hermann, F. Grandjeana, G.J. Long, O. Isnard. *J. Appl. Phys.*, **93**, 2003, 3414.
13. Станев, Н., Я. Дамянов. *Годишник на СУ – Физ. Фак.*, **91**, 2001, 121.
14. Yang, J.C., H. Sun, L.S. Kang. *J. Appl. Phys.*, **64**, 1988, 5964.
15. Coey, J.M.D., H. Sun, D.P.F. Hurley. *J. Magn. Magn. Mater.*, **101**, 1991, 301.
16. Fruchart, D., S. Miraglia. *J. Appl. Phys.*, **69**, 1991, 5578.
17. Yang, J., S.Dong, W.Mao, P.Xuau, Y.Yang. *Physica B*, **205**, 1991, 341.
18. Coey, J.M.D. Rare-earth Iron Permanent Magnets, Clarendon Press, Oxford, 1996.
19. Buschow, K.H.J. In: Handbook of Magnetic Materials, Vol. 10, Elsevier, Amsterdam, 1997.
20. Tereshina, I.S., S.A. Nikitin, T.I. Ivanova, K.P. Skokov. *J. Alloys Comp.*, **275–277**, 1998, 625.

Руслан Бездушний
 Софийски университет “Св. Климент Охридски”
 Физически факултет
 Катедра “Физика на твърдото тяло и микроелектроника”
 Бул. “Джеймс Баучер” 5
 1164 София, България
 E-mail: ruslan@phys.uni-sofia.bg

Постъпила декември 2004 г.