

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ  
(ФАНО РОССИИ)  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ  
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ  
им. А.А. БАЙКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИМЕТ РАН)

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

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Терёшина И.С.

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН

Бурханов Геннадий Сергеевич

Москва – 2017

## Оглавление

Введение	5
Глава 1 Обзор литературы	13
1.1. Кристаллическая структура интерметаллических соединений $RFe_{11}Ti$ , $R_2Fe_{17}$ и $R_2Fe_{14}B$ , размещение в них легких атомов внедрения	13
1.2. Магнитные структуры. Обменные взаимодействия в R-Fe соединениях	17
1.3. Магнитокристаллическая анизотропия интерметаллических соединений на основе редкоземельных металлов с железом. Магнитные фазовые диаграммы	20
1.4. Индуцированные сильные магнитным полем спин-переориентационные переходы в редкоземельных интерметаллидах	24
1.5. Редкоземельные интерметаллиды с элементами внедрения как перспективные магнитотвердые материалы	35
1.5.1. Влияние водорода на магнитные свойства соединений РЗМ-переходный металл	35
1.5.2. Водородное диспергирование	38
1.5.3. Влиянии азота на магнитные свойства соединений РЗМ – переходный металл	39
1.5.4. Нитриды железа	40
1.5.5. Нитриды $R_2Fe_{17}N_3$	41
Глава 2 Образцы и методики исследования	47
2.1 Объекты исследования	47
2.2 Гидрирование и азотирование редкоземельных интерметаллидов	47
2.3 Методы исследования структуры	49
2.4 Методы исследования магнитных свойств	51

Глава 3 Структура и магнитные свойства соединений типа $R(Fe,T)_{12}-(H, N)$ , $R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ , $T = Al, Ti$	56
3.1 Рентгеноструктурные исследования	56
3.2 Исследования соединений $RFe_{11}Ti-(H,N)$ в магнитных полях до 60 Тл	60
3.3 Теоретическая обработка экспериментальных данных	64
3.4 Изучение магнитных свойств соединения $HoFe_6Al_6$ и его гидрида	70
3.5 Выводы по главе 3	74
Глава 4 Структура и магнитные свойства соединений типа $R_2Fe_{17}$ , $R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm$	76
4.1 Рентгеноструктурные исследования	76
4.2 Исследование магнитных свойств соединения $Tb_2Fe_{17}$ и его гидридов	79
4.3 Исследование магнитоупругих свойств гидрида $Dy_2Fe_{17}H_3$	82
4.4 Исследование магнитных свойств соединений типа $R_2Fe_{17}$ и их нитридов в высоких магнитных полях	84
4.5 Исследование структуры и магнитных характеристик соединения $Tm_2Fe_{17}$ и его гидридов	86
4.6 Магнитные фазовые диаграммы $R_2Fe_{17}$ и для гидридов $R_2Fe_{17}H_3$	92
4.7 Выводы по главе 4	94
Глава 5 Структура и магнитные свойства соединений типа $R_2Fe_{14}B-H$ , $R = Nd, Er$	96
5.1 Исследование структуры и магнитных свойств соединения $Er_2Fe_{14}B$ и его гидридов	97
5.2 Исследование магнитокалорического эффекта соединений $R_2Fe_{14}B$ ( $R = Nd, Er$ ) и их гидридов	106

5.3 Выводы по главе 5	112
Основные результаты и выводы	114
Публикации по теме диссертации	116
Благодарности	120
Список цитируемой литературы	121

## Введение

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 удастся. 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 ферромагнетиках 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,  $T = \text{Ti}, \text{Al}$ ).

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

1. Разработка режимов получения редкоземельных интерметаллидов с элементов 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 межподрешеточного 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, является 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  $R_2Fe_{17}-H$ , 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.

Проведена 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 ферромагнитных соединений типа  $R(Fe,T)_{12}-(H,N)$ ,  $R_2Fe_{17}-(H,N)$  и  $R_2Fe_{14}B-H$ . Измерение кривых намагничивания ферромагнетиков 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 междодрешеточные 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  $Nd_2Fe_{14}B$  и  $Er_2Fe_{14}B$ , 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 переходов (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 коллектива двух Лаборатории сильных магнитных полей (Вроцлав, Польша и Дрезден, Германия, соответственно).

### **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 Colloquim 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». Сборные тезисы докладов, секция Физика. 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. В конце автореферата приведён список публикаций в рецензируемых журналах.

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

Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 132 страницы, из них 111 страниц текста, включая 62 рисунка и 3 таблицы. Список цитированной литературы состоит из 115 наименований.

# Глава 1 Структура и магнитные свойства редкоземельных интерметаллидов с высоким содержанием Fe, их гидридов и нитридов

## 1.1. Кристаллическая структура интерметаллических соединений $RFe_{11}Ti$ , $R_2Fe_{17}$ и $R_2Fe_{14}B$ , размещение в них легких атомов внедрения

Соединения с общей формулой  $RT_{12}$  кристаллизуются с тетрагональной кристаллической структурой типа  $ThMn_{12}$  (см. Рис. 1). Редкоземельные атомы имеют одну кристаллографическую позицию 2a, атомы железа (или другого замещающего его элемента) располагаются в трех позициях: 8i, 8j и 8f. Для стабилизации данной структуры железо частично замещают другими элементами, такими как Si, Ti, V [3-10], Al [11-19] и др. Такие элементы в кристаллической решетке занимают позиции замещенных атомов железа. Замещение магнитного железа немагнитными элементами дает возможность регулировать намагниченность железной подрешетки. Обычно значения магнитного момента на один атом Fe находятся в интервале  $1,6 \mu_B < \mu_{Fe} < 2,1 \mu_B$  [4, 7, 10], то есть для соединений с высоким содержанием железа  $M_T > M_R$ . Для того, чтобы получить соотношение  $M_R > M_T$  необходимо значительное замещение атомов железа атомами других элементов.

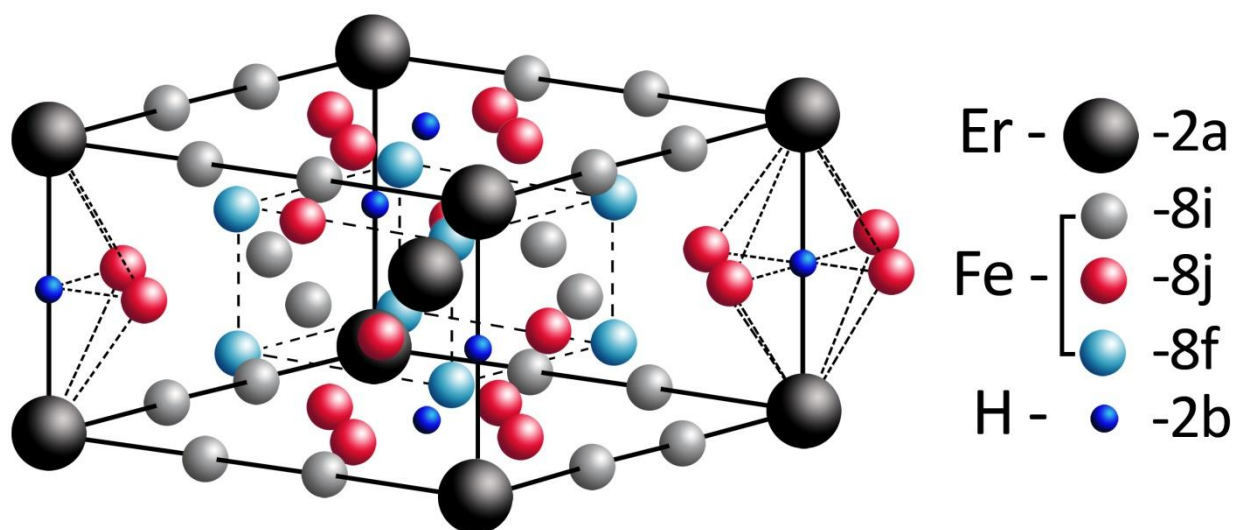
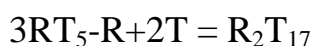


Рис. 1. Кристаллическая структура соединений типа  $RFe_{11}Ti$  и расположение атомов внедрения в ней на примере водорода.

При гидрировании или азотировании соединений  $R(Fe,T)_{12}$  их кристаллическая структура типа  $ThMn_{12}$  не изменяется. Атомы водорода и азота занимают междоузлия, то есть являются атомами внедрения и занимают позиции  $2b$ , располагаясь вдоль оси  $c$ . Известно [2], что соединения  $R(Fe,T)_{12}$  способны поглощать до 1 атома водорода и азота на формульную единицу. При такой концентрации происходит увеличение объема элементарной ячейки, которое составляет около 1 и 3 % для гидридов и нитридов, соответственно.

Кристаллическая структура соединений  $R_2T_{17}$  получается путем трансформации из гексагональной  $RT_5$  (типа  $CaCu_5$ ), которую можно описать как чередование атомных слоев двух типов: слоя атомов  $R$  и атомов  $T$  и слой, занятый только атомами  $T$ . Структура  $R_2T_{17}$  может быть получена из  $RT_5$  по следующей схеме:



Существует две модификации структуры  $R_2T_{17}$ : ромбоэдрическая типа  $Th_2Zn_{17}$  (пространственная группа  $R3m$  – см. Рис. 2) и гексагональная  $Th_2Ni_{17}$  (пространственная группа  $R6_3/mmc$  – см. Рис. 3), которые соответствуют легким и тяжелым редкоземельным элементам, соответственно. Соединения с  $Gd$  и  $Tb$  – пограничные между легкими и тяжелыми РЗМ – могут кристаллизоваться со смесью двух фаз с разными типами кристаллической решетки.

Из анализа литературных данных известно, что соединения  $R_2Fe_{17}$  могут поглощать до 5 атомов водорода и до 3 атомов азота на формульную единицу [20,21]. При этом, если концентрация поглощенных атомов легких элементов не превышает трех, то, согласно нейтроннографическим данным, происходит заполнение октаэдрических пустот, образованных атомами железа в позициях  $18f$  – для ромбоэдрической и  $12j$  – для гексагональной

модификаций. Атомы водорода и азота располагаются в базисной плоскости перпендикулярно оси  $c$  (т.е. наблюдается ситуация прямо противоположная той, которую имеется в соединениях  $RFe_{11}Ti$ ) [22].

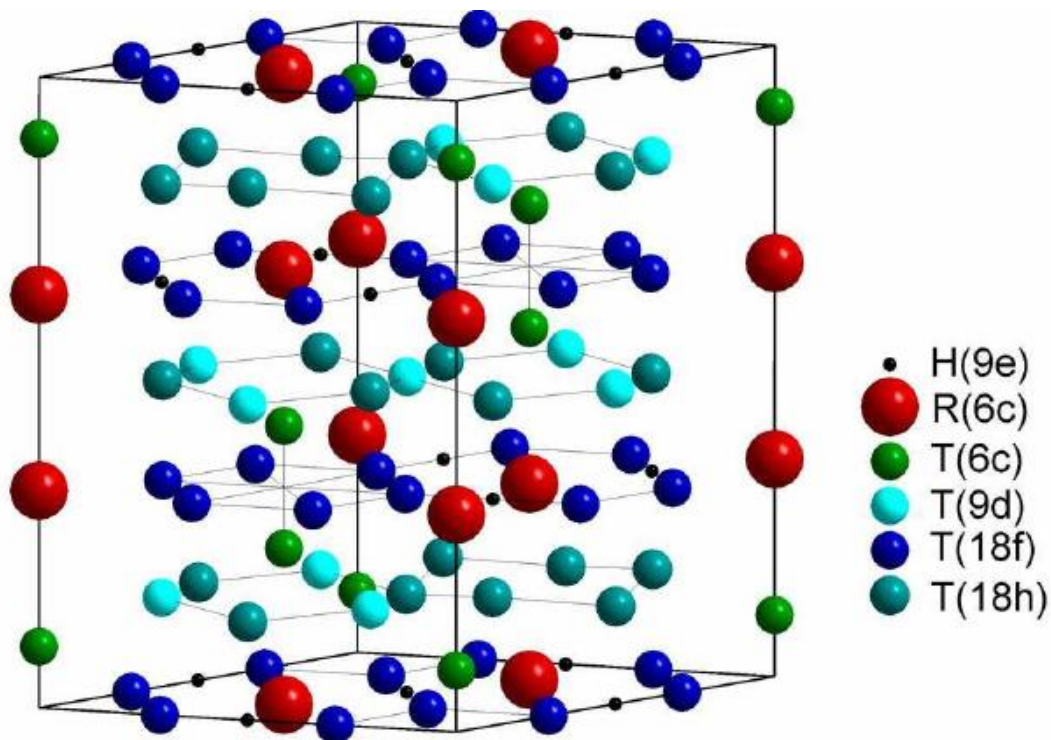


Рис. 2. Ромбоэдрическая кристаллическая структура соединений  $R_2Fe_{17}$  типа  $Th_2Zn_{17}$  и расположение атомов внедрения в ней на примере водорода (черные маленькие кружки).

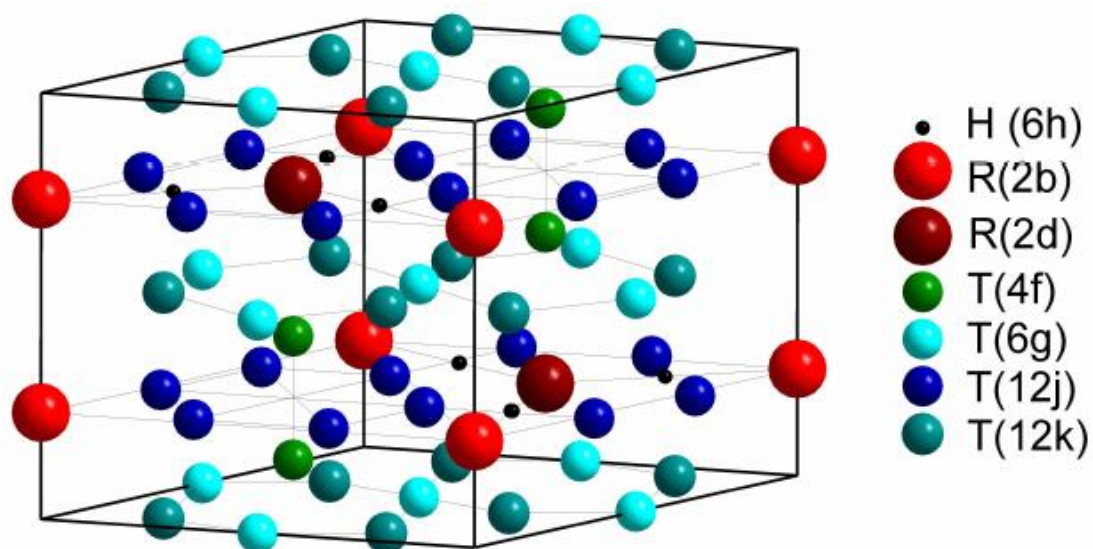
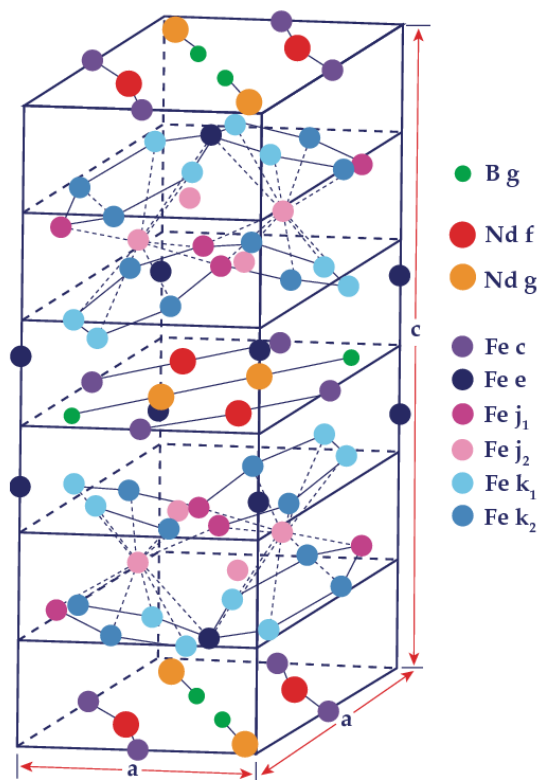


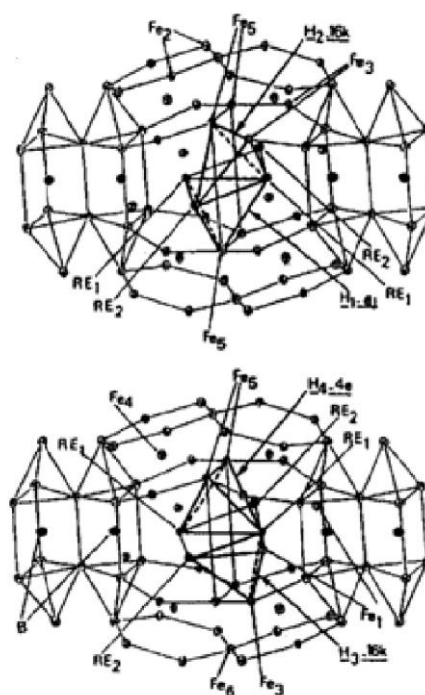
Рис. 3. Гексагональная кристаллическая структура соединений  $R_2Fe_{17}$  типа  $Th_2Ni_{17}$  и расположение атомов внедрения в ней на примере водорода (черные маленькие кружки).

В том случае, когда концентрация превышает 3 ат./форм. ед., наряду с октаэдрическими идет заполнение тетраэдрических междуузлий. В данной работе основная часть измерений была выполнена для соединений  $R_2Fe_{17}(H,N)_x$  для случая заполнения именно октаэдрических пустот, то есть  $x \leq 3$ , хотя для некоторых соединений (это возможно только для гидридов) будет рассмотрена и более полная картина, когда наряду с октаэдрическими будут заполняться и тетраэдрические пустоты.

Соединения  $R_2Fe_{14}B$  имеют тетрагональную кристаллическую структуру типа  $Nd_2Fe_{14}B$  с пространственной группой  $P4_2/mnm$  (см. Рис. 4) [2].



(a)



(б)



Рис. 4. Тетрагональная кристаллическая структура типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (а); окружение атомов водорода соседними атомами (б) [23].

Данный тип соединений способен поглощать до 5,5 атомов водорода на формульную единицу, что больше, чем для типов 1-12 и 2-17. Кроме того, другой отличительной особенностью соединений  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  является тот факт, что они легко поглощают водород даже из воздуха при нормальных условиях. Расширение кристаллической решетки происходит за счет увеличения как параметра  $a$ , так и параметра  $c$ . Увеличение объема элементарной ячейки при гидрировании составляет 1,1 Å в расчете на каждый атом водорода.

### 1.2. Магнитные структуры. Обменные взаимодействия в R-Fe соединениях

Магнитную структуру перечисленных выше соединений можно рассматривать в модели двухподрешеточного магнетика, при этом соединения с легкими редкоземельными металлами имеют ферромагнитную структуру, а соединения с тяжелыми редкоземельными металлами – ферримагнитную.

В двухподрешеточном магнетике имеет место три вида обменных взаимодействий: между редкоземельными ионами, между редкоземельными и 3d ионами, между 3d ионами. Известно, что обменное взаимодействие – это квантово-механическое явление связывания магнитных моментов. Можно также выделить несколько типов обменного взаимодействия в зависимости от расстояния между взаимодействующими магнитными моментами и их ближайшего окружения.

#### Прямое обменное взаимодействие

Данный тип взаимодействия – это взаимодействие ближайших соседей – было впервые предложено для описания молекулы водорода в модели Хейтлер-Лондона. Прямое обменное взаимодействие в твердых телах возникает между электронами магнитных атомов, находящихся в соседних

позициях кристаллической решетки в том случае, когда есть значительное перекрытие соответствующих орбиталей.

Энергия обменного взаимодействия между двумя электронами может быть описана гамильтонианом Гайзенберга:

$$H_{ij}^{ex} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j \quad (1)$$

Где  $S_i$  и  $S_j$  – спиновые моменты ближайших соседей,  $J_{ij}$  – обменный интеграл, убывающий с увеличением расстояния. При  $J > 0$  минимум обменной энергии соответствует параллельному упорядочению спинов, а при  $J < 0$  – антипараллельному упорядочению. Также Гайзенберг показал, что эффективное молекулярное поле Вейсса  $H_m$  есть ни что иное, как обменное взаимодействие, которое действует на магнитные спины в определенной позиции:

$$H^{ex} = -g\mu_B \sum_{i,j} S_i H_m \quad (2)$$

Данная модель дает качественное объяснение ферро- и антиферромагнитного упорядочения в твердых телах, однако, имеет ограниченную область применения, особенно в металлических системах. Оценка температуры Кюри для металлов согласно этой модели:

$$T_c = 2ZJ_{i,j}S(S + 1)/3k_B \quad (3)$$

где  $Z$  – число ближайших соседей.

Такая оценка обычно дает на порядок более низкие значения относительно экспериментально наблюдаемых.

Полу-феноменологическое описание зависимости обменного интеграла от межатомных расстояний [24-26] показывает, что знак  $J$  для 3d-переходных металлов зависит от соотношения межатомного расстояния  $r_{ab}$  и радиуса не полностью заполненной d-оболочки  $r_d$ . Поведение 3d-металлов можно

предсказать, используя кривую Бете-Слейтера (см. Рис. 5) [27]. Было показано, что обменный интеграл для Fe изменяет знак, когда расстояние между атомами  $d_{Fe-Fe} < 2,5 \text{ \AA}$ .

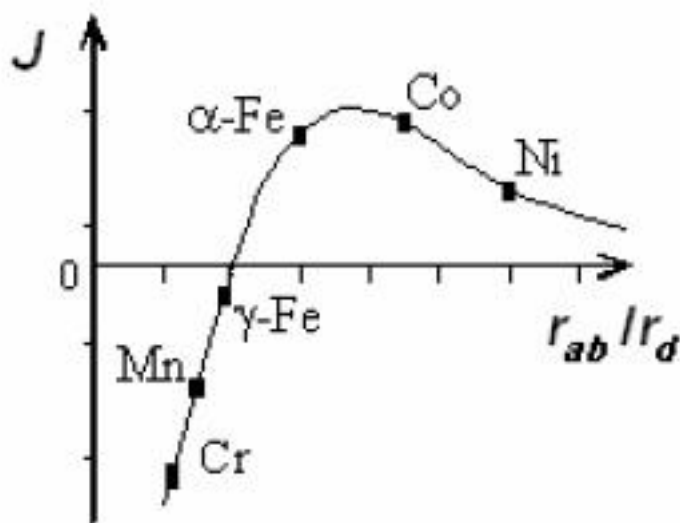


Рис. 5. Кривая Бете-Слейтера для 3d-переходных металлов [24].

### Супер-обменное взаимодействие.

Данное взаимодействие было предложено с целью объяснения магнитного упорядочения в материалах с магнитными атомами, разделенными немагнитными анионами, такими как  $O^{2-}$ ,  $F^{2-}$  и др. [28]. Взаимодействие зависит от перекрытия d- и f- орбиталей магнитных катионов и s- и/или p-орбиталей анионов. Важным следствием данной модели является учет пространственной анизотропии 3d и 2p электронных орбит [29].

### Косвенное обменное взаимодействие.

Данный тип взаимодействия возникает между локализованными магнитными моментами, которые не имеют прямого перекрытия между 4f (или 5f в случае тяжелых актинидов) орбиталями. Взаимодействие носит название РККИ взаимодействия дальнего порядка в честь Рудермана, Киттеля, Касуи и Йошиды [30-32]. Главную роль здесь играют 5d и 6s электроны проводимости R-ионов, поляризованные при появлении в

окрестности магнитного иона. Электронная плотность осциллирует по знаку и падает с увеличением расстояния от магнитного иона по закону  $1/r_{ij}^3$ .

### 1.3. Магнитокристаллическая анизотропия интерметаллических соединений на основе редкоземельных металлов с железом. Магнитные фазовые диаграммы

Магнитокристаллическая анизотропия (МКА) – это анизотропия магнитных свойств вдоль разных кристаллографических направлений в кристаллах [33, 34]. МКА ферро- и ферримагнетиков обусловлена зависимостью свободной энергии от направления вектора спонтанной намагниченности по отношению к кристаллографическим осям. Конкретное выражение для энергии магнитной анизотропии зависит от симметрии кристалла. Для одноосного кристалла магнитная анизотропия может быть представлена в виде ряда по четным степеням  $\sin \theta$ . Например, в случае гексагональных кристаллических структур  $E_a$  имеет вид [35]:

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K'_3 \sin^6 \theta \cos 6\varphi \quad (4)$$

а в случае тетрагонального кристалла [36]:

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + (K_2 + K'_2 \cos 4\varphi) \cdot \sin^4 \theta + (K_3 + K'_3 \cos 4\varphi) \cdot \sin^6 \theta \quad (5)$$

где  $\theta$  - угол между направлением вектора намагниченности и осью  $c$  [001],  $\varphi$  - угол между проекцией вектора намагниченности на базисную плоскость и осью  $a$  [100]. Величины  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  называют первой, второй и третьей константами анизотропии, соответственно. Иногда их также называют константами анизотропии второго, четвертого и шестого порядка, соответственно, а  $K'_2$  и  $K'_3$  – константами анизотропии в базисной плоскости.

Уравнения (4) или (5) определяют направление вектора спонтанной намагниченности по отношению к кристаллографическим осям в отсутствие внешнего магнитного поля. Если анизотропией в базисной плоскости можно

пренебречь, то энергия МКА определяется более простым выражением  $E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta$  [37].

В зависимости от соотношения значений констант анизотропии может реализовываться три разных типа магнитной анизотропии:

1. ось легкого намагничивания (ОЛН) – состояние, при котором магнитный момент ориентирован вдоль оси с;
2. плоскость осей легкого намагничивания (ПОЛН) – вектор намагниченности ориентирован в базисной плоскости, перпендикулярно к оси с;
3. легкий конус, когда вектор намагниченности ориентирован под углом к оси с.

Последний случай реализуется при условии, когда значение констант анизотропии более высокого порядка соизмеримы с величиной  $K_1$ . В приближении  $K_3 = 0$ , состояние типа ОЛН реализуется при условии  $K_1 > 0$ ,  $K_2 > -K_1$ ; легкий конус при  $K_1 < 0$ ,  $K_2 > -K_1/2$ . В остальных случаях существует состояние типа ПОЛН.

Наглядно реализация этих состояний представляют в виде магнитных фазовых диаграмм. На Рис. 6 приведены магнитные фазовые диаграммы для соединений типа  $R_2Fe_{14}V$  и их гидридов  $R_2Fe_{14}VH_x$  ( $x = 2,5$ ) [2].

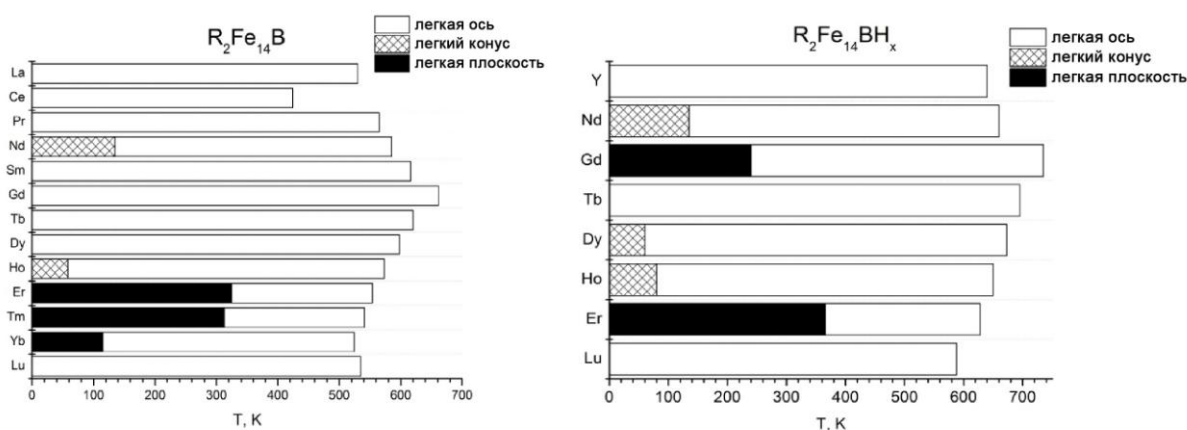


Рис. 6. Магнитные фазовые диаграммы соединений типа  $R_2Fe_{14}V$  и их гидридов.

Из Рис. 6 видно, что в ряде соединений  $R_2Fe_{14}B$  с Nd, Ho, Er, Tm и Yb наблюдается спонтанные спин-переориентационные переходы, при которых меняется тип магнитной анизотропии при изменении температуры. Также из Рис. 6 видно, что гидрирование может оказывать значительное влияние на тип и температуру спонтанных спин-переориентационных переходов. Видно, что при гидрировании температуры Кюри соединений возрастают.

Значения констант анизотропии определяют ход кривых намагничивания вдоль главных кристаллографических направлений. Из экспериментально измеренных кривых намагничивания можно определить значения констант анизотропии. Уравнение для энергии магнетика во внешнем магнитном поле будет выглядеть следующим образом:

$$E = E_a - H M_S \cos \delta, \quad (6)$$

где первый член определяет энергию анизотропии,  $H$  – величина внешнего магнитного поля,  $M_S$  – величина спонтанного магнитного момента и  $\delta$  – угол между внешним магнитным полем и направлением вектора намагниченности. Наиболее информативной является кривая намагничивания вдоль трудного направления.

В целом, зависимости  $M(H)$  могут быть довольно сложными и могут содержать скачкообразные изменения  $M$  в некоторых полях, которые называются критическими. С полной классификацией таких переходов первого рода и нахождением условий их существования можно ознакомиться в обзоре Asti [38].

Для соединений, в которые входят редкоземельные элементы и переходные металлы, анизотропию этих двух систем обычно рассматривают отдельно (двухподрешеточная модель), что связано с разной природой возникновения анизотропии для редкоземельных и переходных металлов. Константы МКА можно представить в следующем виде:

$$K_j = K_{jR} + K_{jFe}, \quad (7)$$

где  $K_{jR}$  и  $K_{jFe}$  - константы анизотропии редкоземельной и железной подрешеток, соответственно.

При изучении анизотропии 4f - 3d систем обычно предполагается, что анизотропия 3d- системы в соединениях с магнитными РЗ элементами, Lu и Y одинакова. Для 3d-переходных металлов магнитные свойства определяются спиновой составляющей магнитного момента электронов. Одной из причин, сильно усложняющих точное определение констант магнитной анизотропии, является то, что для магнетиков, в которых можно выделить две (и более) подрешеток, приходится учитывать взаимодействие между подрешетками и возможную неколлинеарность направлений магнитных моментов разных подрешеток во внешнем поле [39].

Основной механизм формирования магнитокристаллической анизотропии связан с кристаллическим полем, действующим на РЗ ион в месте его расположения в кристалле, потенциал которого  $V(r)$  создается зарядами соседних ионов. Электронные состояния РЗ ионов зависят от симметрии и величины кристаллического поля и обменного поля, действующего на редкоземельный ион со стороны 3d подрешетки. Кристаллическое поле снимает вырождение по энергии, имеющееся в свободном состоянии РЗ иона. Расщепление энергетических уровней определяется симметрией окружения и величиной поля. В предположении, что орбитали 4f-электронов не перекрываются с соседними, потенциал  $V(r)$  удовлетворяет уравнению Лапласа и его можно разложить в ряд по сферическим гармоникам  $Y_n^m$ :

$$V(r) = \sum_n \sum_{m=-n}^n A_{nm} r^n Y_n^m(\theta, \varphi) = \sum_{n, |m| < n} V_n^m \quad (8)$$

где  $A_{nm}$  – коэффициенты кристаллического поля,  $r$  – радиусы 4f-электронов,  $Y_n^m(\theta, \varphi)$  - нормированные сферические гармоники.

Определение параметров кристаллического поля является одной из основных задач физики твердого тела. Способ их определения, который использован в данной работе, подробно описан в Главе 3.

#### **1.4. Индуцированные сильные магнитным полем спин-переориентационные переходы в редкоземельных интерметаллидах**

Создание высоких магнитных полей является весьма сложной технической проблемой. В случае квазистатических магнитных полей максимальные значения напряженности, доступные ученым для проведения исследований, составляют около 15 Тл. Квазистатические магнитные поля, как правило, предпочтительней при изучении магнитных свойств, особенно, магнитотвердых материалов, так как протекание процессов перемагничивания происходит не мгновенно, а требует некоторого времени. Однако исследования материалов в магнитных полях более 15 Тл могут дать гораздо больше информации об их физических свойствах. Получить такие большие поля в настоящее время удается только в импульсном режиме. Максимальные значения напряженности импульсного магнитного поля, доступного ученым для проведения исследований на настоящий момент составляет около 100-120 Тл [40]. Такие уникальные эксперименты являются разовыми ввиду их большой стоимости и технических сложностей. Относительно доступными и стабильными являются эксперименты в полях до 60 Тл, реализованные в нескольких лабораториях в мире [41,42]. Поэтому в литературе количество работ, описывающих такие эксперименты, немного. Из них доля, посвященная изучению редкоземельных интерметаллидов в высоких магнитных полях, совсем мала.

Наибольший интерес для таких измерений представляют редкоземельные интерметаллиды с тяжелыми РЗМ, так как они являются ферримагнитными – магнитные моменты подрешетки железа и подрешетки РЗМ в них антипараллельны. Приложение же достаточно сильного магнитного поля приводит к нарушению этого антипараллельного порядка,



магнитные моменты начинают вращаться и стремятся выстроиться параллельно друг другу и приложенному внешнему магнитному полю (см. Рис. 7).

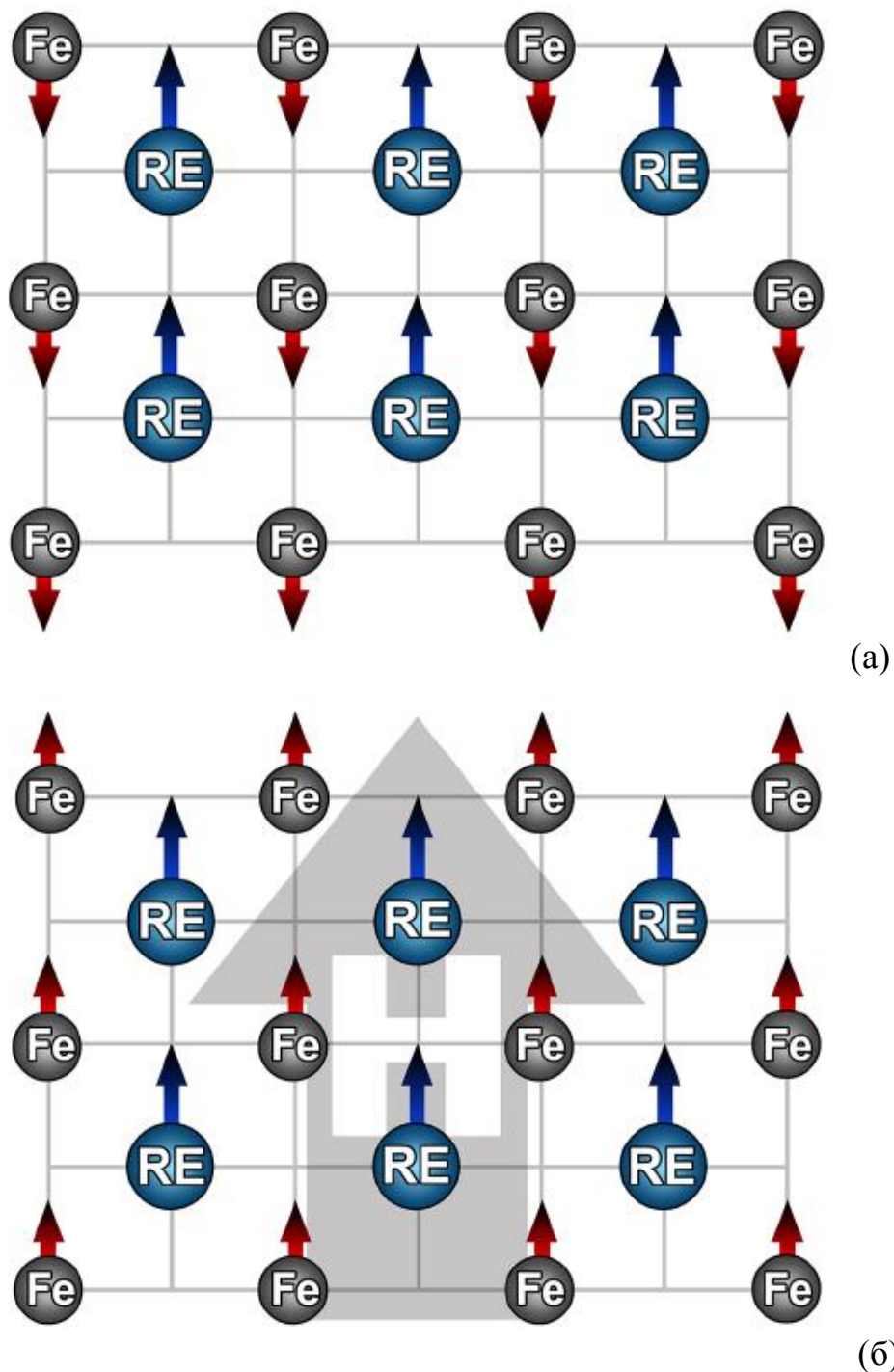


Рис. 7. Магнитная структура ферримагнетика без приложения внешнего поля (а) и в сильном магнитном поле, индуцирующем ферромагнитное состояние (б).

Вращение магнитных моментов может происходить скачком или плавно в зависимости от соотношения вкладов, составляющих полную энергию магнетика:

$$\Phi(M_T, M_R, H) = \lambda M_T \cdot M_R - \mu_0 H \cdot (M_T + M_R) + E_a^T + E_a^R. \quad (9)$$

где  $M_T$  – магнитный момент подрешетки железа,  $M_R$  – магнитный момент подрешетки РЗМ,  $H$  – внешнее магнитное поле,  $\lambda$  – обменный параметр.

Для гексагонально магнетика с анизотропией типа ПОЛН выражение для полной энергии может быть записано так:

$$\begin{aligned} \Phi(\alpha, \beta) = \lambda M_T M_R \cos(\alpha + \beta) - \mu_0 H M_T \cos \alpha \\ - \mu_0 H M_R \cos \beta - |K_{4R}| \cos 6\beta. \end{aligned} \quad (10)$$

Введем следующие параметры:

$$h = \frac{\mu_0 H}{\lambda M_T}, \quad \varphi = \frac{\Phi}{\lambda M_T^2}, \quad \kappa = \frac{|K_{4R}|}{\lambda M_T^2}, \quad m = \frac{M_R}{M_T}. \quad (11)$$

В зависимости от соотношения параметров (11) кривая намагничивания может иметь разный вид. На Рис. 8 представлены два предельных случая  $k = 0$  (то есть межподрешеточная обменная энергия значительно выше энергии анизотропии) и  $\infty$  (то есть энергия анизотропии значительно больше энергии межподрешеточного обменного взаимодействия) при соотношении намагниченностей РЗМ и железной подрешеток  $m = 0,49$ .

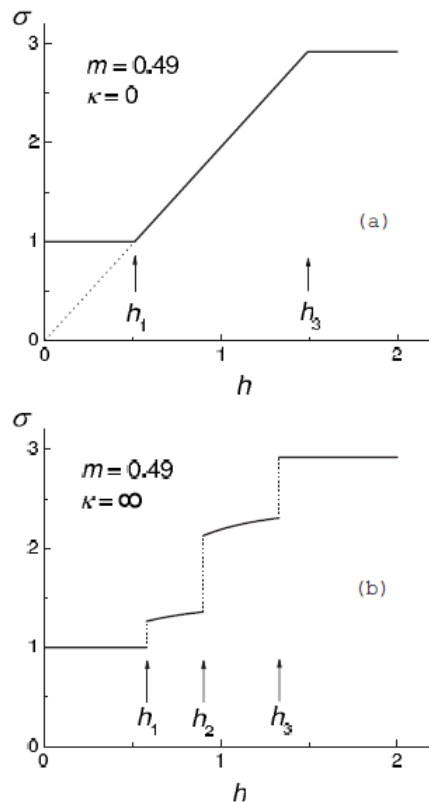


Рис. 8. Вид кривых намагничивания для двух предельных случаев:  $k = 0$  (а);  $k = \infty$  (б).

Итак, вид кривой намагничивания в высоких магнитных полях определяется, прежде всего, соотношением между вкладами от межподрешеточного обменного взаимодействия и магнитокристаллической анизотропии [43].

Большая часть имеющихся в настоящее время в литературе работ по исследованию редкоземельных интерметаллидов в высоких магнитных полях проведена на оборудовании, позволяющем проводить измерения в импульсных полях до 60 Тл. В данной работе описана методика (Глава 2) и приведены результаты экспериментов (Главы 3-5), проведенных на оборудовании, которым располагает Лаборатория высоких магнитных полей (Дрезден, Германия) [41].

Для получения полной информации о внутренних параметрах редкоземельных интерметаллидов измерения целесообразно проводить на

монокристаллических образцах, предварительно ориентированных относительно кристаллографических осей. И так как получение монокристаллических гидридов редкоземельных интерметаллидов также является достаточно сложной экспериментальной задачей, то основные работы по исследованию таких интерметаллических соединений в высоких магнитных полях выполнены на исходных монокристаллических образцах без атомов внедрения и порошковых гидридах.

В литературе известны данные по высокополевому поведению намагниченности ферромагнитных соединений  $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$  и  $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$  [44]. Получить индуцированное ферромагнитное состояние, то есть полностью развернуть магнитные моменты подрешеток вдоль внешнего поля на этих соединениях не удалось ввиду недостаточности поля в 60 Тл. Также индуцированное ферромагнитное состояние не наблюдалось и в соединениях  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$  [43] и  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$  [42]. Для соединения  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$  при измерениях вдоль оси легкого намагничивания наблюдалось два скачка намагниченности (см. Рис. 9).

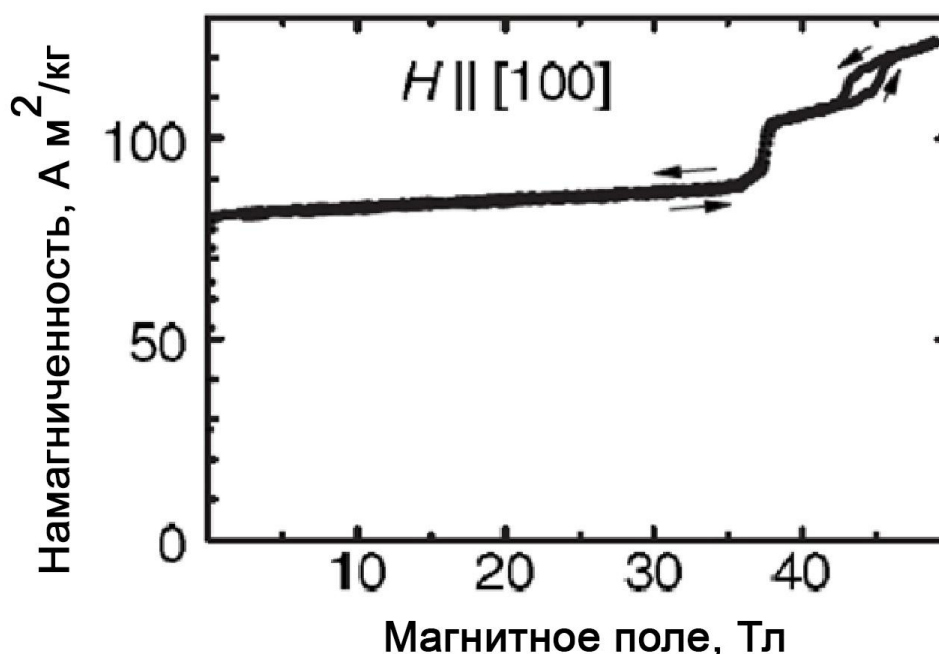


Рис. 9. Кривая намагничивания  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$  вдоль кристаллографической оси [100] (оси легкого намагничивания) при температуре  $T = 4,2$  К.

Первый скачок является наиболее информативным, поскольку свидетельствует о начале процесса вращения магнитных моментов подрешеток под действием внешнего магнитного поля. Схематично этот процесс представлен на Рис. 10 и Кузьминым в работе [43] получена формула (12), позволяющая оценивать величину межподрешеточного обменного взаимодействия по величине скачка намагниченности и критическому полю, при котором этот скачок наблюдается.

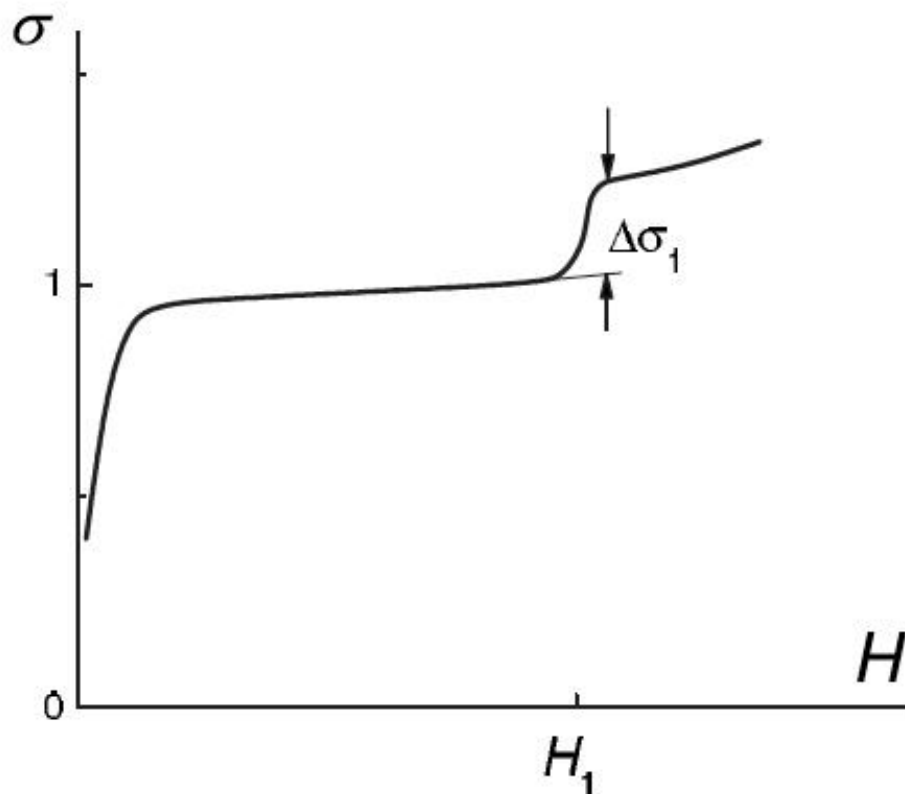


Рис. 10. Схематическое изображение кривой намагничивания ферримагнетика в высоких магнитных полях со скачком намагниченности  $\Delta\sigma$ .

$$h_1 = h_{C_1}(m) + \Delta\sigma_1 \left[ \frac{1-m}{1-m/4} - h_{C_1}(m) \right] \frac{2-m+m^2/2}{m(1-m/4)} \quad (12)$$

Здесь все обозначения соответствуют формуле (11).

Явление индуцированного внешним магнитным полем ферромагнетизма удалось наблюдать на соединениях с тулием, а именно:  $Tm_2Co_{17}$  [45] (см. Рис. 11) и  $Tm_2Fe_{14}V$  [40] (см. Рис. 12). Последняя работа интересна тем, что описывает эксперимент и его результаты в полях до 100 Тл.

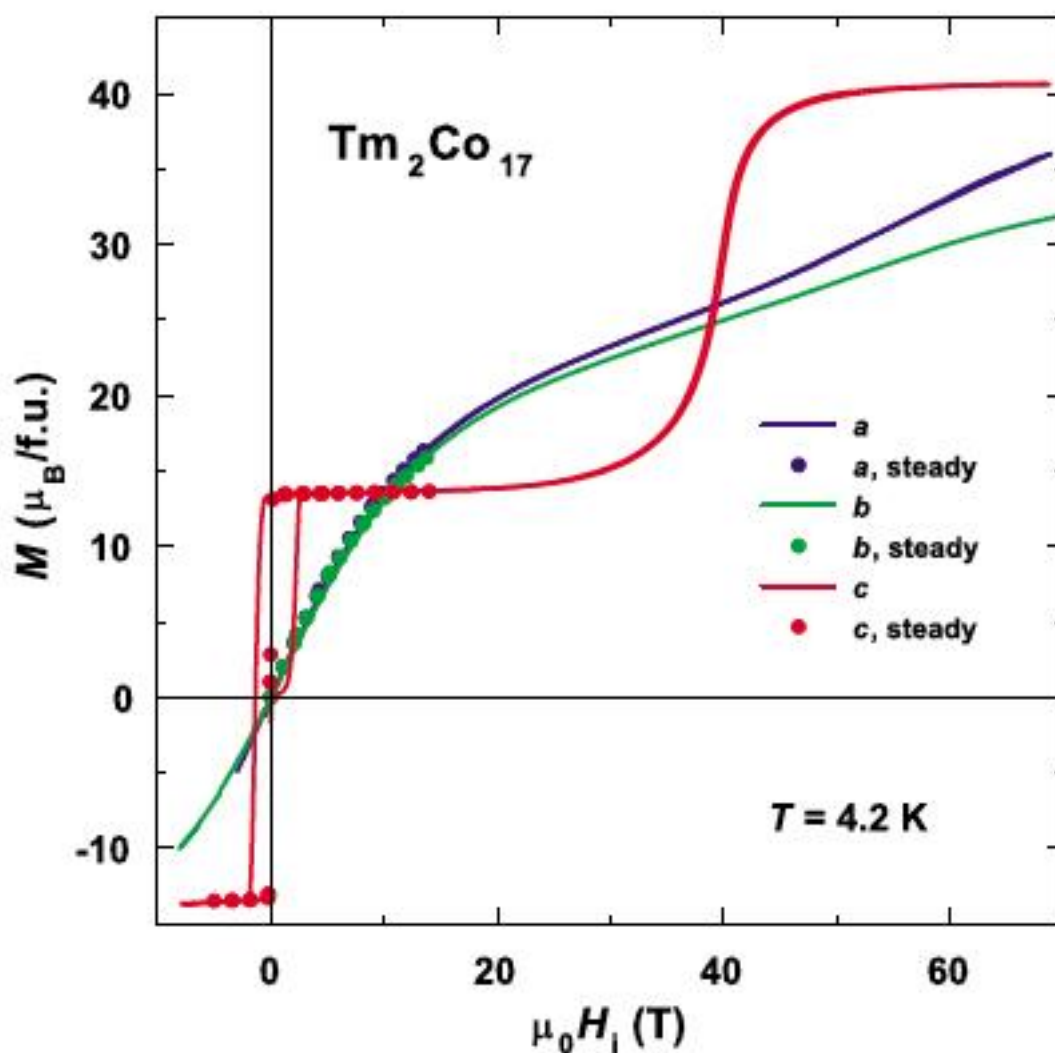


Рис. 11. Кривые намагничивания  $Tm_2Co_{17}$  вдоль различных кристаллографических осей при температуре  $T = 4,2$  К.

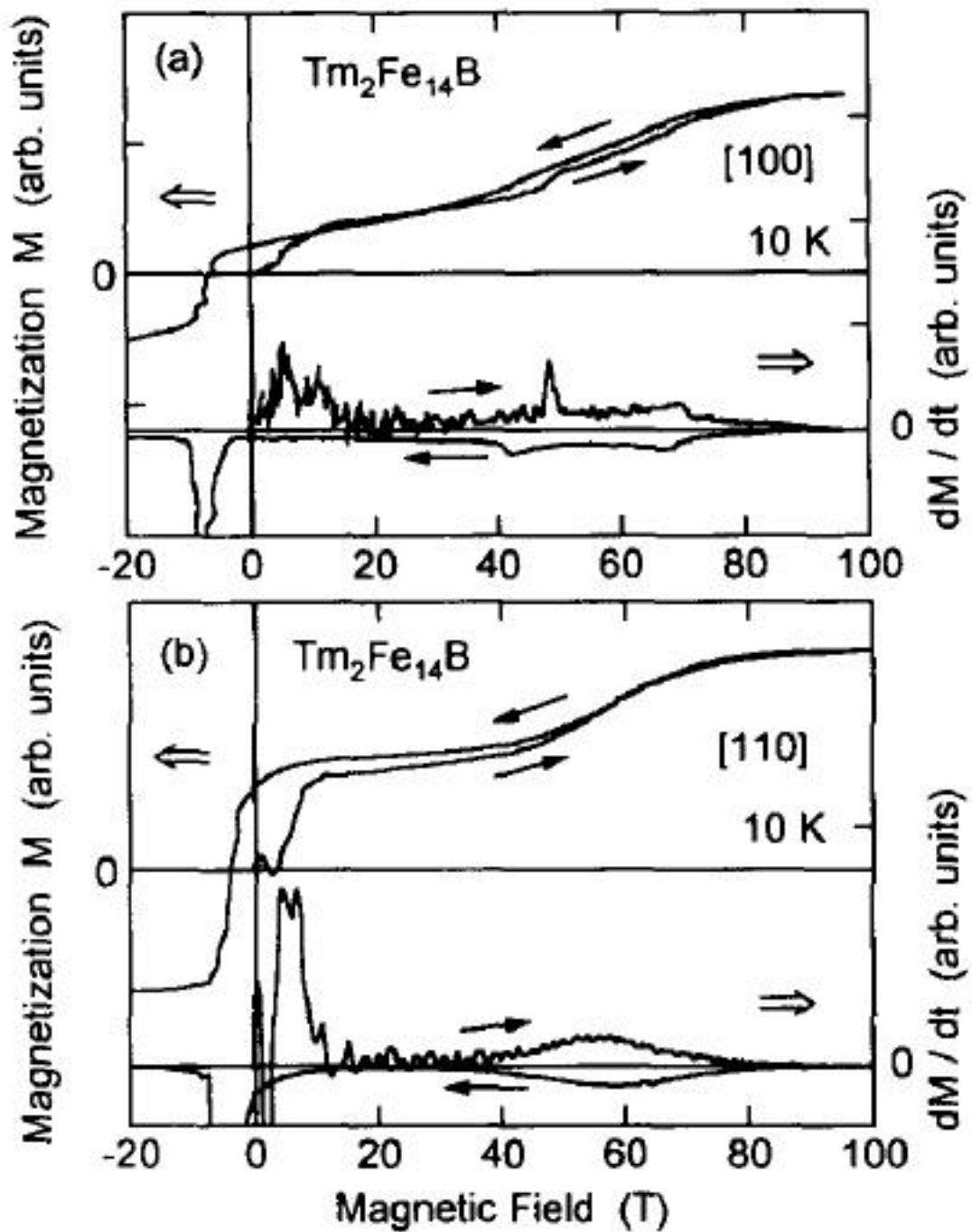


Рис. 12. Кривая намагниченности монокристалла  $Tm_2Fe_{14}B$  при температуре 10 К и ее производная по времени. Показаны зависимости для двух кристаллографических направлений: [100] (a), [110] (b).

Также в работе [40] было изучено соединение  $Dy_2Fe_{14}B$  в импульсных полях до 120 Тл (см. Рис. 13).

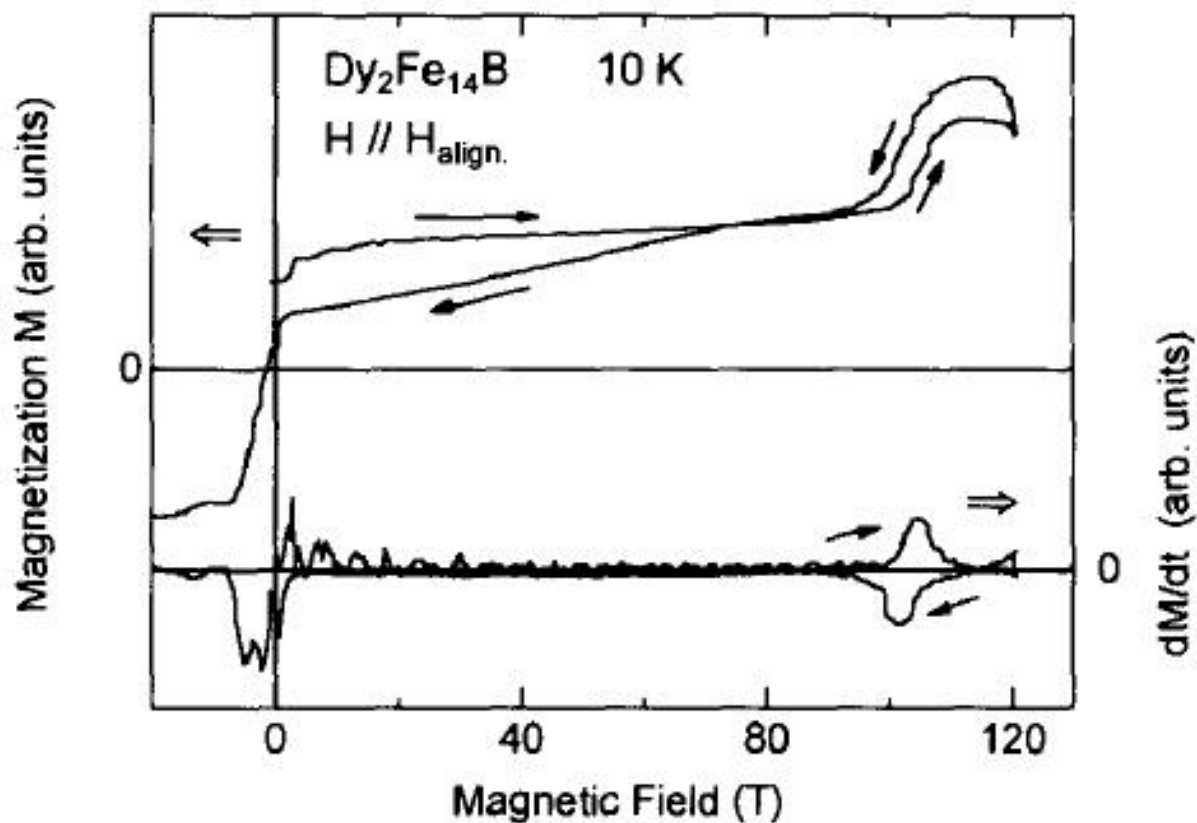


Рис. 13. Кривая намагниченности монокристалла  $Dy_2Fe_{14}B$  при температуре 10 К и ее производная по времени.

Для данных соединений  $Dy_2Fe_{14}B$  и  $Tm_2Fe_{14}B$  было проведено теоретическое моделирование магнитных свойств в высоких полях по методике расчета, подробно описанной в работе [46] (см. Рис. 14 и 15).



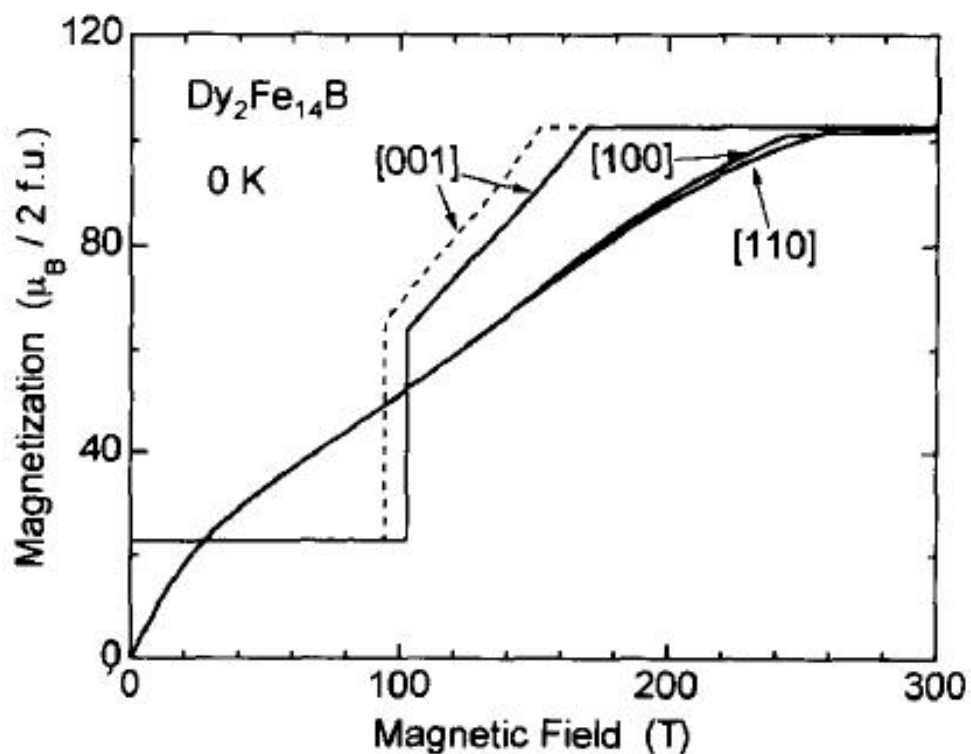


Рис. 14. Рассчитанные кривые намагничивания  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  при температуре  $T = 0 \text{ K}$  с различными значениями параметра молекулярного поля:  $\mu_B H_m/k = 145 \text{ K}$  (пунктирная кривая) и  $160 \text{ K}$  (сплошная кривая).

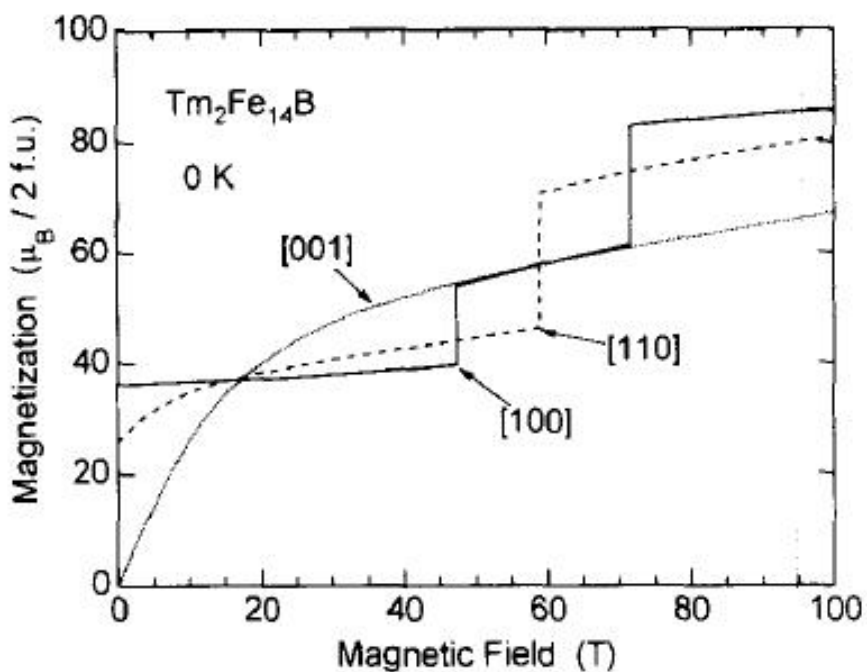


Рис. 15. Рассчитанные кривые намагничивания  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  при температуре  $T = 0 \text{ K}$  с параметром молекулярного поля  $\mu_B H_m/k = 145 \text{ K}$ .

В соединении  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ , в отличие от соединения с кобальтом  $\text{Tm}_2\text{Co}_{17}$ , полей в 60 Тл недостаточно для достижения индуцированного ферромагнитного состояния [47] (см. Рис. 16).

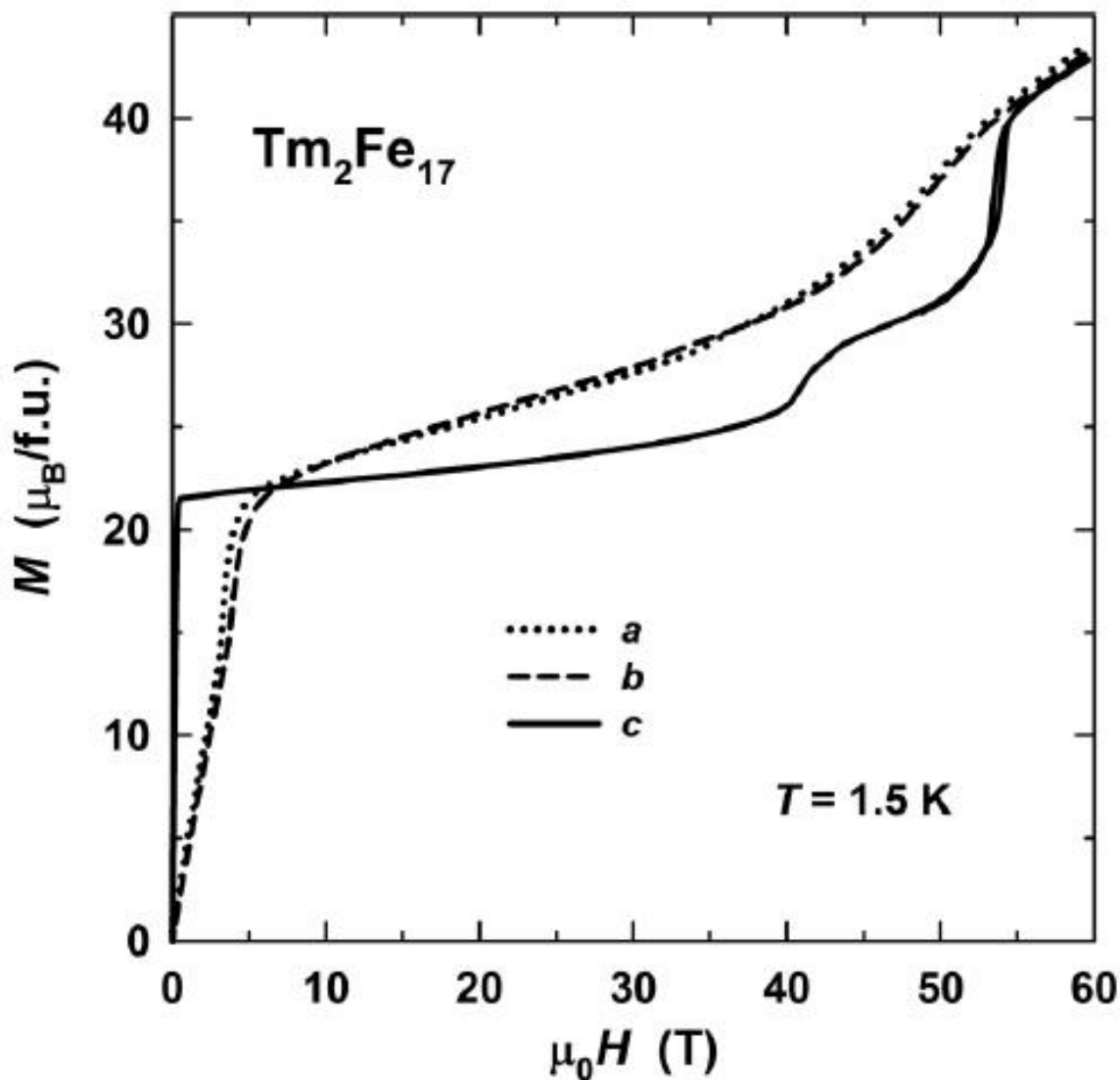


Рис. 16. Кривые намагничивания  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  вдоль различных кристаллографических осей при температуре  $T = 1,5 \text{ K}$ .

Теоретические подходы к описанию таких экспериментальных данных даны в работах [48-50].

## **1.5. Редкоземельные интерметаллиды с элементами внедрения как перспективные магнитотвердые материалы**

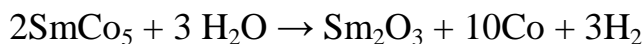
### **1.5.1 Влияние водорода на магнитные свойства соединений РЗМ-переходный металл**

Из всех элементов периодической системы водород обладает наименьшим радиусом, в результате чего облегчается образование твердых растворов внедрения, когда примесный атом занимает существующие в структуре полости. В середине 50<sup>х</sup> годов Реми [51] провел классификацию всех гидридов, разделив их на:

- Ионные (солеобразные) гидриды, например LiH
- Ковалентные, молекулярные гидриды, например  $\text{CH}_4\text{AlH}_3$
- Металлические гидриды

Ионные и металлические гидриды не имеют четкой границы раздела. Практически все переходные металлы могут образовывать гидриды металлического типа, однако некоторые из них устойчивы только при чрезвычайно высоких давлениях. К концу 50<sup>х</sup> годов было известно, что интерметаллические соединения способны поглощать большое количество водорода, однако детальные исследования структуры получаемых гидридов были произведены намного позднее. В конце 60<sup>х</sup> годов наибольшее внимание исследователей было сфокусировано на соединении  $\text{SmCo}_5$ , обладающем наивысшими в то время магнитными свойствами. Одна из самых больших проблем заключалась в сильном падении коэрцитивной силы магнитов из порошков  $\text{SmCo}_5$  при длительном воздействии влажного воздуха. Было также известно, что магнитные свойства  $\text{SmCo}_5$  улучшаются после химического полирования (травления) частиц сплава. Как показал в 1967 году Зийлстра [52], основным процессом при химическом полировании является удаление поверхностных дефектов, на которых возникают зародыши перемагничивания. Однако при травлении сплавов РЗМ и при самопроизвольном окислении исходного интерметаллида выделяется

некоторое количество водорода, которое поглощается неокисленным сплавом:



Чтобы проверить возможное влияние водорода на магнитные свойства  $\text{SmCo}_5$ , в 1969 году Зийлстра и Вестендорп подвергли интерметаллид гидрированию [53], в результате чего и был синтезирован гидрид  $\text{SmCo}_5\text{H}_{2,5}$ . Было обнаружено, что коэрцитивная сила сплава резко падает от 12 кЭ до 1 кЭ после гидрирования. Для исследования структуры гидрида  $\text{SmCo}_5\text{H}_{2,5}$  методом ядерного магнитного резонанса требовалось найти немагнитный аналог  $\text{SmCo}_5$ , и в 1970 году Ван Вучем и Куйперсом было открыто соединение  $\text{LaNi}_5$  [54], обладающее высокими водородсорбционными свойствами. Открытие этого соединения сильно активизировало изучение гидридов сплавов редкоземельных и переходных металлов. И хотя изначально преследовалась цель получить соединение, способное обратимо поглощать большое количество водорода, исследования гидридов привели к изучению влияния элементов внедрения на магнетизм РЗМ сплавов и, в конце концов, к открытию нового типа магнитотвердых материалов.

Итак, первыми детальному изучению подверглись соединения  $\text{RT}_5$ . В 1973 году Куйперс исследовал магнитные свойства гидридов  $\text{LaCo}_5$ ,  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{NdCo}_5$  [55]. В работе было показано, что удельный магнитный момент атомов кобальта падает с увеличением количества поглощенного водорода. В 1974-1975 годах Буроу, Ван Малом и др. были синтезированы гидриды соединений РЗМ и переходных металлов практически всех известных стехиометрических составов [56,57]. В работе [58] Бушоу было показано, что образование гидридов происходит тем легче, чем менее устойчивым является исходное соединение. В 1976-1977 годах Бушоу, Шервуд и др. провели исследования магнитных свойств всех синтезированных гидридов. Исследования подтвердили, что при гидрировании соединений  $\text{R-Co}$  наблюдается уменьшение магнитного момента и температуры Кюри [59]. Однако неожиданностью явилось резкое увеличение удельной

намагниченности и температур Кюри большинства исследованных сплавов с железом [60]. Бушоу предположил, что необычное поведение гидридов соединений железа связано с увеличением размера кристаллической ячейки, происходящем при гидрировании [61]. Обратный эффект – уменьшение температур Кюри сплавов с железом под давлением – был уже ранее исследован Бушоу в 1974 году [62]. Таким образом, интерполяция магнитных свойств исходных интерметаллидов в область «отрицательных давлений» (увеличение объема ячейки) позволила связать изменение температуры Кюри гидридов R-Fe-H с изменением зонной структуры 3d-атомов железа при увеличении расстояния между ионами Fe.

В результате вышеупомянутых исследований стало ясно, что внедрением водорода можно улучшить магнитные характеристики только соединений железа. С точки зрения магнитных материалов наибольший интерес представляли соединения с большим содержанием железа, начиная с  $R_2Fe_{17}$ ,  $RTiFe_{11}$ ,  $R_6Fe_{23}$ ,  $R_2Fe_{14}V$  и другие. Соединения со стехиометрией 2:17 к середине 80<sup>х</sup> годов являлись наиболее изученными. Они обладали двумя основными недостатками – низкой температурой Кюри и магнитокристаллической анизотропией типа «легкая плоскость». Как показали исследования Бушоу [60], при гидрировании этих соединений можно ожидать повышения температуры Кюри. В 1988 году Кои, Донелли и др. [63] исследовали изменения магнитных свойств при гидрировании соединений  $Nd_2Fe_{17}$  и  $Sm_2Fe_{17}$ . Ими было найдено, что в результате внедрения водорода температура Кюри увеличивается почти на 140°C, однако тип анизотропии остается плоскостным. Низкая коэрцитивная сила получаемых гидридов привела к тому, что соединения с внедрением водорода фактически были использованы как удобный лабораторный материал при исследовании магнитных свойств соединений РЗМ и переходных металлов. Синтезируя частично прореагировавший продукт, можно было варьировать параметры элементарной ячейки и, соответственно, изучать вклады различных атомов в итоговые магнитные свойства. Однако

способность соединений РЗМ обратимо взаимодействовать с водородом все-таки получила применение в производстве постоянных магнитов, главным образом, как одна из стадий обработки магнитотвердых материалов.

### 1.5.2 Водородное диспергирование

Внедрение водорода в кристаллическую решетку металлов приводит к значительным напряжениям в структуре, образованию микротрещин и общему охрупчиванию. Поглощение водорода является обратимым процессом, и многократное повторение циклов абсорбции-десорбции водорода приводит к разрушению литых сплавов в мелкий порошок. Водородное диспергирование является достаточно дешевым процессом, позволяющим получать тонкие порошки магнитных материалов с размерами частиц, близкими к однодоменным. При этом величина остаточных напряжений в частицах сплава гораздо меньше, чем при механической деструкции [64]. В 1978 году Харрис и соотр. запатентовал процесс водородного диспергирования при производстве спекаемых магнитов и магнитов со связкой (пластмагниты) на основе  $\text{SmCo}_5$  и других магнитных материалов [65]. В этой работе было показано, что побочным процессом при обработке водородом является восстановление оксидной пленки, покрывающей частицы сплава, что улучшает его магнитные характеристики. Кроме того возрастает коррозионная стойкость обработанных сплавов. В 1984 году Харрис изучил диспергирование магнитных сплавов со стехиометрией 2:17. В отличие от сплавов  $\text{SmCo}_5$  соединения  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{8,92}$  подвергаются гидрированию только при температурах выше  $200^\circ\text{C}$  [66]. Другим отличием является то, что гидриды соединений  $\text{R}_2\text{T}_{17}$  устойчивы при комнатных температурах.

Как было сказано выше, внедрение водорода в кобальтосодержащие сплавы приводит к снижению температуры Кюри и удельного магнитного момента. Однако при температурах спекания (около  $1550^\circ\text{C}$ ) происходит полное удаление водорода из сплава. Именно поэтому водородное

диспергирование получило более широкое применение при производстве спекаемых магнитов (а не пластмагнитов). Харрис, Нобле и др. в 1985-1986 годах показали, что водородное диспергирование сплавов на основе  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  приводит к образованию устойчивых при комнатных температурах гидридов [67]. Остерричером было показано, что гидрирование  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  приводит к уменьшению поля анизотропии и, как следствие, коэрцитивной силы сплавов [68]. Так же как и в случае с 2:17 соединениями, спекание в вакууме приводит к выделению водорода и восстановлению магнитных характеристик. Таким образом, водородное диспергирование позволяет контролировать размер и форму спекаемых частиц, сокращает количество технологических стадий производства постоянных магнитов и уменьшает стоимость конечного продукта.

### **1.5.3 Влиянии азота на магнитные свойства соединений РЗМ – переходный металл**

Кроме водорода и бора существует еще один элемент — азот, атомный или ковалентный радиус которого позволяет ему образовывать соединения внедрения с переходными и редкоземельными металлами. Конечно, геометрический критерий не является единственным — подходящие по радиусу кислород, хлор или фтор вследствие высокой электроотрицательности не образуют соединений внедрения, так как в кристаллической решетке находятся в виде ионов. При нормальных условиях азот в отличие от бора и углерода представляет собой, как и водород, двухатомный газ. Поэтому обычно азотирование проводят как твердофазно-газовую реакцию, в то время как для бора и углерода более характерно внедрение при сплавлении. При внедрении атомов азота в кристаллическую решетку практически всегда увеличивается объем элементарной ячейки и, как следствие, расстояние между атомами исходного соединения. Кроме того, атомы азота изменяют кристаллографическое окружение атомов

исходной структуры и приводят к изменению магнитокристаллической анизотропии соединения.

#### 1.5.4 Нитриды железа

Нормальная кубическая объемноцентрированная модификация железа —  $\alpha$ -Fe - является слабым ферромагнетиком, удельный магнитный момент равен 2,22  $\mu\text{B}/\text{атом}$ , температура Кюри - 1044 К. В 1972 году Такахаши рассчитал, что если бы железо при нормальных температурах являлось сильным ферромагнетиком, удельный момент был бы равен 2,7  $\mu\text{B}/\text{атом}$  [69]. В соединениях железа с редкоземельными металлами может образовываться ферромагнитная плотноупакованная гексагональная подрешетка железа, по строению близкая к гексагональной модификации  $\epsilon$ -Fe. Структура типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  стабилизируется благодаря атомам бора, соединения  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  имеют в своей структуре пустоты, которые могут быть заполнены элементами внедрения. В начале 50х годов К. Джек начал исследования нитридов железа [70]. Им было обнаружено, что  $\alpha$ -железо поглощает около 0,4 ат.% азота, при этом наблюдалось увеличение объема элементарной ячейки  $\alpha\text{Fe}_{100-x}\text{N}_x$ ,  $d(\ln V)/dx \approx 0,002$ . Кроме того, К. Джеком в работе [70] впервые был описан нитрид мартенситного железа  $\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ . Другие фазы железа, такие как  $\gamma$ -Fe и  $\epsilon$ -Fe являются неустойчивыми при нормальных условиях и были получены только в начале 70- годов Кимом и Такахаши [69] в виде тонких пленок на ориентирующей подложке со сходной кристаллической структурой. В результате азотирования  $\gamma$ -Fe и дальнейшего закаливания был получен нитрид следующего состава -  $\gamma'\text{Fe}_4\text{N}$ . Изучение этого, а также  $\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  нитридов позволило понять причины изменения магнитных свойств азотированных соединений. В 1990 году Канамори была разработана теория, описывающая причины изменения при азотировании удельного магнитного момента на различных атомах железа [71]. По теории Канамори при внедрении азота в структуру железа происходит три процесса:



- В результате гибридизации d-орбиталей железа с sp-орбиталями азота изменяется заселенность 3d-зон атомов железа и уменьшается разница между подзонами электронов со спинами вверх и со спинами вниз.
- Происходит увеличение размеров элементарной ячейки, что приводит к уменьшению 3d-3d перекрытия и, как следствие, к сужению 3d-зон. При этом железо становится сильным ферромагнетиком.
- Изменяется симметрия позиций железа, и как следствие магнитокристаллическая анизотропия.

Канамори объяснил причину, по которой уменьшается магнитный момент ближайших к внедренным атомам азота атомов железа и увеличивается магнитный момент более удаленных атомов железа. Гибридизация 3d-орбиталей ближних к азоту атомов железа с sp-орбиталями азота приводит к снижению спинового расщепления и понижению энергии 3d $\uparrow$  электронов. В дальнейшем происходит перенос заряда от более дальних атомов железа к ближним. Перенос заряда вызывает усиление спинового расщепления на удаленных атомах и увеличение удельного магнитного момента до величины более 2,7  $\mu\text{B}$ . Канамори было показано, что средний момент атомов железа не может быть выше 2,7  $\mu\text{B}$  в процессе гибридизации и переноса заряда. Магнитные материалы на основе гидридов железа пока не получили широкого применения как высококоэрцитивные магниты, однако производные типа  $(\text{FeM})_{97}\text{N}_3$ , где  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Rh}$  имеют интересные мягкие магнитные свойства, которые позволили использовать эти соединения при создании носителей информации с плотностью записи до 10 бит/ $\text{мкм}^2$  ( $\sim 65\text{Gb}/3,5''$  диск) [72].

### 1.5.5 Нитриды $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

В конце 80- годов было известно, что материал для производства постоянных магнитов должен обладать тремя основными свойствами: высокой температурой Кюри, высокой удельной спонтанной намагниченностью и одноосной анизотропией. Из всех бинарных соединений

РЗМ и переходных металлов, соединения  $R_2Fe_{17}$  обладают самой высокой намагниченностью насыщения, при этом их остальные характеристики остаются на низком уровне. Сплавы с железом являлись привлекательными из-за относительно невысокой стоимости, однако все они обладали большим недостатком — плоскостным типом анизотропии, который связывался с наличием близкорасположенных друг к другу «гантельных» атомов железа. Однако соединения  $R_2Fe_{17}$  имеют в своей структуре полости, которые могут быть заняты различными элементами внедрения, при этом, как и в случае модификации чистого железа, наблюдается увеличение объема элементарной ячейки и, как следствие, расстояния между атомами. Открытие нитрида  $Sm_2Fe_{17}N_{3-\delta}$  было закономерным результатом последовательного изучения группы ученых под руководством Кои влияния различных элементов внедрения на магнитные свойства соединений РЗМ со стехиометрией 2:17.

Как уже было сказано выше, в 1988 году Кои, Донелли и др. подвергли гидрированию соединения  $Nd_2Fe_{17}$  и  $Sm_2Fe_{17}$ . Несмотря на значительное увеличение температуры Кюри, магнитокристаллическая анизотропия оставалась типа «легкая плоскость». Два года спустя под руководством Сана и Кои был проведен синтез и исследования магнитных свойств карбидов  $Y_2Fe_{17}C_x$ ,  $Nd_2Fe_{17}C_x$  и  $Sm_2Fe_{17}C_x$ , где  $x \approx 1$  [73]. Было обнаружено, что, как и у гидридов, наблюдается увеличение температуры Кюри, при сохранении МКА типа «легкая плоскость». В 1990 году Кои и Сан подвергли азотированию  $Y_2Fe_{17}$ ,  $Y_2Fe_{17}C$ ,  $Sm_2Fe_{17}$  и  $Sm_2Fe_{17}C$ , в результате чего был открыт новый магнитный материал -  $Sm_2Fe_{17}N_{3-\delta}$ , температура Кюри и поле анизотропии которого были сопоставимы с параметрами  $Nd_2Fe_{14}B$  [74]. При азотировании интерметаллида  $Sm_2Fe_{17}$  резко возрастает температура Кюри (от 389 до 749 К), в полтора раза увеличивается намагниченность насыщения (от 1,0 Т до 1,5 Т), и меняется тип магнитокристаллической анизотропии с ПОЛН на ОЛН. Азотирование проводилось при температуре около 650 К, так как было обнаружено, что при температурах ниже 620 К реакция

азотирования не протекает, а при температурах выше 720 К происходит диспропорционирование образующегося нитрида:



Идеальная структура  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  при азотировании не достигается в результате высокого энтропийного фактора температуры азотирования  $\delta \approx 0,2$ . Для соединений  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  азотирование, в отличие от гидрирования, является необратимым процессом — вакуумирование при комнатных температурах не приводит к выделению азота. С другой стороны, нитрид является метастабильным соединением и диспропорционирует с образованием Sm,  $\text{Fe}_4\text{N}$  и  $\alpha\text{-Fe}$ , однако в силу существования энергетического барьера при диффундировании атомов железа, при низких температурах процесс диспропорционирования чрезвычайно заторможен и превышает срок службы магнитного материала. Главным отличием нового материала от Nd-Fe-B магнитов была его температура Кюри - почти на 160 °С выше, что делало Sm-Fe-N одним из самых перспективных материалов для производства постоянных магнитов. Подобное увеличение температуры Кюри и намагниченности насыщения оказалось характерно только для соединений железа, в то время как соединения кобальта с такой же стехиометрией ведут себя противоположным образом. В 1992 году Каттер выяснил, что азотирование  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  приводит к значительному уменьшению и температуры Кюри и намагниченности насыщения [75], в результате чего, несмотря на увеличение поля анизотропии более чем в два раза, нитриды кобальтосодержащих соединений оказываются непригодными для создания высокоэнергетичных магнитов. Структура  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$  была выяснена Кои уже в 1990 году, когда он определил, что тип кристаллической решетки  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  сохраняется при азотировании, причем атомы азота находятся в искаженных октаэдрических пустотах, образованных двумя атомами Sm и четырьмя Fe. Азотирование приводит к увеличению объема ячейки примерно на 5-7% [74]. Все соединения  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  при комнатной температуре обладают

магнитокристаллической анизотропией типа «легкая плоскость». В 1991 году Отани, Кои и др. было выяснено [76], что только соединение самария  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  при азотировании меняет тип анизотропии на одноосный. Константа анизотропии нитрида  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$  почти в два раза выше константы анизотропии  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и равна  $8,6 \text{ МДж/м}^3$ . Одноосная анизотропия  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$  связана с большим вкладом анизотропии подрешетки самария, который перекрывает анизотропию типа «легкая плоскость» подрешетки железа. Ни один другой лантанид не дает большего вклада в одноосную анизотропию подрешетки РЗМ, чем самарий, из чего следует, что анизотропию соединения  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$  невозможно повысить путем частичного замещения Sm на другой лантанид. Моррисом и Ли в работе [77] было показано, что обменное взаимодействие зависит, главным образом, от расстояния между атомами железа и других параметров. Эти выводы были подтверждены Фуджи, Каяма и другими [78], причем параметром, влияющим на уникальные магнитные свойства нитридов железа было признано взаимодействие d-орбиталей железа с гибридными sp-орбиталями азота. Было подчеркнуто, что для нитридов  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  подходит теория Канамори, разработанная в 1990 году для описания магнитных свойств нитридов железа, которая успешно объясняет изменение магнитного момента различных атомов железа в структуре нитрида. Совокупность высокой магнитокристаллической анизотропии, намагниченности насыщения и температуры Кюри, превышающей эти значения для соединения  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , сразу поставила  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$  в разряд потенциальных материалов для производства постоянных магнитов.

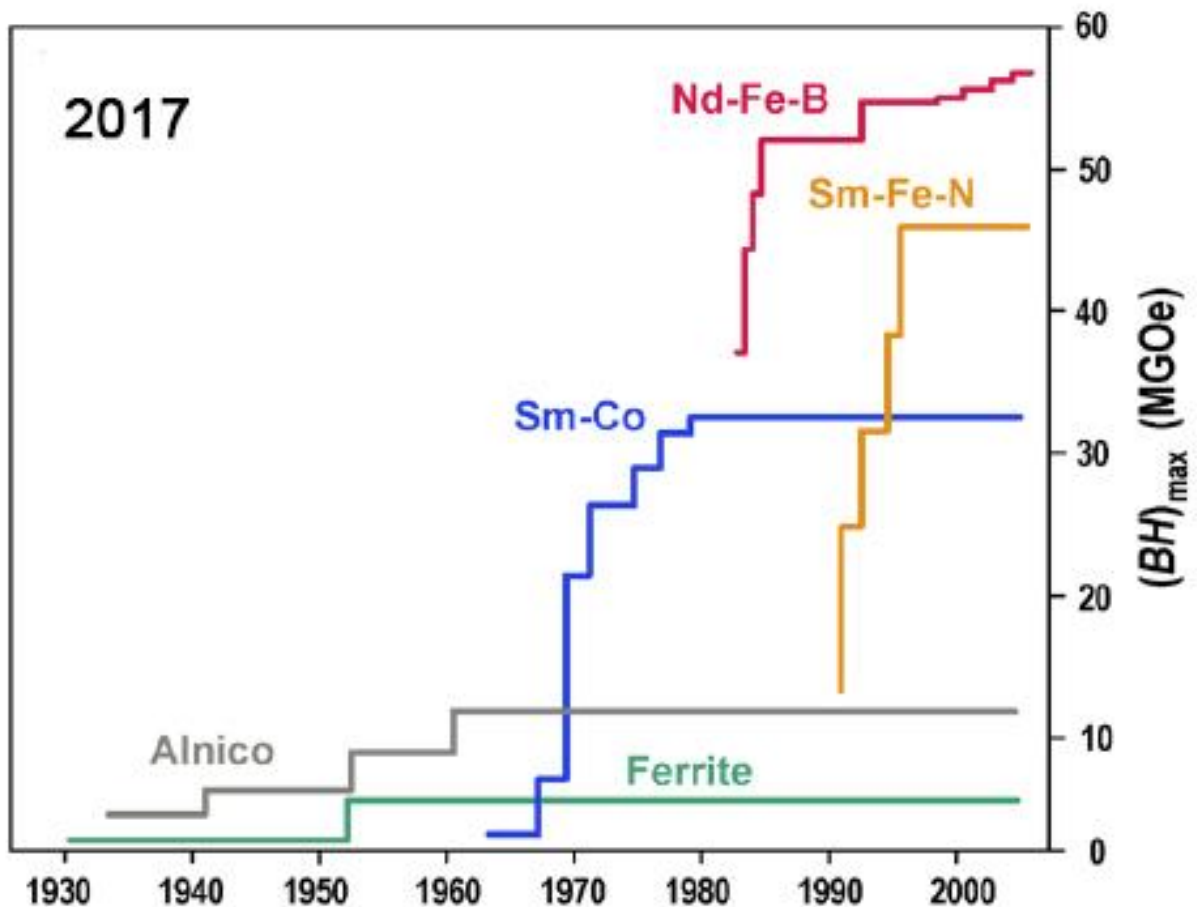


Рис. 17. Динамика развития свойств магнитотвердых материалов [79].

В результате анализа литературных данных установлено:

1. Основные исследования в области магнитотвердых материалов, связаны с разработкой магнитных материалов, содержащих легкие элементы, такие как бор и азот (см. Рис. 17).
2. Исследования внедрения водорода в кристаллическую решетку с высоким содержанием железа также является актуальным вследствие применения такой процедуры, как водородное диспергирование. Кроме того, соединения  $R_2Fe_{14}B$  способны поглощать водород из воздуха при нормальных условиях.
3. Изменение основных фундаментальных магнитных характеристик, таких как температура Кюри  $T_C$ , намагниченность насыщение  $M_S$  и константа магнитокристаллической анизотропии  $K_1$  при введении элементов внедрения изучено недостаточно хорошо, главным образом, из-за трудности получения

монокристаллических образцов, а также труднодоступности специальной аппаратуры для проведения высокотемпературных исследований гидридов и нитридов и высокополевых исследований.

4. Формирование основных магнитных характеристик редкоземельных интерметаллидов с элементами внедрения  $T_C$ ,  $M_S$  и  $K_1$  напрямую зависит от внутренних параметров, таких как параметры кристаллического поля и обменный параметр, точное определение которых в настоящий момент необходимо как с фундаментальной точки зрения, так и с практической.

5. При изучении всех рассмотренных выше объектов особое внимание должно быть уделено структурным исследованиям с целью выявления закономерностей изменения магнитных свойств в зависимости от элементного и фазового составов, расстояния между магнитоактивными ионами и объемом элементарной ячейки.

## **Глава 2. Образцы и методики исследования**

Данная глава посвящена методам приготовления образцов, описанию экспериментального оборудования и методик исследования структуры и магнитных свойств, которые использовались в данной работе.

### **2.1 Объекты исследования**

Объектами исследования в данной работе являлись редкоземельные интерметаллические соединения трех классов:  $R(\text{Fe},\text{T})_{12}$ ,  $R_2\text{Fe}_{17}$  и  $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Все три класса объединяет высокое содержание железа и, соответственно, относительно низкое содержание редкоземельного металла, что выгодно отличает эти классы с практической точки зрения. Для приготовления сплавов исходные компоненты брались в высокочистом состоянии с целью минимизировать возможное влияние посторонних примесей на магнитные свойства изучаемых материалов [1]. Плавки проводились с использованием дуговой электропечи фирмы Leybold-Heraeus и индукционной печей в атмосфере инертного газа. В ряде случаев, применяя медленное направленное охлаждение, удавалось получить крупнокристаллические слитки, из которых удавалось выделять монокристаллические образцы или образцы, имеющие минимальную кристаллографическую разориентировку. Также монокристаллические образцы были получены методом Чохральского. Качество всех монокристаллических образцов, а также их ориентирование относительно кристаллографических осей проводилось с помощью рентгеновского метода Лауэ.

### **2.2 Гидрирование и азотирование редкоземельных интерметаллидов**

Гидрирование изучаемых материалов было проведено прямой реакцией исходных образцов с газом  $\text{H}_2$  высокой чистоты с содержанием примесей  $10^{-7}$

$3 \cdot 10^{-4}$  масс.%, полученным разложением дигидрида титана  $TiH_2$  (Институт низких температур и структурных исследований Польской академии наук, г. Вроцлав, Польша). Процедура проводилась в стеклянной (см. Рис. 18) или металлической аппаратуре. Для активации процесса адсорбции проводился предварительный кратковременный нагрев исходного образца. Температура нагрева, его длительность, а также давление нагнетаемого в систему водорода и длительность процедуры подбирались опытным путем для каждого класса соединений и корректировались для каждого соединения в зависимости от сорта редкоземельного металла в интерметаллиде. В случае соединения  $Er_2Fe_{14}B$ , к примеру, давление водорода составляло  $2 \cdot 10^5$  Па.



Рис. 18. Установка для проведения процедуры гидрирования с возможностью сохранения монокристаллической структуры редкоземельных интерметаллидов.

Количество абсорбированного водорода определялось разницей давления газа до и после реакции. В ряде случаев был получен набор гидрированных образцов одного и того же соединения, но с различным содержанием водорода. Точность такого метода определения концентрации составляет  $\pm 0,02$  атома Н на формульную единицу. Подбор оптимальных



параметров гидрирования позволял сохранять образцы в монокристаллическом состоянии. Это является важной особенностью данной работы, поскольку, как правило, изучение магнитных свойств гидрированных интерметаллических соединений проводится на порошковых образцах. Это обусловлено сильным охрупчиванием сплавов при наводороживании и сохранение монокристаллов при этом является сложной экспериментальной задачей. Получить же полную информацию о магнитных характеристиках материала, в том числе и гидроида, можно только используя образцы в монокристаллическом состоянии.

Процедуры азотирования проводилась в металлической аппаратуре прямой реакцией с газом  $N_2$ . Из исходных поликристаллических образцов предварительно были приготовлены порошки, что требуется для протекания адсорбции азота интерметаллидами изучаемых классов. Попытки азотирования литых поликристаллических образцов не увенчались успехом. Применение металлической аппаратуры обусловлено большим давлением газа в системе. Для дальнейших исследований магнитных свойств порошковые образцы помещали во внешнее статическое магнитное поле с целью ориентации частиц вдоль осей легкого намагничивания, то есть создания магнитной текстуры. Для сохранения наведенной текстуры частицы порошка связывались полимерной матрицей.

### **2.3 Методы исследования структуры**

Исследование химического и фазового состава, а также структуры изучаемых соединений проводилось с использованием ряда взаимодополняющих методик. С помощью рентгенофлуоресцентного анализа химического состава контролировался состав сплава и соответствие стехиометрии. Данная процедуры важна, так как в процессе плавки редкоземельных интерметаллидов часть редкоземельного металла переходит в газообразное состояние и не попадает в расплав. Для получение точной стехиометрии и однофазности сплава требуется изначальное завышение

массовой доли редкоземельного металла, а также тщательный контроль состава после плавки. Рентгенофлуоресцентный анализ проводился на аппарате РЕАН (ЗАО «Научные приборы») – см. Рис. 19. Количественное определение элементного состава проводилось как полуколичественным методом без использования эталонных образцов, так и с использованием градуировочной зависимости интенсивности, построенной на эталонных образцах.



Рис. 19. Вид прибора РЕАН с закрытой и открытой крышкой.

Фазовый анализ, прежде всего, для контроля однофазности получаемых сплавов, проводился на дифрактометре Ultima IV фирмы Rigaku с излучением  $\text{Cu}_{K\alpha}$ . Для проведения как качественного, так и количественного анализов использовался программный комплекс PDXL фирмы Rigaku, интегрированной с международной базой данных ICDD. Также рентгено-дифракционным методом определялся средний размер областей когерентного рассеяния, по которому можно было судить о среднем размере зерен в поликристаллических образцах.

Также изучение структуры материалов проводилось при помощи сканирующей электронной микроскопии на микроскопе QUANTA-200. Применение данной методики дало возможность получить информацию о

химическом составе в различных областях образца, а также о размере зерен для поликристаллических образцов. Кроме того, изучение поверхности образцов проводилось с помощью атомно-силовой микроскопии при комнатной температуре на воздухе в резонансном режиме работы сканирующего электронного микроскопа Smena-A, изготовленного на платформе Solver (НТ-МДТ) – см. Рис. 20. Результаты сканирования обрабатывались программным модулем обработки изображений Image Analysis 2.1.2, встроенным в программный пакет Nova RC1 (1.0.26.1440).



Рис. 20. Внешний вид измерительной головки атомно-силового микроскопа.

#### **2.4 Методы исследования магнитных свойств**

Температуры Кюри и СПП гидридов измерялись на специальном оборудовании [80] (София, Болгария) методом термомагнитного анализа образцов в атмосфере водорода при непрерывном контроле его давления.

Температурный интервал измерений 4,2 – 900 К, величина магнитного поля до 1,2 Тл. Максимальное давление водорода в измерительной камере может составлять 15 атм.

Измерений в высоких импульсных магнитных полях до 60 Тл проводилась на специальном оборудовании в лаборатории сильных магнитных полей (Дрезден, Германия) [42] – см. Рис. 21 и 22. Импульс магнитного поля генерировался в соленоиде разрядом электричества, накопленного в банке конденсаторов, общей емкостью 1,44 МДж.



Рис. 21. Общий вид на зал с банками конденсаторов.

Время нарастания магнитного поля в зоне образца составляет 7 мс, общее время импульса – около 25 мс. Намагниченность измерялась путем интегрирования напряжения, создаваемого в точно скомпенсированной системе катушек, окружающих образец. Держатели образцов позволяют располагать образец вдоль и перпендикулярно внешнему магнитному полю, а также под углом 45 градусов к нему. Все измерения проводились при температуре кипения жидкого гелия.



Рис. 22. Магнетометр с образцом, помещенный в камеру с жидким гелием.

Изучение полевых и температурных зависимостей намагниченности в квазистатических магнитных полях проводилось на стандартном СКВИД-магнетометре (Quantum Design, США) в полях до 5 Тл и области температур 4,2-400 К, а также на PPMS-оборудовании (Quantum Design, США) в полях до 14 Тл. Также полевые зависимости намагниченности и магнитострикции измеряли с помощью в сверхпроводящем магните «Oxford Instruments» (см. Рис. 23) 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) [81].



Рис. 23. Сверхпроводящий магнит «Oxford Instruments», имеющий различные вставки для измерения намагниченности, магнитострикции, электросопротивления и других чувствительных к магнитному полю или температуре физических свойств.

Измерения магнитокалорического эффекта были проведены в полях до 1,8 Тл и в области температур 80-360 К прямым методом с использованием термопары медь-константан, зажатой между двумя образцами в форме пластин (размер  $1 \times 4 \times 8$  мм) с использованием установки MagEq MMS 901 (см. Рис. 24).

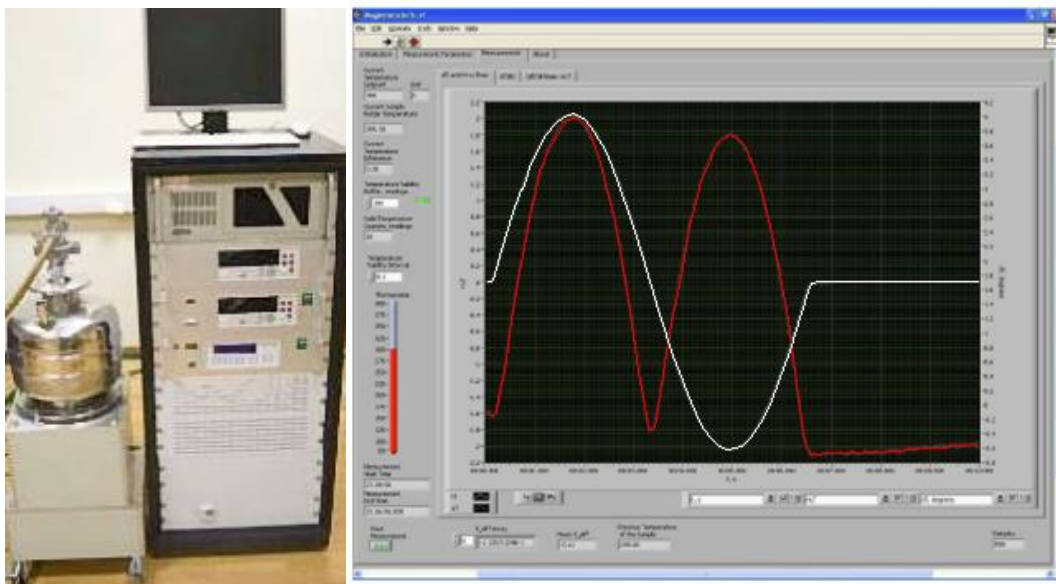


Рис. 24. Установка MagEq MMS 901 для измерения магнитокалорического эффекта прямым методом (слева) и вид временных зависимостей адиабатического измерения температуры образца и магнитного поля (справа).

Измерительная Вставка откачивалась форвакуумным насосом, что позволяет добиться вакуума с остаточным давлением до  $4 \cdot 10^{-1}$  Па. Вакуум минимизирует теплоотток, таким образом выполняется условие адиабатичности во время измерений. После помещения измерительной вставки в электромагнит, при некоторой стабильной температуре с помощью быстродействующей электронной выпрямительной схемы включался ток через магнит и устанавливалось необходимое значение магнитного поля, величина магнитного поля измерялась датчиком Холла, время установления которого составляло порядка 3 с. Затем измерялась величина  $\Delta T$  – магнитокалорического эффекта и после считывания данных при каждом значении программа сохраняла результат на жёстком диске компьютера. Все измерения проводились при скорости ввода магнитного поля 1 Тл/с. Точность определения изменения температуры составляла 0,05 К

### Глава 3. Структура и магнитные свойства соединений типа $R(Fe,T)_{12}-(H,N)$ , $R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ , $T = Al, Ti$ .

#### 3.1 Рентгеноструктурные исследования

Данный класс соединений  $R(Fe,T)_{12}-(H,N)$  имеет тетрагональную кристаллическую структуру типа  $ThMn_{12}$ , в которой редкоземельный ион занимает положение 2a, атомы Fe и T занимают 3 неэквивалентных положения 8i, 8j, 8f и атомы водорода и азота – занимают положения 2b.

Соединения с титаном  $RFe_{11}Ti-(H,N)$  широко исследовались ранее [82] и рентгеноструктурные данные о них приведены во многих статьях. Полученные в данной работе результаты хорошо согласуются с известными литературными данными. Ниже будут представлены дифрактограммы только соединения с Tm и его гидрида (Рис. 25), поскольку интерметаллические соединения с тулием изучены мало, что обусловлено высокой стоимостью тулия, а также технологическими сложностями в приготовлении образцов. Необходимо отметить, что при гидрировании  $TmFe_{11}Ti$  в стеклянной аппаратуре при давлении водорода составляет 1 атм получить концентрацию 1 ат.Н/форм.ед. не удалось. Это обусловлено тем, что тулий в таблице Менделеева располагается в конце ряда лантаноидов и в соединении с ним имеет место эффект лантаноидного сжатия, что затрудняет диффузию атомов внедрения. Получить же гидрид  $TmFe_{11}TiH_1$  удалось с применением металлической аппаратуры при повышенном давлении водорода (3-5 атм).



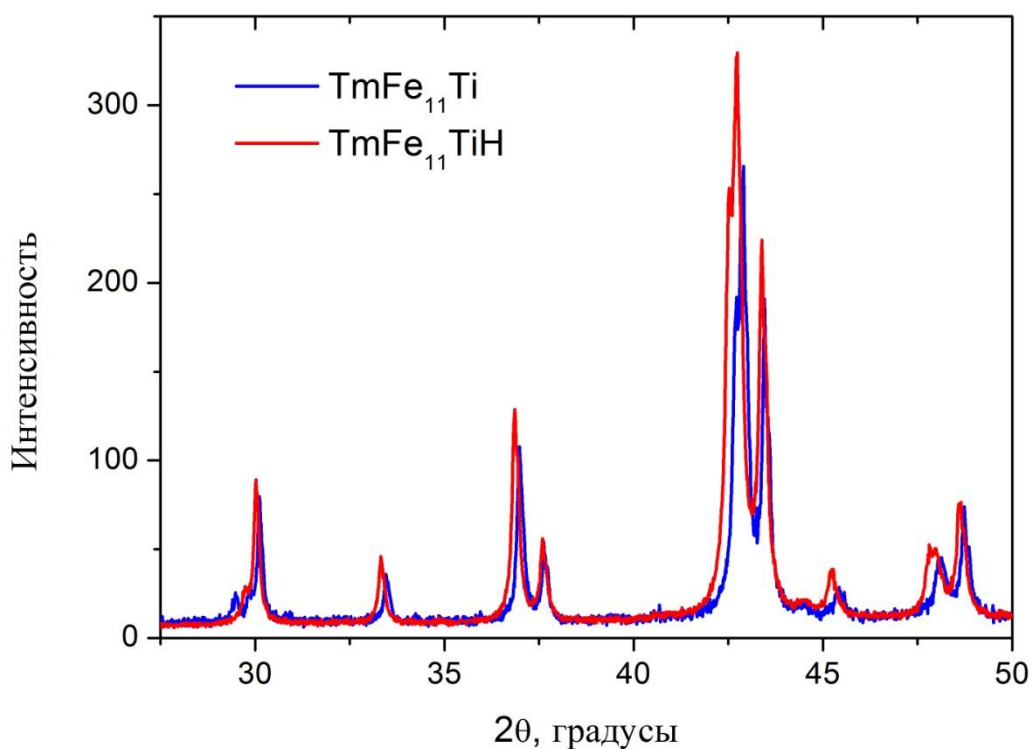


Рис. 25. Фрагменты дифрактограмм соединения  $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$  и его гидрида  $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}$ .

На Рис. 25 представлен фрагмент дифрактограммы соединения  $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$  и его гидрида  $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}$ , демонстрирующий смещение дифракционных максимумов гидрида относительно исходного соединения в связи с увеличением параметров элементарной ячейки. Стоит отметить, что соединение  $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$  было выплавлено с использованием высокочистых исходных элементов с целью минимизировать влияние посторонних примесей. Съемка дифрактограмм проводилась в одинаковых условиях. В Таблице 1 представлены данные о параметрах элементарной ячейки соединения  $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$  и его гидрида, рассчитанные на основе дифрактограмм, представленных на Рис. 25. Увеличение объема элементарной ячейки при гидрировании  $\Delta V/V = 1\%$ .

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки соединения  $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$  и его гидроксида  $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}$ .

	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
$\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$	8,4684	8,4684	4,7823	342,96
$\text{TmFe}_{11}\text{TiH}$	8,4950	8,4950	4,7999	346,39

На Рис. 26 приведены дифрактограммы образцов со значительным замещением железа атомами алюминия  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6$  и его гидроксида  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6\text{H}$ , а также кристаллическая структура гидроксида (см. Рис. 27).

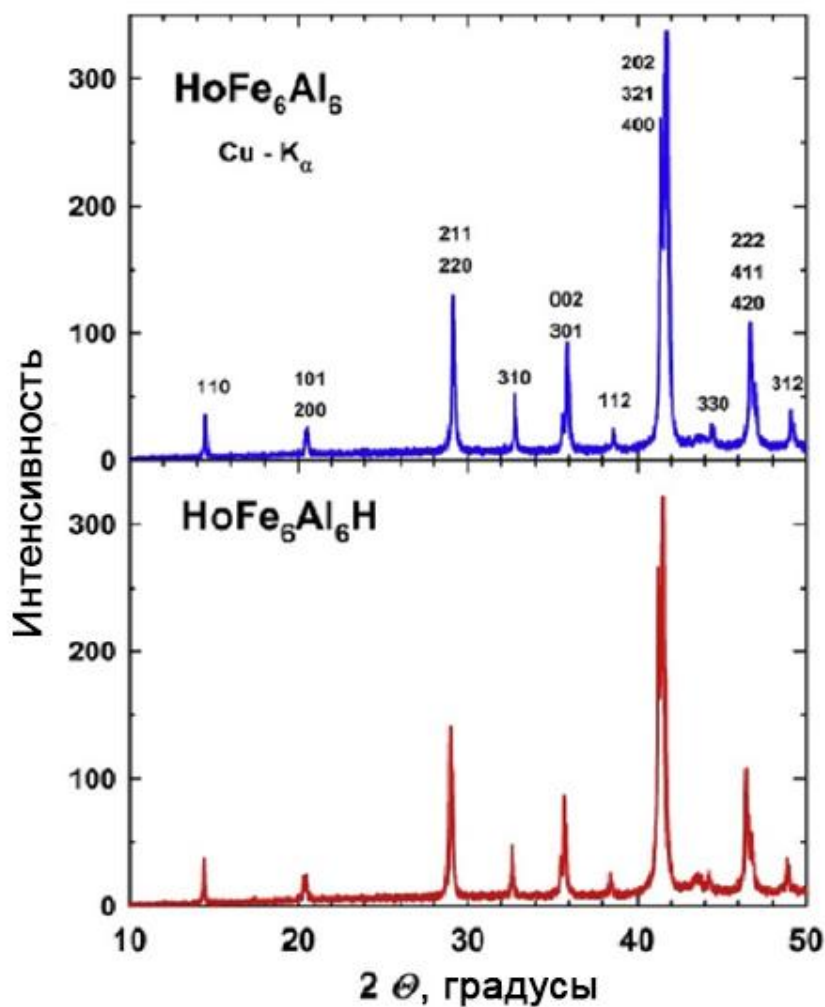


Рис. 26. Фрагменты дифрактограмм образцов  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6$  и  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6\text{H}$ .

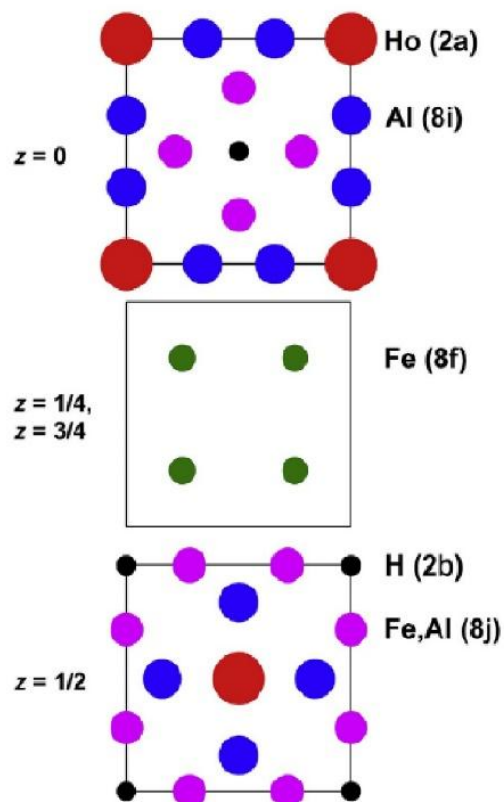


Рис. 27. Проекция кристаллической структуры гидроксида  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6\text{H}$  вдоль оси  $[001]$ .

При гидрировании соединения со значительным замещением железа атомами алюминия  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6$  удалось зафиксировать концентрацию водорода в образце 3 ат.Н/форм.ед. Однако впоследствии оказалось, что гидрид с таким содержанием водорода является нестабильным. После извлечения образца из установки, проведения рентгеноструктурного анализа и расчета параметров кристаллической решетки было найдено, что относительное изменение объема  $\Delta V/V$  составляет всего 1%, что для этого класса соединений соответствует концентрации водорода 1 ат.Н/форм.ед. Тогда для уточнения количества поглощенного водорода в образце была проведена процедура экстракции, которая подтвердила вывода, сделанные по результатам рентгеноструктурного анализа. Таким образом, при замещении половины атомов железа атомами алюминия способность материала

поглощать водород остается на прежнем уровне (как в не замещенном соединении). Предельная стабильная концентрация водорода – 1 ат.Н/форм.ед. Параметры решетки исходного соединения  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6$   $a = 868,3$  пм и  $c = 504,2$  пм, а увеличение объема элементарной ячейки  $\Delta V/V$  при гидрировании составляет 1%.

### **3.2 Исследования соединений $\text{RFe}_{11}\text{Ti}(\text{H},\text{N})$ в магнитных полях до 60 Тл**

В данном разделе представлены экспериментальные и теоретические результаты исследования полевых и температурных зависимостей намагниченности для двухподрешеточных ферримагнетиков типа  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}(\text{H},\text{N})$ .

В соединениях с Tb (см. Рис. 28) и Dy (см. Рис. 29) 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. В гидриде  $\text{TbFe}_{11}\text{TiH}$  величина поля магнитной анизотропии достигает 60 Тл.

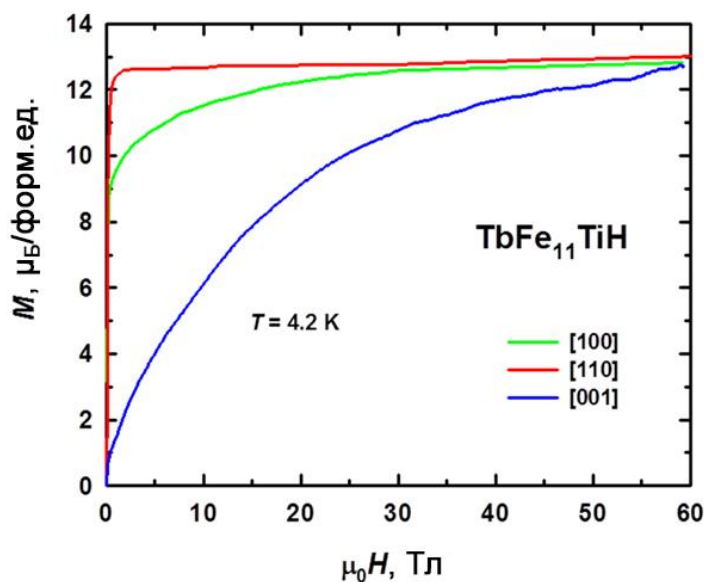


Рис. 28. Кривые намагниченности монокристалла TbFe<sub>11</sub>TiH вдоль кристаллографических направлений [001], [100] и [110] при температуре 4,2 К.

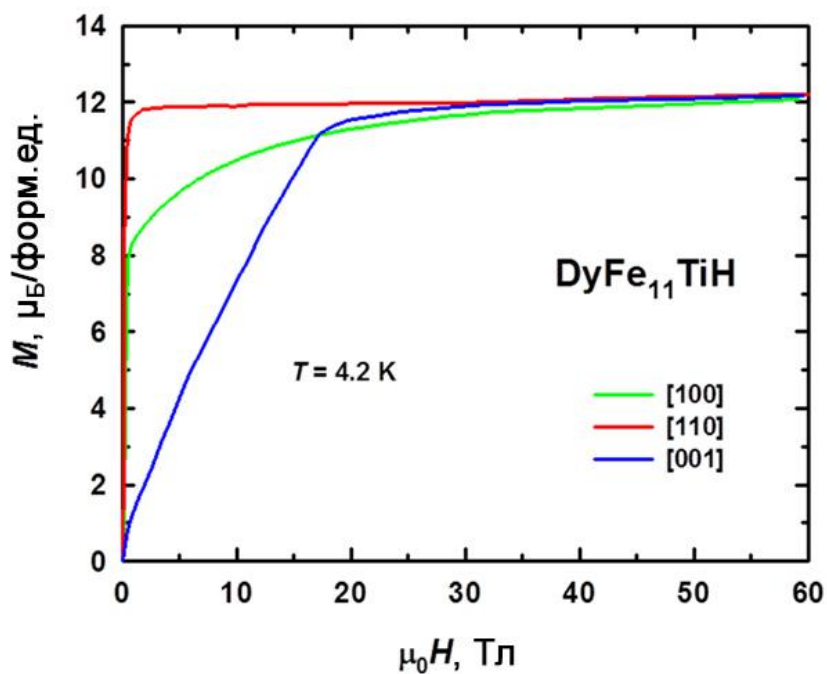


Рис. 29. Кривые намагниченности монокристалла DyFe<sub>11</sub>TiH вдоль кристаллографических направлений [001], [100] и [110] при температуре 4,2 К.

Поле магнитной анизотропии в гидриде  $\text{DyFe}_{11}\text{TiH}$  значительно меньше, чем в  $\text{TbFe}_{11}\text{TiH}$  и составляет около 20 Тл. Результаты исследований, проведенных на соединениях  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$  с Ho и Er, и их гидридах и нитридах представлены на Рис. 30.

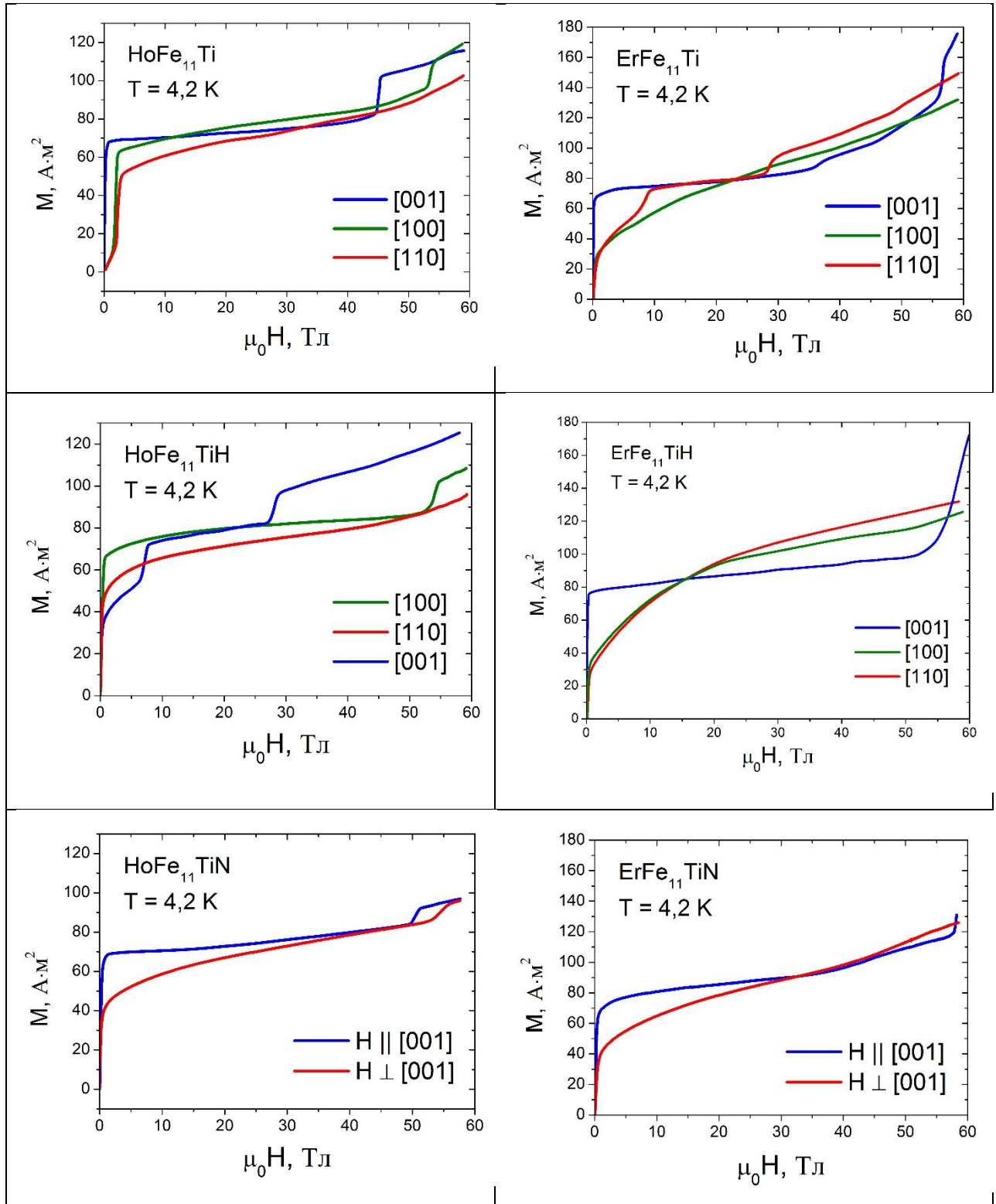


Рис. 30. Кривые намагничивания для систем  $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}-(\text{H},\text{N})$  и  $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}-(\text{H},\text{N})$ , измеренные в импульсных магнитных полях до 60 Тл при температуре 4,2 К.

Проанализируем кривые намагниченности, измеренные вдоль ОЛН, как самые информативные. В исходном соединении  $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$  на кривой намагничивания вдоль оси  $[001]$  наблюдается один скачок намагниченности (критическое поле около 46 Тл). При гидрировании и азотировании происходит смена типа магнитной анизотропии с ОЛН на конус ОЛН. Ось  $[001]$ , которая являлась осью легкого намагничивания в исходном соединении, становится осью трудного намагничивания при гидрировании. Поэтому сравнивать поведения кривых намагничивания исходного соединения и его гидрида не совсем корректно. Теоретический подход оценки величины межподрешеточного обменного взаимодействия по первому скачку намагниченности в направлении ОЛН, описанный в Главе 1, в данном случае использовать не вполне корректно.

В исходном соединении  $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$  тип магнитокристаллической анизотропии – это конус осей легкого намагничивания, так как мы наблюдаем проекции вектора намагниченности вдоль всех трех кристаллографических осей  $[100]$ ,  $[110]$  и  $[001]$ . На кривой намагничивания вдоль оси  $[001]$  начало процесса вращения магнитных моментов подрешеток может иметь место в поле 36 Тл, о чем свидетельствует перегиб на кривой и начало плавного роста намагниченности. Затем при критическом поле 56 Тл происходит скачок намагниченности. В гидриде  $\text{ErFe}_{11}\text{TiH}$  перегиба и плавного увеличения намагниченности не наблюдается в области полей от 30 до 50 Тл. Присутствует только резкий скачок при 54 Тл, что, возможно, свидетельствует о небольшом снижении величины межподрешеточного обменного взаимодействия. В нитриде  $\text{ErFe}_{11}\text{TiN}$  перегиб вновь наблюдается в том же поле 36 Тл, в то время как скачок намагниченности наблюдается в более высоких полях – около 57-58 Тл, что, возможно, связано с усилением

межподрешеточного обменного взаимодействия в связи с возрастанием намагниченности подрешетки железа при азотировании.

### 3.3 Теоретическая обработка экспериментальных данных

Благодаря особенностям кристаллической структуры данные соединения являются удобными модельными объектами. Теоретическая обработка экспериментальных кривых намагничивания для соединений  $RFe_{11}TiH_x$  ( $x = 0, 1$ ;  $R = Ho, Er, Tm$ ) проводилась в рамках модели одноионной анизотропии. Обменное взаимодействие между подрешётками редкой земли и железа рассчитывалась с помощью теории молекулярного поля.

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

$$F(\theta, \varphi) = -Nk_B T \log Z - M_{Fe}(H_x \sin \theta \cos \varphi + H_y \sin \theta \sin \varphi + H_z \cos \theta) + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_2' \sin^4 \theta \cos 4\varphi \quad (13)$$

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:

$$\hat{H} = \hat{H}_{CF} + g_J \mu_B J (\mathbf{H}_{ex} + \mathbf{H}) \quad (14)$$

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



$$H_{CF} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_0^6 C_0^6 + B_4^4 (C_{-4}^4 + C_4^4) + B_4^6 (C_{-4}^6 + C_4^6) \quad (15)$$

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

С подробностями метода расчета можно ознакомиться в работах [43,83-84]. В данной работе для определения параметров кристаллического и обменного поля было протестировано 30 тысяч наборов в шестимерном пространстве для каждого образца и вычислена намагниченность с помощью уравнения  $M_\alpha = -\frac{\partial F}{\partial H_\alpha}$  ( $\alpha = x, y, z$ ), а также было проведено сравнение ее поведения с экспериментальными данными. Прежде всего, были определены области наиболее вероятных значений параметров, и далее значения параметров варьировались до тех пор, пока не был достигнут наилучший результат.

Полный набор обменных и кристаллических параметров был получен в результате совпадения теоретических кривых с экспериментальными. Данные о параметрах представлены в Таблице 2.

Таблица 2. 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

Особенностью соединений  $R\text{Fe}_{11}\text{Ti}$  является то, что параметр кристаллического поля  $B_0^2$ , который дает основной вклад в константу магнитокристаллической анизотропии  $K_1$ , достаточно мал, и параметры

более высокого порядка имеют значения, его превосходящие. Однако следует отметить, что преимуществом данных соединений со структурой  $\text{ThMn}_{12}$  является тот факт, что энергию анизотропии в одноионном приближении можно описать с помощью 5 параметров кристаллического поля. Для структуры  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  – потребуется 8 параметров, а для структуры  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  – 18.

Используя полученные параметры, было смоделировано поведение кривых намагничивания в полях до 200 Тл с выходом на полное насыщение, соответствующее индуцированному полем ферромагнитному состоянию – см. Рис. 31-33.

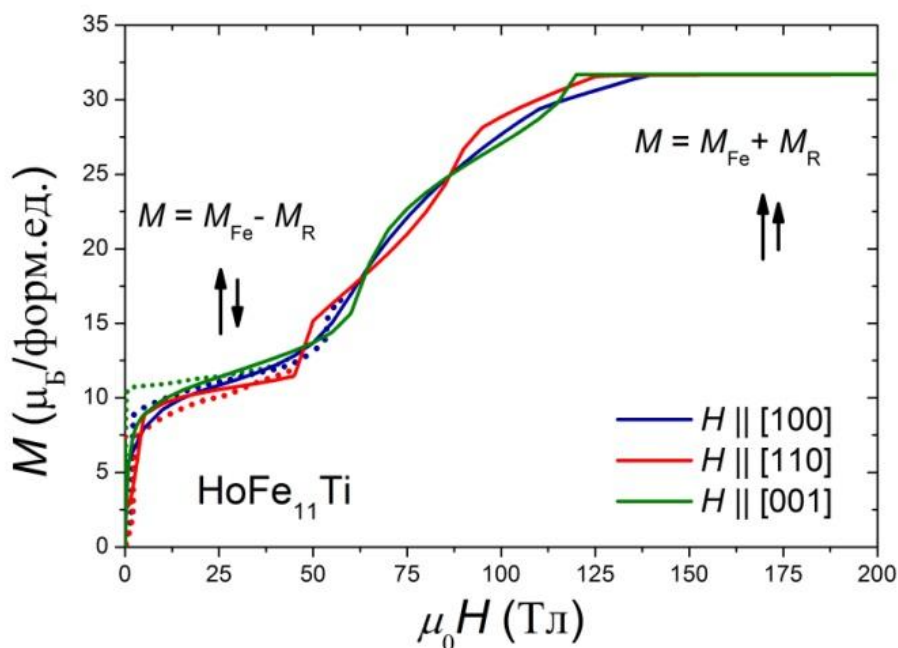


Рис. 31. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные) кривые намагничивания соединения  $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$  при температуре  $T = 4,2$  К вдоль основных кристаллографических осей.

Из Рис. 31-33 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.

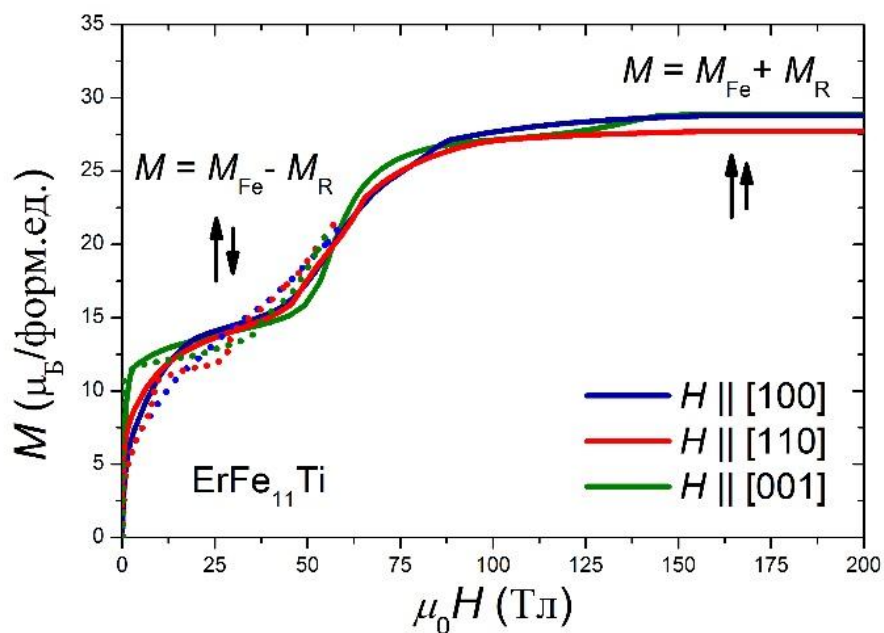


Рис. 32. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные) кривые намагничивания соединения  $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$  при температуре  $T = 4,2$  К вдоль основных кристаллографических осей.

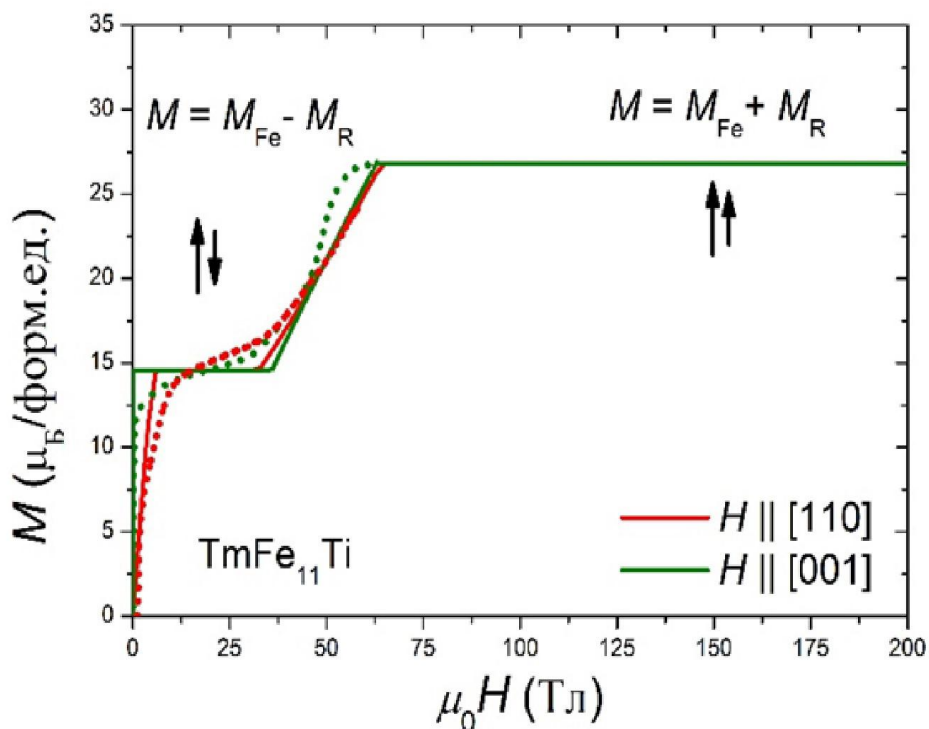


Рис. 33. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные) кривые намагничивания соединения  $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$  при температуре  $T = 4,2$  К вдоль основных кристаллографических осей.

В случае соединения  $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$  практически 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. При гидрировании выход на полное насыщение происходит в меньшем по величине поле около 57 Тл, в то время как при азотровании, наоборот, для наблюдения этого эффекта требуются поля, превышающие 60 Тл. И гидрирование, и азотирование оказывают влияние на межподрешеточные обменные взаимодействия, приводя к их ослаблению в случае гидрирования и усилению в случае азотирования.

На Рис. 34 приведены экспериментальные и теоретические кривые намагничивания гидрида  $\text{ErFe}_{11}\text{TiH}$  при температуре  $T = 4,2$  К вдоль основных кристаллографических осей.

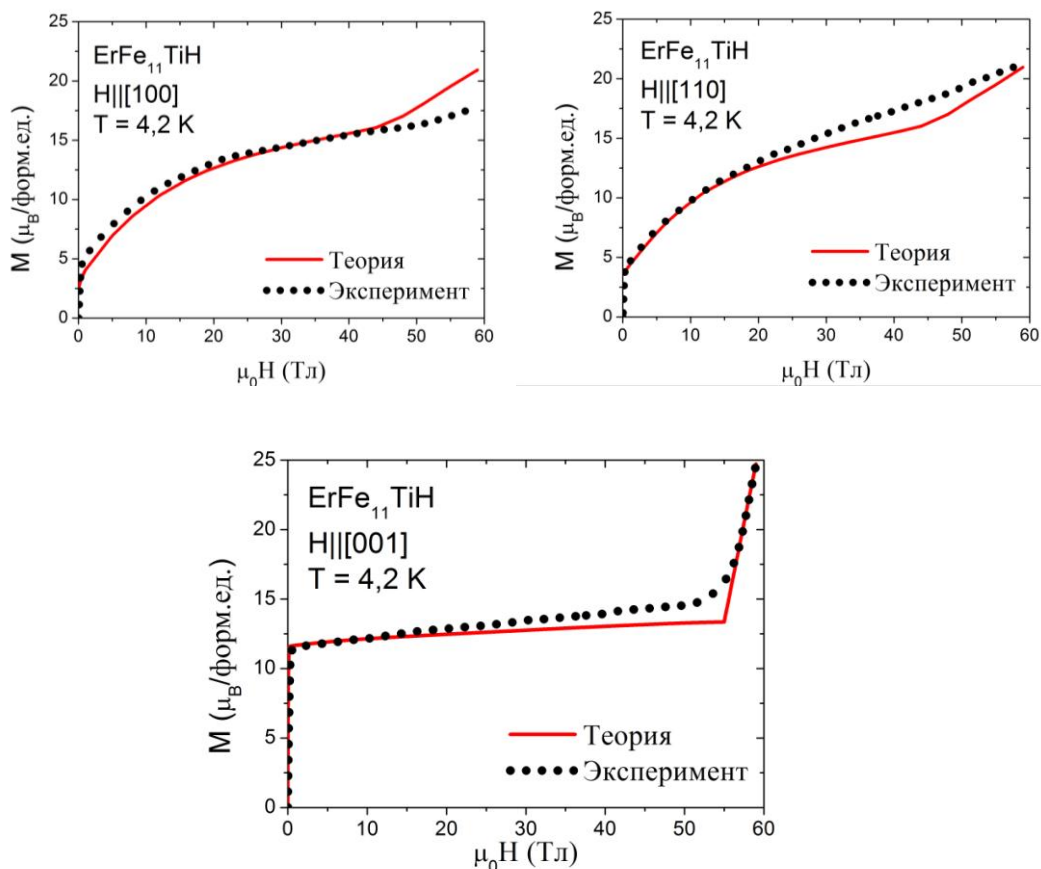


Рис. 34. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные) кривые намагничивания соединения  $\text{ErFe}_{11}\text{TiH}$  при температуре  $T = 4,2 \text{ K}$  вдоль основных кристаллографических осей.

В результате проведенных 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 подтверждает ослабление обменной связи между железной и P3 подрешетками в результате гидрирования.

### 3.4 Изучение магнитных свойств соединения $\text{HoFe}_6\text{Al}_6$ и его гидроида

В составах  $\text{R}(\text{Fe},\text{T})_{12}$  со значительным замещением железа алюминием, наоборот, наблюдалось усиление обменной связи между железной и РЗ подрешетками при гидрировании. Нами был исследован ферромагнетик  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6$  с точкой магнитной компенсации вблизи температуры абсолютного нуля. Это означает, что противоположно направленные магнитные моменты подрешетки железа и редкой земли оказываются равны по величине в области абсолютного нуля температур.

Соединение  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6$ , а также его гидрид имеют магнитную анизотропию типа «легкая плоскость» и ось легкого намагничивания  $[110]$ . Намагниченность соединений растет вплоть до температуры 240 К, после чего начинает падать вплоть до температуры Кюри (Рис. 35.). Температуры Кюри, определенные из температурных зависимостей намагниченностей, измеренных в слабом магнитном поле (0,02 Тл), составили 315 К для  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6$  и 350 К для  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6\text{H}$ .

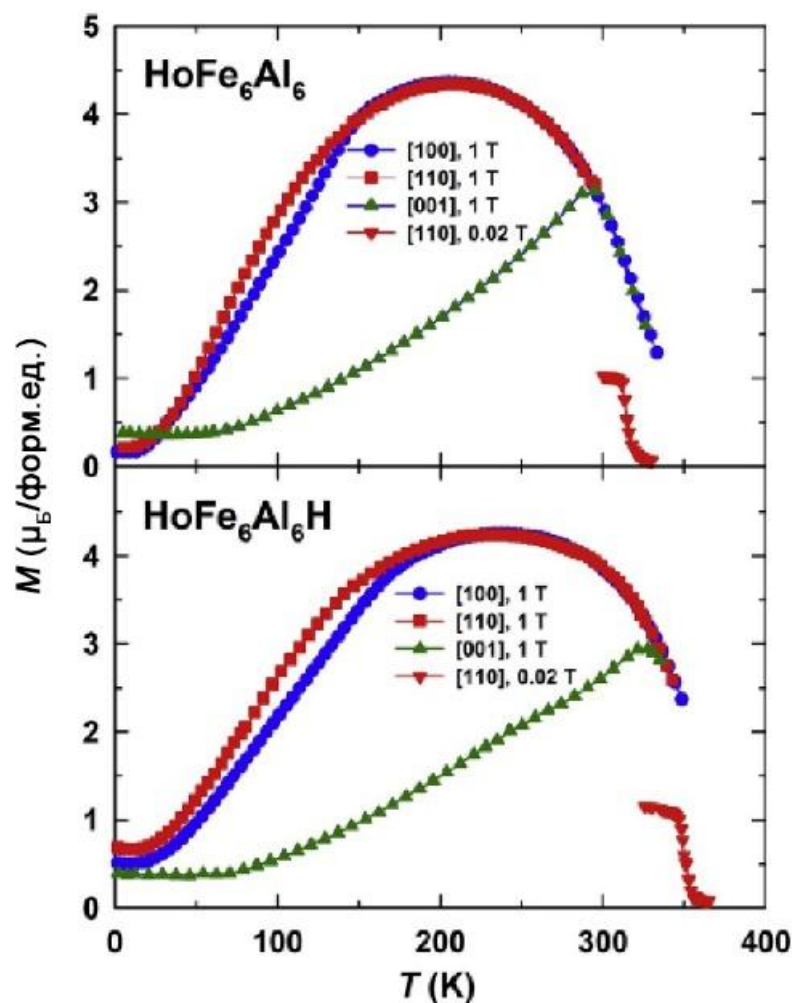


Рис. 35. Температурные зависимости намагниченности соединений  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6$  и  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6\text{H}$ , измеренные вдоль различных кристаллографических направлений.

Для оценки величины межподрешеточного Ho-Fe обменного взаимодействия примем во внимание, что ион  $\text{Ho}^{3+}$  находится в магнитном поле, которое создается подрешеткой железа (молекулярное поле  $H_{\text{mol}}$ ). Следует отметить, что Fe-Fe обменное взаимодействие является наиболее сильным в данных соединениях, а Ho-Fe и Ho-Ho обменные взаимодействия – значительно слабее. Используя этот факт, можно представить температурную зависимость намагниченности подрешетки гольмия как функцию  $H_{\text{mol}}$  в следующем виде:

$$M_{Ho}(T) = M_{Ho}(0)B_J\left(\frac{g_J J \mu_B \mu_0 H_{mol}}{k_B T}\right) \quad (16)$$

Здесь  $B_J$  – функция Бриллюэна,  $g_J$  – фактор Ландэ,  $J$  – квантовое число полного момента иона  $Ho^{3+}$ ,  $k_B$  – константа Больцмана. Зависимость молекулярного поля от температуры записывается следующим образом:

$$H_{mol}(T) = H_{mol}(0) \frac{M_{Fe}(T)}{M_{Fe}(0)} \quad (17)$$

Температурная зависимость  $M_{Fe}(T)$  была получена экспериментально, используя соединение  $LuFe_6Al_6$ , в котором Lu – не магнитный РЗМ. Для этого соединения  $M_{Fe} = 10 \mu_B/\text{форм.ед.}$  при температуре 2 К, а температура Кюри составляет 325 К. Для соединения  $HoFe_6Al_6H$  ( $M = 10,45 \mu_B/\text{форм.ед.}$  и  $T_C = 350$  К) обе величины нормировались. Температурные зависимости намагниченностей отдельных подрешеток и суммарной намагниченности представлены на Рис. 36.

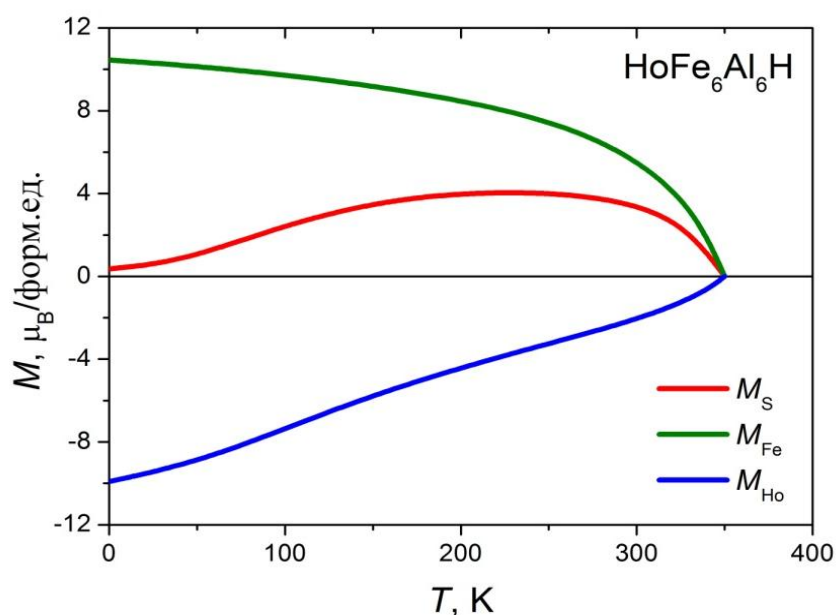


Рис. 36. Температурные зависимости магнитных моментов  $M_{Fe}$  и  $M_{Ho}$  отдельных подрешеток соединения  $HoFe_6Al_6H$ .



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

Оба соединения,  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6$  и его гидрид  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6\text{H}$ , являются ферримагнитными, таким образом, в них могут наблюдаться индуцированные внешним магнитным полем спин-переориентационные фазовые переходы, проявляющиеся на кривых намагничивания в виде скачков. На Рис. 37 представлены кривые намагничивания данных соединений, измеренные при температуре  $T = 2 \text{ К}$  вдоль оси  $[100]$  и  $[110]$ . В исходном соединении  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6$  наблюдались спин-переориентационные фазовые переходы: на кривой, измеренной вдоль оси  $[100]$  в полях 44-51 Тл; на кривой, измеренной вдоль  $[110]$  в полях 49-55 Тл.

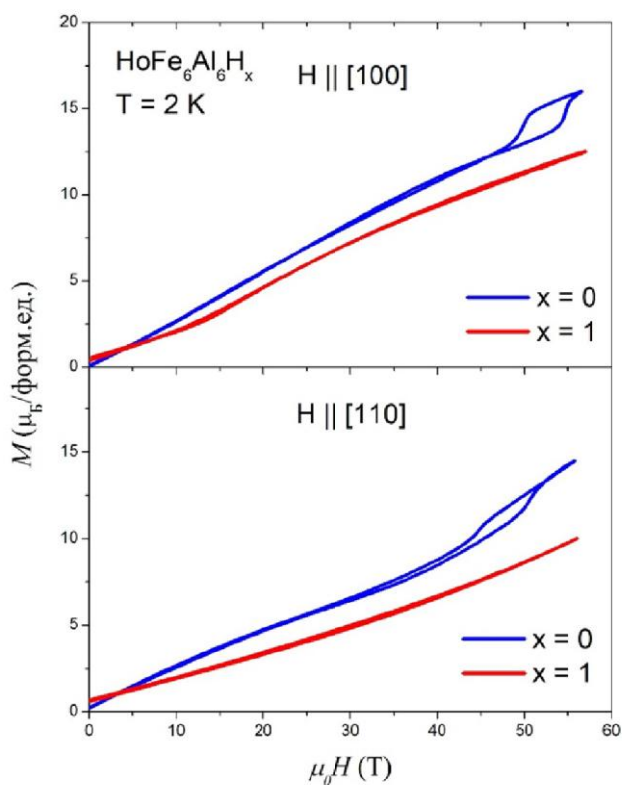


Рис. 37. Кривые намагничивания для системы  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6\text{H}_x$  в высоких магнитных полях.

Такие фазовые переходы не наблюдались для гидрированного соединения  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6\text{H}$ , так как поля, при которых они происходят, сдвигаются выше 60 Тл благодаря усилению Ho-Fe межподрешеточному обменному взаимодействию. Величина намагниченности в максимальном поле 58 Тл для гидрированного соединения значительно ниже: 10-12  $\mu_B/\text{форм.ед.}$  против 16  $\mu_B/\text{форм.ед.}$  для исходного соединения, что также свидетельствует об усилении межподрешеточного обменного взаимодействия при гидрировании таких соединений.

### 3.5 Выводы по главе 3

Исследовано влияние гидрирования и азотирования на структуру и магнитные свойства соединений типа  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$ .

1. Рентгено-структурные исследования соединений типа  $\text{RFe}_{11}\text{Ti-H}$  показали, что возможно получение гидрированных соединений с концентрацией водорода не более 1 ат.Н/форм.ед. и с сохранением монокристаллической структуры

2. Как гидрирование, так и азотирование приводит к увеличению параметров элементарной ячейки и ее объема ( $\Delta V/V = 1\%$ ).

3. Показано, что для соединений  $\text{TbFe}_{11}\text{TiH}$  и  $\text{DyFe}_{11}\text{TiH}$  величины магнитного поля в 60 Тл недостаточно для наблюдения индуцированных спин-переориентационных фазовых переходов.

4. Гидрирование и азотирование оказывают значительное влияние на индуцированные внешним магнитным полем спин-переориентационные фазовые переходы в соединениях  $\text{RFe}_{11}\text{Ti-(H,N)}$  с Ho, Er и Tm.

5. Теоретическое моделирование и экспериментальные высокополевые данные позволили провести уточняющий расчет параметров кристаллического поля и обменного поля для соединений  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$  ( $\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ ) и их гидридов.

6. В ферромагнитном соединении  $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$  в полях 60 Тл наблюдался эффект индуцированного внешним магнитным полем ферромагнитного состояния.

7. Изучено влияние гидрирования на магнитные свойства соединения  $\text{HoFe}_6\text{Al}_6$  со значительным замещением в подрешетке железа и точкой магнитной компенсации вблизи абсолютного нуля температур. Показано, что гидрирование приводит к росту температуры Кюри и усилению межподрешеточного обменного взаимодействия.

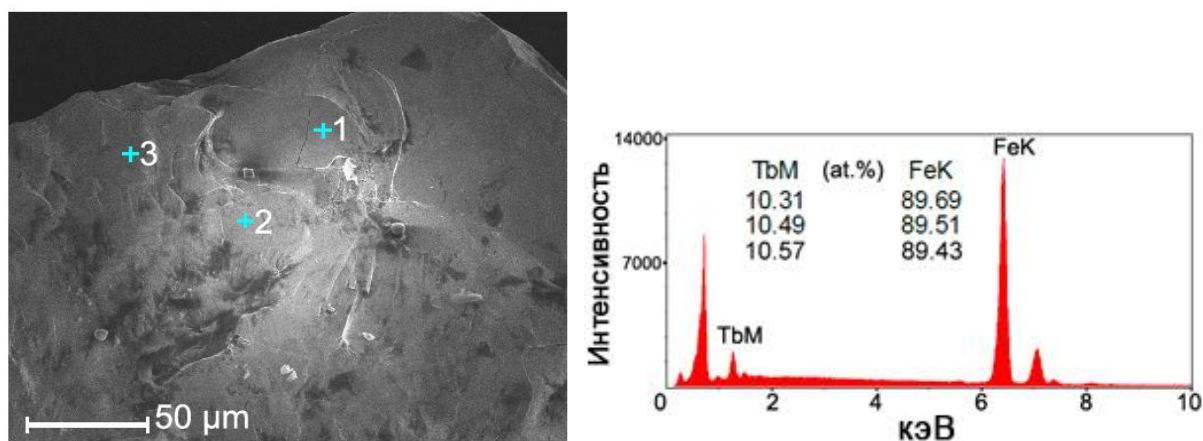
## **Глава 4. Структура и магнитные свойства соединений типа $R_2Fe_{17}-(H,N)$ , $R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ .**

В данной главе приведены экспериментальные результаты исследования структуры, а также полевых и температурных зависимостей намагниченности соединений  $R_2Fe_{17}$  ( $R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ ), их гидридов и нитридов.

### **4.1 Рентгеноструктурные исследования**

Как было описано выше, соединения  $R_2Fe_{17}$  в зависимости от типа РЗМ имеет две полиморфные модификации кристаллической структуры, а составы с Gd и Tb могут кристаллизоваться со смесью двух фаз с разными типами кристаллической структуры. Поэтому при изучении таких соединений структурные исследования приобретают особую важность.

Соединение  $Tb_2Fe_{17}$  имеет две кристаллографические модификации: ромбоэдрическую типа  $Th_2Zn_{17}$  и гексагональную типа  $Th_2Ni_{17}$  [85]. В том случае, когда поли- и монокристаллические образцы  $Tb_2Fe_{17}$  содержат смесь обоих кристаллических фаз, это значительным образом влияет на физические свойства соединения  $Tb_2Fe_{17}$ , в том числе магнитные. Особенностью данной работы стало получение, наряду с двухфазным образцом [86], практически однофазных исходных поли- и монокристаллов с гексагональной кристаллической структурой  $Th_2Ni_{17}$  без следов ромбоэдрической фазы. Аттестация образцов проводилась различными рентгеновскими методами.



а

б

Рис. 38. Многоточечный энергодисперсионный анализ монокристаллического образца  $Tb_2Fe_{17}$  (уровень напряжения 20 кВ):

а – точки измерения элементного состава на микроструктуре,

б – энергодисперсионный спектр.

Прежде всего, контролировался состав сплава методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. На Рис. 38а показано микроскопическое изображение монокристаллического образца  $Tb_2Fe_{17}$ , на который нанесены точки, в которых производились измерения элементного состава. На Рис. 38б представлен энергодисперсионный спектр данного образца, снятый на рентгенофлуоресцентном спектрометре при уровне напряжения трубки 20 кВ. На основе полученных спектров были вычислен состав образца в трех различных точках, результаты расчета приведены на Рис. 38б. Качество и ориентировка монокристаллов исходного состава определялись методом съемки лауэграмм. Параметры элементарной ячейки исходного соединения  $a = 8,484 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,313 \text{ \AA}$ .

Гидриды моно- и поликристаллического  $Tb_2Fe_{17}$  были получены прямой реакцией исходных образцов с газом  $H_2$  в стеклянной аппаратуре. Количество абсорбированного водорода определялось разницей давления газа до и после реакции. Точность такого метода составляет  $\pm 0.02$  атома Н на формульную единицу. Подбор оптимальных параметров гидрирования

(избыточное давление газа, температура нагревания образца, длительность реакции и др.) позволяет сохранить образцы в монокристаллическом состоянии.

На Рис. 39 представлен фрагмент дифрактограммы гидрида  $Tb_2Fe_{17}H_3$ . Расшифровка дифрактограммы показала, что образец после гидрирования находится в однофазном состоянии с гексагональной кристаллографической структурой типа  $Th_2Ni_{17}$  (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 8,551 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,340 \text{ \AA}$ . Таким образом, гидрирование приводит к расширению элементарной ячейки (увеличению ее объема). Необходимо отметить, что растяжение решетки вдоль  $a$ , то есть в базисной плоскости, гораздо больше, чем вдоль оси  $c$ , что подтверждают данные нейтронографических исследований.

Объем элементарной ячейки увеличился на 1,9 %.

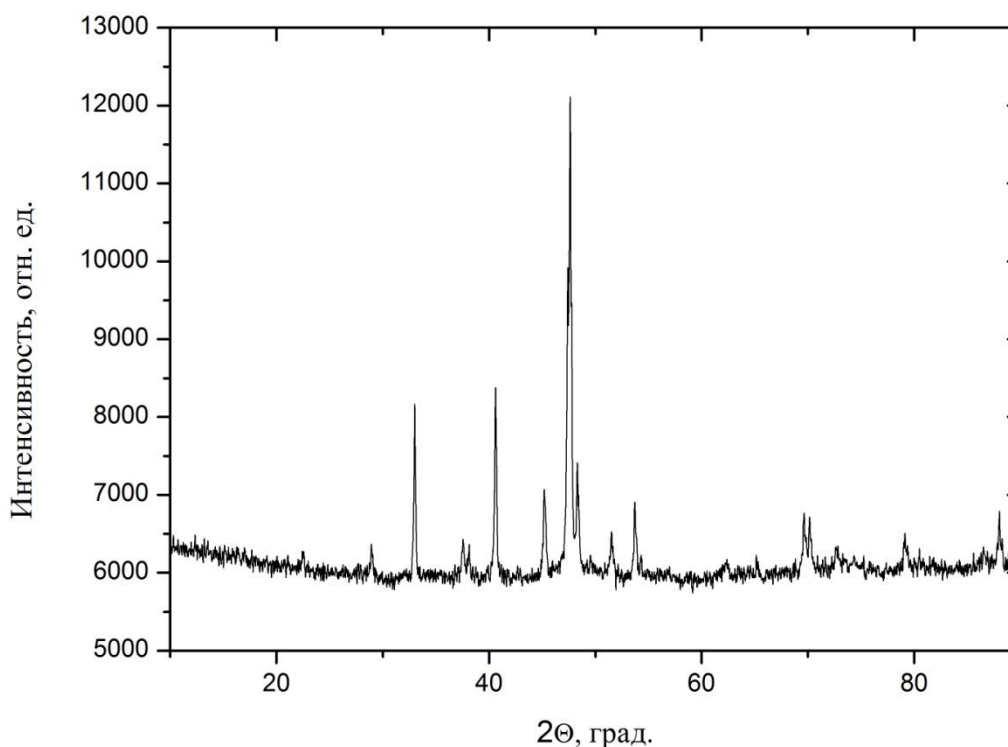


Рис. 39. Фрагмент дифрактограммы поликристаллического порошкового образца  $Tb_2Fe_{17}H_3$ .

Рентгеноструктурные исследования, проведенные при комнатной температуре на порошках, ориентированных во внешнем магнитном поле, показали, что исходное соединение  $Tb_2Fe_{17}$  имеет анизотропию типа «легкая плоскость», в то время как гидрированное соединение  $Tb_2Fe_{17}H_3$  демонстрирует одноосный тип анизотропии (см. Рис. 40 и [87]).

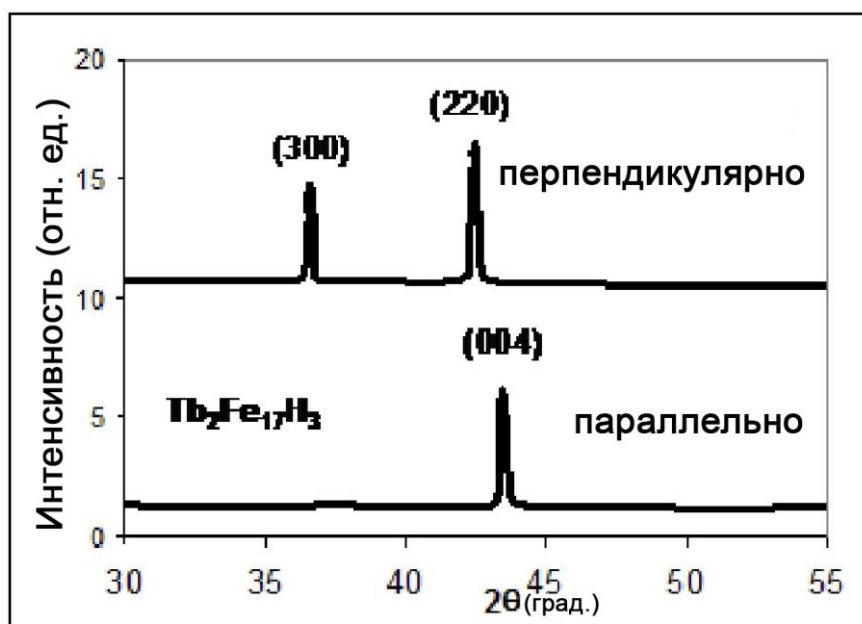


Рис. 40. Фрагменты дифрактограмм ориентированных порошковых образцов  $Tb_2Fe_{17}H_3$ .

#### 4.2 Исследование магнитных свойств соединения $Tb_2Fe_{17}$ и его гидридов

Для проведения сравнительного исследования магнитных свойств соединения  $Tb_2Fe_{17}$  и его гидридов было взято два набора образцов. Первый состоял из однофазных монокристаллических образцов  $Tb_2Fe_{17}$  (стехиометрического состава) с гексагональной структурой  $Th_2Ni_{17}$ . Второй - из монокристаллов  $Tb_{2,2}Fe_{17}$  (с небольшим завышением РЗ компоненты) с основной гексагональной фазой типа  $Th_2Ni_{17}$  (80%) и когерентно связанной с ней ромбоэдрической  $Th_2Zn_{17}$  (20%).

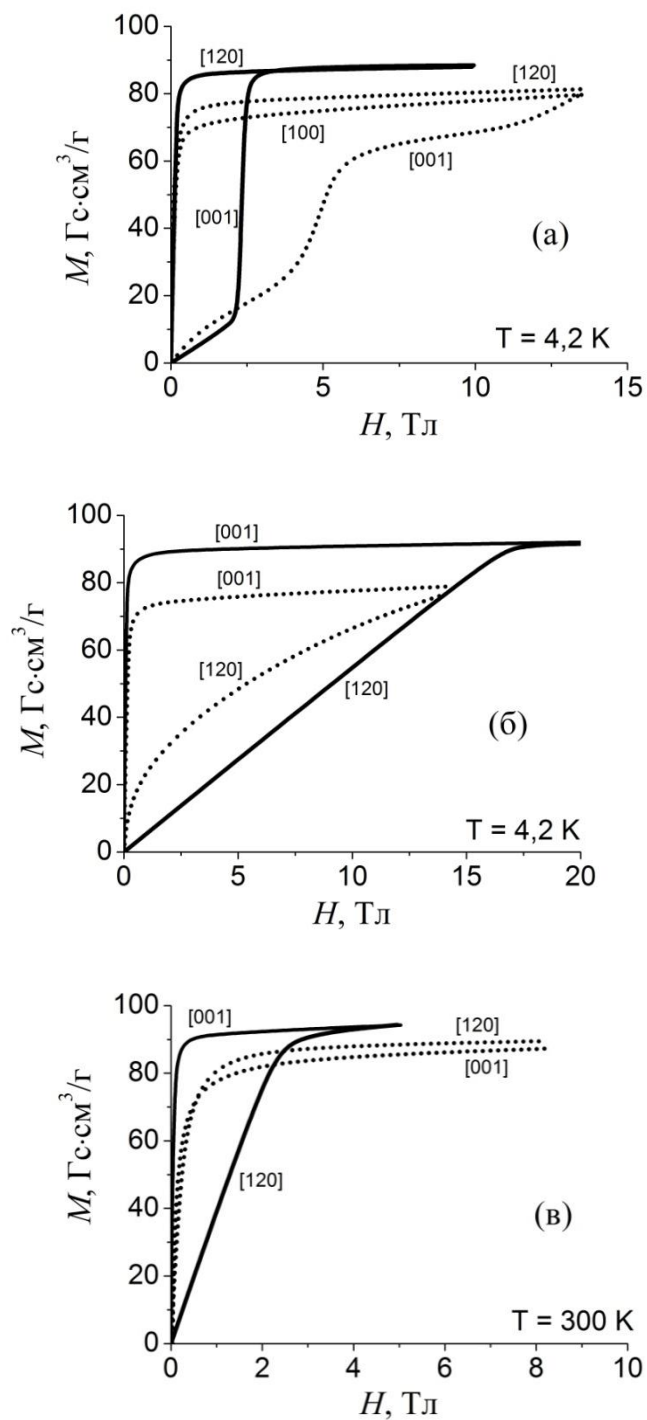


Рис. 41. Полевые зависимости намагниченности, измеренные вдоль разных кристаллографических направлений для: (а) –  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$  (сплошные линии) и  $\text{Tb}_{2,2}\text{Fe}_{17}$  (пунктирные) при  $T = 4,2 \text{ K}$ ; (б) – гидридов  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$  и  $\text{Tb}_{2,2}\text{Fe}_{17}\text{H}_3$  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. 41(а) показаны кривые намагничивания, измеренные вдоль разных кристаллографических осей для  $Tb_2Fe_{17}$  и  $Tb_{2,2}Fe_{17}$  при температуре  $T = 4,2$  К. Из рис. 41(а) видно, что при приложении внешнего магнитного поля вдоль  $[001]$   $Tb_2Fe_{17}$  демонстрирует один переход при  $H = 2,5$  Тл, в то время как образец  $Tb_{2,2}Fe_{17}$  демонстрирует два перехода при более высоких полях, ( $H \approx 5$  и  $11$  Тл). Намагниченность насыщения  $Tb_2Fe_{17}$  превышает значение намагниченности насыщения  $Tb_{2,2}Fe_{17}$ . Расчет по формуле  $M_{Fe} = M_S + M_{Tb}$ , 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. 41(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. 41(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. 41(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 работе впервые 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  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ , несмотря на близость кристаллохимических факторов, приводит к возникновению сложной магнитной структуры и оказывает колоссальное влияние на магнитные свойства соединения  $\text{Tb}_{2,2}\text{Fe}_{17}$  как в области низких температур, так и в области комнатной температуры.

### 4.3 Исследование магнитоупругих свойств гидрида $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$

Структурные и магнитные свойства гидрида  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$  хорошо изучены в работе [88]. В данной работе для монокристаллического гидрида  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$ , демонстрирующего СПП типа «легкий конус» - «легкая ось», проведены исследования теплового расширения (см. Рис. 42) и магнитострикции в сильных магнитных полях до 15 Тл (см. вставку к Рис. 42)

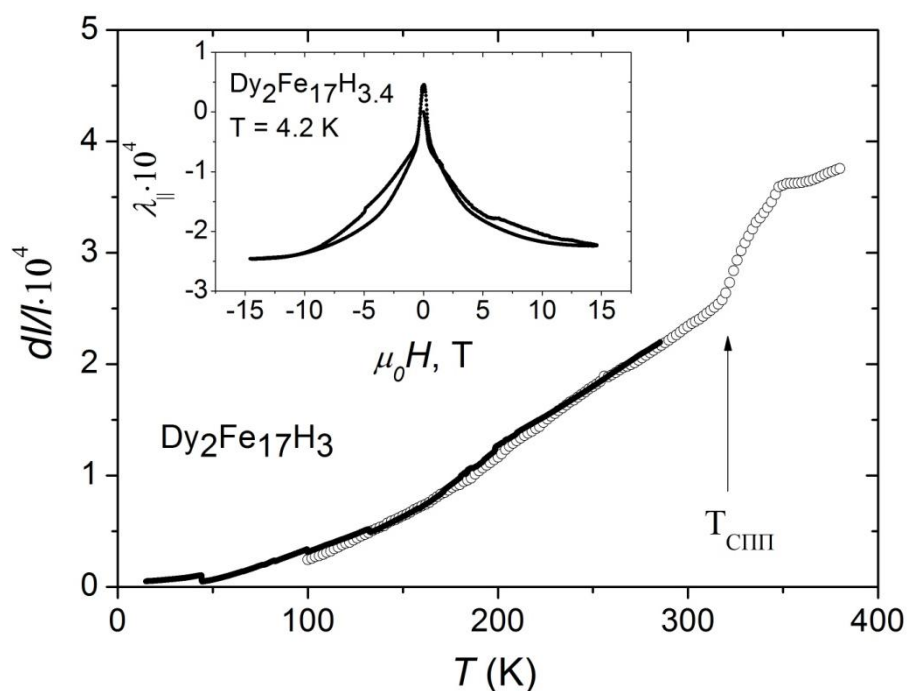


Рис. 42. Зависимость теплового расширения от температуры для  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$ , измеренная вдоль кристаллографической оси  $c$ . На вставке: магнитострикция  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{3.4}$  в полях до 15 Тл и температуре 4,2 К.

Из Рис. 42 видно, что кривая теплового расширения имеет ярко выраженную особенность в области СПП. Кроме того, можно констатировать, что для выхода на насыщения продольной магнитострикции, измеренной вдоль кристаллографической оси  $c$ , необходимы достаточно сильные магнитные поля, превышающие 10 Тл.

Наряду с высокополевыми (до 15 Тл) зависимостями магнитострикции были также впервые получены угловые зависимости магнитострикции (см. Рис. 43). Обнаружена знакопеременная зависимость  $\lambda(\Theta)$  с периодом  $180^\circ$  в области комнатных температур, где гидрид  $Dy_2Fe_{17}H_3$  имеет анизотропию типа «легкий конус». Выше комнатной температуры зависимость  $\lambda(\Theta)$  продолжает сохранять период  $180^\circ$ , однако значения магнитострикции становятся положительными, что напрямую связано с изменением типа магнитокристаллической анизотропии (область «легкая плоскость»).

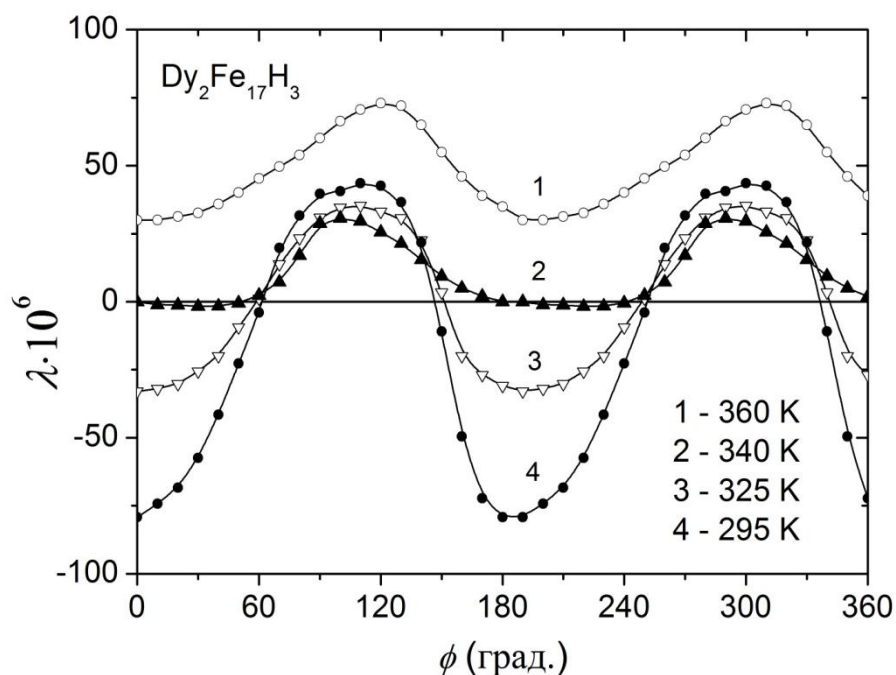


Рис. 43. Магнитострикция  $Dy_2Fe_{17}H_3$  в зависимости от угла  $\theta$  в магнитном поле  $H = 0,8$  Тл при температурах  $T = 295, 325, 340, 360$  К.

#### 4.4 Исследование магнитных свойств соединений типа $R_2Fe_{17}$ и их нитридов в высоких магнитных полях

В данном разделе представлены кривые намагничивания, измеренные в импульсных магнитных полях до 60 Тл для двухподрешеточных ферримагнетиков  $R_2Fe_{17}$  и их нитридов  $R_2Fe_{17}N_2$  ( $R = Ho, Er$ ). Все исходные соединения были получены в монокристаллическом состоянии и имели анизотропию типа «легкая плоскость». Монокристаллические образцы ориентировались с помощью метода Лауэ, так что измерения их магнитных свойств проводились вдоль основных кристаллографических направлений [42-43]. Измерения магнитных свойств азотированных материалов проводились на порошковых образцах, предварительно ориентированных во вращающемся магнитном поле и скрепленных полимерной матрицей [89].

Соединения  $R_2Fe_{17}$ , где  $R = Tb, Dy$  обладают очень высокими значениями межподрешеточного обменного взаимодействия и магнитокристаллической анизотропии, поэтому магнитных полей 60 Тл недостаточно для наблюдения процессов вращения магнитных моментов подрешеток.

Как видно из Рис. 44, на кривых намагничивания  $Ho_2Fe_{17}$  вдоль осей [100] и [120] наблюдаются скачки намагниченности, свидетельствующие об индуцированных спин-переориентационных переходах. Переходы являются переходами первого рода, так как вращение магнитных моментов подрешеток происходит скачком. При азотировании тип магнитной анизотропии не изменяется. Высокополевые переходы, которые наблюдаются в исходном соединении, при внедрении 2 ат. N/форм.ед. не наблюдается. Присутствует лишь плавный рост намагниченности. Необходимо отметить, что на Рис. 44 показаны кривые намагничивания, измеренные только при увеличении магнитного поля. При измерениях с уменьшением поля можно наблюдать гистерезисные явления.

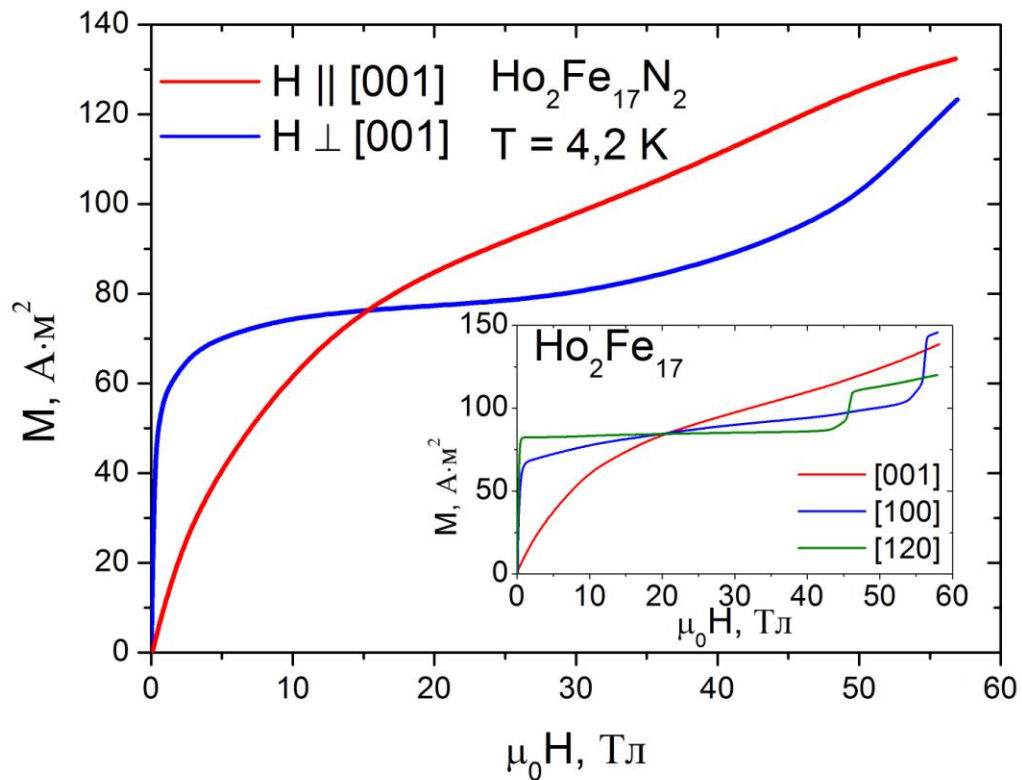


Рис. 44. Кривые намагничивания соединения  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$ , измеренные в импульсных магнитных полях до 58 Тл вдоль оси легкого намагничивания и перпендикулярно ему. На вставке – то же для  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ .

Как видно из Рис. 45, на кривых намагничивания  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$  также наблюдаются скачки намагниченности. Переходы в области 37-38 Тл являются переходами первого рода, поскольку вращение магнитных моментов подрешеток происходит скачком. Из Рис. 45. также видно, 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 исходном соединении, при внедрении 2 ат. N/форм. ед. становятся переходами второго рода: исчезает магнитный гистерезис, наблюдается практически плавный рост намагниченности.

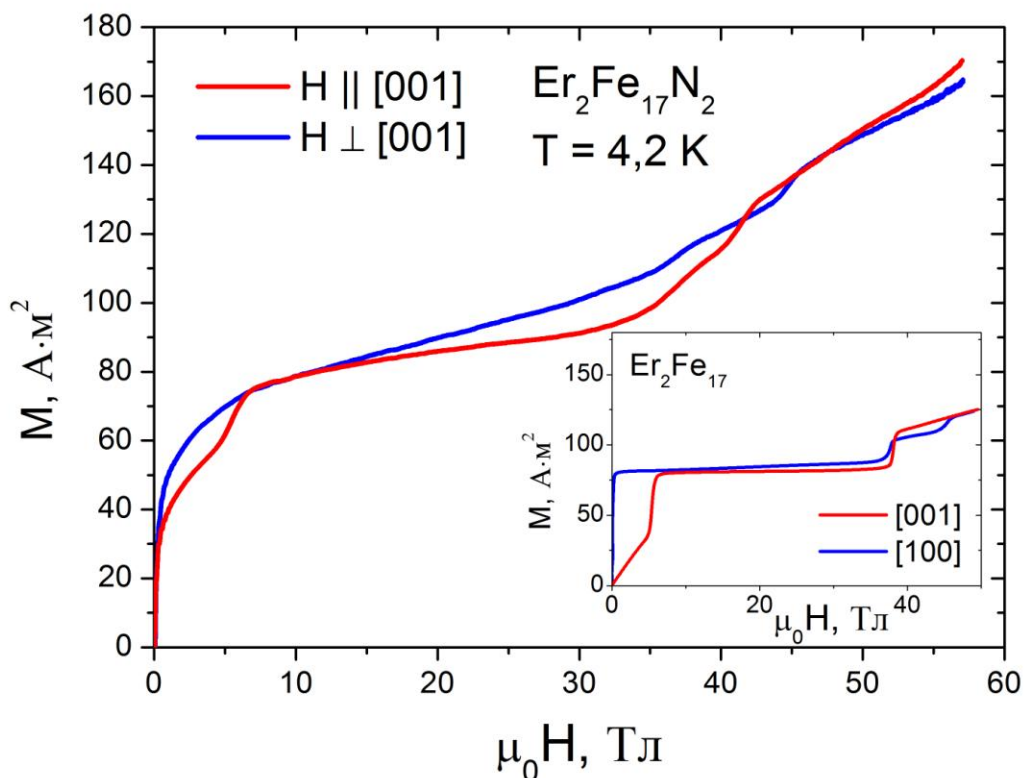


Рис. 45. Кривые намагничивания соединения  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$ , измеренные в импульсных магнитных полях до 58 Тл вдоль оси легкого намагничивания и перпендикулярно ему. На вставке – то же для  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ .

Нитрид  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$  близок к магнитоизотропному состоянию.

#### 4.5 Исследование структуры и магнитных характеристик соединения $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ и его гидридов

Известно, что соединение  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ , единственное из  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  демонстрирует одноосную магнитную анизотропию при низких температурах. С помощью измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности, выполненных для различных кристаллографических направлений монокристаллических образцов  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ , исследован спонтанный СПП, а также установлен тип магнитокристаллической анизотропии в гидридах  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$  ( $x = 1, 2, 3$  и  $4$ ),

параметры решетки и объем элементарной ячейки которых представлены на Рис. 46.

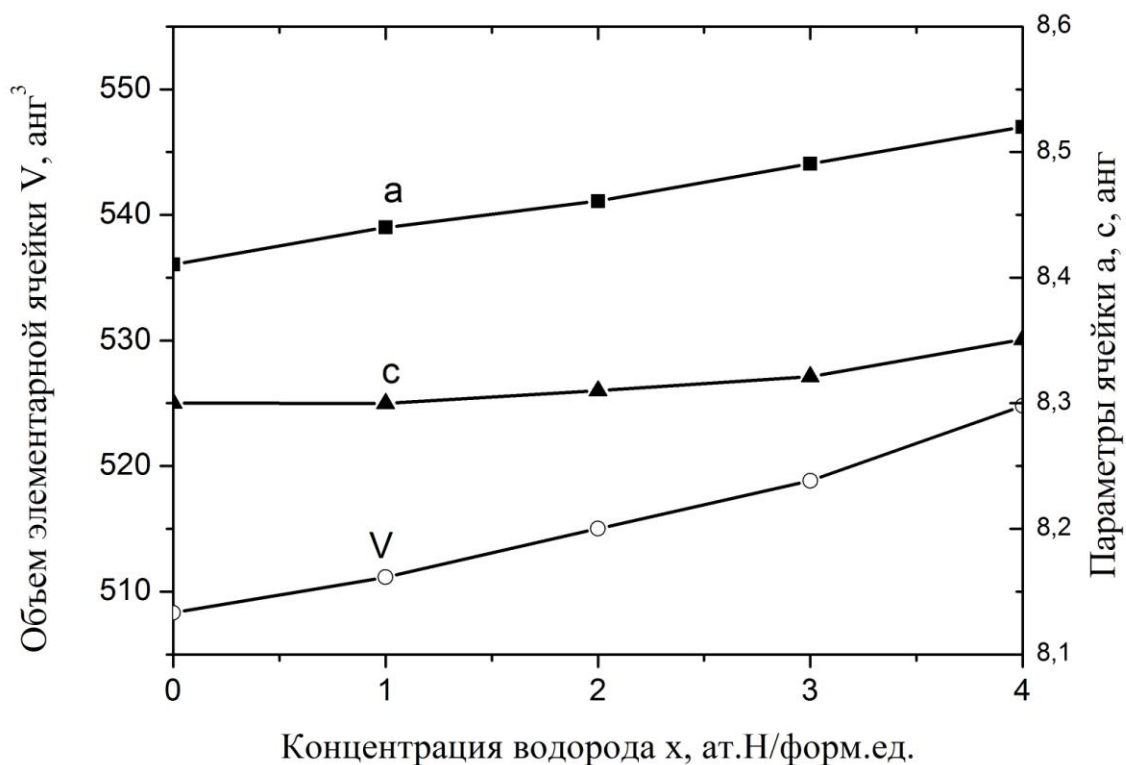


Рис. 46. Концентрационная зависимость параметров кристаллической структуры  $Tm_2Fe_{17}H_x$ .

В данной работе исследование влияния гидрирования на температуры СПП и температуру Кюри проводилось на специальной установке, которая позволяла контролировать содержание водорода в образце в процессе измерений при любой температуре и обеспечивала получение достоверных данных даже при изменении содержания водорода в процессе нагрева и охлаждения образца. Ранее подобные эксперименты проводились в вакууме, что препятствовало получению надежных результатов. Результаты измерений температур Кюри ( $T_C(x)$ ) представлены на Рис. 47. Значения  $T_C$  соединения  $Tm_2Fe_{17}$  и его гидридов  $Tm_2Fe_{17}H_x$  были определены как точки перегиба соответствующих кривых  $M(T)$  (вставка к Рис. 47). Как видно,

температура Кюри сильно зависит от концентрации водорода. При гидрировании сначала наблюдается линейный рост значений  $T_C$ , однако, при высоком содержании водорода зависимость отклоняется от линейной. Рост температуры Кюри связан с растяжением кристаллической решетки (увеличением параметров и объема элементарной ячейки) при внедрении водорода в междоузлия кристаллической решетки и может быть объяснен уменьшением отрицательных обменных взаимодействий между ионами Fe-Fe и усилением положительных (см. Главу 1, кривую Бете-Слейтора).

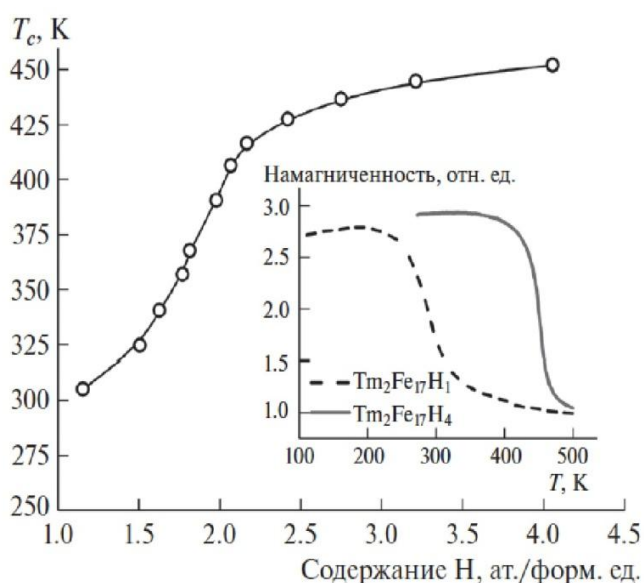


Рис. 47. Зависимость температуры Кюри от содержания водорода в образце  $Tm_2Fe_{17}H_x$ . На вставке – термомагнитный анализ образцов, выполненный в поле  $\mu_0H = 0,17$  Тл при непрерывном контроле давления водорода.

Рис. 48 показывает температурную зависимость поля магнитной анизотропии  $\mu_0H_a$  для гидридов  $Tm_2Fe_{17}H_2$ ,  $Tm_2Fe_{17}H_3$  и  $Tm_2Fe_{17}H_4$ . Для того, чтобы построить такую зависимость были получены полевые зависимости намагниченности, измеренные вдоль двух кристаллографических направлений, а именно [001] и [100] на образцах сферической формы (см. вставку к Рис. 48). Установлено, что в области низких температур в исходном



соединении  $Tm_2Fe_{17}$  кристаллографическое направление  $[001]$  является осью легкого намагничивания, в то время как во всех исследованных гидридах это направление становится осью трудного намагничивания. Намагниченность насыщения у гидрированных соединений выше, чем в исходном соединении вследствие усиления вклада от подрешетки железа.

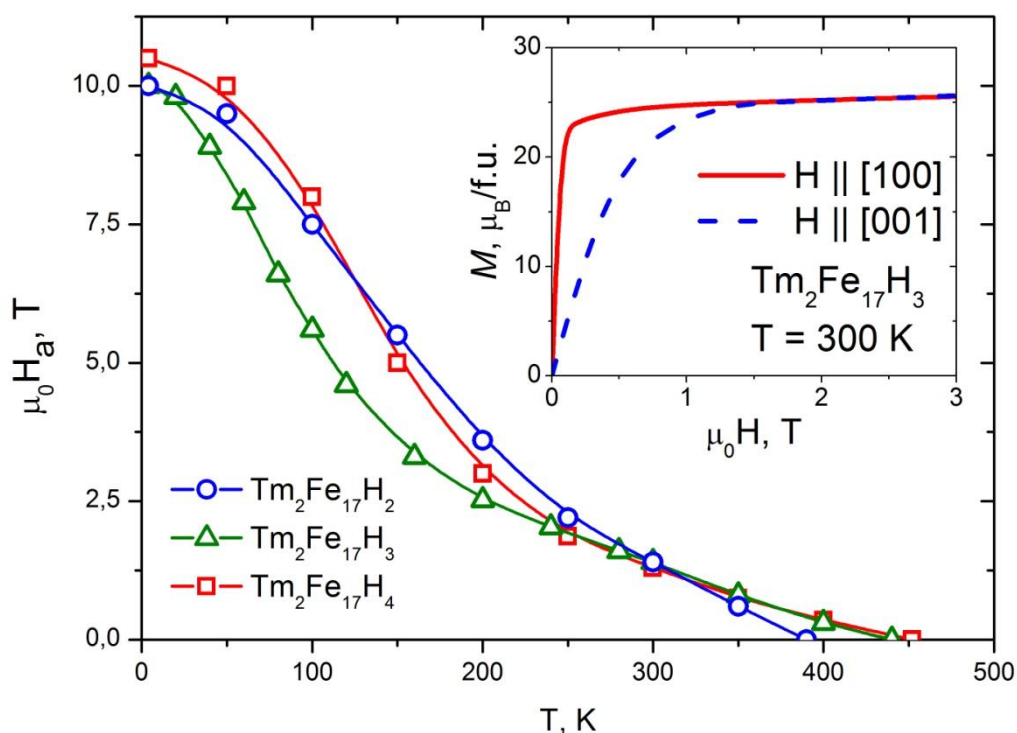


Рис. 48. Температурная зависимость поля магнитной анизотропии для гидридов  $Tm_2Fe_{17}H_x$  ( $x = 2, 3, 4$ ). На вставке к рисунку: полевые зависимости намагниченности для гидрида  $Tm_2Fe_{17}H_3$ , измеренные вдоль осей  $[001]$  и  $[100]$  при  $T = 300$  К.

На Рис. 49 представлены магнитные фазовые диаграммы для системы  $Tm_2Fe_{17}-H$ , построенные на основе экспериментальных результатов данной работы. Показано, что гидрирование приводит к подавлению одноосной анизотропии и значительному расширению области температур, в котором наблюдается анизотропия типа «легкая плоскость». Согласно

экспериментально-теоретической схеме заполнения атомами водорода пустот в структуре  $\text{Tm}_2\text{Ni}_{17}$  [90], сначала заполняются октаэдрические междуузлия кристаллической решетки вплоть до  $x = 3$  ат. Н/форм. ед. Затем происходит заполнение более мелких - тетраэдрических междуузлий. Наибольшее возможное содержание водорода для соединений типа  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  составляет 5 ат. Н/форм. ед. (при минимальном расстоянии в парах  $\text{H-H}$ ,  $d_{\text{H-H}} \sim 2.1 \text{ \AA}$ ), однако, гидрид  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_5$  является нестабильным. Таким образом, в данной работе исследованы составы с различным типом заполнения междуузлий атомами водорода. Кроме того, подтверждено [91], что в исходном соединении переход от одноосного состояния к состоянию типа «легкая плоскость» происходит через угловую фазу.

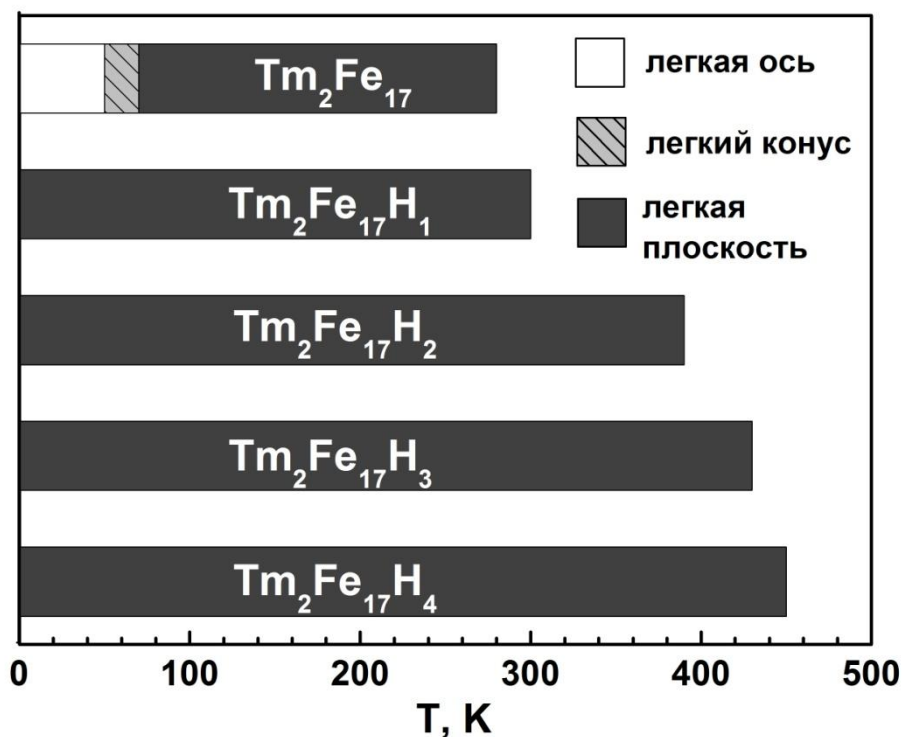


Рис. 49. Магнитные фазовые диаграммы системы  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{-H}$ .

Магнитная анизотропия при комнатной температуре определяется, главным образом, параметром кристаллического поля  $A_{20}$ . Данный параметр не только контролирует знак константы магнитной анизотропии  $K_1$ , но и

определяет тип магнитной анизотропии (вклады в анизотропию параметров более высокого порядка быстро уменьшаются с ростом температуры [92]). Анализ литературных данных [93-94] показывает, что соединения  $R_2Fe_{17}$  с атомами внедрения демонстрируют следующую схему изменения параметра кристаллического поля  $\Delta A_{20}$  и константы магнитной анизотропии  $K_1$  при гидрировании в зависимости от знака коэффициента Стивенса второго порядка  $\alpha_J$  для редкоземельного иона  $R^{3+}$ :

$H_2$	$\Delta A_{20} \uparrow$	$\alpha_J > 0$	$K_1 \downarrow$
		$\alpha_J < 0$	$K_1 \uparrow$

( $\uparrow$  - увеличение значений,  $\downarrow$  - уменьшение значений).

Для системы  $R_2Fe_{17}-H$ , в случае  $R = Tm$  ( $\alpha_J > 0$ ) параметр кристаллического поля  $A_{20}$  возрастает от значения  $-9 \text{ Ка}_0^{-2}$  при  $x = 0$  до значения  $+88 \text{ Ка}_0^{-2}$  при  $x = 4$ , изменяя свой знак с отрицательного на положительный. Такое поведение хорошо согласуется с литературными данными для  $Sm_2Fe_{17}$ ,  $Tb_2Fe_{17}$  и их гидридов. При увеличении концентрации водорода  $x$  константа магнитной анизотропии  $K_1$  в системе  $Tm_2Fe_{17}-H$  также изменяет свой знак, что и приводит к смене типа магнитной анизотропии с одноосной на плоскостную. Обменные взаимодействия между подрешетками железа и РЗМ ослабевают, что связано, прежде всего, с возрастанием объема элементарной ячейки при введении атомов внедрения и увеличении расстояния между магнитоактивными ионами. Экспериментальные кривые намагничивания в полях до 60 Тл для  $Tm_2Fe_{17}H_x$  ( $x = 0, 3, 4$ ) представлены на Рис. 50. Видно, что при концентрации водорода  $x = 4$  намагниченность близка к состоянию индуцированного ферромагнетизма. Кроме того, в исходном соединении наблюдаются скачки намагниченности, в то время как в гидрированных соединениях рост намагниченности происходит плавно.

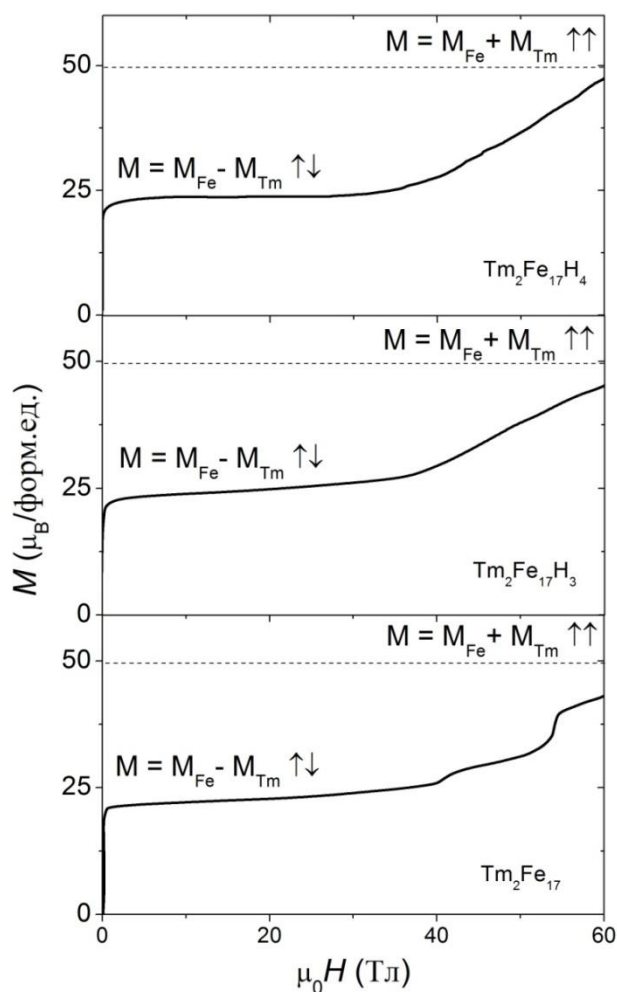


Рис. 50. Экспериментальные кривые намагничивания для  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$  ( $x = 0, 3, 4$ ). Измерения вдоль оси легкого намагничивания.

#### 4.6 Магнитные фазовые диаграммы $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ и для гидридов $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$

Магнитные фазовые диаграммы для исходных соединений  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  и для гидридов  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$  были ранее получены в работе [93]. С учетом проведенных исследований и выявленных эффектов эти магнитные фазовые диаграммы были уточнены (см. Рис. 51-53): добавлены данные о магнитокристаллической анизотропии соединений с тулием. Показано, что  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$  обладает одноосным типом магнитокристаллической анизотропии во всей области температур магнитного упорядочения.

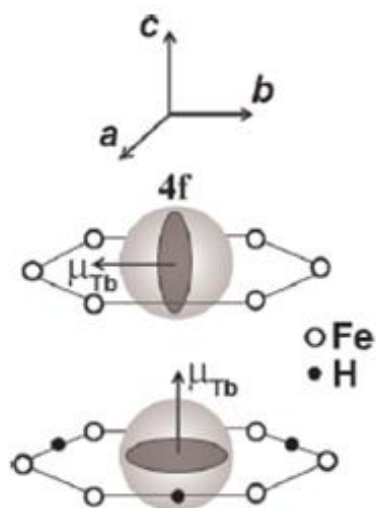


Рис. 51. Магнитная структура соединения  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$  (вверху) и его гидрида  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$  (внизу).

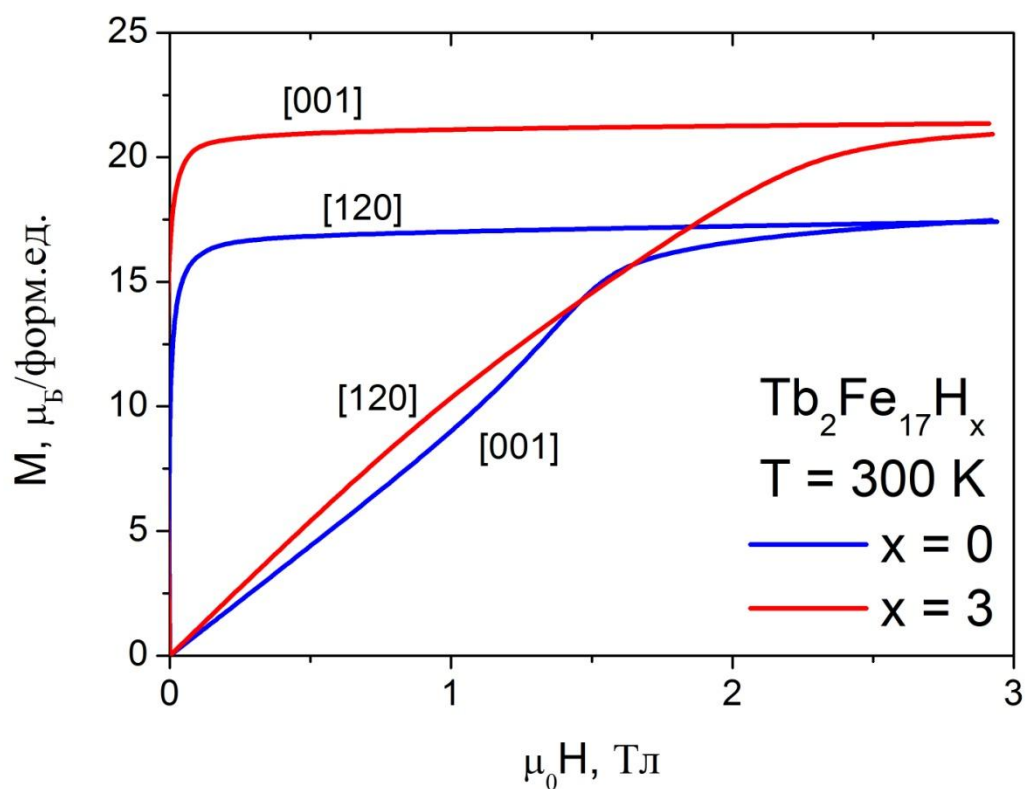


Рис. 52. Кривые намагничивания для соединения  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$  и его гидрида  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_3$ , демонстрирующие смену типа магнитной анизотропии при гидрировании.

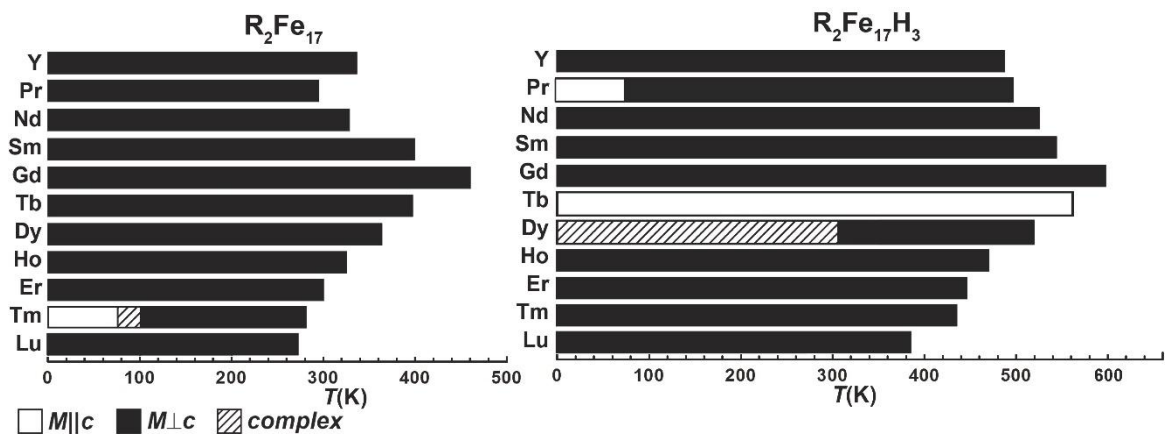


Рис. 53. Уточненные магнитные фазовые диаграммы системы  $R_2Fe_{17}-H$ .

Тот факт, что среди гидридов  $R_2Fe_{17}H_3$  есть состав  $Tb_2Fe_{17}H_3$  с одноосной анизотропией во всей области температур магнитного упорядочения является новым. Ранее было только установлено, что среди нитридов  $R_2Fe_{17}N_3$  есть такой состав, а именно  $Sm_2Fe_{17}N_3$ .

#### 4.7 Выводы по главе 4

В результате проведенных исследований установлено:

1. Содержание в одном образце  $Tb_2Fe_{17}$  смеси двух фаз, несмотря на близость кристаллохимических факторов, приводит к колоссальному изменению магнитных свойств как в области низких температур, так и в области комнатной температуры.
2. Среди гидридов найден состав  $Tb_2Fe_{17}H_3$  с одноосным типом магнитокристаллической анизотропии при комнатной температуре
3. Азотирование соединений  $R_2Fe_{17}$  (где  $R = Ho, Er$ ) до состава  $R_2Fe_{17}N_2$  приводит к исчезновению переходов первого рода на кривых намагничивания в сильных магнитных полях и плавному росту намагниченности. Нитрид  $Er_2Fe_{17}N_2$  является магнитоизотропным при 4,2 К.
4. Гидрид  $Tm_2Fe_{17}H_4$  близок к индуцированному ферромагнитному состоянию.

5. В отличие от исходного образца  $Tm_2Fe_{17}$  все изученные гидриды  $Tm_2Fe_{17}H_x$  ( $x = 1, 2, 3, 4$ ) демонстрирует анизотропию типа ПОЛН во всей области температур магнитного упорядочения. Параметр кристаллического поля  $A_{20}$  изменяет знак с «минуса» на «плюс» и величину при гидрировании.

## Глава 5 Структура и магнитные свойства соединений типа

### $R_2Fe_{14}B-H$ , $R = Nd, Er$ .

Среди соединений  $R_2Fe_{14}B$  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 оно является ферримагнитным и демонстрирует спонтанный спин-переориентационный переход вблизи комнатной температуры ( $T_{СПП} = 325$  К). Оба соединения легко абсорбируют газообразный водород при комнатной температуре и атмосферном давлении. Кроме того, как отмечалось в Главе 1, в промышленном производстве постоянных магнитов на основе  $Nd_2Fe_{14}B$  широко применяются водородные технологии (HD и HDDR процессы), получившие свое название по начальным буквам латинских названий процессов (hydrogenation, disproportionation, desorption, recombination) [95]. При гидрировании происходит образование межзеренной фазы  $NdH_2$ , богатой неодимом, и последующее растрескивание материала (HD процесс). Процесс HDDR идет дальше до образования гидрида  $Nd_2Fe_{14}BH_x$ , его диспропорционирования до фаз  $\alpha$  - Fe,  $Fe_2B$  и  $NdH_2$  и последующей их рекомбинации с образованием фаз  $Nd_2Fe_{14}B$  и Nd в виде порошков с размером частиц до 0,3 мкм. Такая водородная обработка материалов на основе Nd-Fe-B в конечном итоге позволяет повысить коэрцитивную силу постоянных магнитов [96]. При этом весьма вероятно, что небольшое количество водорода остается в материале, что может оказывать влияние на его магнитные свойства. Именно поэтому изучение роли водорода в формировании магнитных свойств соединений  $R_2Fe_{14}B$  крайне важно с практической точки зрения. 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  $R_2Fe_{14}V$  редкоземельные ионы занимают два неэквивалентных положения, в то время как атомы Fe занимают 6 неэквивалентных положений. Таким образом, теоретическое описание данных соединений значительно сложнее, чем соединений  $RFe_{11}Ti$ .

## 5.1 Исследование структуры и магнитных свойств соединения

### $Er_2Fe_{14}V$ и его гидридов

Для системы  $Er_2Fe_{14}V-H$  получена зависимость параметров решетки  $a$  и  $c$  (в нм) от концентрации водорода  $x$ , которая была аппроксимирована линейными уравнениями:

$$a = 0,8736(4) + 0,0022(1) \times x, \quad (18)$$

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

Объем элементарной ячейки  $V$  также возрастает линейно. Однако зависимость отношения  $c/a$  демонстрирует нелинейный характер (см. Рис. 54). 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  $Er_2Fe_{14}V$ . Известно, что нейтронографические исследования кристаллической структуры гидридов затруднены из-за малой амплитуды когерентного ядерного рассеяния на атомах водорода, поэтому в большинстве случаев для таких исследований используются образцы, в которых водород заменен дейтерием. Анализ нейтронографических данных для дейтеритов показывает [97-98], что в соединении  $Er_2Fe_{14}V$  водород с большой вероятностью начинает заполнять позиции  $8j$ . Заполнение других позиций ( $16k(1)$ ,  $16k(2)$ ,  $4e$ ) начинается при более высоких концентрациях, а именно при  $x > 1,5$ , когда позиции  $8j$  полностью заняты водородом. В связи с этим

представляет особый интерес - выявить влияние такого порядка заполнения на магнитные характеристики этих соединений.

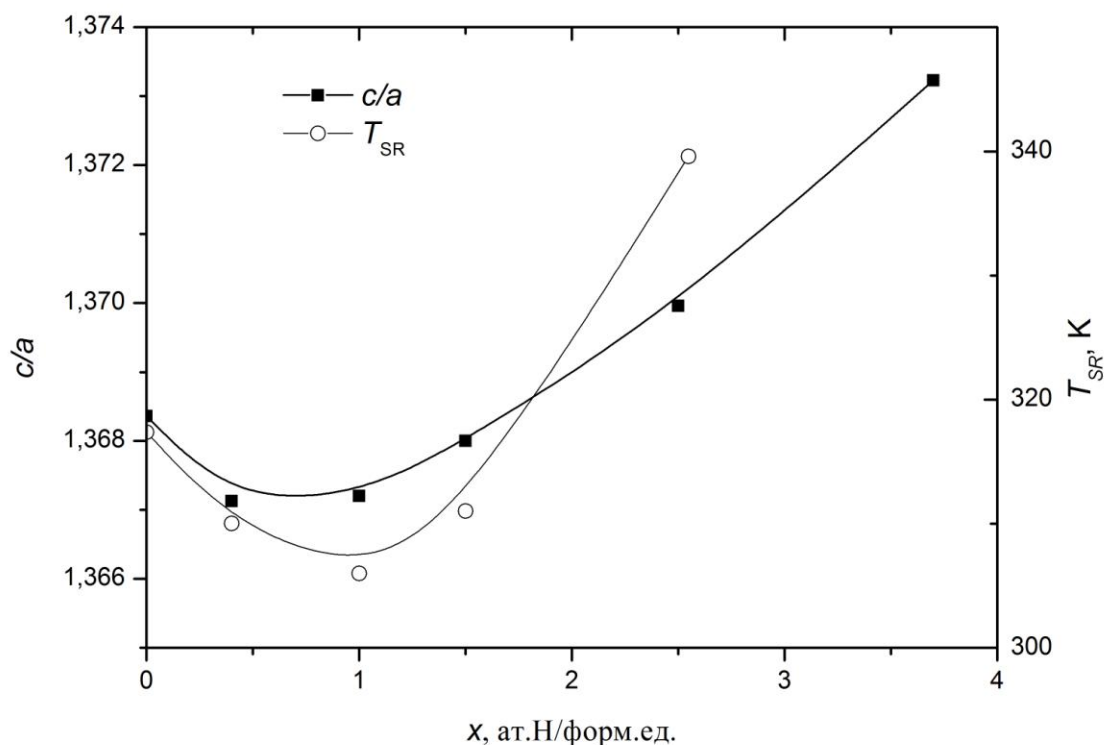


Рис. 54. Концентрационные зависимости отношения параметров кристаллической решетки  $c/a$ , температуры спин-переориентационного перехода  $T_{SR}$  и

Влияние гидрирования на одну из основных фундаментальных магнитных характеристик - спонтанную намагниченность соединения  $Er_2Fe_{14}V$  определялась из кривых намагничивания, измеренных вдоль оси легкого намагничивания (ОЛН) кристаллов при температуре 4,2 К в полях до 60 Тл и из петель гистерезиса исходного и гидрированного соединений (см. Рис.55-56 и Табл. 3)

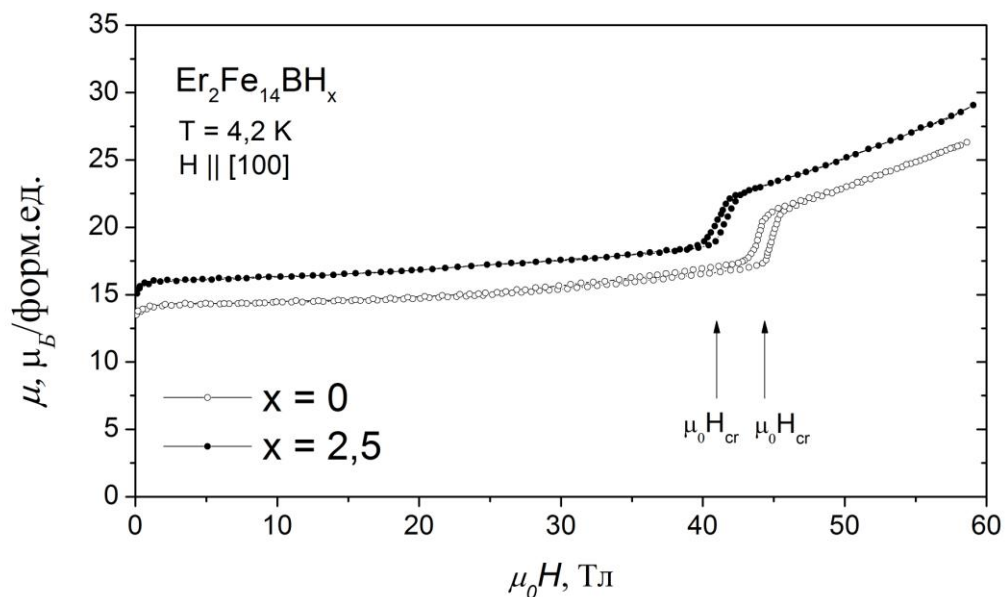


Рис. 55. Полевые зависимости намагниченности для исходного соединения Er<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>V и гидрида Er<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>VH<sub>2.5</sub> при температуре 4,2 К, построенные с учетом размагничивающего фактора. Внешнее поле приложено параллельно кристаллографическому направлению [100].

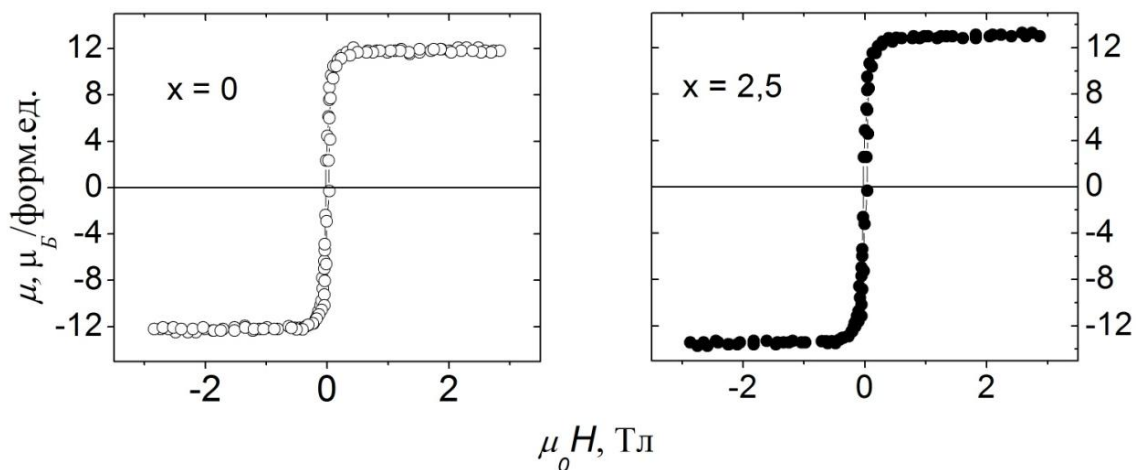


Рис. 56. Петли гистерезиса для Er<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>VH<sub>x</sub> с x = 0 и x = 2,5.

Таблица 3. Структурные и магнитные характеристики соединения  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  и его гидридов.

Соединения	$V, \text{нм}^3$	$T_c, \text{К}$	$M_s,$ $\mu_B/\text{форм. ед.}$ $T = 4,2 \text{ К}$	$B_{20}/B_{20}(0)$	$K_1,$ $\text{К}/\text{форм. ед.}$ $T = 4,2 \text{ К}$	$\mu_0 H_{ex}, \text{Тл}$
$\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$	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

Из Таблицы 3 видно, что гидрирование приводит к возрастанию спонтанной намагниченности: в среднем на  $0,8 \mu_B$  в расчете на 1 атом водорода. Такое увеличение магнитного момента в гидридах редкоземельных интерметаллидов на основе железа объясняется в рамках модели «жесткой зоны» [99], связанной с сужением d-зоны (в результате увеличения межатомных расстояний) и с уменьшением заселенности 3d-зоны (водород в соединениях с железом создает состояния с низким уровнем энергии, в которые переходят электроны из d-зоны) [100-101].

Известно [2], что в богатых железом редкоземельных интерметаллидах атомы Fe, находящиеся на малых расстояниях друг от друга (меньше критического), вносят отрицательный вклад в обменное взаимодействие (кривая Бете-Слейтора). Поглощение водорода соединениями  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  приводит к увеличению, главным образом, межатомных расстояний, и, как следствие, к росту температуры Кюри и усилению обменного взаимодействия в парах Fe-Fe [102]. Этот факт подтверждается исследованиями соединений с немагнитными РЗМ  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_x$  и  $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_x$  с различным содержанием  $x$ .

Известно [103], что вклад в температуру Кюри данных соединений наряду с Fe-Fe обменным взаимодействием вносят R - Fe и R - R обменные взаимодействия:

$$T_c = \frac{1}{2} [T_{Fe} + T_R + \sqrt{(T_{Fe} - T_R)^2 + 4T_{RFe}^2}] \quad (19)$$

где  $T_{Fe} = n_{FeFe} C_{Fe}$ ,  $T_R = 4n_{RR} C_R (g_J - 1)^2 / g_J^2$ ,  $T_{RFe} = 2n_{RFe} \sqrt{C_R C_{Fe}} (g_J - 1) / g_J$  – вклады в  $T_c$ , обусловленные Fe-Fe, R-R и R-Fe взаимодействиями, соответственно;  $n_{FeFe}$ ,  $n_{RR}$  и  $n_{RFe}$  – коэффициенты молекулярного поля.  $C_R = N g_J^2 J(J + 1) \mu_B^2 / 3k_B$  – константа Кюри редкоземельных атомов,  $N$  – число РЗМ атомов в единице объема.  $C_{Fe}$  – константа Кюри для железа, которая, согласно эксперименту, соответствует эффективному моменту железа в  $4 \mu_B$ . Поскольку взаимодействия R - R является слабым, то при расчетах ими обычно пренебрегают. Энергия междоузельного обменного взаимодействия R-Fe, наоборот, оказывает заметное влияние на температуру Кюри (это следует из сравнения температур Кюри соединений  $R_2Fe_{14}V$  с магнитными и немагнитными редкими землями).

На кривых  $M(H)$  (см. Рис. 55), измеренных вдоль оси легкого направления [100], был обнаружен скачок намагниченности при  $\mu_0 H_{cr} = 44,5$  Тл, связанный с нарушением антипараллельного расположения магнитных моментов подрешеток Er и Fe под действием внешнего магнитного поля. Из Рис. 55 видно, что внедрение водорода в кристаллическую решетку соединения  $Er_2Fe_{14}V$  в количестве 2,5 ат.Н/форм.ед. приводит к уменьшению значения критического поля  $\mu_0 H_{cr}$  (поля скачка) приблизительно на 3,5 Тл, а, следовательно, к снижению величины Er-Fe обменного поля  $\mu_0 H_{ex}$ , поскольку его величина пропорциональна  $\mu_0 H_{cr}$  [104].

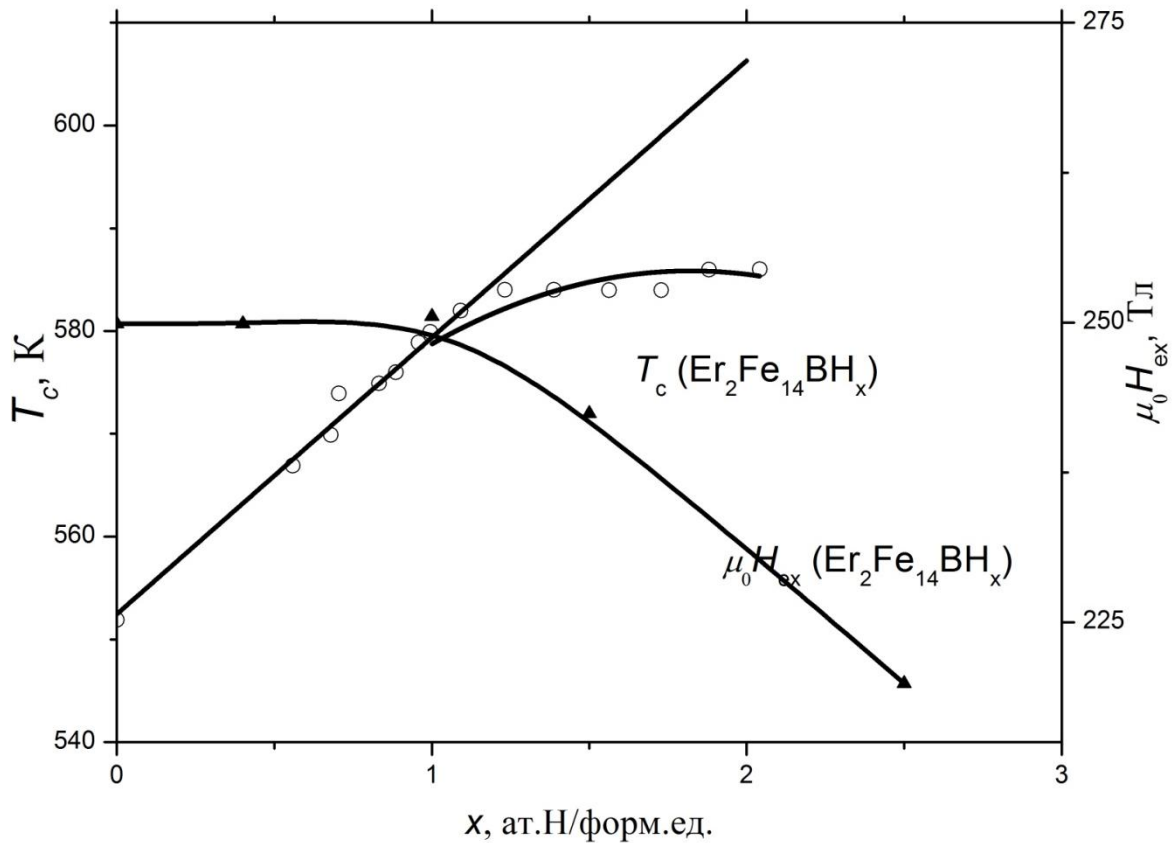


Рис. 57. Концентрационные зависимости температуры Кюри и обменного поля для системы  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B-H}$ .

Из Рис. 57 видно, что концентрационная зависимость межподрешеточного обменного поля для  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  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.

Таким образом, сложная концентрационная зависимость температуры Кюри для соединений  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  связана, главным образом, с конкуренцией двух типов обменного взаимодействия Fe-Fe и Er-Fe. При малых концентрациях водорода ( $x \leq 1,5$ ) вклад  $T_{\text{RFe}}$  в температуру Кюри остается неизменным, и рост  $T_c$  осуществляется за счет роста  $T_{\text{Fe}}$ . При высоких концентрациях водорода ( $x > 0$ ) вклад  $T_{\text{Fe}}$  продолжает расти, однако рост  $T_c$  существенным образом замедляется вследствие уменьшения вклада  $T_{\text{RFe}}$ .

Следует напомнить, что при малых концентрациях водорода идет заполнение водородом позиций  $8j$  с ближайшим окружением (3R, 1Fe) и изменения величины критического поля  $\mu_0 H_{cr}$  не наблюдается (см. Таблицу 3), в то время как при  $x > 1,5$ , когда водород начинает заполнять позиции с ближайшим окружением (2R, 2Fe), величина критического поля резко снижается.

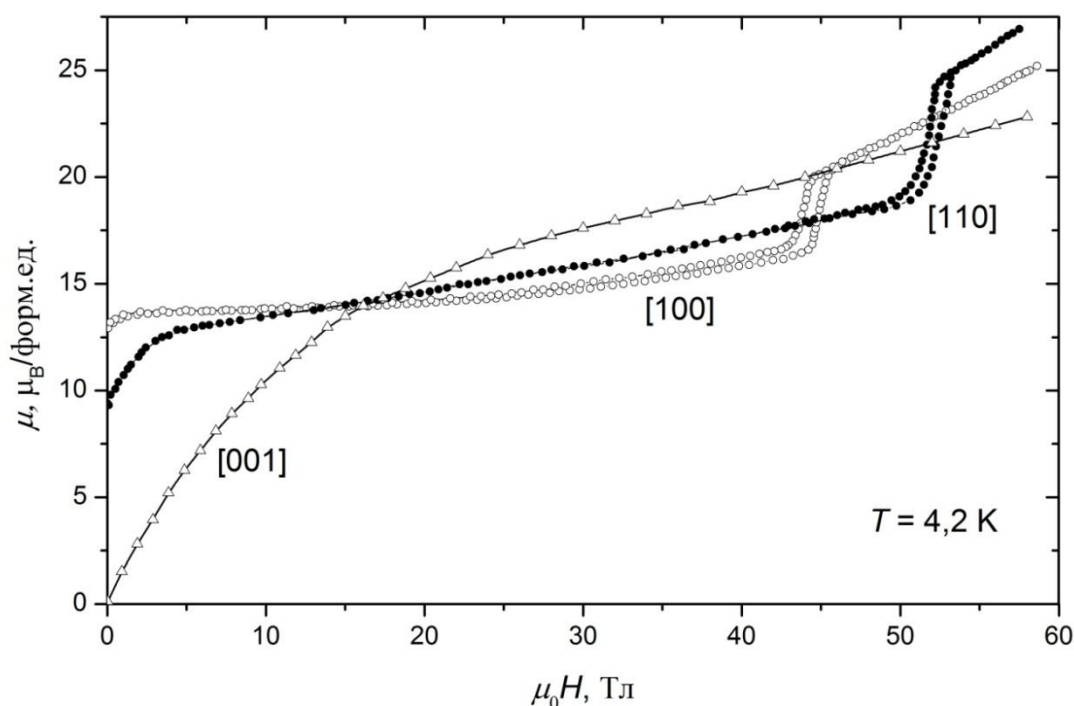


Рис. 58. Полевые зависимости намагниченности для монокристалла  $Er_2Fe_{14}V$ , измеренные вдоль кристаллографических направлений [100], [110] и [001].

На Рис. 58 представлены полевые зависимости намагниченности монокристалла  $Er_2Fe_{14}V$ , измеренные в различных кристаллографических направлениях при  $T = 4.2$  К. Из рисунка видно, что данное соединение имеет плоскостной тип анизотропии при данной температуре. Не только кривая  $M(H)$ , измеренная вдоль оси легкого намагничивания [100] демонстрирует скачок, но также и кривая, измеренная вдоль направления [110]

( $\mu_0 H_{cr} = 51,5$  Тл). Интересным здесь является тот факт, что кривая  $M(H)$ , измеренная вдоль оси трудного намагничивания [001] не выходит на насыщение, а пересекает ось [100] и продолжает свой рост. В данном случае метод Сексмита-Томпсона для определения констант магнитной анизотропии не применим. В литературе известны попытки определения констант магнитной анизотропии для соединения  $Er_2Fe_{14}V$  другими методами [2, 105-106]. Значение доминирующей константы  $K_1$  было оценено как  $-1,4 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup> ( $-23,1$  К/форм.ед.) при  $T = 4,2$  К.

Известно также [2], что плоскостным типом анизотропии соединение  $Er_2Fe_{14}V$  обладает вплоть до температуры 325 К, при которой наблюдается спин-переориентационный переход, и магнитные моменты скачком выстраиваются вдоль оси  $c$ . Гидрирование приводит к изменению температуры СПП: она сначала уменьшается, и лишь затем наблюдается достаточно резкий рост (см. Рис. 54). Поскольку спиновая переориентация в системе  $Er_2Fe_{14}V-H$  происходит при достаточно высоких температурах, то реализуется она вследствие конкуренции вкладов в магнитную анизотропию от редкоземельной и железной подрешеток. Известно [107], что соединение  $Y_2Fe_{14}V$  имеет аномальный температурный ход константы магнитной анизотропии  $K_{1Fe}$  (на зависимости  $K_{1Fe}(T)$  наблюдается максимум в области комнатной температуры), что связано с конкуренцией локальной анизотропии ионов Fe в шести кристаллографически неэквивалентных узлах решетки и различием их температурного хода. Достаточно высокая анизотропия подрешетки железа обусловлена частичным размораживанием орбитального момента ионов железа и их взаимодействием с кристаллическим полем решетки. Гидрирование оказывает заметное влияние как на концентрационную, так и на температурную зависимости константы  $K_{1Fe}$  (см. [108-109]).

Зная значения константы МКА  $K_{1Fe}$  подрешетки железа и температуры  $T_{SR}$  можно получить для гидридов  $Er_2Fe_{14}VH_x$  концентрационную зависимость параметра кристаллического поля  $B_{20}$  [110]. Действительно, при



высоких температурах энергия магнитной анизотропии соединений  $R_2Fe_{14}B$  зависит главным образом от параметра  $B_{20}$ , поскольку параметры более высокого порядка достаточно быстро убывают с температурой и в области комнатных температур близки к нулю. Для определения  $B_{20}$  можно использовать формулу, полученную в работе [108]:

$$B_{20} = \frac{20K_{1Fe}}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \left( \frac{k_B T_{SR}}{\Delta_{ex}} \right)^2 \quad (20)$$

где  $\Delta_{ex}$  – величина обменного расщепления между двумя ближайшими энергетическими уровнями под действием обменного поля  $B_{ex}$ ,  $k_B$  – константа Больцмана,  $J = 15/2$  – квантовое число полного момента иона  $Er^{3+}$ . Отношение  $B_{20}(x)/B_{20}(0)$  в зависимости от концентрации водорода приведено на Рис. 59. Из рисунка видно, что данная зависимость, также как и зависимость  $T_{SR}(x)$  не является линейной: при малых концентрациях водорода  $B_{20}$  практически не меняется, в то время как при высоких концентрациях наблюдается резкое уменьшение этого параметра. Поведение параметра кристаллического поля  $B_{20}(x)$  коррелирует с поведением  $H_{ex}(x)$ . Известно [110], что константа  $K_1 \sim B_{20} \cdot (H_{ex})^2$ . Уменьшение  $B_{20}$  и  $H_{ex}$  при  $x > 1,5$  приводит к значительному снижению  $K_1$  (см. Таблицу 3). Кроме того, из Рис. 54 видно, что концентрационная зависимость температуры СПП  $T_{SR}$  для системы  $Er_2Fe_{14}B-H$  достаточно хорошо коррелирует с зависимостью  $c/a$ , полученной при  $T = 300$  К, что подтверждает тот факт, что структурные и магнитные параметры крайне чувствительны к содержанию водорода, а, точнее, к тем позициям, которые он занимает в кристаллической решетке.

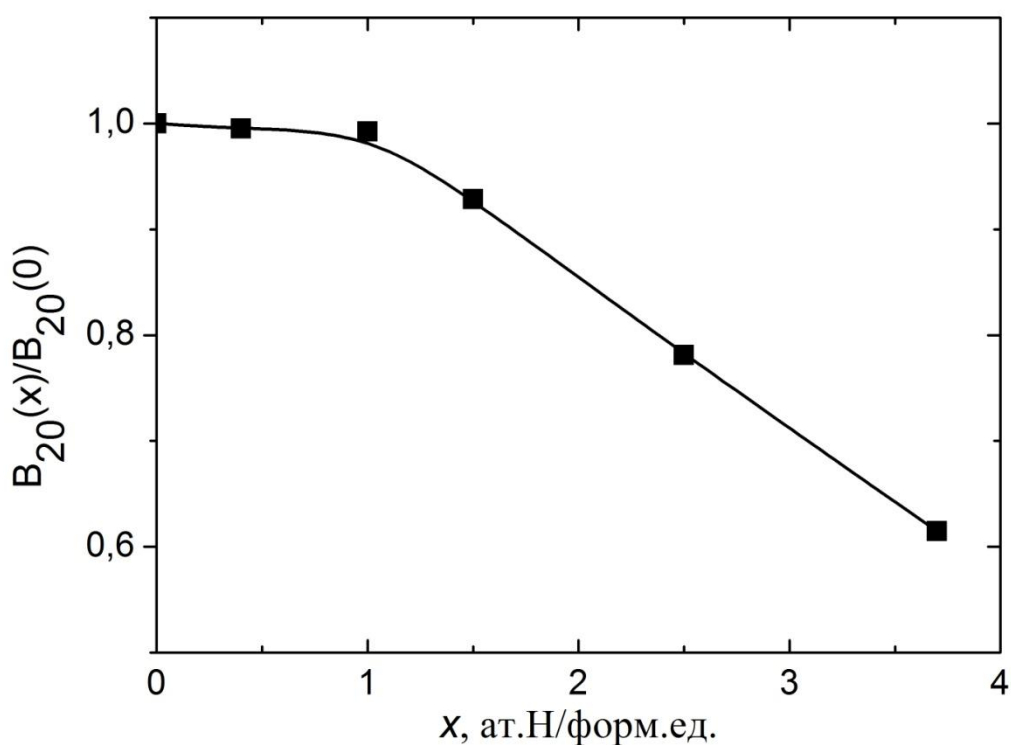


Рис. 59. Концентрационная зависимость параметра кристаллического поля  $B_{20}$ , нормированного на значение при  $x = 0$ .

## 5.2 Исследование магнитокалорического эффекта соединений

### $R_2Fe_{14}B$ ( $R = Nd, Er$ ) и их гидридов

Известно, что магнитокалорический эффект (МКЭ) в магнетиках наблюдается при всех температурах, при которых имеет место магнитное упорядочение. Его величина становится значительной только в области температур фазовых переходов (в нашем случае, в области СПП и в области температуры Кюри). В данной работе исследование МКЭ для исходных образцов проводилось в широкой области температур, а для гидрированных образцов проводилось только в области спин-переориентационных фазовых переходов. Механизмы возникновения СПП у соединений  $Nd_2Fe_{14}B$  и  $Er_2Fe_{14}B$  разные. В системе  $Nd_2Fe_{14}B-H$  СПП наблюдается в области низких температур, и его основная причина - конкуренция вкладов в магнитную анизотропию от локальных констант анизотропии редкоземельных ионов в

двух кристаллографически неэквивалентных позициях [2]. В системе  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}-\text{H}$  спиновая переориентация происходит при достаточно высоких температурах, поэтому более вероятной причиной здесь становится конкуренция вкладов в магнитную анизотропию от редкоземельной и железной подрешеток. Кроме того, изучаемые соединения демонстрируют разный тип СПП: в случае соединения с Nd - переход второго рода, а в случае соединения с Er - первого.

Особенностью данной работы являлось исследование МКЭ для гидрированных образцов системы  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}-\text{H}$  в монокристаллическом состоянии. Были исследованы образцы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  с  $x = 0, 1, 2.5$  ат.Н/форм.ед. и образцы  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  с  $x = 0, 0.4, 1, 1.5, 2.5, 3.7$  ат.Н/форм.ед.

Исследование МКЭ в данной работе проводилось как косвенным, так и прямым методами. Прежде всего, был выполнен расчет температурной зависимости изменения энтропии с использованием кривых намагничивания  $M(H)$ , измеренных для соединения  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Величина внешнего магнитного поля изменялась от 0 до 5 Тл. Измерения проводили в температурном интервале 305-340 К с шагом 5 К. Расчет изменения энтропии выполнялся на основе соотношения Максвелла по формуле:

$$\Delta S \left( \frac{T_2 - T_1}{2} \right) = \frac{(\int M(T_2, H) dH - \int M(T_1, H) dH)}{(T_2 - T_1)} \quad (21)$$

где  $T_2$  и  $T_1$  – температуры, при которых измерены кривые намагничивания, причем  $T_2 > T_1$ ;  $(T_2 - T_1)/2$  – температура, при которой наблюдается полученное значение энтропии.

Результат расчета приведен на Рис. 60. Из рисунка видно, что ниже точки перехода ( $T_{\text{SR}}$ ) МКЭ отрицательный (материал поглощает тепло при приложении внешнего магнитного поля), выше точки перехода, наоборот, положительный (материал выделяет тепло) поскольку  $\Delta T_{\text{ad}} = -\Delta S \cdot T / C_p$ .

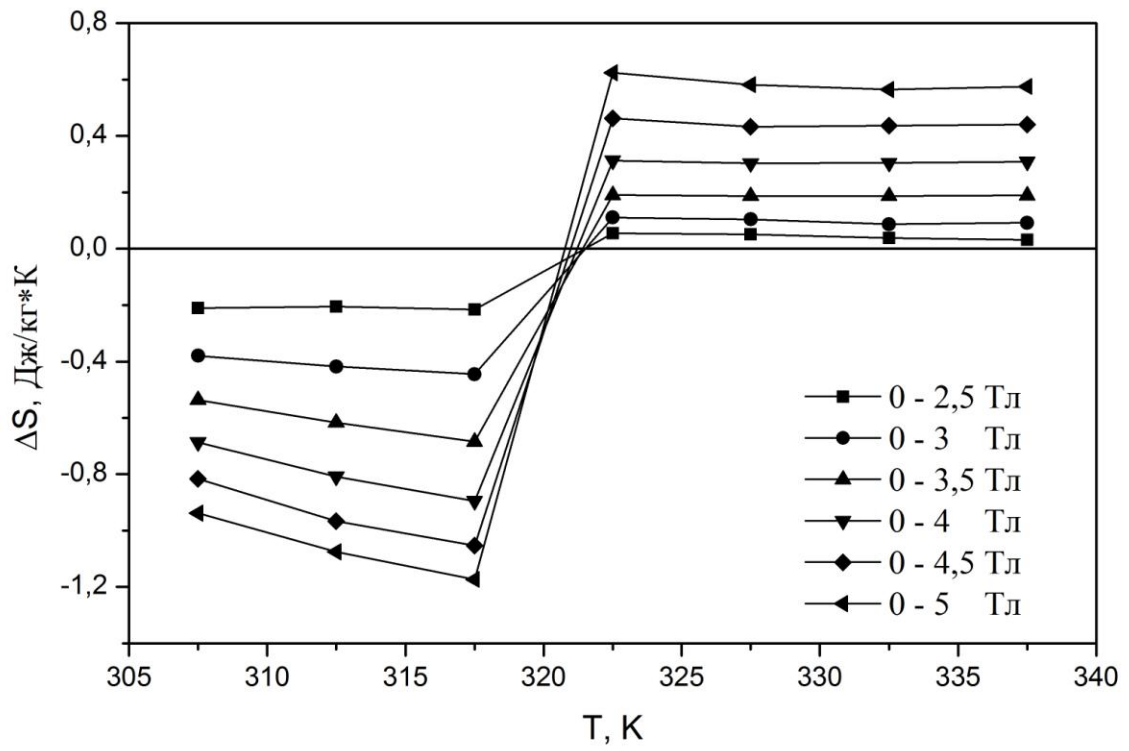


Рис. 60. Температурные зависимости изменения энтропии  $-\Delta S$  при различных значениях  $\mu_0 \Delta H$ .

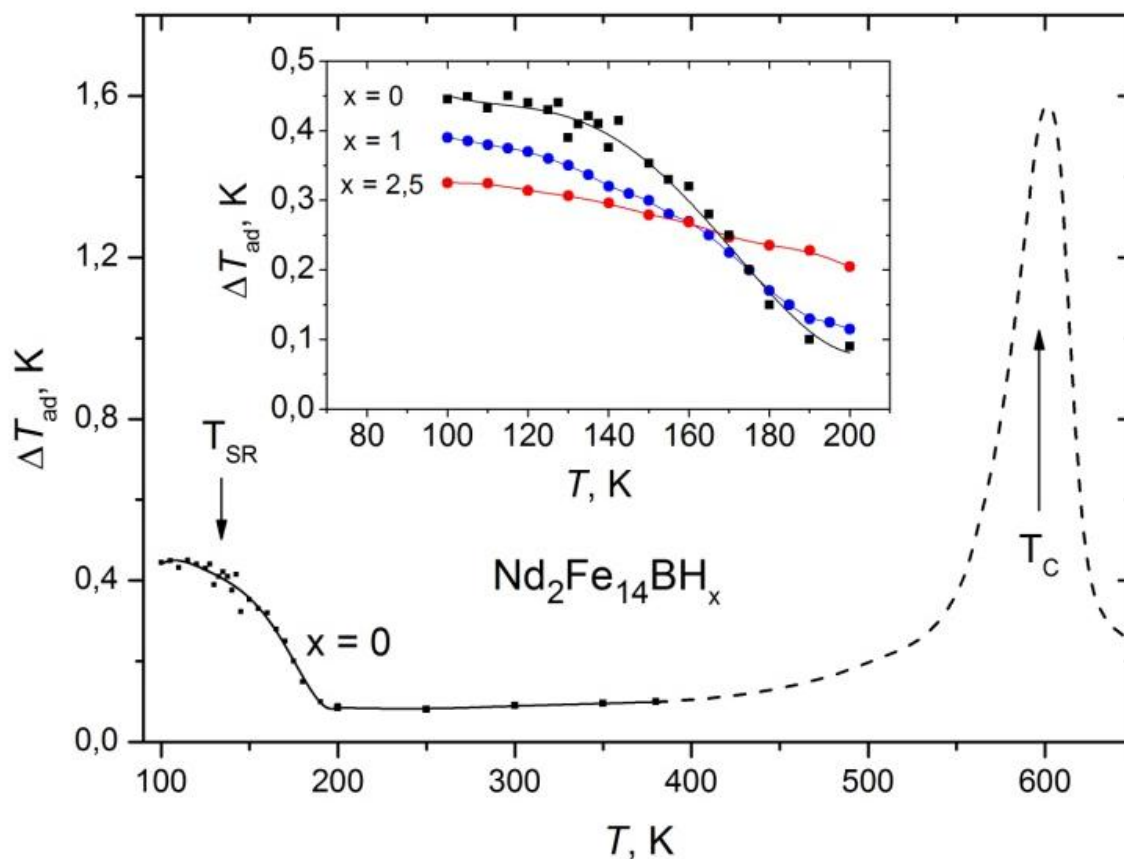


Рис. 61. Температурная зависимость величины МКЭ для  $Nd_2Fe_{14}V$ . На вставке – те же зависимости для исходного соединения и его гидридов в области температуры СПП.

На Рис. 61 показана температурная зависимость МКЭ исходного соединения  $Nd_2Fe_{14}V$  в широкой области температур от 100 до 650 К [111]. При температуре Кюри МКЭ наблюдается в виде максимума, величина которого достигала значения 1,7 К в поле  $\Delta\mu_0H = 1,85$  Т (0,9 К/Т), в то время как при СПП проявляется «ступенчатообразный» характер его температурной зависимости. В области от 200 до 450 К наблюдается малый, практически постоянный по величине МКЭ ( $\sim 0,1$  К). Ниже 200 К величина эффекта начинает увеличиваться, достигая значения 0,45 К при  $T_{СПП} = 135$  К. Данная величина эффекта сохраняется вплоть до температуры 100 К.

На вставке к Рис. 61 показаны температурные зависимости адиабатического изменения температуры соединений  $Nd_2Fe_{14}BH_x$  ( $x = 0; 1; 2.5$ ) в области СПП. Из рисунка видно, что в области СПП величина МКЭ

уменьшается с увеличением содержания водорода. Само значение температуры СПП при введении водорода меняется незначительно.

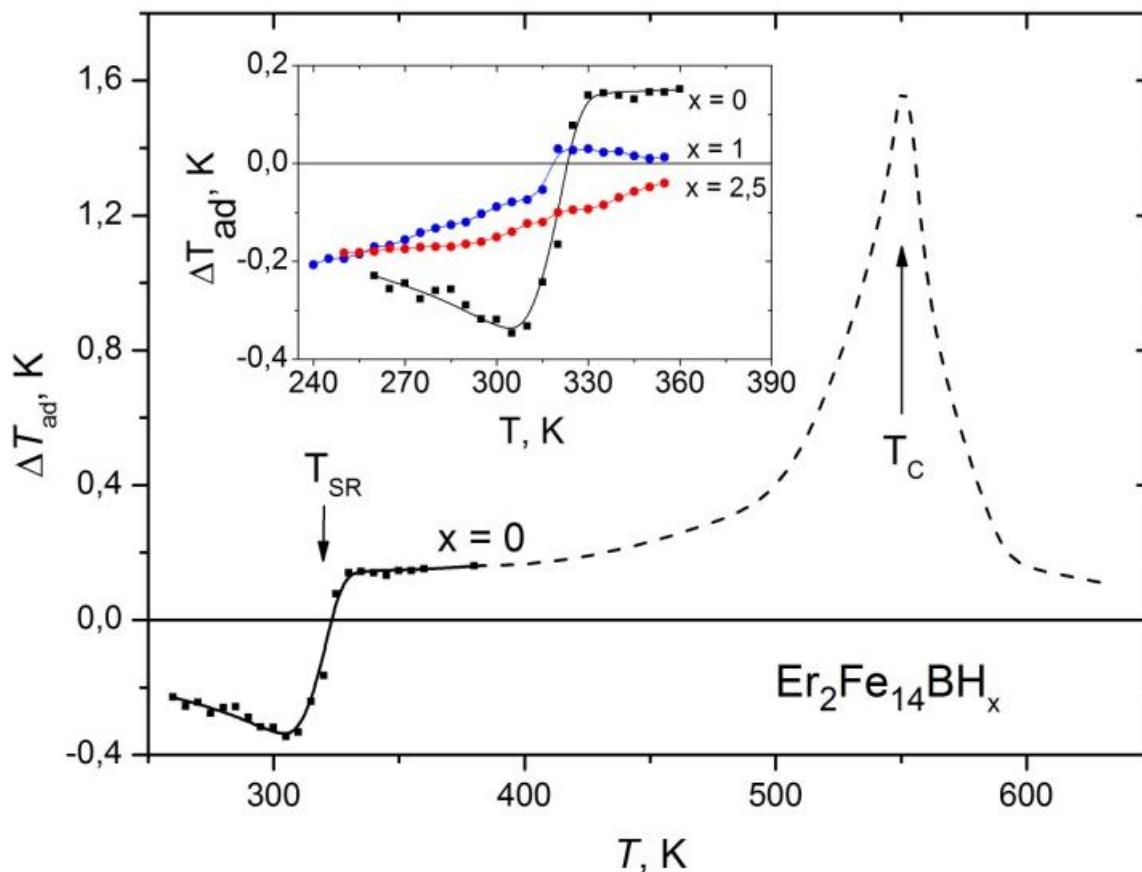


Рис. 62. Температурная зависимость величины МКЭ для  $Er_2Fe_{14}B$ . На вставке – те же зависимости для исходного соединения и его гидридов в области температуры СПП.

На Рис. 62 показана температурная зависимость МКЭ исходного соединения  $Er_2Fe_{14}B$  в интервале температур от 250 до 650 К. Так же, как и в соединении  $Nd_2Fe_{14}B$ , в области температуры Кюри наблюдается характерный максимум МКЭ, обусловленный интенсивным парапроцессом. Величина эффекта достигает такого же значения 1,7 К в поле  $\Delta\mu_0H = 1,85$  Тл. При понижении температуры, в области от 400 до 330 К наблюдается незначительно изменяющийся по величине МКЭ ( $\sim 0,2$  К). При температуре  $T_{СПП} = 325$  К МКЭ скачком меняет знак с плюса на минус.

На вставке к Рис. 62, для сравнения, показаны температурные зависимости адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  соединения  $Er_2Fe_{14}B$  и его гидридов  $Er_2Fe_{14}BH_x$  ( $x = 1$  и  $2,5$ ) в области СПП. Выше отмечалось, что в соединении  $Er_2Fe_{14}B$  при гидрировании наблюдается сложная зависимость температуры СПП от содержания водорода: при  $0 < x \leq 1$ ,  $T_{СПП}$  снижается, в то время как при  $x > 1$  растет. Из вставки к Рис. 62 видно, что гидрирование соединения  $Er_2Fe_{14}B$  не приводит к изменению характера зависимости  $\Delta T_{ad}(T)$  для случая  $Er_2Fe_{14}BH_1$ , при этом температура СПП смещается в сторону более низких температур.

С увеличением содержания водорода ( $x = 2,5$ ) в образце характер СПП кардинальным образом меняется и уже не наблюдается смены знака магнитной анизотропии в интервале температур от 240 до 360К, хотя по данным термомагнитного анализа СПП имеет место при  $T = 330$  К.

Объяснение полученных результатов может быть получено в рамках модели, учитывающей в выражении для полной энергии два основных вклада — от энергии магнитокристаллической анизотропии (МКА) и от энергии магнетика, помещенного во внешнее магнитное поле:

$$E_{total} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - \mu_0(M_S H), \quad (22)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — константы магнитной анизотропии,  $\theta$  - угол между вектором намагниченности и направлением приложенного поля. Показано [112], что для системы  $Er_2Fe_{14}B-H$  в первом приближении достаточно использовать в расчетах только константу МКА  $K_1$ . Важно рассмотреть влияние гидрирования на величину двух упомянутых вкладов и их соотношение, которое определяет величину магнитокалорического эффекта в системе  $R_2Fe_{14}B - H$ .

Известно, что в соединении  $Er_2Fe_{14}B$  увеличение концентрации водорода до  $x=2,5$  ат. Н/форм.ед. (и выше) приводит к уменьшению константы МКА  $K_1$  [113] и увеличению намагниченности насыщения. Это означает, что вклад в полную энергию от энергии МКА уменьшается, в то время как второй вклад, наоборот, возрастает. Как результат, тип перехода

при гидрировании меняется с первого на второй. Отрицательные значения МКЭ, как видно из вставки к Рис. 62, сохраняются вплоть до температуры 360 К (максимально возможной для наших измерений), что выше  $T_{СПП}$  на 30 К.

В системе  $Nd_2Fe_{14}B-H$  ситуация несколько иная. Хорошо известно, что ни гидростатическое давление (до 10 кбар) [114], ни гидрирование (до  $x = 4$  ат. Н/форм.ед.) [115] не способно изменить температуру СПП и  $K_1(T_{СПП}) = 0$ , поэтому поведение констант более высокого порядка должно учитываться. В работе [115] показано, что эффективная константа  $K_{2эфф}$  в области СПП в исходном соединении, действительно, имеет достаточно высокие положительные значения и уменьшается в результате гидрирования. В результате такого поведения констант, тип СПП сохраняется неизменным, а величина МКЭ монотонно уменьшается с ростом содержания водорода в образце (вставка к Рис. 61).

### 5.3 Выводы по главе 5

1. Магнитные характеристики соединений типа  $R_2Fe_{14}BH_x$  ( $0 \leq x \leq 2,5$ ) ( $R = Nd, Er$ ) крайне чувствительны не только к концентрации водорода, но и к тем позициям, которые атомы водорода занимают в кристаллической решетке.
2. Концентрационные зависимости параметра кристаллического поля  $B_0^2$  и обменного параметра  $H_{ex}$  демонстрируют сложное немонотонное поведение.
3. Температура Кюри в системе  $Er_2Fe_{14}B-H$  значительно возрастает при малых концентрациях водорода, однако, затем рост прекращается, что обусловлено отрицательным вкладом межподрешеточных Er-Fe обменных взаимодействий в  $T_C$ .
4. В отличие от температуры Кюри, намагниченность насыщения в системе  $Er_2Fe_{14}B-H$  в интервале концентраций от 0 до 2,5 ат.Н/форм.ед.



монотонно растет, что связано с увеличением намагниченности подрешетки железа.

5. Константа магнитокристаллической анизотропии  $K_1$  при малых концентрациях водорода в  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  не меняется, а при достижении концентрации  $x = 1$  начинает резко уменьшаться, что связано с уменьшением  $B_0^2$  и  $H_{\text{ex}}$ .

6. Гидрирование оказывает сильное влияние на величину магнитокалорического эффекта в соединениях  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Er}$ ) в области спин-переориентационных фазовых переходов. Показано, что внедрение атомов водорода в кристаллическую решетку указанных выше соединений может приводить к изменению температур магнитных фазовых переходов, величины и знака МКЭ.

## 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 практически 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  $V_{20}$  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 введение 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 диссертации

1. Пелевин, И.А. Об основных закономерностях изменения магнитных характеристик соединения  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  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 РАН. – 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, A. Zaleski, Е.А. Терешина // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – вып. 9. – С. 1719-1725.
4. Tereshina, I.S. Magnetic properties and magnetostriction of  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{3\pm x}$  (R = Tb, Dy) hydrides / I.S. Tereshina, E.A. Tereshina, M. Doerr, I.A. Pelevin, I.V. Telegina, A.I. Smarzhevskaya, 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 // Phys. Rev. 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. Терёшина, 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 RFe<sub>11</sub>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 Tm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>–H / Г. С. Бурханов, И. С. Терёшина, 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 HoFe<sub>6</sub>Al<sub>6</sub>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 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B и Er<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, допированных водородом / Г. С. Бурханов, И. С. Терёшина, Г. А. Политова, И. А. Пелевин,

Ю. С. Кошкидько, М. А. Пауков, Г. Друлис // Доклады академии наук. – 2017. – Т. 472. – № 3. – С. 268–271.

13. Пелевин И.А.. Магнитокалорический эффект в соединениях  $R_2Fe_{14}B$  ( $R = Nd, Er$ ) // Сборник материалов IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: ИМЕТ РАН. – 2012. – с. 242.

14. Пелевин, И.А. Влияние гидрирования на межподрешеточные обменные взаимодействия в соединениях  $R_2Fe_{17}$  и  $R_2Fe_{14}B$  ( $R = Ho, Er$ ) / И.А. Пелевин, Е.А. Терешина // XX международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Сборник тезисов докладов, секция Физика. – г. Москва, 2013. – С. 398.

15. Tereshina, I.S. Hysteresis properties rapidly quenched Nd-Fe-B alloys under severe plastic deformation / I.S. Tereshina, I.A. Pelevin, E.A. Tereshina, G.S. Burkhanov, A. Zaleski, S.V. Dobatkin // XII International Conference on Nanostructured Materials NANO-2014. – Moscow, 2014. – p. 449.

16. Пелевин, И.А. Гистерезисные свойства быстрозакаленного сплава  $(Nd_{0.55}Ho_{0.45})_{2.7}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{14}B_{1.2}$  после интенсивной пластической деформации и отжига / И.А. Пелевин, И.С. Терёшина, Е.А. Терёшина, Г.С. Бурханов, К. Рогацки, Т.П. Каминская, Н.В. Кудреватых, П.Е. Маркин, С.В. Добаткин // XX Международная конференция по постоянным магнитам, Тезисы. – Суздаль, 2015. – С. 45.

17. Пелевин, И.А. Высокополевое поведение магнитных свойств  $ErFe_{11}Ti$  и его гидроксида // XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и специалистов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Сборник материалов. – М., 2015.

18. Kostyuchenko, N.V. Evaluation of exchange and crystal-field parameters in  $RFe_{11}Ti$  intermetallic compounds from the analysis of high-field magnetic behavior / N.V. Kostyuchenko, I.A. Pelevin, I.S. Tereshina, Y. Skourski, E.A. Tereshina, M. Doerr, K.P. Skokov, G.S. Burkhanov, A. K. Zvezdin // 24th

International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications. Abstract Book. – TU Darmstadt. 2016. – p. 275.

19. Kostyuchenko, N. TmFe<sub>11</sub>Ti rare-earth intermetallic in high magnetic fields: experiment and theory / N. Kostyuchenko, I. Tereshina, G.S. Burkhanov, Y. Skourski, E. Tereshina, M. Doerr, I.A. Pelevin, D.I. Gorbunov, A. K. Zvezdin // VI Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism», Proceedings. – Krasnoyarsk, 2016. – p. 42.

20. Пелевин, И.А. Влияние элементов внедрения на структуру и свойства интерметаллических соединений РЗМ с железом // VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Сборник материалов. – Суздаль, 2016. – С. 34.

## **Благодарности**

В заключении я хотел бы выразить искреннюю признательность научному руководителю д.ф.-м.н. Терёшиной Ирине Семёновне за предложенную тему, руководство диссертационной работой, многочисленные дискуссии, очень внимательное отношение и помощь на всех этапах выполнения работы. Особая благодарность выражается научному консультанту чл.-корр. РАН, д.т.н. Бурханову Геннадию Сергеевичу за помощь и содействие в выполнении работы.

Хочу выразить благодарность всем сотрудникам лаборатории №12 ИМЕТ РАН, а особенно Политовой Галине Александровне, Чистяковым Олегу Дмитриевичу, Кольчугиной Наталье Борисовне. За проведение гидрирования образцов благодарна сотрудникам ИНТиСИ ПАН проф. Генри Друлису и Алисе Хакимер.

Также я хочу поблагодарить сотрудников ИМЕТ РАН за содействие в работе, особенно Михайлову Александру Борисовну, **Канавцу** Игорю Павловичу за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа.

Особую благодарность выражаю коллективу Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша) за содействие и помощь при проведении низкотемпературных экспериментов, а также коллективу Лаборатории сильных магнитных полей (г. Дрезден, Германия) за большую помощь в проведении высокополевых измерений.

Большое спасибо моим соавторам Терешинной Евгении Александровне (ИФ ЧАН) и Каминской Татьяне Петровне (МГУ им. М.В. Ломоносова).



## Список цитируемой литературы

1. Девярых Г.Г., Бурханов Г.С. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. – 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. Bo-Ping, H. Magnetization of a  $Dy(Fe_{11}Ti)$  single crystal / Bo-Ping H., Li H.-S., Coey J.M.D., Gavigan J.P. // *Physical Review B.* – 1990. – V. 41. – P. 2221.
4. Kou, X.C. Magnetic phase transitions, magnetocrystalline anisotropy, and crystal-field interactions in the  $RFe_{11}Ti$  series (where  $R = Y, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, \text{ or } Tm$ ) / Kou X.C., Zhao T.S., Grössinger R., Kirchmayr H.R., Li X., de Boer F.R. // *Physical Review B.* – 1993. – V. 47. – P. 3231.
5. Stefański, P. Structural and magnetic properties of  $RFe_{10}Si_2$  compounds / Stefański P., Wrzeciono A. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1989. – V. 82. – P. 125.
6. Buschow K.H.J. Structure and properties of some novel ternary Fe-rich rare-earth intermetallics (invited) // *J. Appl. Phys.* – 1988. – V. 63. – P. 3130.
7. Verhoef, R. Moment reduction in  $RFe_{12-x}T_x$  compounds ( $R = Gd, Y$  and  $T = Ti, Cr, V, Mo, W$ ) / Verhoef R., de Boer F.R., Zhang Z.D., Buschow K. H. J. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1988. – V. 75. – P. 319.
8. Li, Q. Magnetic anisotropy of  $RFe_{10}Si_2$  alloys // Li Q., Lu Y., Zhao R., Tegus O., Yang F. // *J. Appl. Phys.* – 1991. – V. 70. – P. 6116.
9. de Mooij, D.B. Some novel ternary  $ThMn_{12}$ -type compounds / de Mooij D.B., Buschow K.H.J. // *J. Less-Common Met.* – 1988. – V. 136. – P. 207.
10. Bodriakov, V.Y. Magnetic anisotropy and magnetoelastic properties of  $SmFe_{11}Ti$  / Bodriakov V.Y., Ivanova T.I., Nikitin S.A., Tereshina I.S. // *J. Alloys Compounds.* – 1997. – V. 259. – P. 265.

11. Felner, I. Ferrimagnetism and hyperfine interactions in  $RFe_5Al_7$  ( $R =$  rare earth) / Felner I., Nowik I., Seh M. // J. Magn. Magn. Mater. – 1983. – V. 38 – P. 172.
12. Duong, N.P. Extraordinary magnetization behavior of single crystalline  $TbFe_{4.4}Al_{7.6}$  / Duong N.P., Brück E., Brommer P.E., de Visser A., de Boer F.R., Buschow K.H.J. // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 65. – P. 020408(R).
13. Duong, N.P. Magnetic properties of  $GdFe_5Al_7$  and  $TbFe_{4.45}Al_{7.55}$  / Duong N.P., Brück E., de Boer F.R., Buschow K.H.J. // J. Alloys Compounds. – 2002. – V. 338. – P. 213.
14. Moze, O. On the preferential site occupation of Fe in  $RFe_4Al_8$  and related compounds / Moze O., Ibberson R.M., Buschow K.H.J. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1990. – V. 2. – P.1677.
15. Felner, I. Crystal structure magnetic properties and hyperfine interactions in  $RFe_4Al_8$  ( $R =$  rare earth) system / Felner I., Nowik I. // J. Phys. Chem. Solids. – 1978. – V. 39. – P. 951.
16. Felner, I. Unusual ferrimagnetism in  $RFe_5Al_7$  ( $R =$  rare earth). / Felner I., Nowik I., Baberschke K., Nieuwenhuys G.J. // Solid State Commun. – 1982. – V. 44. – P. 691.
17. Felner, I. Spin glass and ferrimagnetism in  $YFe_xAl_{12-x}$  ( $4 \leq x \leq 6$ ) / Felner I., Nowik I. // J. Magn. Magn. Mater. – 1986. – V. 58. – P. 169.
18. Felner, I. Spin-Glass Phenomena in  $TbFe_xAl_{12-x}$  / Felner I., Nowik I. // J. Magn. Magn. Mater. – 1988. – V. 74. – P. 31.
19. Buschow, K.H.J. Magnetic ordering in ternary rare earth iron aluminium compounds ( $RFe_4Al_8$ ) / Buschow K.H.J., van der Kraan A.M. // J. Phys. F: Met. Phys. – 1978. – V. 8. – P. 921.
20. Isnard, O. Neutron diffraction study of the structural and magnetic properties of the  $R_2Fe_{17}H_x$  ( $D_x$ ) ternary compounds ( $R =$  Ce, Nd and Ho). / Isnard O., Miraglia S., Soubeyroux J.L., Fruchart D., Stergiou A. // J. Less-Common Met. – 1990. – V. 162. – P. 273-280.

21. Yang, Y.-C. Neutron diffraction study of ternary nitrides of the type  $R_2Fe_{17}N_x$ . / Yang Y.-C., Zhang X.-d., Kong L.-s., Pan Q., Yang J.-l., Ding Y.-f., Zhang B.-s., Ye C.-t., Jin L. // *J. Appl. Phys.* – 1991. – V. 70. – № 10. – P. 6018-6020.
22. Miraglia, S. Structural and magnetic properties of ternary nitrides  $R_2Fe_{17}N_x$  ( $R = Nd, Sm$ ). / Miraglia S., Soubeyrou J.L., Kolbeck C., Isnard O., Fruchart D., Guillot M. // *J. Less-Common Met.* – 1991. – V. 171. – P. 51-61.
23. Soubeyrou, J.L. Role of the (H, C, N) interstitial elements on the magnetic properties of iron-rare earth permanent magnet alloys. / Soubeyrou J.L., Fruchart D., Isnard O., Miraglia S., Tomey E. // *J. Alloys Comp.* – 1995. – V. 219. – P. 16-24.
24. Slater, J.C. Note on Hartree's Method. // *Phys. Rev.* – 1930. – V. 35. – P. 509.
25. Slater, J.C. Atomic Shielding Constants. // *Phys. Rev.* – 1930. – V. 36. – P. 57.
26. Sommerfeld A., Bethe H. Quantentheorie. Handbuch der physik, H. Geiger and K. Scheel (Eds). – Berlin: Springer, 1933, V. 24, Part 2. – p. 595.
27. Herring, C., in: Magnetism, G. T. Rado and H. Suhl (Eds.), Academic Press, New York, 1966, – V. IIB. – p. 1.
28. Chikazumi, S. Physics of Magnetism, John Wiley and Sons (Eds). – New York, 1964.
29. Goodenough, J.B. Magnetism and the Chemical Bond, Interscience and John Wiley. – New York, 1963.
30. Ruderman, M.A. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. / Ruderman M.A., Kittel C. // *Phys. Rev.* – 1954. – V.96. – P. 99.
31. Kasuya, T. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model. // *Prog. Theor. Physics.* – 1956. – V.16. – P. 45.
32. Yosida, K. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. // *Phys. Rev.* – 1957 – V. 106. – P. 893.
33. Franse, J.J.M. The magnetocrystalline anisotropy energy of nickel. / Franse J.J.M., de Vries G. // *Physica.* – 1968. – V. 39. – P. 477-498.

34. Darby, M.I. Magnetocrystalline anisotropy of ferro- and ferrimagnetics. Darby M.I., Isaac E.D. // IEEE Trans. Magn. – 1974. – v. MAG-10. – P. 259-304
35. Doring, W. The direction dependence of crystal energy. // Ann. Physic. – 1958. – Series 7. – V. 1. – P. 102.
36. Kuz'min, M.D. Linear theory of magnetocrystalline anisotropy and magnetostriction in exchange-dominated 3d-4f intermetallics. // Phys.Rev. B. – 1992. – V.46. – 113. – P. 8219-8226.
37. Мицек, А.И. Магнитные фазовые диаграммы и доменные структуры ферромагнитных кристаллов с осью симметрии высокого порядка. / Мицек А.И., Колмакова Н.П., Сирота Д.И. // Физика Металлов и Металловедения. – 1974. – Т. 38. – С. 35-47.
38. Asti, G. Theory of first order magnetization process: uniaxial anisotropy. / Asti G., Bolzoni F. // J. Magn. Magn. Mater. – 1980. – V. 20. – P. 29-43.
39. Казаков, А.А. Намагничивание анизотропных двухподрешеточных ферримагнетиков. / Казаков А.А., Реймер В.А., Дерягин А.В., Кудреватых Н.В. // ФТТ. – 1976. – Т. 18. – С. 284-288.
40. Kato, H. Field-induced phase transitions in ferrimagnetic  $R_2Fe_{14}B$  in ultra-high magnetic fields. / H. Kato, D.W. Lim, M. Yamada, Y. Nakagawa, H. Aruga Katori, T. Goto. // Physica B. – 1995. – V. 211. – P. 105-107.
41. Zherlitsyn, S. Status of the pulsed-magnet-development program at the Dresden high magnetic field laboratory. / Zherlitsyn S., Wustmann B., Herrmannsdörfer T., Wosnitza J. // IEEE Trans. Appl. Supercond. – 2012. – V. 22. – P. 4300603.
42. Skourski, Y. High-field magnetization of  $Ho_2Fe_{17}$ . / Skourski Y., Kuz'min M.D., Skokov K.P., Andreev A.V., Wosnitza J. // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 83. – P. 214420.
43. Kuz'min, M.D. High-field magnetization measurements on  $Er_2Fe_{17}$  single crystals. / Y. Skourski, K. P. Skokov, K.-H. Müller. // PHYSICAL REVIEW B. – 2007. – V. 75. – P. 184439.

44. Skourski, Y. High-Field Transitions in  $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$  and  $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$  Single Crystals. / Y. Skourski, J. Bartolomé, M.D. Kuz'min, K.P. Skokov, M. Bonilla, O. Gutfleisch, J. Wosnitza. // *Journal of Low Temperature Physics*. – 2013. – V. 170. – I. 5. – P. 307–312.
45. Andreev, A.V. High-field magnetization study of a  $\text{Tm}_2\text{Co}_{17}$  single crystal. / M. D. Kuz'min, Y. Narumi, Y. Skourski, N. V. Kudrevatykh, K. Kindo, F. R. de Boer, and J. Wosnitza. // *PHYSICAL REVIEW B*. – 2010. – V. 81. – P. 134429.
46. Yamada, M. Crystal-field analysis of the magnetization process in a series of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -type compounds. / M. Yamada, H. Kato, H. Yamamoto and Y. Nakagawa. // *Phys. Rev. B*. – 1988. – V. 38. – P. 620.
47. Isnard, O. High magnetic field study of the  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  and  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{D}_{3.2}$  compounds. / O. Isnard, A. V. Andreev, M. D. Kuz'min, Y. Skourski, D. I. Gorbunov, J. Wosnitza, N. V. Kudrevatykh, A. Iwasa, A. Kondo, A. Matsuo, K. Kindo. // *PHYSICAL REVIEW B*. – 2013. – V. 88. – P. 174406.
48. Kuz'min, M.D. Full magnetization process of 3d - 4f hard magnetic materials in ultrahigh magnetic field (an example:  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$ ). / M.D. Kuz'min, A.K. Zvezdin. // *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*. – 1998. – V. 83. – N. 6. – P. 3239-3249.
49. Franse, J.J.M. High-magnetic-field studies of R-T intermetallics. J.J.M. Franse, F.R. de Boer. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1995. – V. 140-144. – P. 789-792.
50. Розенфельд, Е.В. Физические причины возникновения скачков в процессе вращения намагниченности двухподрешеточного ферримагнетика при низких температурах. // *ЖЭТФ*. – 2003. – Т. 124. – вып. 5(11). – С. 1068-1079.
51. Remy, H. “*Treatise on Organic Chemistry*”. – Amsterdam: Elsevier, 1956.
52. Zijlstra, H. // *Zs. Angew. Phys.* – 1966. – V. 21 – P. 6.
53. Zijlstra, H. “*Influence of Hydrogen on the Magnetic Properties of  $\text{SmCo}_5$* ”. / H. Zijlstra, F.F. Westendorp. // *Sol. State. Comm.* – 1969. – V. 7. – P. 857.

54. Van Vucht, J.H.N. Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds. / J.H.N. Van Vucht, F.A. Kuijpers, H.C.A.M. Bruning // Philips Res. Rep. – 1970. – V. 25. – P. 133.
55. Kuijpers, F.A. // Philips Res. Repts. Suppl. – 1973. – N. 2. – P. 1.
56. Van Mal, H.H. Hydrogen absorption in  $\text{LaNi}_5$  and related compounds: Experimental observations and their explanation. / H.H. Van Mal, K.H.J. Buschow, A.R. Miedema // J. Less-Common Met. – 1974. – V. 35. – P. 65.
57. Van Mal, H.H. Hydrogen absorption in intermetallic compounds of thorium. / H.H. Van Mal, K.H.J. Buschow, A.R. Miedema // J. Less-Common Met. – 1975. – V. 42. – P. 163.
58. Van Mal, H.H. Hydrogen absorption of rare-earth (*3d*) transition intermetallic compounds. / H.H. Van Mal, K.H.J. Buschow, A.R. Miedema // J. Less-Common Met. – 1976. – V. 49. – P. 473.
59. Buschow, K.H.J. Note on the change in magnetic properties of  $\text{GdCo}_2$  on hydrogen absorption. // J. Less-Common Met. – 1977. – V. 51. – P. 173.
60. Buschow, K.H.J. // J. Less-Common Met. – 1976. – V. 19. – P. 421.
61. Buschow, K.H.J. Hydrides Energy Storage Proc. Int. Symp. Geilo. – 1978. – P. 273.
62. Brouha, M. Magneto-volume effects in rare-earth transition metal intermetallics. / M. Brouha, K.H.J. Buschow, A.R. Miedema // IEEE Trans. MAG. – 1974. – V. 10. – P.182.
63. Xian-Zhong Wang. Iron-rich pseudobinary alloys with the  $\text{ThMn}_{12}$  structure obtained by melt spinning:  $\text{Gd}(\text{FeAl}_{12-n})$ ,  $n = 6, 8, 10$ . / Xian-Zhong Wang, J.M.D. Coey, B. Chevalier, J. Etourneau, T. Berlureau // J. Less-Common Met. – 1988. – V. 138. – P. 235.
64. Harris, I.R. The potential of hydrogen in permanent magnet production. // J. Less-Common Met. – 1987. – V. 131. – P. 245.
65. Harris I.R., Evans J., Nyholm P.S. // U.K. Patent 1554384 (October 1979).

66. Kianvash, A. Metallographic studies of a 2–17-type  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{8.92}$  magnetic alloy. / A. Kianvash, I.R. Harris // *J. Less-Common Met.* – 1984. V. 98. – P. 93.
67. Harris, I.R. The hydrogen decrepitation of an  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  magnetic alloy. / I.R. Harris, C. Noble, T. Bailey // *J. Less-Common Met.* – 1985. – V.106. – L1.
68. Oesterreicher, K. Structure and Magnetic Properties of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{2.7}$ . / K. Oesterreicher, H. Oesterreicher // *Phys. Status Solidi A.* – 1984. – V. 85. – K1.
69. Kim, T.K. New Magnetic Material Having Ultrahigh Magnetic Moment. / T.K. Kim, M. Takahashi // *Appl. Phys. Lett.* – 1972. – V.20. – P. 492.
70. Jack K.H. The Occurrence and the Crystal Structure of  $\alpha$ -Iron Nitride; a New Type of Interstitial Alloy Formed during the Tempering of Nitrogen-Martensite // *Proc. Roy. Soc. A.* – 1951. – V. 208. – Is. 200. – P.216.
71. Kanamori J. Electron Correlation and Ferromagnetism of Transition Metals. // *Prog. Theor. Phys. Supp.* – 1990. – V. 101. – P. 441.
72. Kryder M.H., J.A. Bain, Min Xiao // *Proc. Oh the 3<sup>rd</sup> Int. Symp, On Physics of Magn. Mater.*, Seoul. – 1995. – P. 457.
73. Hong Sun, Bo-ping Hu, Hong-shuo Li, J.M.D. Coey // *Solid State Comm.* – 1990. –V. 73. – P. 463.
74. Coey, J.M.D. Improved magnetic properties by treatment of iron-based rare earth intermetallic compounds in ammonia. / J.M.D. Coey, Hong Sun // *J. Magn. Mater.* – 1990. – V. 87. – P. L251.
75. Katter, M. Structural and intrinsic magnetic properties of  $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{17}\text{N}_y$ . / M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Schultz, R. Grossinger // *J. Magn. Mater.* – 1992. – V. 114. – P. 35.
76. Otani, Y. Metal bonded  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$  magnets. / Otani Y., D.P.F. Hurley, Hong Sun, J.M.D. Coey // *J. Appl. Phys.* – 1991. –V.69. – N. 8. – P. 6735.
77. Li, Z.W. Negative exchange interactions and Curie temperatures for  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  and  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ . / Z.W. Li, A.H. Morrish // *Phys. Rev. B* – 1997. – V. 55. – P. 3670.

78. Fujii, H. Recent development of basic magnetism in interstitially modified rare-earth iron nitrides  $R_2Fe_{17}N_3$ . / H. Fujii, K. Koyama, K. Tatami, S. Mitsudo, M. Motokawa, T. Kajitani, Y. Morii, P.C. Canfield // *Physica B*. – 1997. – V. 237-238. – P. 534.
79. Gutfleisch O. Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2000. – V. 33. – P. R157–R172.
80. 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.
81. Nizhankovskii, V.I. Vibrating sample magnetometer with a step motor. / V.I. Nizhankovskii, L.B. Lugansky. // *Meas. Sci. Technol.* – 2007. – V. 18. – P. 1533.
82. 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.
83. 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.
84. Zvezdin, A.K. in *Handbook of Magnetic Materials*, edited by K. H. J. Buschow. – Amsterdam: Elsevier. 1995. – V. 9. – P. 405.
85. Villars P., Calvert L.D. in Pearson's Handbook of crystallographic Data for Intermetallic phases. American Society for metals, Metals Park, Ohio – 1985. – V. 1-3.
86. Kuz'min, M.D. Determining anisotropy constants from a first-order magnetization process in  $Tb_2Fe_{17}$ . / M. D. Kuz'min, Y. Skourski, K. P. Skokov,



- K.-H. Müller, O. Gutfleisch. // PHYSICAL REVIEW B. – V. 200877. – P. 132411.
87. Kou, X.C. Magnetocrystalline anisotropy and magnetic phase transition in  $R_2Fe_{17}C_x$ -based alloys. / X.C. Kou, R. Grossinger, T.H. Jacobs, K.H.J. Buschow. // J. Magn. Mater. – 1990. – V. 88. – P. 1.
88. Tereshina, I. Structural and magnetic properties of  $Dy_2Fe_{17}H_x$  ( $x = 0$  and 3) single crystals. / I. Tereshina, S. Nikitin, W. Suski, J. Stepien-Damm, W. Iwasieczko, H. Drulis, K. Skokov. // J. Alloys Comp. – 2005. – V. 404-406. – P. 172-175.
89. Овченков Е.А. Кандидтская диссертация «Влияние гидрирования и азотирования на магнитную анизотропию и магнитострикцию редкоземельных элементов с железом», 1997, Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва
90. Fruchart, D. Hydrogenated hard magnetic alloys from fundamental to applications. / Fruchart D., Miraglia S. // J. Appl. Phys. – V.69(8). – P. 5578-5583.
91. Isnard, O. High magnetic field study of the  $Tm_2Fe_{17}$  and  $Tm_2Fe_{17}D_{3.2}$  compounds. / Isnard O., Andreev A.V., Kuz'min M.D., Skourski Y., Gorbunov D.I., Wosnitza J., Kudrevatykh N.V., Iwasa A., Kondo A., Matsuo A., Kindo K. // Phys. Rev. B. – 2013. – V.88. – P. 174406(10).
92. Kuz'min, M. D. Linear theory of magnetocrystalline anisotropy and magnetostriction in exchange-dominated  $3d-4f$  intermetallics // Phys. Rev. B. – 1992. – V.46. – P. 8219-8226.
93. Tereshina, I.S. Transformations of magnetic phase diagram as a result of insertion of hydrogen and nitrogen atoms in crystalline lattice of  $R_2Fe_{17}$  compounds. / Tereshina I.S., Nikitin S.A., Verbetsky V.N., Salamova A.A. // J. Alloys and Compounds. – 2002. – V.336 – P. 36-40.
94. Tereshina, E.A. Strong room-temperature easy-axis anisotropy in  $Tb_2Fe_{17}H_3$ : An exception among  $R_2Fe_{17}$  hydrides. / Tereshina E.A., Drulis H., Skourski Y., Tereshina I.S. // Phys. Rev. B. – 2013. – V.87. – P.214425(5).

95. Harris, I.R. Hydrogen: its use in the processing of NdFeB-type magnets. / I.R. Harris, D.J. McGuiness. // *J. Less-Common Met.* – 1991. – V. 172-174. – P. 1273.
96. Harris, I.R. The potential of hydrogen in permanent magnet production. // *J. Less-Common Met.* – 1987. – V. 131. – P. 245-262.
97. Obbade, S. Structural and magnetic study of  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  ( $x=0-3.1$ ). / S. Obbade, S. Miraglia, P. Wolfers, J.L. Soubeyrou, D. Fruchart, F. Lera, C. Rillo, B. Malaman, G. le Caer. // *J. Less-Common Met.* – 1991. – V. 171. – P. 71.
98. Dalmas de Reotier, P. Structural and magnetic properties of  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}(\text{D})_x$ ;  $\text{RE} = \text{Y, Ce, Er}$ . / P. Dalmas de Reotier, D. Fruchart, L. Pontonnier, F. Vaillant, P. Wolfers, A. Yaouanc, J.M.D. Coey, R. Fruchart, PH. L'heritier. // *J. Less-Common Met.* – 1987. – V. 129. – P. 133.
99. Wallace, W.E.. Bonding of metal hydrides in relation to the characteristics of hydrogen storage materials. // *J. Less-Common Met.* – 1982. – V. 88. – P. 141.
100. Андреев, А.В. Магнетизм соединений  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и их гидридов. / А.В. Андреев, А.В. Дерягин, Н.В. Кудреватых, Н.В. Мушников, В.А. Реймер, С.В. Терентьев. // *ЖЭТФ.* – 1986. – В. 90(3). – С. 1042.
101. Мушников, Н.В. Магнитная анизотропия соединения  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и его гидрида  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_4$ . / Н.В.Мушников, П.Б. Терентьев, Е.В. Розенфельд. // *ФММ.* – 2007. – В. 103(1). – С.42.
102. Chaboy, J. Modification of the magnetic properties of the  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  series ( $\text{R} = \text{rare earth}$ ) driven by hydrogen absorption. / J. Chaboy, C. Piquer. // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 104433.
103. Belorizky, E. Evidence in rare-earth (R)-transition metal (M) intermetallics for a systematic dependence of R-M exchange interactions on the nature of the R atom. / E. Belorizky, M.A. Fremy, D. Givord, H.S. Li. // *J. Appl. Phys.* – 1987. – V. 61(8). – P. 3971.
104. Tereshina, E.A. Variation of the intersublattice wxchange coupling due to hydrogen absorption in  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ : A high-field magnetization study. / E.A.

- Tereshina, I.S. Tereshina, M.D. Kuz'min Y. Skourski, M. Doerr, O.D. Chistyakov, I.V. Telegina, H. Drulis. // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 111. – P. 093923.
105. Kim, Y.B. Magnetocrystalline anisotropy of  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  and  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  at 4.2 K. / Y.B. Kim, Jin Han-min. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2000. – V.222. – P.39.
106. Yamauchi, H. Magnetic properties of  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  compounds. / H. Yamauchi, M. Yamada, Y. Yamaguchi, H. Yamamoto, S. Hirosawa, M. Sagawa. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1986. – V.54-57. – Pt. 1. – P.575-576.
107. Bolzoni, F. Competing anisotropies and first-order magnetization processes. / F. Bolzoni, M.F. Pirini. // *J. Appl.Phys.* – 1990. – V. 68. – P.2315.
108. Барташевич, М.И. Магнитный момент, обменные взаимодействия и анизотропия Fe- и Gd-подрешеток в гидридах  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{3.4}$  и  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{3.4}$ . / М.И. Барташевич, А.В. Андреев. // *ЖЭТФ.* – 1989. – В.96(6). – С. 2108.
109. Coey, J.M.D. Effect of hydrogen on the magnetic properties of  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . / J.M.D. Coey, A. Yaouanc, D. Fruchart. // *Solid State Communications.* – 1986. – V. 58(7). – P. 413.
110. Kuz'min, M.D. Spin reorientation transition in  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{ZH}_x$  ( $Z = \text{B}, \text{C}$ ) compounds. / M.D. Kuz'min, L.M. Garcia, I. Plaza, J. Bartolome, D. Fruchart, K.H.J. Buschow. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1995. – V. 146. – P.77.
111. Кошкитько, Ю.С. Кандидтская диссертация «Анизотропия магнитокалорического эффекта монокристаллов соединений 3d- и 4f-металлов в области магнитных фазовых переходов», 2011, Тверской государственный университет, Тверь.
112. Kuz'min, M.D. Single-ion magnetic anisotropy of rare-earth-transition-metal compounds and its description by means of analytical expressions. // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51. – P. 8904.
113. Пелевин, И.А. Об основных закономерностях изменения магнитных характеристик соединения  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  при водородной обработке. / Пелевин И.А., Терешина И.С., Бурханов Г.С., Чистяков О.Д., Терешина Е.А.,

Пауков М.А., Ивасечко В., Бездушный Р., Дамианова Р., Друлис Г. // Физика и химия обработки материалов. – 2013. – № 2. – С. 76-86.

114. Tereshina, E.A. Influence of hydrogenation on magnetic phase transition in  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ : Fundamentals and potentialities. // Int. J. Appl. Electromagnet. Mechanics. – 2006. – V. 23. – P. 245-250.
115. Андреев А.В., Магнетизм соединений  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и их гидридов. / Андреев А.В., Дерягин А.В., Кудреватых Н.В., Мушников Н.В., Реймер В.А., Терентьев С.В. // ЖЭТФ. – 1986. – Т. 90. – № 3. – С. 1042-1050.