

На правах рукописи



Пелевин Иван Алексеевич

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ВНЕДРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ  
СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ВЫСОКИМ  
СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА

01.04.07 Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник МГУ имени М.В. Ломоносова

**Терёшина Ирина Семёновна**

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией физикохимии тугоплавких и редких металлов и сплавов ИМЕТ РАН

**Бурханов Геннадий Сергеевич**

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики конденсированного состояния, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет»

**Пастушенков Юрий Григорьевич**

Кандидат физико-математических наук, начальник лаборатории, Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии»

**Мельников Сергей Александрович**

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Защита состоится 2017 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 002.060.01 при ИМЕТ РАН по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН и на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>.

Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук, профессор



В. М. Блинов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

Редкоземельные интерметаллические соединения с высоким содержанием железа являются основой при получении магнитотвердых материалов, обладающих необходимыми магнитными свойствами для широкого спектра практического применения в различных областях промышленности. Последние годы научное мировое сообщество пытается найти альтернативу сплавам с редкоземельными металлами (РЗМ) и/или снизить содержание редкоземельных металлов в существующих сплавах с целью уменьшения стоимости конечных материалов, однако, пока значимых достижений в этой области добиться не удается. Поэтому варьирование состава существующих материалов с помощью различных микродобавок и элементов внедрения, а также более глубокое изучение фундаментальных и функциональных свойств материалов продолжают являться важной и актуальной научной проблемой. Этому способствует развитие экспериментальных научных методик, позволяющих получить новые, более совершенные экспериментальные данные.

Ранее исследования намагниченности редкоземельных интерметаллидов проводилось, главным образом, в квазистатических полях до 14 Тл и только в нескольких лабораториях - в импульсных полях до 30-50 Тл. Возможность измерений в импульсных магнитных полях, превышающих 50 Тл, получена сравнительно недавно и представляет огромный интерес, как с точки зрения фундаментальной физики, так и с точки зрения практических приложений. Применение данной методики в нашей работе позволило получить новую информацию, главным образом, об обменных взаимодействиях в известных интерметаллических соединениях. Кроме того, следует отметить, что в большинстве исследований, проводимых за рубежом, использовались поликристаллические порошковые образцы, ориентированные во внешнем магнитном поле. В данной работе практически все исследования проводились на монокристаллических образцах.

Несмотря на долгие годы исследования влияния легких элементов внедрения (водорода, азота, углерода) на магнитные свойства редкоземельных интерметаллидов, данная проблематика не потеряла своей актуальности. Во-первых, это связано с тем, что атомы внедрения являются мощным инструментом влияния на такие фундаментальные характеристики, как температура Кюри, намагниченность насыщения и магнитокристаллическая анизотропия. Ярким примером является соединение  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , характеристики которого превышают характеристики  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , широко используемого в производстве современных магнитов. Во-вторых, наиболее изученными остаются соединения с легкими РЗМ, в то время как соединения с тяжелыми РЗМ изучены не так детально. Особенно в литературе мало информации по соединениям с тулием, хотя исследование таких материалов в сильных магнитных полях является наиболее информативным.

В исследовании интерметаллических соединений с атомами внедрения существует ряд трудностей, которые были успешно преодолены в ходе данной работы. Прежде всего, для получения модифицированных водородом образцов в монокристаллическом состоянии необходимо использование специального оборудования и разработка режимов гидрирования для каждого конкретного соединения. Для получения информации об истинных температурах Кюри таких соединений также нужны специальные методики, поскольку при повышении температуры подвижность атомов внедрения возрастает, и их концентрация может снижаться в процессе измерения, что требует контроля. Получение информации об индуцированных внешним магнитным полем магнитных фазовых переходах и достижение в ферримагнетиках индуцированного ферромагнитного состояния также требует использования специального оборудования.

В этой связи, **целью** настоящей работы являлось исследование влияния легких элементов внедрения (водорода и азота) на структуру и магнитные свойства интерметаллических соединений с высоким содержанием железа, изучение спонтанных и индуцированных внешним полем (до 60 Тл) магнитных фазовых переходов и уточнение магнитных фазовых диаграмм.

Объектами исследования являлись системы  $R(\text{Fe},\text{T})_{12}-(\text{H},\text{N})$ ,  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}-(\text{H},\text{N})$  и  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}-\text{H}$  ( $R$  – редкоземельный металл,  $\text{T} = \text{Ti}, \text{Al}$ ).

Для достижения цели были решены следующие **задачи**:

1. Разработка режимов получения редкоземельных интерметаллидов с элементами внедрения (водородом и азотом) в моно- и поликристаллическом состоянии.
2. Комплексное экспериментальное исследование структуры и магнитных свойств систем  $R(\text{Fe},\text{T})_{12}-(\text{H},\text{N})$ ,  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}-(\text{H},\text{N})$  и  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}-\text{H}$ , определение температур Кюри, величины намагниченности насыщения, констант магнитокристаллической анизотропии, выявление спонтанных и индуцированных внешним полем магнитных фазовых переходов.
3. Оценка параметров кристаллического поля и обменного параметра междоузельного взаимодействия для исследуемых соединений на основе экспериментальных данных, полученных с использованием высоких магнитных полей до 60 Тл.
4. Уточнение магнитных фазовых диаграмм системы  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}-\text{H}$ .

**Научная новизна** полученных результатов:

Основными особенностями исследования, обеспечивающими научную новизну работы, являются получение новых экспериментальных данных о магнитных свойствах изучаемых соединений в моно- и поликристаллическом состоянии с применением специальных методик, таких как гидрирование с сохранением монокристаллической структуры, измерения намагниченности в импульсных магнитных полях до 60 Тл, определение температур Кюри гидрированных соединений с непрерывным контролем содержания водорода.

Были уточнены магнитные фазовые диаграммы системы  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}-\text{H}$ , проведен уточняющий расчет параметров кристаллического поля и обменных параметров.

**Научная и практическая значимость** выполненной работы:

Использование уникальных экспериментальных методик позволило получить новые научные результаты, имеющие большую научно-практическую значимость.

Выполнена проверка возможности описания полученных экспериментальных результатов современными теоретическими моделями.

Впервые получены данные о поведении намагниченности в высоких полях до 60 Тл для гидрированных и азотированных ферримагнитных соединений типа  $R(\text{Fe},\text{T})_{12}-(\text{H},\text{N})$ ,  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}-(\text{H},\text{N})$  и  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}-\text{H}$ . Измерения кривых намагничивания ферримагнетиков с последующей теоретической обработкой результатов и расчетом магнитных параметров могут быть полезны при поиске новых магнитных материалов, в том числе с малым содержанием редкоземельных металлов или вовсе без них.

Показано, что при малых концентрациях водорода и азота междоузельные обменные взаимодействия усиливаются или сохраняются практически неизменными, в то время как при высоких концентрациях происходит ослабление обмена.

Изучено влияние гидрирования на величину и знак магнитокалорического эффекта в соединениях  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , демонстрирующих спин-переориентационные фазовые переходы в области низких и климатических температур, соответственно.

**Методология и методы исследования**

Для приготовления сплавов исходные элементы брались в высокочистом состоянии [1], чтобы максимально снизить влияние посторонних примесей на магнитные свойства

изучаемых соединений. При выполнении диссертационной работы были получены качественно новые экспериментальные результаты, используя комплекс уникальных методик. Были использованы: методика гидрирования монокристаллов без разрушения их структуры, методика высокополевых измерений намагниченности в полях до 60 Тл, высокотемпературные измерения намагниченности в атмосфере водорода.

Комплексное исследование кристаллической и микроструктуры изучаемых образцов выполнялось методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Для теоретического описания магнитных свойств соединений типа  $RFe_{11}Ti$  использовалась одноионная модель. Обменное взаимодействие между подрешётками редкой земли и железа рассчитывалась с помощью теории молекулярного поля [2].

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Разработка режимов получения монокристаллических гидридов систем  $RFe_{11}Ti-H$ ,  $R_2Fe_{17}-H$ ,  $R_2Fe_{14}B-H$ .
2. Исследование поведения намагниченности в высоких магнитных полях до 60 Тл для  $RFe_{11}Ti-H$ ,  $R_2Fe_{17}-H$ ,  $R_2Fe_{14}B-H$ , расчет параметров кристаллического и обменного поля, моделирование поведения намагниченности в сверхвысоких полях до 200 Тл для  $RFe_{11}Ti$ .
3. Влияние элементов внедрения (водорода и азота) на такие магнитные свойства изучаемых редкоземельных интерметаллидов, как спонтанные и индуцированные внешним магнитным полем спин-переориентационные переходы (СПП), величины критических полей переходов, величины скачков намагниченности при СПП. Оценка величины межподрешеточного обменного взаимодействия.
4. Уточнение магнитных фазовых диаграмм системы  $R_2Fe_{17}-H$ .

#### **Достоверность результатов.**

Результаты, представленные в диссертационной работе, получены на основе экспериментов, проведенных на современном научном оборудовании и с использованием апробированных аналитических методов. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих экспериментальных и аналитических методик и подтверждена их воспроизводимостью.

#### **Личный вклад автора.**

Соискатель участвовал в постановке задач исследования, в планировании работы, в проведении экспериментов, анализе и обсуждении полученных результатов совместно с научным руководителем. С участием соискателя был синтезирован ряд сплавов с эрбием и тулием, а также проведены все процедуры гидрирования исследуемых сплавов. Лично автором проведена интерпретация экспериментальных и теоретических данных.

Измерения магнитных свойств в высоких магнитных полях до 30 и 60 Тл проводились при поддержке коллективов двух лабораторий сильных магнитных полей (Вроцлав, Польша и Дрезден, Германия).

#### **Апробация работы.**

Результаты работы докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль, Россия) в 2012, 2014 и 2016 гг., Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» в ИМЕТ РАН (г. Москва, Россия) в 2012, 2013, 2014 и 2015 гг., 10th Prague Colloquium on f-Electrom System, Prague, 2013., V Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism»: Nanomagnetism (EASTMAG-2013), Vladivostok, Russia, 2013., V Всероссийская конференция по наноматериалам. Звенигород, 2013., Международная конференция по постоянным магнитам, Суздаль. 2013 и 2015 гг., XX международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, 2013, 2014 гг., XII International Conference on Nanostructured Materials NANO-2014, Moscow, Russia., VI Байкальской

международной конференции «Магнитные материалы. Новые технологии» 2014 г., Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2014., 24th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications., VI Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism», Proceedings, 2016, Krasnoyarsk, Russia. Часть результатов по материалам работы была доложена на семинаре в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша).

#### **Публикации.**

Материалы диссертационной работы опубликованы в 32 печатных работах, в том числе в 6 статьях в российских рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, в 6 статьях в зарубежных журналах, а также в 20 публикациях в сборниках материалов и тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

#### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 131 страницу, включая 62 рисунка и 3 таблицы. Список цитированной литературы состоит из 115 наименований.

#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи диссертационной работы. Показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования. Представлены положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, публикациях по теме диссертации, личном вкладе автора, а также о структуре и объеме работы.

**В первой главе** дан обзор литературных данных о кристаллической структуре редкоземельных (РЗ) интерметаллидов с высоким содержанием железа и атомами внедрения, об обменных взаимодействиях и магнитокристаллической анизотропии. Представлены данные об исследованиях намагниченности R-Fe соединений в сильных и сверхсильных магнитных полях. Описаны магнитные свойства РЗ интерметаллидов и обсуждены основные аспекты их использования в качестве магнитотвердых материалов.

**Во второй главе** описаны способы приготовления образцов, аппаратура и методики измерения физических свойств. Объектами исследования в данной работе являлись редкоземельные интерметаллические соединения трех классов:  $R(Fe,T)_{12}$ ,  $R_2Fe_{17}$  и  $R_2Fe_{14}V$ . Для приготовления сплавов использовались дуговая и индукционная плавки. Монокристаллические образцы были получены методом Чохральского, а также выделены из литых крупнокристаллических слитков после их медленного охлаждения из расплава. Качество монокристаллов, а также их ориентирование проводилось с помощью рентгеновского метода Лауэ. Гидрирование исследованных соединений было проведено прямой реакцией исходных образцов с газом  $H_2$  в стеклянной и металлической аппаратуре (Институт низких температур и структурных исследований ПАН, г. Вроцлав, Польша). Количество абсорбированного водорода определялось разницей давления газа до и после реакции. Точность такого метода составляет  $\pm 0,02$  атома H на формульную единицу. Подбор оптимальных параметров гидрирования (давление газа, температура нагревания образца, длительность реакции и др.) позволил получать образцы в монокристаллическом состоянии, что является важной особенностью данной работы. Азотирование проводилось прямой реакцией с газом  $N_2$  в металлической аппаратуре на порошковых образцах (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова). Для исследований магнитных свойств порошки были ориентированы во внешнем магнитном поле и связаны полимерной матрицей.

Исследование химического и фазового состава, а также структуры изучаемых соединений проводилось с использованием рентгенодифракционного фазового анализа, рентгенофлуоресцентного анализа химического состава, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии.

Температуры Кюри и СПП гидридов измерялись на специальном оборудовании [3] (София, Болгария) методом термомагнитного анализа образцов в атмосфере водорода при непрерывном контроле его давления.

Измерения в высоких импульсных магнитных полях до 60 Тл проводились на специальном оборудовании в лаборатории сильных магнитных полей (Дрезден, Германия) [4]. Намагниченность измерялась индукционным методом. Измерения проводились, главным образом, при температуре кипения жидкого гелия.

Измерение намагниченности в статических магнитных полях проводилось на стандартном SQUID и PPMS-оборудовании в полях до 14 Тл, а также с помощью вибрационного магнитометра и сверхпроводящего магнита Oxford в полях до 14 Тл в температурном интервале от 4,2 до 300 К (Лаборатория сильных магнитных полей и низких температур ПАН, г. Вроцлав, Польша) [5].

**В третьей главе** приведены результаты комплексного исследования кристаллической структуры и магнитных свойств соединений  $R(Fe,T)_{12}-(H,N)$ , где  $R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ ,  $T = Al, Ti$ . Данный класс соединений имеет тетрагональную кристаллическую структуру типа  $ThMn_{12}$ . Редкоземельный ион занимает одно положение (2a), в то время как атомы Fe и T занимают 3 неэквивалентных положения (8i, 8j, 8f).

Поскольку соединения  $RFe_{11}Ti-(H,N)$  широко исследовались ранее и рентгеноструктурные данные о них приведены во многих работах, в данной работе представлены дифрактограммы и кристаллическая структура (Рис. 1 (а,б)) образца со значительным замещением железа атомами алюминия  $HoFe_6Al_6$  и его гидроида.

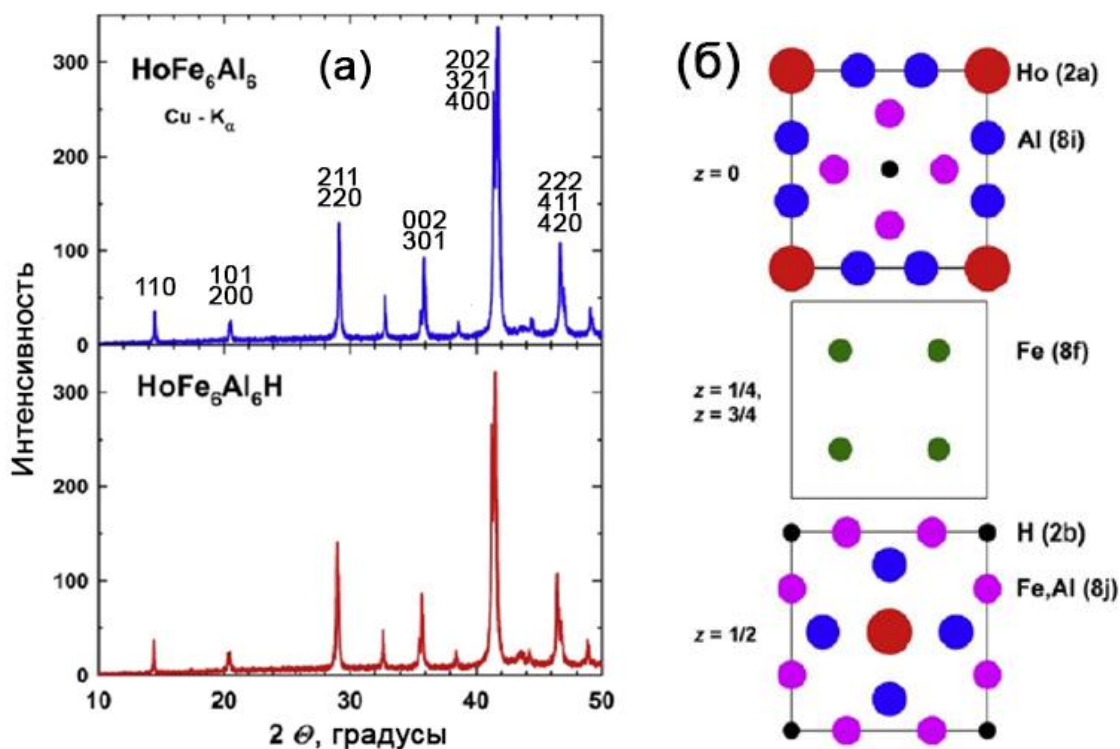


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $HoFe_6Al_6$  и  $HoFe_6Al_6H$  (а) и кристаллическая структура гидроида вдоль оси  $[001]$  (б).

Соединения  $R(Fe,T)_{12}$  способны поглощать до 1 атома водорода и азота на формульную единицу [6]. Атомы водорода и азота занимают позиции 2b. Кристаллическая структура типа  $ThMn_{12}$  при гидрировании (см. Рис. 1) и азотировании сохраняется. Увеличение объема элементарной ячейки гидридов и нитридов составляет около 1 и 3 %, соответственно. Благодаря особенностям кристаллической структуры данные соединения являются удобными модельными объектами.

В данной главе представлены экспериментальные и теоретические результаты исследования полевых и температурных зависимостей намагниченности для двухподрешеточных ферримагнетиков  $R(\text{Fe},\text{T})_{12}-(\text{H},\text{N})$ .

В соединениях  $R\text{Fe}_{11}\text{Ti}-(\text{H},\text{N})$  с Tb и Dy при измерениях намагниченности в полях до 60 Тл индуцированных полем спин-переориентационных переходов не обнаружено. Это означает, что величины магнитного поля в 60 Тл недостаточно для начала процессов вращения магнитных моментов подрешеток РЗМ и железа. Результаты исследований, проведенных на соединениях с Ho и Er, представлены на Рис. 2.

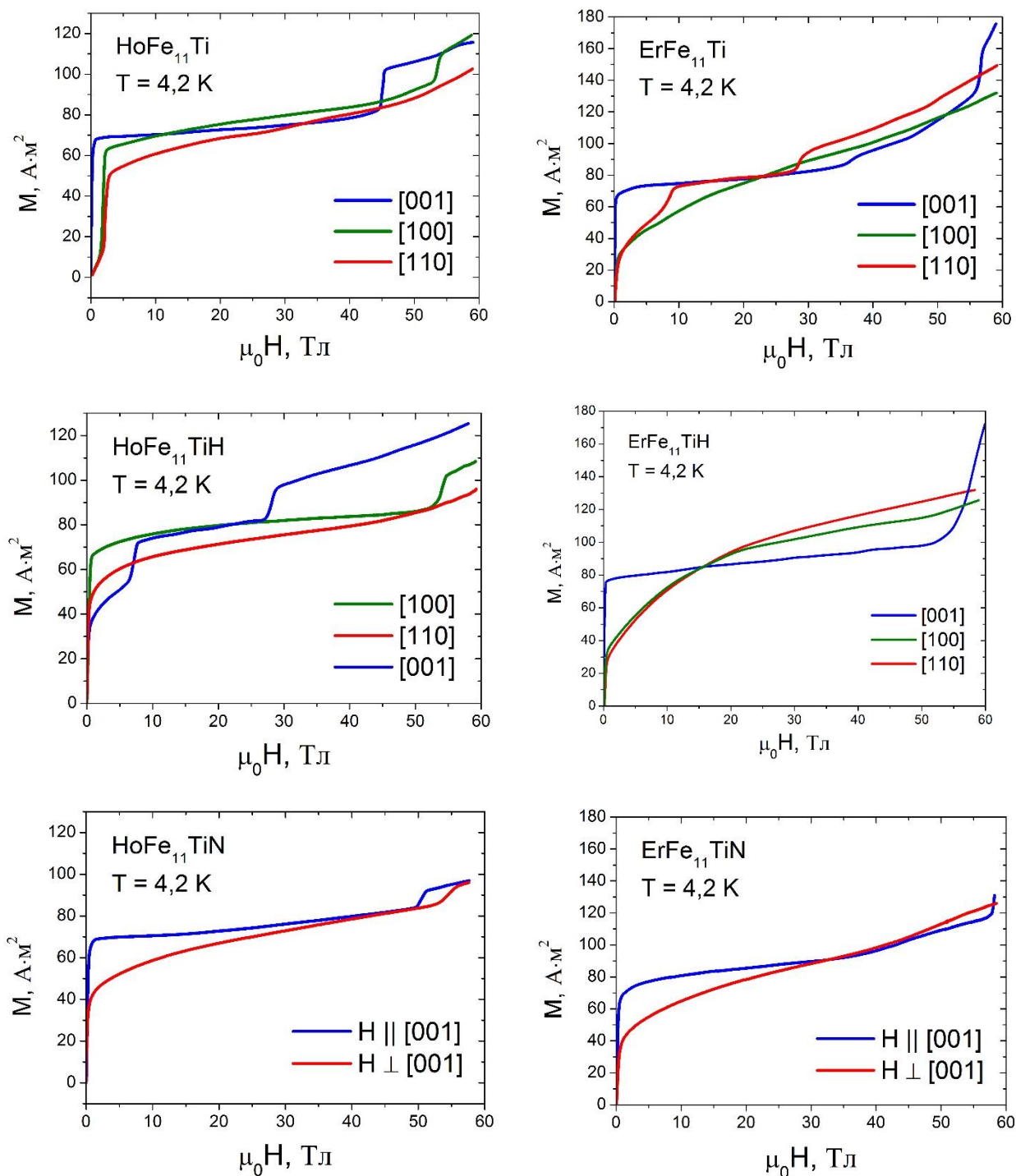


Рис. 2. Кривые намагничивания для систем  $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}-(\text{H},\text{N})$  и  $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}-(\text{H},\text{N})$ , измеренные в импульсных магнитных полях до 60 Тл при температуре 4,2 К.



Теоретическая обработка экспериментальных кривых намагничивания проводилась в рамках модели одноионной анизотропии. Обменное взаимодействие между подрешётками редкой земли и железа рассчитывалась с помощью теории молекулярного поля. Метод вычисления подробно описан в работе [7].

Выражение для полной свободной энергии магнетика во внешнем магнитном поле записывается следующим образом:

$$F(\theta, \varphi) = -Nk_B T \log Z - M_{Fe}(H_x \sin \theta \cos \varphi + H_y \sin \theta \sin \varphi + H_z \cos \theta) + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_2 \sin^4 \theta \cos^4 \varphi \quad (1)$$

где  $Z = \sum_n \exp\left(\frac{-E_n}{k_B T}\right)$

$E_n$  – уровни энергии редкоземельного иона в кристаллическом и внешнем магнитном поле,  $\theta$  и  $\varphi$  – полярные координаты намагниченности железной подрешетки по отношению к главным кристаллографическим направлениям,  $M_{Fe}(T)$  – намагниченность железной подрешетки,  $\mathbf{H} = (H_x, H_y, H_z)$  – вектор магнитного поля,  $K_1$  и  $K_2$  – константы анизотропии.

Гамильтониан для редкоземельного иона [7-9]:

$$H = H_{CF} + g_J \mu_B J (H_{ex} + \mathbf{H}) \quad (2)$$

где  $g_J$  – фактор Ландэ,  $H_{ex}$  – обменное поле,  $J$  – обозначает полный угловой момент основного мультиплета редкоземельного иона,  $H_{CF}$  гамильтониан кристаллического поля, равный:

$$H_{CF} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_0^6 C_0^6 + B_4^4 (C_{-4}^4 + C_4^4) + B_4^6 (C_{-4}^6 + C_4^6) \quad (3)$$

где  $C_q^k = \sum_i C_q^k(i)$  – одноэлектронные неприводимые тензорные операторы,  $B_q^k$  – параметры кристаллического поля.

Полный набор обменных и кристаллических параметров был получен в результате сравнения теоретических кривых с экспериментальными. Данные о параметрах представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры кристаллического поля (в  $\text{см}^{-1}$ ) и обменное поле (в Тл) для  $R\text{Fe}_{11}\text{Ti}$  ( $R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ ).

| Соединение                  | $B_0^2$ | $B_0^4$ | $B_0^6$ | $B_4^4$ | $B_4^6$ | $H_{ex}$ |
|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ | -9      | -10.2   | 43.8    | -23.9   | 0       | 73       |
| $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ | -27.8   | -20.9   | 62.6    | 20.9    | 0       | 60       |
| $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$ | -16.51  | -1.76   | 43.92   | -23.98  | 0       | 51       |

Используя полученные параметры, было смоделировано поведение кривых намагничивания в полях до 200 Тл с выходом на полное насыщение, соответствующее индуцированному полем ферромагнитному состоянию.

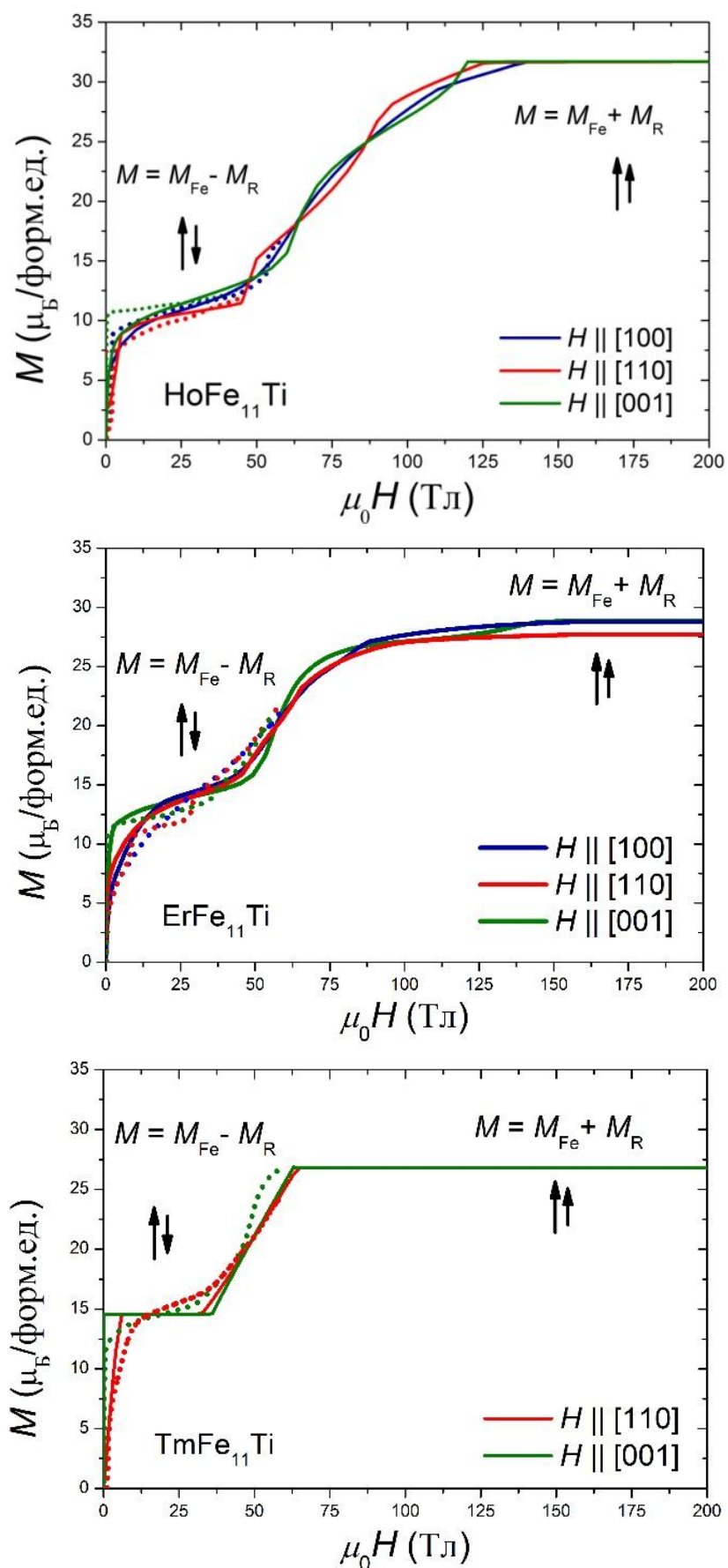


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные) кривые намагничивания соединений  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$ ,  $\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$  при температуре  $T = 4,2$  К вдоль основных кристаллографических осей.

Из Рис. 3 видно, что для наблюдения ферромагнитного состояния в соединении  $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$  необходимо поле, превышающее 125 Тл. В соединении  $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$  данный эффект будет наблюдаться в полях, превышающих 80 Тл. В случае соединения  $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$  наблюдается выход кривой намагничивания вдоль оси  $[001]$  на полное насыщение, соответствующее ферромагнитному состоянию, в поле 60 Тл в результате индуцированного внешним магнитным полем спин-переориентационного фазового перехода.

Гидрирование и азотирование оказывают значительное влияние на параметры кристаллического поля и на обменный параметр. В результате наших вычислений для гидрида  $\text{ErFe}_{11}\text{TiH}$  был найден следующий набор параметров:

$$B_0^2 = -70 \text{ см}^{-1}, B_0^4 = -20 \text{ см}^{-1}, B_0^6 = 81,85 \text{ см}^{-1}, \\ B_4^4 = 68,3 \text{ см}^{-1}, B_4^6 = 0 \text{ см}^{-1}, H_{\text{ex}} = 58,8 \text{ Тл}.$$

Видно, что наиболее сильное влияние гидрирование оказало на параметры кристаллического поля  $B_0^2$  и  $B_4^4$ . Обменный параметр  $H_{\text{ex}}$  слегка уменьшился, что указывает на ослабление обменной связи между железной и РЗ подрешетками в результате гидрирования. При азотировании соединений  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$  обменная связь, наоборот, усиливается, благодаря усилению подрешетки железа. В составах  $\text{R}(\text{Fe},\text{T})_{12}$  со значительным замещением железа алюминием также наблюдалось усиление обменной связи между подрешетками при гидрировании. Нами был исследован ферромагнетик  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6$  с точкой магнитной компенсации вблизи температуры абсолютного нуля.

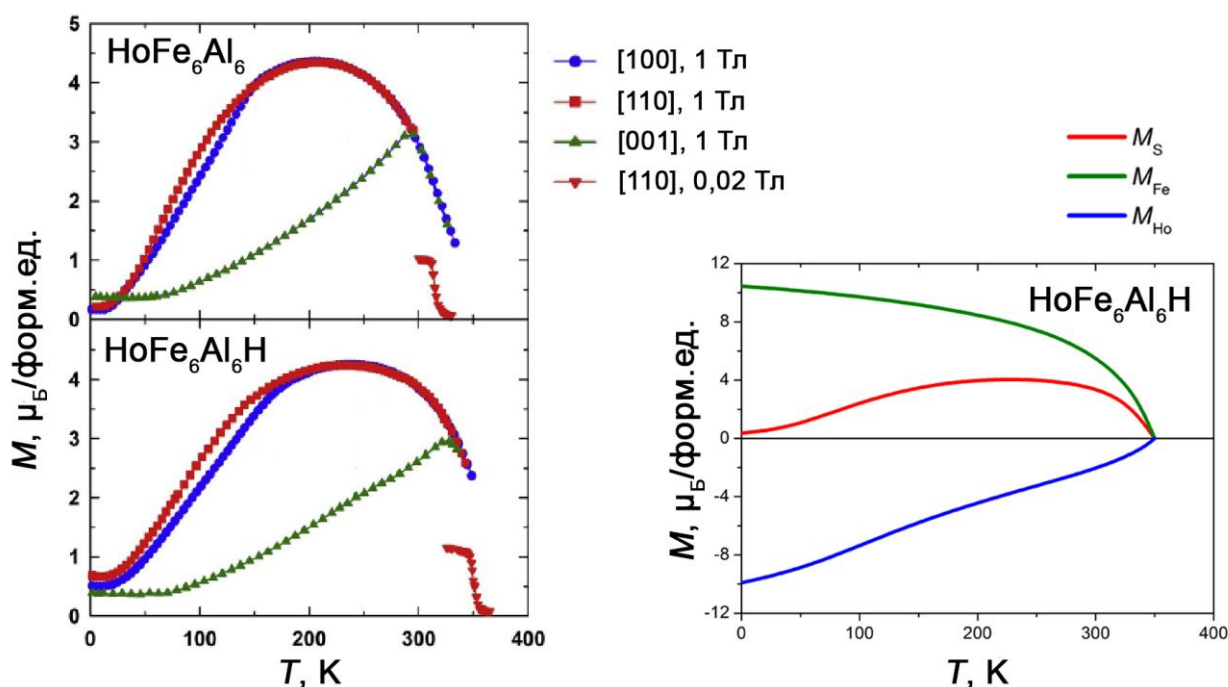


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности соединений  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6$  и  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6\text{H}$  (слева), а также магнитных моментов  $M_{\text{Fe}}$  и  $M_{\text{Ho}}$  отдельных подрешеток (справа).

Из анализа температурных зависимостей намагниченности было найдено, что молекулярное поле  $H_{\text{mol}}$  при гидрировании возрастает с 38 Тл для исходного соединения (коэффициент молекулярного поля  $n_{\text{HoFe}} = 3,8 \text{ Тл}/\mu_B$ ) до 48 Тл для гидрида ( $n_{\text{HoFe}} = 4,6 \text{ Тл}/\mu_B$ ; рост на 17 %).

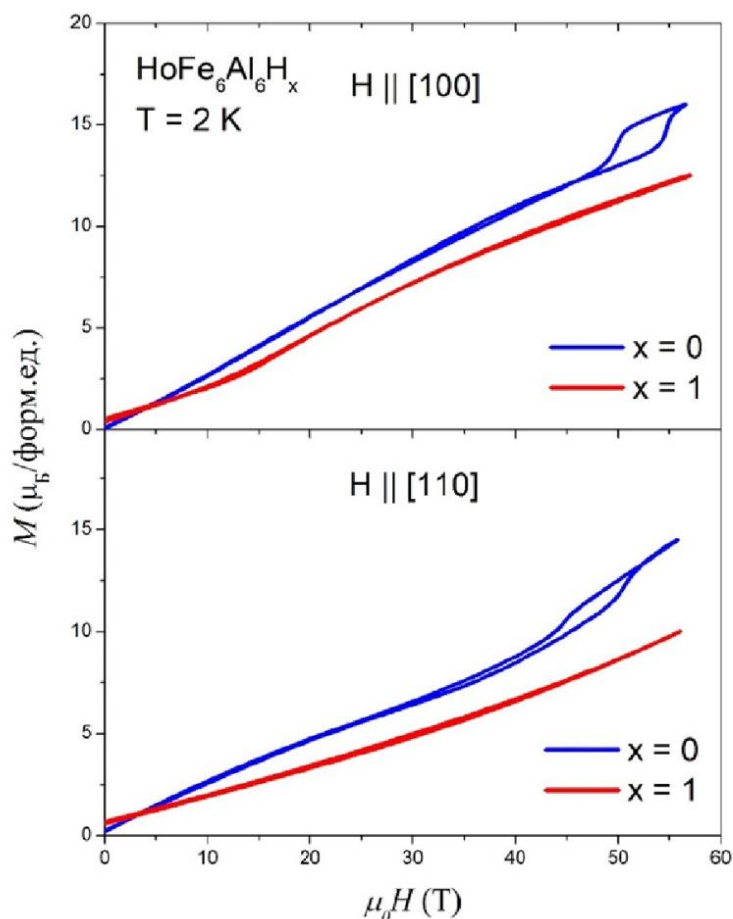


Рис. 5. Кривые намагничивания для системы  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6\text{H}_x$  в магнитных полях до 57 Тл.

Действительно, анализ кривых намагничивания  $M(H)$ , измеренных в сильных полях при температуре  $T = 2$  К показывает, что переходы первого рода, которые наблюдаются в исходном соединении при приложении внешнего магнитного поля вдоль осей  $[100]$  и  $[110]$  отсутствуют в гидриде в полях до 60 Тл.

Для всех исследованных соединений  $R(\text{Fe},\text{T})_{12}(\text{H},\text{N})$  температура Кюри возрастала как при гидрировании, так и при азотировании, что свидетельствовало об усилении Fe-Fe обменных взаимодействий. При этом максимальное возрастание коэффициента молекулярного поля  $n_{\text{FeFe}}$  имеет место в случае азотирования - в 2 раза, что является следствием уменьшения отрицательных обменных взаимодействий в парах Fe-Fe в результате увеличения объема элементарной ячейки и расстояний между атомами железа.

**В четвертой главе** приведены экспериментальные результаты исследования полевых и температурных зависимостей намагниченности соединений  $R_2\text{Fe}_{17}$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ ), их гидридов и нитридов. Соединение  $R_2\text{Fe}_{17}$  в зависимости от типа РЗМ имеет две полиморфные модификации кристаллической структуры. Для соединений с легкими РЗМ реализуется ромбоэдрическая структура по типу соединения  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ; в то время как для соединений с тяжелыми РЗМ - гексагональная структура по типу соединения  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ .

Данные соединения  $R_2\text{Fe}_{17}$  способны поглощать до 5 атомов водорода и до 3 атомов азота на формульную единицу [6]. При этом тип кристаллической структуры сохраняется. Увеличение объема элементарной ячейки при гидрировании и азотировании может достигать 3 и 5 %, соответственно.

В данной главе, прежде всего, представлены кривые намагничивания, измеренные в импульсных магнитных полях до 60 Тл для двухподрешеточных ферримагнетиков  $R_2\text{Fe}_{17}$  и их нитридов  $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ). Все исходные соединения имели анизотропию типа «легкая плоскость». Измерения проводились на порошковых образцах,

ориентированных во вращающемся магнитном поле. Показано, что в  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$  тип магнитной анизотропии изменяется на конус осей легкого намагничивания. Высокополевые переходы первого рода, которые наблюдаются в соединениях  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$  и  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ , при внедрении 2 ат. N/форм.ед. становятся переходами второго рода: исчезает магнитный гистерезис, наблюдается плавный рост намагниченности.

Учитывая важность изменения типа магнитной анизотропии в соединениях  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ , модифицированных атомами легких элементов внедрения, в данной работе были уточнены магнитные фазовые диаграммы для системы  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{-H}$ . Уточнения коснулись, главным образом, соединений с тербием и тулием. Соединения  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$  обычно кристаллизуются в виде смеси двух фаз: ромбоэдрической  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  и гексагональной  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ , имеют широкую область гомогенности, что определяет зависимость магнитных свойств от состава как исходных, так и гидрированных образцов.

В работе были исследованы 2 набора образцов. Первый состоял из однофазных монокристаллических образцов  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$  (стехиометрического состава) со структурой  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ . Второй - из монокристаллов  $\text{Tb}_{2,2}\text{Fe}_{17}$  с основной гексагональной фазой типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  (80%) и когерентно связанной с ней ромбоэдрической  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (20%).

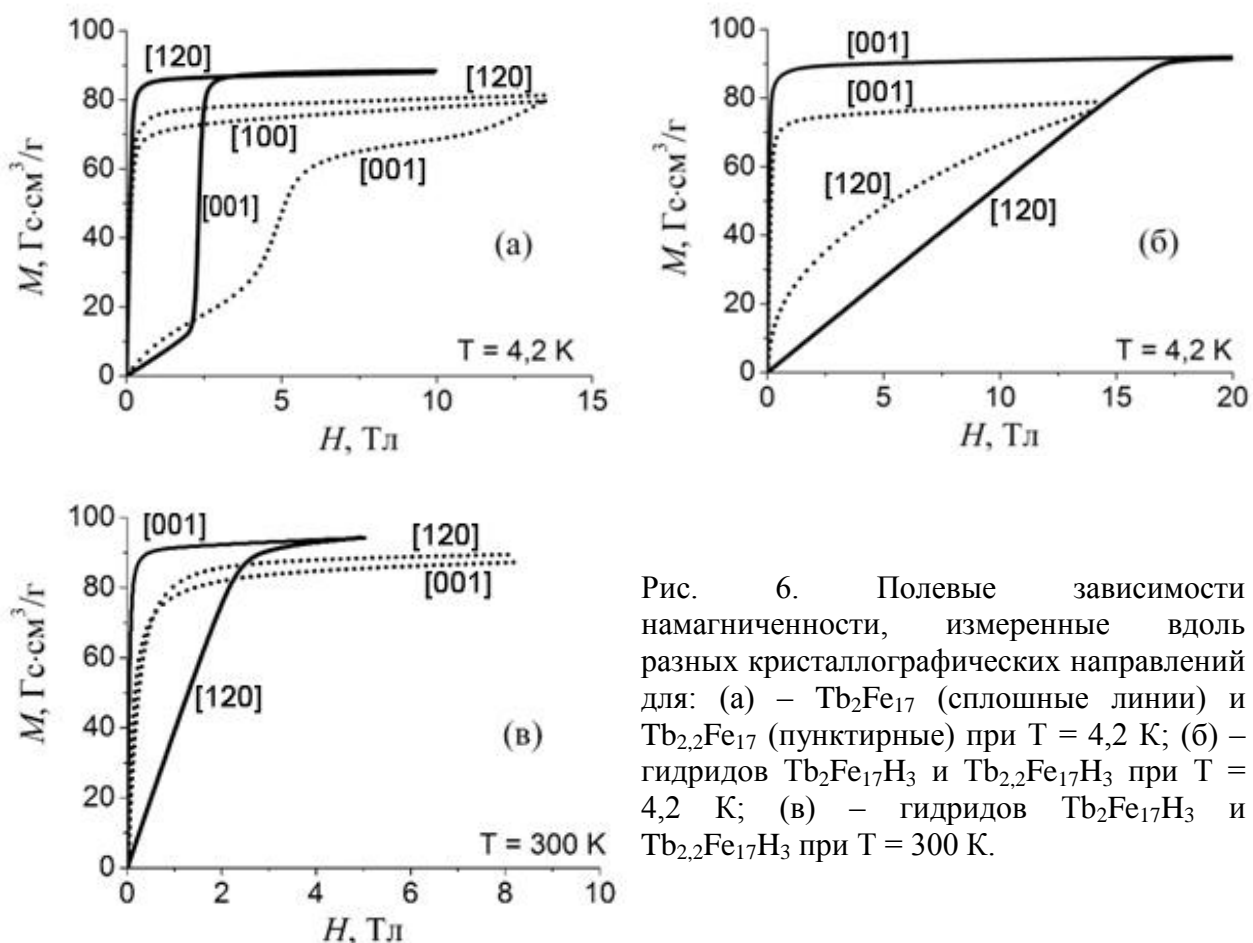


Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности, измеренные вдоль разных кристаллографических направлений для: (а) –  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$  (сплошные линии) и  $\text{Tb}_{2,2}\text{Fe}_{17}$  (пунктирные) при  $T = 4,2 \text{ K}$ ; (б) – гидридов  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$  и  $\text{Tb}_{2,2}\text{Fe}_{17}\text{H}_3$  при  $T = 4,2 \text{ K}$ ; (в) – гидридов  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$  и  $\text{Tb}_{2,2}\text{Fe}_{17}\text{H}_3$  при  $T = 300 \text{ K}$ .

На рис. 6(а) показаны кривые намагничивания, измеренные вдоль разных кристаллографических осей для  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$  и  $\text{Tb}_{2,2}\text{Fe}_{17}$  при температуре  $T = 4,2 \text{ K}$ . Из рис. 6(а) видно, что при приложении внешнего магнитного поля вдоль [001]  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$  демонстрирует один переход при  $H = 2,5 \text{ Tl}$ , в то время как образец  $\text{Tb}_{2,2}\text{Fe}_{17}$  демонстрирует два перехода при более высоких полях, ( $H \approx 5$  и  $11 \text{ Tl}$ ). Намагниченность насыщения  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$  превышает значение намагниченности насыщения  $\text{Tb}_{2,2}\text{Fe}_{17}$ . Расчет по формуле  $M_{\text{Fe}} = M_S +$

$M_{Tb}$ , где  $M_{Fe} = 36,9 \mu_B$ , показывает, что магнитная структура  $Tb_2Fe_{17}$  близка к коллинеарной, поскольку среднее значение магнитного момента на атоме Tb ( $M_{Tb} = 8.38 \mu_B$ ) близко к значению свободного трехвалентного иона  $M_{Tb} = 9 \mu_B$ . На рис. 6(б) показаны кривые намагничивания, измеренные вдоль разных кристаллографических направлений при  $T = 4,2$  К как для  $Tb_2Fe_{17}H_3$ , так и для  $Tb_{2,2}Fe_{17}H_3$ . Из рисунка видно, что в образце  $Tb_{2,2}Fe_{17}H_3$  в результате гидрирования возникает магнитная структура типа «легкий конус», при которой спонтанный магнитный момент наблюдается как в направлении  $[001]$ , так и в направлении  $[120]$ . В отличие от  $Tb_{2,2}Fe_{17}H_3$ , образец  $Tb_2Fe_{17}H_3$  демонстрирует при низких температурах сильную одноосную магнитокристаллическую анизотропию (см. рис. 6(б)). Величина поля анизотропии  $H_a = 16,5$  Тл при  $T = 4,2$  К.

Особый интерес для практического использования представляют исследования магнитных свойств данных соединений в области комнатных температур. На рис. 6(в) представлены кривые намагничивания, измеренные вдоль разных кристаллографических направлений при  $T = 300$  К. Видно, что образец  $Tb_{2,2}Fe_{17}H_3$ , практически изотропен, в то время как  $Tb_2Fe_{17}H_3$  сохраняет достаточно сильную одноосную анизотропию ( $H_a = 2,5$  Тл). Известно, что одноосную анизотропию в  $R_2Fe_{17}$  можно сформировать путем внедрения атомов азота в кристаллическую решетку соединения  $Sm_2Fe_{17}$ . В данной работе показано, что внедряя атомы водорода (3 ат. Н/ форм.ед.) в соединение  $Tb_2Fe_{17}$  со структурой типа  $Th_2Ni_{17}$ , близкой к идеальной (в отсутствие дефектов и следов второй фазы), можно получить материал с одноосным типом анизотропии. Присутствие второй когерентной фазы  $Th_2Zn_{17}$ , несмотря на близость кристаллохимических факторов, приводит к возникновению сложной магнитной структуры и оказывает колоссальное влияние на магнитные свойства соединения  $Tb_{2,2}Fe_{17}$  как в области низких температур, так и в области комнатной температуры.

Для монокристаллического гидрида  $Dy_2Fe_{17}H_3$ , демонстрирующего СПП типа «легкий конус» - «легкая ось», проведены исследования теплового расширения и магнитострикции. Наряду с высокополевыми (до 15 Тл) зависимостями магнитострикции были также впервые получены угловые зависимости магнитострикции. Обнаружена знакопеременная зависимость  $\lambda(\Theta)$  с периодом  $180^\circ$  в области комнатных температур.

Известно, что соединение  $Tm_2Fe_{17}$ , единственное из  $R_2Fe_{17}$  демонстрирует одноосную магнитную анизотропию при криогенных температурах. С помощью измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности, выполненных для различных кристаллографических направлений монокристаллических образцов  $Tm_2Fe_{17}$  исследован спонтанный СПП, а также установлен тип магнитокристаллической анизотропии в гидридах  $Tm_2Fe_{17}H_x$  ( $x = 1, 2, 3$  и  $4$ ). Подтверждено, что в исходном соединении переход от одноосного состояния к состоянию типа «легкая плоскость» происходит через угловую фазу. Установлено, что для системы  $Tm_2Fe_{17}-H$  влияние гидрирования на магнитные свойства проявляется в следующих эффектах:

- в повышении температуры магнитного упорядочения  $T_C$  приблизительно на 150 К при изменении содержания водорода  $x$  от 0 до 4 ат. Н/форм. ед., что связано с увеличением положительных обменных взаимодействий в парах Fe–Fe (см. Рис. 7);
- в возрастании вклада подрешетки железа в намагниченность и магнитную анизотропию, и, как результат, расширение области состояний с анизотропией типа «легкая плоскость» на всю область температур магнитного упорядочения;
- в смене знака и увеличении параметра кристаллического поля  $A_{20}$  в  $Tm_2Fe_{17}H_x$ : при  $x = 0$   $A_{20} = -9 \text{ Ка}_0^{-2}$ , при  $x = 4$   $A_{20} = +88 \text{ Ка}_0^{-2}$ . Данное поведение хорошо согласуется с известными литературными данными для гидридов  $Sm_2Fe_{17}H_x$  и  $Tb_2Fe_{17}H_x$ .

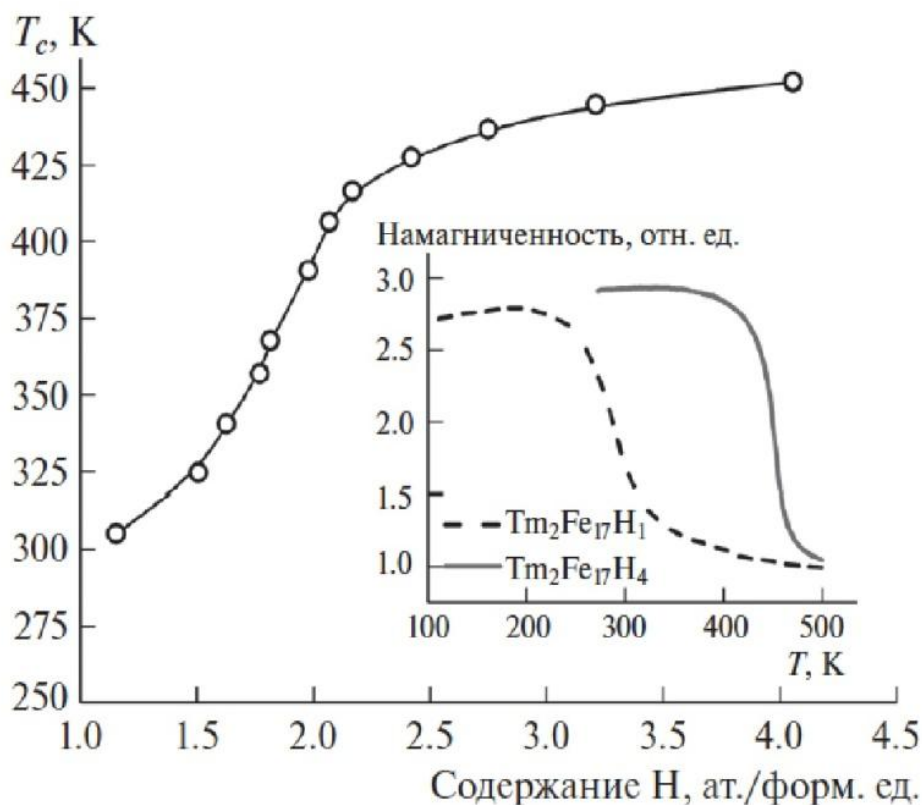


Рис. 7. Зависимость температуры Кюри от содержания водорода в образце  $Tm_2Fe_{17}H_x$ . На вставке – термомагнитный анализ образцов, выполненный в поле  $\mu_0H = 0,17$  Тл при непрерывном контроле давления водорода.

Магнитные фазовые диаграммы для исходных соединений  $R_2Fe_{17}$  и для гидридов  $R_2Fe_{17}H_3$  были ранее получены в работе [10,11]. С учетом проведенных исследований и выявленных эффектов эти магнитные фазовые диаграммы были уточнены (см. Рис. 8): добавлены данные о магнитокристаллической анизотропии соединений с тулием. Показано, что  $Tb_2Fe_{17}H_3$  обладает одноосным типом магнитокристаллической анизотропии во всей области температур магнитного упорядочения, ось легкого намагничивания (ОЛН) направлена вдоль кристаллографической оси  $c$ .

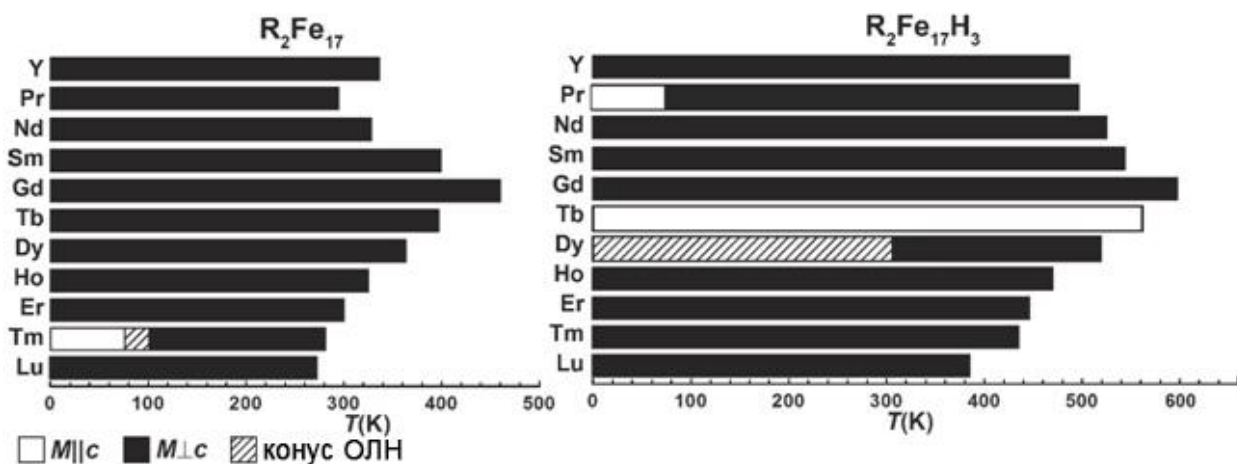


Рис. 8. Магнитные фазовые диаграммы системы  $R_2Fe_{17}-H$ .



В пятой главе приведены результаты исследования структуры и магнитных свойств соединений  $R_2Fe_{14}B-H$ , где  $R = Nd, Ho, Er$ . Известно [6], что соединения  $R_2Fe_{14}B$  способны поглощать до 5,5 атомов водорода на формульную единицу. Тетрагональная кристаллическая структура типа  $Nd_2Fe_{14}B$  при гидрировании сохраняется. Увеличение объема элементарной ячейки при гидрировании составляет  $1,1 \text{ \AA}$  в расчете на каждый атом водорода.

Составы с Nd и Er являются наиболее интересными как для фундаментальных исследований, так и для практического применения.  $Nd_2Fe_{14}B$  – ферромагнетик, на основе которого создаются постоянные магниты с рекордными свойствами. Соединение с эрбием интересно тем, что он является ферримагнитным и демонстрирует спонтанный спин-переориентационный переход вблизи комнатной температуры. Оба соединения легко абсорбируют газообразный водород при комнатной температуре и атмосферном давлении. Введение водорода в кристаллическую решетку соединений  $R_2T_{14}B$  приводит к изменению расстояний между магнитоактивными ионами, Fe-Fe и Fe-R обменных взаимодействий, а также к изменению магнитокристаллической анизотропии. В отличие от соединений  $RFe_{11}Ti$  в  $R_2T_{14}B$  редкоземельные ионы занимают два неэквивалентных положения, в то время как атомы Fe занимают 6 неэквивалентных положений. Таким образом, теоретическое описание данных соединений намного сложнее, чем соединений  $RFe_{11}Ti$ .

Особенностью данной работы являлось исследование монокристаллических гидрированных образцов системы  $R_2Fe_{14}B-H$ . Были исследованы образцы  $Nd_2Fe_{14}BH_x$  с  $x = 0; 1; 2,5$  ат.Н/форм.ед. и образцы  $Er_2Fe_{14}BH_x$  с  $x = 0; 0,4; 1; 1,5; 2,5; 3,7$  ат.Н/форм.ед. Впервые изучено влияние гидрирования на магнитокалорический эффект (МКЭ) соединений  $Nd_2Fe_{14}B$  и  $Er_2Fe_{14}B$  в области температур спин-переориентационных фазовых переходов типа «порядок-порядок».

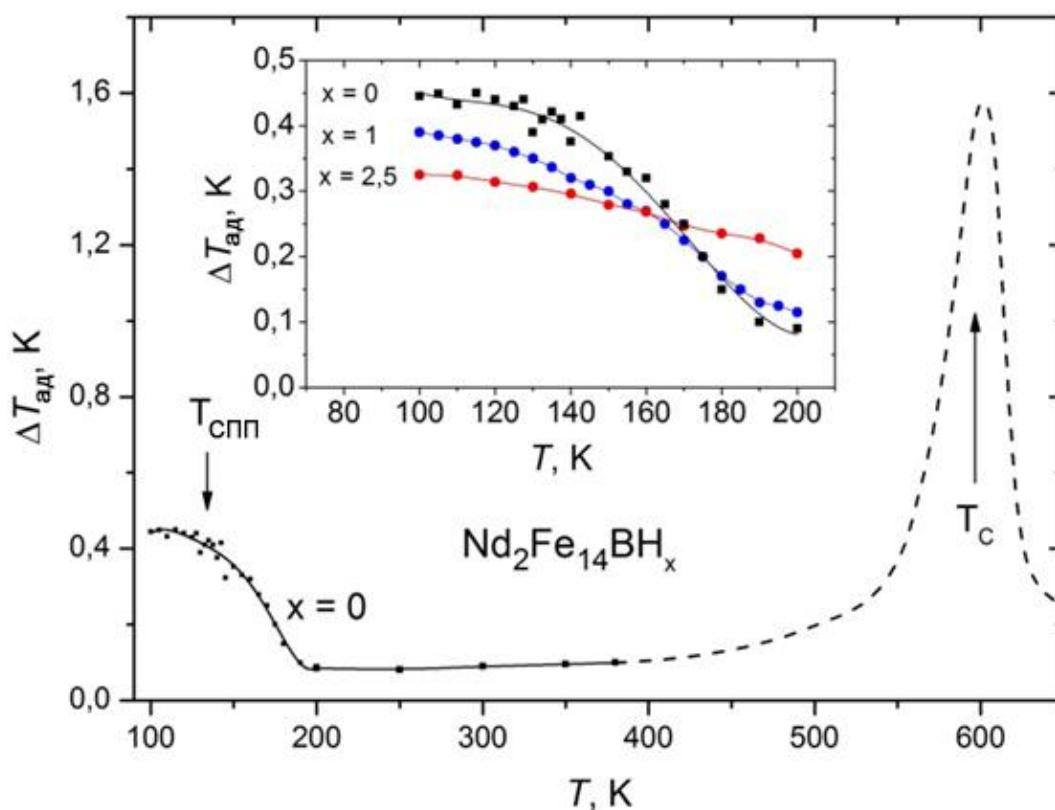


Рис. 9. Температурная зависимость величины МКЭ для  $Nd_2Fe_{14}B$ . На вставке – те же зависимости для исходного соединения и его гидридов в области температуры СПП.



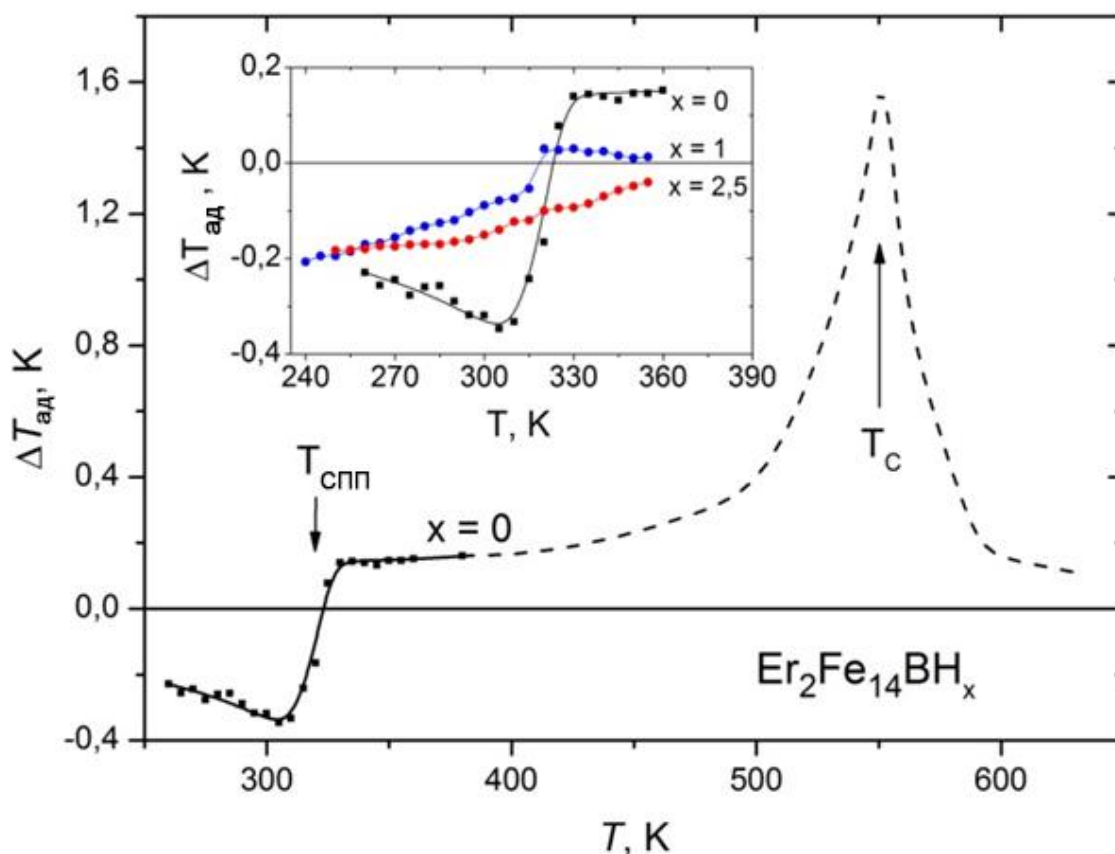


Рис. 10. Температурная зависимость величины МКЭ для  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ . На вставке – те же зависимости для исходного соединения и его гидридов в области температуры СПП.

В области СПП, как правило, наблюдаются аномалии МКЭ. В случае соединения с неодимом - это переход 2-го рода («легкая ось» – «легкий конус»), который проявляется в плавном увеличении величины МКЭ в области СПП (см. Рис. 9). В случае соединения с эрбием – это переход 1-го рода, который проявляется в смене знака магнитокалорического эффекта (переход типа «легкая ось» - «легкая плоскость» - см. Рис. 10). Гидрирование оказывает влияние как на величину магнитокалорического эффекта в обоих соединениях, так и на температуры СПП.

Для системы  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{V-H}$  получена зависимость параметров решетки  $a$  и  $c$  (в нм) от концентрации водорода  $x$ , которая была аппроксимирована линейными уравнениями:

$$a = 0,8736(4) + 0,0022(1) \times x,$$

$$c = 1,1954(4) + 0,0043(1) \times x.$$

Объем элементарной ячейки  $V$  также возрастает линейно. Однако зависимость отношения  $c/a$  демонстрирует нелинейный характер (см. Рис. 11). С учетом погрешности рентгеновских измерений, в области концентраций водорода  $0 \leq x \leq 1,5$  кривая  $c/a(x)$  проходит через минимум. Рост величины  $c/a$  начинается только при  $x > 1,5$ . Наблюдаемые особенности могут быть связаны с преимущественным заполнением атомами водорода различных позиций в кристаллической решетке соединения  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ . Следует отметить, что (см. Рис. 11) концентрационная зависимость температуры спонтанного спин-переориентационного перехода  $T_{\text{SR}}(x)$  имеет схожий характер с зависимостью  $c/a(x)$ . На вставке к Рис. 11 показано поведение параметра кристаллического поля  $B_{20}$  в зависимости от концентрации водорода. Видно, что с увеличением содержания водорода значение

параметра кристаллического поля  $B_{20}$  уменьшается не сразу, а только в области концентраций  $1 < x < 2,5$ .

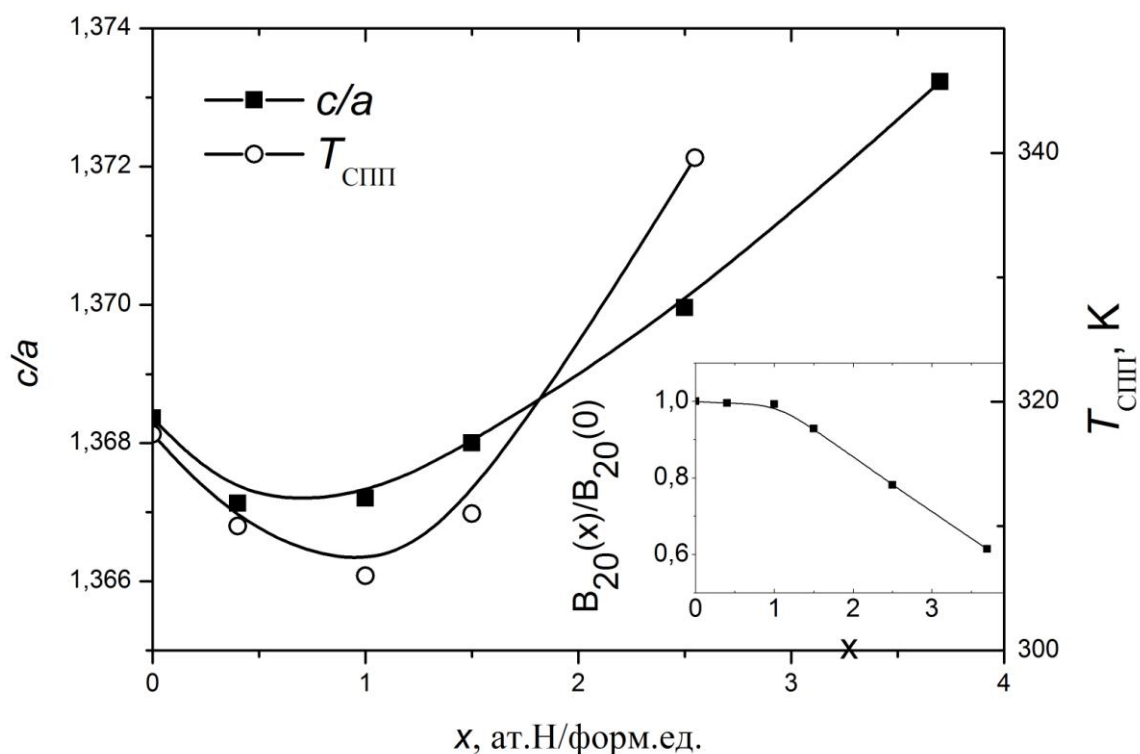


Рис. 11. Концентрационные зависимости отношения параметров кристаллической решетки  $c/a$ , температуры спин-переориентационного перехода  $T_{\text{СПП}}$  и параметра кристаллического поля  $B_{20}$ , нормированного на значение при  $x = 0$  (на вставке).

На Рис. 12 представлены полевые зависимости намагниченности для исходного соединения  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  и гидрида  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_{2.5}$  при температуре 4,2 К, измеренные вдоль оси легкого намагничивания в полях до 60 Тл. Обнаружен индуцированный внешним магнитным полем СПП, который с увеличением концентрации водорода смещается в сторону меньших полей при сохранении величины скачка намагниченности. Это позволило нам оценить значения Er-Fe обменного поля  $\mu_0 H_{\text{ex}}$  (см. Табл. 2) [9] и показать, что с увеличением концентрации водорода обменное поле уменьшается только при достижении  $x = 1$  ат.Н/форм.ед.

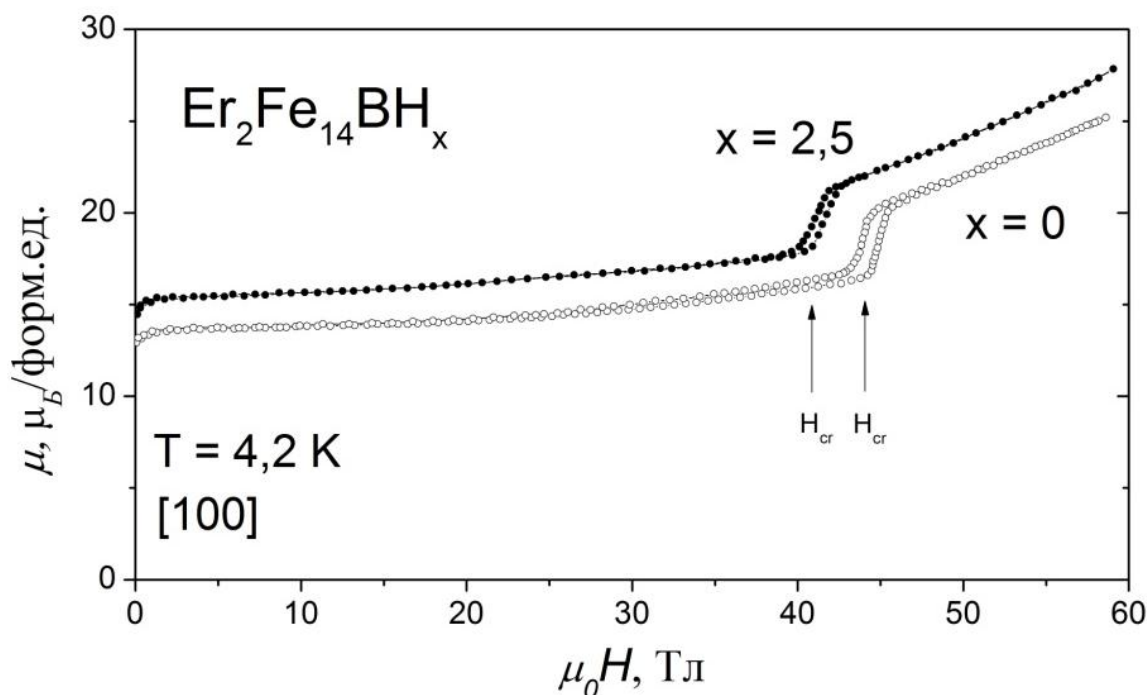


Рис. 12. Полевые зависимости намагниченности для исходного соединения  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  и гидрида  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_{2.5}$  при температуре 4,2 К, построенные с учетом размагничивающего фактора. Внешнее поле приложено параллельно кристаллографическому направлению [100].

В Таблице 2 собраны полученные в работе данные об объеме элементарной ячейки  $V$ , температуре Кюри  $T_C$ , намагниченности насыщения  $M_S$ , константе магнитной анизотропии  $K_1$ , а также обменном поле  $\mu_0 H_{ex}$  соединения  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  и его гидридов.

Таблица 2. Структурные и магнитные характеристики соединения  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  и его гидридов.

| Соединения                                 | $V$ , нм <sup>3</sup> | $T_C$ , К | $M_S$ ,<br>$\mu_B/\text{форм. ед.}$<br>$T = 4,2$ К | $B_{20}/B_{20}(0)$ | $K_1$ ,<br>К/форм.ед.<br>$T = 4,2$ К | $\mu_0 H_{ex}$ , Тл |
|--|-----------------------|-----------|--|--------------------|--------------------------------------|---------------------|
| $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$        | 0,912                 | 552       | 13,9   | 1                  | -23,1                                | 249,9               |
| $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_{0.4}$ | 0,916                 | 563       | 14,2   | 0,995              | -23,1                                | 249,9               |
| $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_1$     | 0,919                 | 579       | 14,7   | 0,992              | -22,9                                | 250,5               |
| $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_{1.5}$ | 0,926                 | 585       | 15,1   | 0,920              | -20,1                                | 242,4               |
| $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_{2.5}$ | 0,934                 | 586       | 15,9   | 0,781              | -14,0                                | 219,9               |

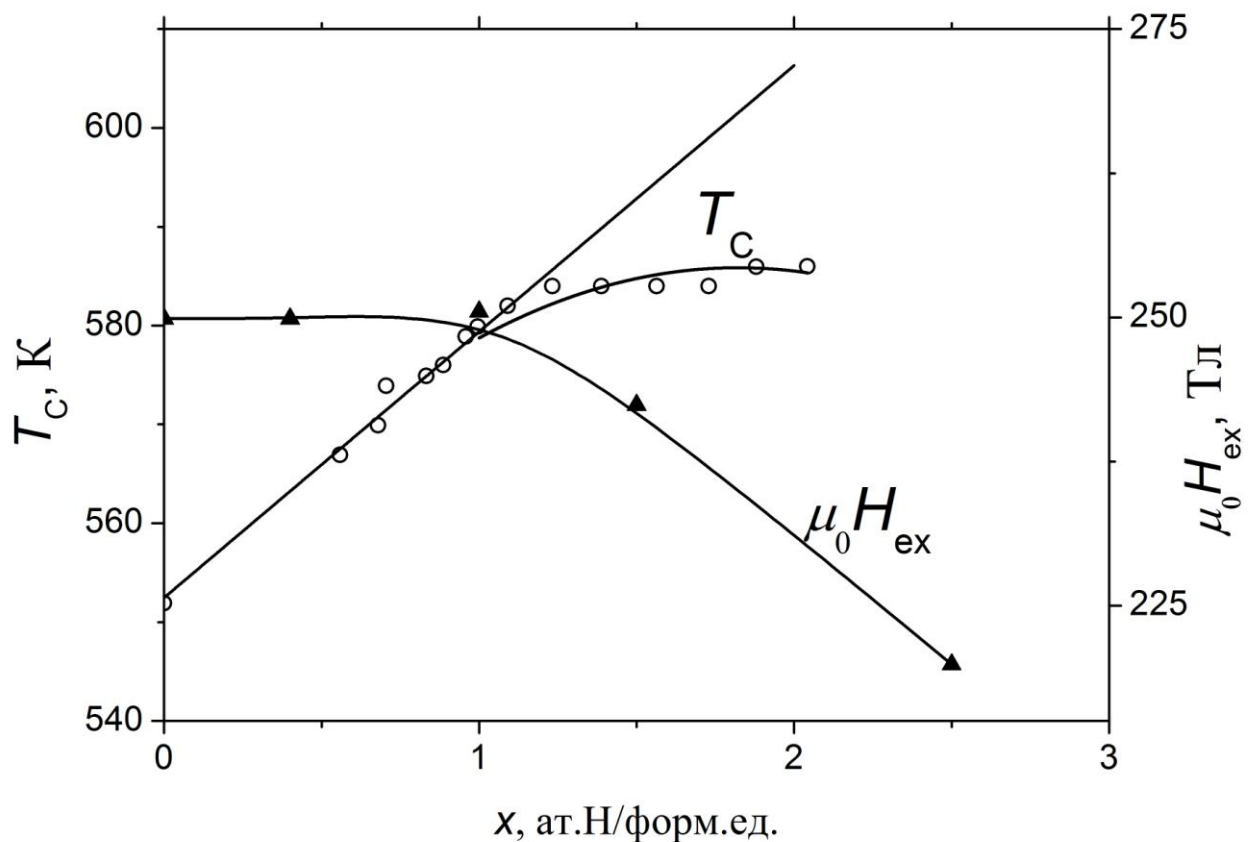


Рис. 13. Концентрационные зависимости температуры Кюри и обменного поля для системы  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B-N}$ .

Из Рис. 13 видно, что концентрационная зависимость межподрешеточного обменного поля для  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{BN}_x$  не меняется вплоть до концентрации  $x = 1$ , а затем начинает падать. Такое поведение обменного поля сказывается на поведении концентрационной зависимости температуры Кюри, которая линейно возрастает до  $x = 1$ , а затем практически не меняется. Поведение параметра кристаллического поля  $B_{20}(x)$  коррелирует с поведением  $H_{ex}(x)$ .

В заключение следует отметить, что исследования, проведенные, главным образом, на монокристаллах (приготовленных с использованием высокочистых РЗМ) для всех трех классов соединений с высоким содержанием железа  $\text{R}(\text{Fe,T})_{12}\text{-(H,N)}$ ,  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{-(H,N)}$  и  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B-N}$  позволили, прежде всего, получить данные о внутренних параметрах (параметрах кристаллического поля и обменных полях), а также установить закономерности изменения таких магнитных характеристик, как намагниченность насыщения, температура Кюри, константа магнитокристаллической анизотропии в зависимости от типа (водород или азот) и концентрации легких элементов внедрения. Знание истинных закономерностей, не искаженных влиянием посторонних примесей, дает возможность целенаправленно изменять эти магнитные характеристики и получать материалы с заданными магнитными свойствами, область применения которых может быть значительно расширена.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В диссертационной работе впервые проведено комплексное исследование структуры и магнитных свойств трех групп редкоземельных соединений с высоким содержанием железа, их гидридов и нитридов с применением сильных магнитных полей в широком диапазоне температур.

1. Получены монокристаллы гидридов без разрушения образцов для систем  $RFe_{11}Ti-H$ ,  $R_2Fe_{17}-H$ ,  $R_2Fe_{14}B-H$ , а также рентгеновски однофазные нитриды  $RFe_{11}TiN$  и  $R_2Fe_{17}N_2$ , где  $R = Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ .
2. Проведено экспериментальное исследование полевых зависимостей намагниченности в сильных магнитных полях до 60 Тл исходных соединений РЗМ с железом, их гидридов и нитридов с ферромагнитной структурой. Обнаружено и изучено влияние гидрирования и азотирования на индуцированные внешним магнитным полем спин-переориентационные фазовые переходы и на ферромагнитное состояние, которое реализуется в соединениях с Tm.
3. Определено влияние гидрирования и азотирования на параметры кристаллического поля и обменный параметр. В рамках модели одноионной анизотропии и теории молекулярного поля показано, что атомы водорода и азота оказывают значительное влияние на параметр кристаллического поля второго порядка  $B_{20}$  и на обменное поле  $H_{ex}$ . Ослабление обменного поля между подрешетками редкоземельного металла и железа имеет место только при концентрации водорода и азота более 1 ат.Н/форм.ед.
4. Исследовано влияние гидрирования на магнитные свойства соединений  $HoFe_6Al_6$  со структурой  $ThMn_{12}$  и с точкой магнитной компенсации вблизи абсолютного нуля. Установлено, что в результате введения 1 атома водорода на формульную единицу в кристаллическую решетку соединения  $HoFe_6Al_6$  происходит усиление обменной связи между редкоземельной и железной подрешетками.
5. Показано, что среди гидридов  $R_2Fe_{17}$  есть состав  $Tb_2Fe_{17}H_3$  с одноосной магнитной анизотропией при комнатной температуре, также как и среди нитридов – состав  $Sm_2Fe_{17}N_3$ . Необходимым условием для наблюдения одноосной анизотропии  $Tb_2Fe_{17}H_3$  является однофазность образцов, поскольку присутствие второй когерентной фазы оказывает колоссальное влияние на магнитные свойства. Уточнены магнитные фазовые диаграммы.
6. Найдено, что гидрирование оказывает сильное влияние на величину магнитокалорического эффекта в соединениях  $R_2Fe_{14}B$  ( $R = Nd, Er$ ) в области магнитных фазовых переходов типа «порядок-порядок». Показано, что внедрение атомов водорода в кристаллическую решетку указанных выше соединений может приводить к изменению температур магнитных фазовых переходов, величины и знака МКЭ.

### Публикации по теме диссертационной работы:

1. Пелевин, И.А. Об основных закономерностях изменения магнитных характеристик соединения  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  при водородной обработке / И.А. Пелевин, И.С. Терешина, Г.С. Бурханов, О.Д. Чистяков, Е.А. Терешина, М.А. Пауков, В. Ивасечко, Р. Бездушный, Р. Дамианова, Г. Друлис // Физика и химия обработки материалов. – 2013. – № 2. – С. 76-86.
2. Бурханов, Г.С. Основные механизмы изменения магнитной анизотропии при гидрировании соединения  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$  / Г.С. Бурханов, И.С. Терешина, И.А. Пелевин, Е.А. Терешина // Доклады академии наук. – 2013. – Т. 453. – С. 624-627.
3. Пелевин, И.А. Разработка наноструктурированных магнитных материалов на основе высокочистых редкоземельных металлов и исследование их фундаментальных характеристик / И.А. Пелевин, И.С. Терешина, Г.С. Бурханов, С.В. Добаткин, Т.П. Каминская, Д.Ю. Карпенков, А. Zaleski, Е.А. Терешина // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – вып. 9. – С. 1719-1725.
4. Tereshina, I.S. Magnetic properties and magnetostriction of  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{3+x}$  (R = Tb, Dy) hydrides / I.S. Tereshina, E.A. Tereshina, M. Doerr, I.A. Pelevin, I.V. Telegina, A.I. Smarzhenskaya, H. Drulis // Solid State Phenomena. – 2015. – V. 233-234. – p. 259-262.
5. Kostyuchenko, N.V. High-field magnetic behavior and forced-ferromagnetic state in an  $\text{ErFe}_{11}\text{TiH}$  single crystal / N.V. Kostyuchenko, A.K. Zvezdin, E.A. Tereshina, Y. Skourski, M. Doerr, H. Drulis, I.A. Pelevin, I.S. Tereshina // Physical Review B. – 2015. – V. 92. – 104423(5).
6. Tereshina, I.S. Magnetic hysteresis properties of nanocrystalline (Nd,Ho)-(Fe,Co)-B alloy after melt spinning, severe plastic deformation and subsequent heat treatment / I.S. Tereshina, I.A. Pelevin, E.A. Tereshina, G.S. Burkhanov, K. Rogacki, M. Miller, N.V. Kudrevatykh, P.E. Markin, A.S. Volegov, R.M. Grechishkin, S.V. Dobatkin, L. Schultz // Journal of alloys and compounds. – 2016. – V. 68. – p. 555-560.
7. Андреева, Н.В. Исследование наноструктурированных магнитотвердых материалов системы Nd–Ho–Fe–Co–B методами атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии / Н.В. Андреева, А.В. Филимонов, А.И. Рудской, Г.С. Бурханов, И.С. Терешина, Г.А. Политова, И.А. Пелевин // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – Вып. 9. – С. 1798-1805.
8. Kostyuchenko, N. Evaluation of exchange and crystal-field parameters in  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$  intermetallics from the high-field magnetic behavior / N. Kostyuchenko, I. Pelevin, I. Tereshina, Y. Skourski, I. Tereshina, M. Doerr, K. Skokov, G. Burkhanov, G.V. Tarasov, A.K. Zvezdin // In Proceedings of 24th International Workshop on RE Magnets and Their Applications REPM 2016, ed. by O. Gutfleisch, M. Katter. – TU Darmstadt, Germany. – 2016. – P. 275-277.
9. Tereshina, I.S. Magnetic hysteresis properties of nanocrystalline alloy (Nd,Ho)-(Fe,Co)-B: time and temperature stability / I. S. Tereshina, L.A. Ivanov, E.A. Tereshina, G. S. Burkhanov, I. A. Pelevin, K. Rogacki, M. Miller, N. V. Kudrevatykh // In Proceedings of 24th International Workshop on RE Magnets and Their Applications REPM 2016, ed. by O. Gutfleisch, M. Katter – TU Darmstadt, Germany. – 2016. – P. 630-634.
10. Бурханов, Г.С. Магнитные фазовые диаграммы системы  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{-H}$  / Г. С. Бурханов, И. С. Терешина, М. А. Пауков, И.А. Пелевин, С. А. Никитин, Р. Бездушный, Р. Дамианова, Е. А. Терешина, Г. Друлис // Доклады академии наук. – 2016. – Т. 469. – № 3. – С. 315–318.
11. Andreev, A.V. Magnetic properties of  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6\text{H}$  hydride: a single-crystal study / A.V. Andreev, I.A. Pelevin, J. Šebek, E.A. Tereshina, D.I. Gorbunov, H. Drulis, I.S. Tereshina // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2016. – V. 1. – p.152-157.
12. Бурханов, Г.С. Магнитокалорический эффект в интерметаллических соединениях  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  и  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ , допированных водородом / Г. С. Бурханов, И. С. Терешина, Г. А. Политова, И. А. Пелевин, Ю. С. Кошкидько, М. А. Пауков, Г. Друлис // Доклады академии наук. – 2017. – Т. 472. – № 3. – С. 268–271.

## Список использованных источников

1. Девярых, Г.Г. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. / Г. Г. Девярых, Г. С. Бурханов. – М.: Наука. – 1993. – 223 с.
2. Herbst, J.F.  $R_2Fe_{14}B$  materials: Intrinsic properties and technological aspects. / *Rev. Mod. Phys.* – 1991. – V. 63. – P. 819.
3. Bezdushnyi, R. Apparatus for magnetization measurements in gaseous atmosphere under pressure. / Bezdushnyi R., Damianova R. // *Annuaire de l'Universite de Sofia "St. Kliment Ohridski"*, Faculte de Physique. – 2011. – V. 104. – P. 14-19.
4. Skourski, Y. High-field magnetization of  $Ho_2Fe_{17}$ . / Y. Skourski, M.D. Kuz'min, K.P. Skokov, A.V. Andreev, J. Wosnitza. // *Phys. Rev. B* 83. – 2011. – P. 214420.
5. Nizhankovskii, V.I. Vibrating sample magnetometer with a step motor. / V.I. Nizhankovskii, L.B. Lugansky. // *Meas. Sci. Technol.* – 2007. – V. 18. – P. 1533.
6. Pourarian, F. Review on the influence of hydrogen on the magnetism of alloys based on rare earth-transition metal systems. // *Physica B.* – 2002. – V. 321. – P. 18–28.
7. Abadia, C. Study of the crystal electric field interaction in  $RFe_{11}Ti$  single crystals. / C. Abadia, P. A. Algarabel, B. Garcia-Landa, M. R. Ibarra, A. del Moral, N. V. Kudrevatykh, P. E. Markin. // *J. Phys.: Condens.Matter.* – 1998. – V. 10. – P. 349.
8. Zvezdin, A.K. Handbook of Magnetic Materials, edited by K. H. J. Buschow. Elsevier, Amsterdam. – 1995. – V. 9. – P. 405.
9. Kuz'min, M.D. High-field magnetization measurements on  $Er_2Fe_{17}$  single crystals. / M. D. Kuz'min, Y. Skourski, K. P. Skokov, K.-H. Müller. // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75. – P. 184439.
10. Tereshina, I.S. Transformations of magnetic phase diagram as a result of insertion of hydrogen and nitrogen atoms in the crystalline lattice of  $R_2Fe_{17}$  compounds. / I.S. Tereshina, S.A. Nikitin, V.N. Verbetsky, A.A. Salamova. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2002. – V. 336. – Is. 1-2. – P. 36-40.
11. Терешина, И.С. Влияние легких атомов внедрения (водорода и азота) на магнитную анизотропию и спин-переориентационные фазовые переходы в интерметаллических соединениях 4f и 3d переходных металлов. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Москва, 2003.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №№ 13-03-00744 А (рук. Терёшина И.С.), 16-03-00613 А (рук. Терёшина И.С.), 14-03-31395 мол\_а (рук. Пелевин И.А.) и стипендии президента Российской Федерации (2015-2017 гг.).