

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта»

На правах рукописи

Пауков Михаил Алексеевич

МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА  
ГИДРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
МЕТАЛЛОВ

01.04.11 Физика магнитных явлений

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Терёшина И.С.

Калининград – 2019

## Содержание

<b>Содержание .....</b>	<b>2</b>
<b>Введение.....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. Литературный обзор.....</b>	<b>11</b>
1.1 Кристаллическая структура Gd и размещение в ней атомов водорода .....	11
1.2 Кристаллическая структура соединений RFe <sub>11</sub> Ti, R <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> , R <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B, размещение в них атомов легких элементов внедрения. ....	14
1.3 Магнитокалорический эффект.....	21
1.4 Магнитные и магнитокалорические свойства гадолиния в области магнитных фазовых переходов.....	24
1.5 Магнитные свойства интерметаллических соединений RFe <sub>11</sub> Ti, R <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> , R <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B и их гидридов.....	27
1.5.1 RFe <sub>11</sub> Ti и его гидриды.....	27
1.5.2 R <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> и их гидриды .....	32
1.5.3 R <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B и их гидриды .....	35
1.5.4 Обменные взаимодействия в соединениях R-Fe.....	41
1.5.5 Магнитокристаллическая анизотропия в соединениях R-Fe.....	43
1.5.6 Индуцированные внешним магнитным полем спин-переориентационные переходы в редкоземельных магнетиках с тяжелыми редкоземельными металлами .....	45
1.6 Выводы по главе 1.....	49
<b>Глава 2. Образцы и методики исследования.....</b>	<b>50</b>
2.1. Объекты исследования .....	50
2.2 Модифицированный метод Чохральского.....	50
2.3 Рентгеноструктурный анализ.....	53
2.4 Исследование поверхности методами атомно-силовой микроскопии .....	56
2.5 Гидрирование образцов.....	57
2.6 Измерение магнитных свойств .....	60
2.7 Измерение магнитокалорического эффекта.....	61
<b>Глава 3. Влияние гидрирования на магнитные, магнитокалорические и магнитострикционные свойства монокристалла гадолиния .....</b>	<b>63</b>
3.1 Магнитокалорический эффект в монокристалле гадолиния и его твердом растворе $\alpha$ -GdH <sub>0.15</sub> .....	63
3.2 Магнитокалорический эффект в нанокристаллическом гадолинии и его твердых растворах $\alpha$ -GdH <sub>x</sub> (0<x≤1).....	65

3.3	Магнитострикционный эффект в монокристалле гадолинии и его твердом растворе $\alpha\text{-GdH}_{0.15}$ .....	67
3.4	Результаты и выводы по главе 3.....	69
<b>Глава 4. Влияние гидрирования на магнитные свойства соединений <math>\text{TmFe}_{11}\text{Ti}</math> и <math>\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}</math>.....</b>		<b>71</b>
4.1	Высокополевые исследования монокристалла $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$ и его гидридов.....	71
4.2	Высокополевые исследования монокристалла $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.5}$ с максимальным содержанием водорода.....	76
4.3	Результаты и выводы по главе 4.....	79
<b>Глава 5. Влияние гидрирования на магнитные и магнитокалорические свойства соединений типа <math>(\text{R,R}')_2\text{Fe}_{14}\text{B}</math> (<math>\text{R} = \text{Nd, Pr, Ho, Er}</math> и <math>\text{Tm}</math>) .....</b>		<b>81</b>
5.1	Высокополевые исследования $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , $(\text{Tm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , $(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и их гидридов.....	82
5.2	Высокополевые исследования $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , $\text{Ho}_1\text{Nd}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$ и их гидридов.....	87
5.3	Магнитные и магнитокалорические свойства соединений $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и их гидридов.....	90
5.4	Результаты и выводы по главе 5.....	99
<b>Основные результаты и выводы .....</b>		<b>101</b>
<b>ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ в изданиях, рекомендованных ВАК:.....</b>		<b>103</b>
<b>Благодарности .....</b>		<b>105</b>
<b>Список цитируемой литературы .....</b>		<b>106</b>

## Введение

Известно, что водород достаточно легко проникает в кристаллическую решётку металлов, а также интерметаллидов, иногда непосредственно при комнатной температуре и атмосферном давлении (как например, в случае редкоземельных интерметаллических соединений типа  $R_2Fe_{14}B$  и  $RFe_2$ ) [1,2]. При этом водород может значительным образом изменять свойства этих соединений: магнитные, электрические, механические и др., а следовательно, оказывать огромное влияние на функциональные характеристики материалов на их основе в случае, когда они используются в качестве рабочих элементов в установках и приборах различного назначения. Именно поэтому исследование влияния дозированного количества водорода на магнитные свойства материалов, получивших широкое применение на практике, является важной и актуальной задачей современной физики магнитных явлений. Кроме того, знание основных закономерностей и основных механизмов влияния водорода на магнитные свойства позволит получать новые материалы с заданным комплексом функциональных свойств.

К широко используемым материалам следует, прежде всего, отнести редкоземельные металлы (РЗМ), в частности, гадолиний ( $T_C = 293$  К). В настоящее время он является наиболее распространенным материалом для рабочих тел твердотельных магнитных тепловых насосов (рефрижераторов), работающих при комнатной температуре. Необходимо отметить, что одним из важнейших факторов при выборе Gd является его чистота, поскольку наличие различных примесей может существенно изменять его магнитокалорические (МК) свойства. Исследование влияния гидрирования на МК свойства монокристаллических образцов гадолиния в области магнитных фазовых переходов до настоящего времени не проводилось. Не исследовалось также влияние водорода на магнитострикцию монокристаллов Gd. Необходимость таких исследований и важность изучения влияния структурного состояния на свойства гидрированного гадолиния являются достаточно высокими, а полученная информация может быть крайне востребованной на практике.

Другим важным в практическом отношении классом материалов являются материалы на основе редкоземельных металлов и железа. Особое внимание заслуживают редкоземельные соединения с высоким содержанием Fe, а именно двойные  $R_2Fe_{17}$  и тройные  $R_2Fe_{14}B$ ,  $R(Fe,T)_{12}$  (здесь T – стабилизирующая структуру добавка). На основе данных соединений получают современные высокоэнергетические постоянные магниты

( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ), которые успешно эксплуатируются в различных областях промышленности. Соединения типа  $\text{R}(\text{Fe},\text{T})_{12}$  считаются крайне перспективными для получения на их основе ресурсосберегающих постоянных магнитов, поскольку соотношение атомов железа к атомам редкоземельного металла у этого класса соединений самое высокое. Все вышеперечисленные соединения активно поглощают водород, количество которого варьируется в достаточно широких пределах. Так соединения типа  $\text{R}(\text{Fe},\text{T})_{12}$  поглощают только один атом водорода на формульную единицу (ат.Н/форм.ед.), в то время как максимальное количество водорода в соединениях  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  и  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  может достигать значений 5.5 ат.Н/форм.ед., а следовательно, изменение магнитных свойств может быть очень сильным в зависимости от содержания водорода. Атомы водорода могут занимать как октаэдрические, так и тетраэдрические междоузлия. Из-за особой важности данных соединений необходимо проведение комплексного исследования влияния водорода, внедренного в их кристаллическую решетку, на структуру и магнитные свойства монокристаллических образцов.

Несмотря на то, что в литературе имеется большое количество работ, посвященных магнитным свойствам описанных выше соединений, исследования часто выполнялись на поликристаллических порошковых образцах в невысоких магнитных полях. Это привело к тому, что полные данные о магнитокристаллической анизотропии и магнитных фазовых переходах (особенно индуцированных внешним магнитным полем), а также данные об обменном взаимодействии между подрешётками железа и редкой земли не были получены. При исследовании интерметаллических соединений типа R-Fe часто использовались статические магнитные поля, не превышающие 15 Тл. Таких полей, как правило, недостаточно для наблюдения спин-переориентационных переходов (СПП) под действием внешнего магнитного поля, а главное, для наблюдения перехода из ферримагнитного в ферромагнитное состояние в случае, когда в качестве редкоземельного металла использовались тяжёлые РЗМ, которые упорядочиваются антипараллельно железной подрешетке (в отличие от легких РЗМ). Не проводилось также исследование стабильности магнитных свойств гидридов со временем. Для соединений R-Fe полностью отсутствует информация о влиянии гидрирования на магнитокалорические свойства в области магнитных фазовых переходов.

### **Цели и задачи исследования.**

В связи с вышесказанным, **целью** настоящей работы являлось систематическое исследование влияния атомов внедрения (водорода) на кристаллическую структуру, магнитные и магнитотепловые свойства монокристаллических и/или порошковых функциональных материалов, какими являются редкоземельные металлы и их сплавы с высоким содержанием железа.

Объектами данного исследования являлись образцы гадолиния в различном структурном состоянии и его твердые растворы  $\alpha$ -GdH<sub>x</sub>, гидриды интерметаллических соединений TmFe<sub>11</sub>TiH<sub>x</sub>, Tm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>H<sub>x</sub> и (Nd,R)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>BH<sub>x</sub> (R – Pr, Ho, Er и Tm), где  $0 \leq x \leq 5.5$

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

1. Разработка режимов получения твердых растворов водорода Gd и гидридов TmFe<sub>11</sub>Ti, Tm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> и (Nd,R)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B в монокристаллическом состоянии и в виде однородных мелкодисперсных порошков (при максимально большом содержании водорода).

2. Аттестация образцов с помощью рентгеноструктурного анализа. Исследование особенностей их поверхности с помощью сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.

3. Экспериментальное исследование магнитных и магнитотепловых свойств полученных гидридов в статических и импульсных магнитных полях. Определение температур Кюри и спин-переориентационных фазовых переходов, величины магнитокалорического эффекта (МКЭ) в области фазовых переходов, величины намагниченности насыщения и магнитострикции. Построение магнитных фазовых диаграмм.

4. Оценка параметров кристаллического поля и параметра межподрешеточного R-Fe обменного взаимодействия для исследуемых образцов с использованием теории одноионной анизотропии по механизму кристаллического поля и теории молекулярного поля.

5. Установление закономерностей изменения основных магнитных характеристик материалов в зависимости от количественного содержания в них водорода и от структурного состояния. Проверка стабильности гидридов во времени.

**Научная новизна** полученных результатов.

Особенностями исследования, обеспечивающими научную новизну работы, является как получение новых экспериментальных данных о магнитотепловых и

магнитоупругих свойствах гидрированного гадолиния в различном структурном состоянии, в том числе в монокристаллическом, так и установление основных закономерностей изменения магнитных характеристик всех исследуемых объектов (гадолиния и соединений R-Fe) в зависимости от количества поглощённого водорода, а также контроль стабильности свойств полученных гидридов.

#### **Научная и практическая значимость** выполненной работы.

Проведено исследование комбинированного влияния атомов внедрения (водорода) на величину магнитокалорического эффекта и магнитострикцию монокристаллического Gd в области магнитных фазовых переходов. Данные исследования особенно важны при эксплуатации образцов Gd в водородсодержащих средах в качестве рабочих тел магнитных рефрижераторов.

Проведена проверка возможности описания полевых зависимостей намагниченности, измеренных в полях до 60 - 80 Тл, современными теоретическими моделями. Уточнены значения параметров кристаллического и обменного полей, которые могут быть полезны при прогнозировании новых магнитных материалов на основе РЗМ и железа, в том числе с низким содержанием редкоземельной компоненты для ресурсосберегающих магнитов.

Установлены основные закономерности влияния атомов внедрения - водорода на магнитные характеристики, определяющие потенциальные возможности исследованных материалов.

#### **Методология и методы исследования**

Монокристаллические образцы были выращены методом Чохральского из расплава. Гидрирование объектов исследования производилось по специальным режимам, позволяющим сохранить целостность монокристаллической структуры. Исследование кристаллической структуры образцов выполнялось методами рентгеноструктурного анализа. Для изучения особенностей микроструктуры и состояния поверхности образцов использовалась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и атомно- и магнитосиловая микроскопия (АСМ и МСМ).

При измерениях полевых и температурных зависимостей намагниченности использовалось как стандартное оборудование (PPMS-14 и SQUID-магнетометр), так и методика высокополевых измерений намагниченности в полях до 60 - 80 Тл. Измерение

магнитокалорического эффекта прямым методом осуществлялось на установке MMS (производства ООО «ПМТиК»). При измерении полевых и температурных зависимостей магнитострикции применялся тензометрический метод.

Для теоретического описания полевых зависимостей намагниченности соединений R-Fe использовалась модель одноионной анизотропии по механизму кристаллического поля. Обменное взаимодействие между подрешётками редкой земли и железа рассчитывалось с помощью теории молекулярного поля.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Введение небольшого количества атомов водорода (0.15 ат.Н/форм.ед.) в монокристалл гадолиния приводит к ярко выраженному ( $\sim 0.8$  К) анизотропному поведению магнитокалорического эффекта, измеренного вдоль кристаллографических осей  $c$  и  $b$  при изменении магнитного поля  $\mu_0\Delta H = 1.8$  Тл в области температуры Кюри, что связано с усилением локальной магнитной анизотропии и отражается на температурном поведении магнитострикционных констант монокристаллов Gd и  $\alpha$ -GdH<sub>0.15</sub>.

2. Полевые зависимости намагниченности  $M(H)$ , измеренные в сильных магнитных полях до 60 - 70 Тл для гидрированных до максимальных концентраций водорода соединений типа  $R_2Fe_{17}$ ,  $RFe_{11}Ti$ ,  $R_2Fe_{14}B$ ,  $R_1Nd_1Fe_{14}B$  ( $R = Tm$ ), позволяют наблюдать процессы полного намагничивания и точно определять значения параметров кристаллического и обменного полей, полученные при обработке кривых  $M(H)$  в рамках теории одноионной анизотропии по механизму кристаллического поля и теории молекулярного поля.

3. Гидрирование соединений  $R_2Fe_{14}B$  и  $R_1Nd_1Fe_{14}B$  ( $R =$  тяжелые РЗМ: Ho, Er и Tm) приводит к значительному (30 - 35 %) уменьшению межподрешеточных R-Fe обменных взаимодействий благодаря введению максимального (5.5 ат.Н/форм.ед.) количества атомов водорода в их кристаллическую решётку, что позволяет наблюдать переход ферримагнетик – ферромагнетик в более слабых магнитных полях, чем для исходных соединений.

4. Не только внедрение атомов водорода в пустоты тетрагональной решетки типа  $Nd_2Fe_{14}B$ , но и структурное состояние образцов после процедуры гидрирования (моно- или нанокристаллическое) оказывают влияние на величину магнитокалорического



эффекта в соединениях  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$  в широкой области температур, включающей температуры магнитных фазовых переходов.

#### **Достоверность результатов.**

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

#### **Личный вклад автора.**

Автор участвовал в постановке цели и задач исследования, в планировании экспериментальных и теоретических работ, в получении и интерпретации основных экспериментальных данных, анализе и обсуждении полученных теоретических и экспериментальных результатов, в написании статей совместно с научным руководителем. Лично автором были проведены все процедуры гидрирования исследуемых сплавов, подобраны режимы гидрирования образцов без разрушения их монокристаллической структуры, проведено определение количества поглощенного водорода несколькими методами, включая метод экстракции водорода. Измерения магнитных свойств в сильных импульсных магнитных полях до 60 - 80 Тл проводились лично автором при поддержке сотрудников лаборатории сильных магнитных полей (г. Дрезден, Германия). Исследования магнитокалорического эффекта прямым методом проведены при поддержке сотрудников ИМЕТ РАН и лично автором исследовались МКЭ косвенным методом и магнитные свойства в статических магнитных полях до 14 Тл.

#### **Апробация работы.**

Результаты работы докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: Prague Colloquim on *f*-Electrom System, Prague, Czech Republic, 2012 и 2014; Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» г. Суздаль, Россия, 2014 г.; Moscow International Symposium on Magnetism, Москва, 2014, 2017; XX International Conference on Magnetism, Barcelona, Spain, 2015; Cracow Symposium on Physics and Chemistry of Materials (CSPCM-2016), Cracow, Poland, 2016; 14th International Symposium on Physics of Materials (ISPMA-2017), Prague, Czech Republic, 2017; Week of doctoral student

(WDS-2017), Prague, Czech Republic, 2017; XXIII Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах», Москва, Россия, 2018; Fourth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials Vladivostok, Russia, 2018; VIII Байкальской международной конференции «Магнитные материалы. Новые технологии», г. Иркутск, Россия, 2018; International Conference on Caloric Cooling, Thermag VIII, Darmstadt, Germany, 2018; 25<sup>th</sup> International Workshop on Rare - Earth Magnets and Their Applications, Beijing, China, 2018; AVS 65th International Symposium and Exhibition, Long Beach, California, USA, 2018; International Conference «Emerging Trends in Applied and Computational Physics 2019» (ETACP-2019), г. Санкт-Петербург, Россия, 2019; III International Baltic Conference on Magnetism, Светлогорск, Россия, 2019; Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», г. Махачкала, Россия, 2019.

#### **Публикации.**

Материалы диссертационной работы опубликованы в 13 статьях в российских и зарубежных рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, и в 15 публикациях в сборниках материалов и тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

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

Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 115 страниц, включая 71 рисунок и 17 таблиц. Список цитированной литературы состоит из 122 наименований.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1 Кристаллическая структура Gd и размещение в ней атомов водорода

Тяжелые редкоземельные металлы, в том числе и Gd, при комнатной температуре имеют гексагональную плотноупакованную (ГПУ) кристаллическую структуру типа магния ( $A3$ ), пространственная группа  $P6_3/mcc$ . Схематическое изображение гексагональной плотноупакованной кристаллической структуры типа Mg [3] показано на рисунке 1.1.1a. Плотная упаковка атомов характеризуется последовательностью укладки слоев  $ABAB$  и т. д. Плотность упаковки составляет 74.05% с координационным числом 12. Пространство между сферами, составляющими плотную упаковку, образует поры. Поры (или междоузлия), в которые могут внедряться атомы водорода, могут быть тетраэдрические и октаэдрические. Тетраэдрические поры образуются между четырьмя сферами (рисунок 1.1.1b), относящимся к двум плотноупакованным слоям. Между каждыми шестью сферами, относящимся к трем плотноупакованным слоям, находится октаэдрические поры (рисунок 1.1.1c).

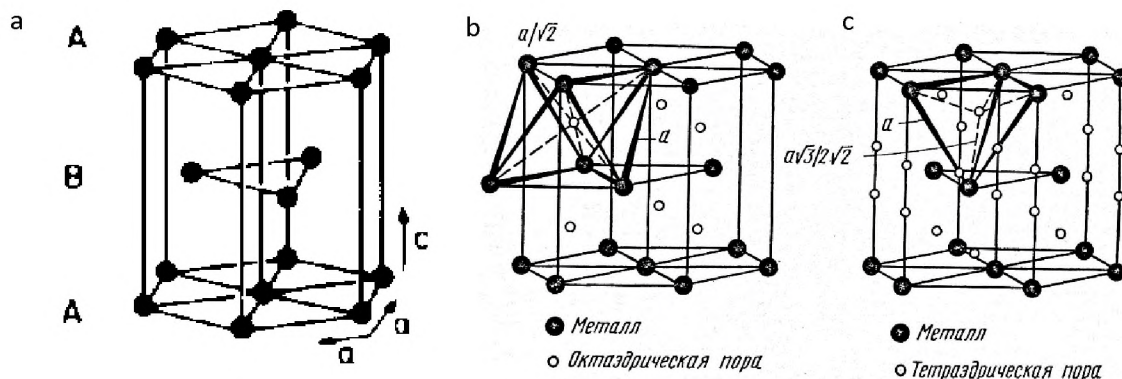


Рисунок 1.1.1. Схематическое изображение гексагональной плотноупакованной кристаллической структуры типа Mg.

Некоторые редкоземельные металлы обладают полиморфизмом и в зависимости от температуры и давления могут иметь различные типы кристаллических решеток. В гадолинии наблюдается полиморфное превращение из ГПУ ( $\alpha$ -фаза) в ОЦК ( $\beta$ -фаза) структуру при температуре 1260 °С. Точка плавления гадолиния – 1312 °С.

Параметры решетки гадолиния определялись разными исследователями. В таблице 1.1.1 приведены значения параметров решетки гадолиния, полученных разными

исследователями [4-14]. Из таблицы видно, что разброс данных достаточно сильный, что может быть связано с несколькими причинами, основной из которых является чистота металла.

Таблица 1.1.1. Структурные характеристики Gd при комнатной температуре.

a, Å	c, Å	c/a	V, Å <sup>3</sup>	Источник
3.628	5.764	1.589	65.7	[4]
3.632	5.777	1.59	66	[5]
3.6337	5.7813	1.591	66.11	[6]
3.634	5.785	1.592	66.16	[7]
3.634	5.786	1.592	66.17	[8]
3.635	5.78	1.59	66.14	[9]
3.636	5.7826	1.59	66.21	[10]
3.636	5.7826	1.59	66.21	[11]
3.636	5.7826	1.59	66.21	[12]
3.64	5.78	1.588	66.32	[13]
3.64	5.78	1.588	66.32	[14]

Водород, внедряясь в кристаллическую решетку, изменяет свойства исходного материала. Так, магнитные свойства гадолиния очень сильно зависят от количества поглощенного водорода. При комнатной температуре гадолиний реагирует с водородом достаточно медленно. Взаимодействие гадолиния (и других РЗМ) с водородом изучено довольно подробно. Диаграммы состояния R-H (где R - РЗМ) для тяжелых редкоземельных металлов имеют абсолютно схожие черты и показана на Рис. 1.1.2 [15]. На рисунке 1.1.2 (слева) приведена диаграмма состояния Gd - H [16].

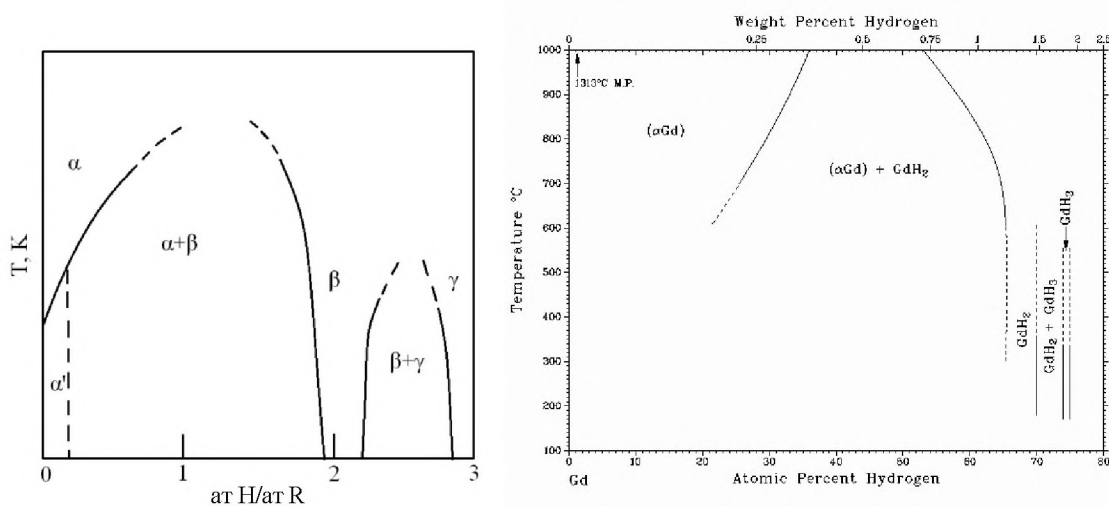


Рисунок 1.1.2. Диаграмма состояния редкоземельный металл – водород [15].  
Справа: диаграмма состояния гадолиний - водород [16].

Фазовые диаграммы R-H имеют область существования твердого раствора  $\alpha$ -RH<sub>x</sub>, сохраняющего структуру исходного РЗМ, а также область фаз переменного состава  $\beta$ -RH<sub>2</sub> и  $\gamma$ -RH<sub>3</sub>, структура которых отличается от исходника. Фаза дигирида  $\beta$ -RH<sub>2</sub> имеет структуру ГЦК типа CaF<sub>2</sub> (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ), а фаза тригирида  $\gamma$ -RH<sub>3</sub> кристаллизуется в гексагональную структуру типа HoH<sub>3</sub> (пространственная группа  $P\bar{3}c1$ ) [17]. Параметры решеток дигирида и тригирида гадолия приведены в таблице 1.1.2. Следует отметить, что гадолий Gd показывает нормальную растворимость водорода в металле при малых концентрациях, тогда как другие редкоземельные металлы, такие как Ho, Er, Tm, Lu, Y, имеют аномальную  $\alpha^*$ -фазу, представляющую собой твердый раствор R-H с упорядоченной H-подрешеткой. Это объясняется тем, что в твердом растворе избыток атомов H при определенной концентрации приводит к их взаимодействию друг с другом, и образуются водородные подрешетки, которые являются стабильными при низких температурах [18]. Упорядочение атомов водорода было доказано нейтронографическими методами [19]. Было показано, что в ГПУ  $\alpha$ -фазе указанных выше элементов при температурах ниже 160 – 180 К вдоль оси *c* образуются зигзагообразные цепочки из пар H-H.

Таблица 1.1.2. Кристаллографические данные гидридов гадолия [17].

дигидрид GdH <sub>2</sub>	a, Å	5.303
тригидрид GdH <sub>3</sub>	a, Å	3.730
	c, Å	6.710

В работе [20] авторы подробно исследовали систему Gd-H, подготовив серию образцов гадолия с разным содержанием водорода. Было установлено, что образцы GdH<sub>0.64</sub>, GdH<sub>1.08</sub> и GdH<sub>1.72</sub> помимо основной фазы исходного металла содержат кубическую фазу дигирида. Образец GdH<sub>1.94</sub> являлся однофазным и имел кубическую структуру, а в GdH<sub>2.45</sub> наблюдалось существование двух фаз – ди- и тригирида. Тригидрид GdH<sub>2.91</sub> имел характерную гексагональную структуру и был однофазным. В работе [21] были проведены исследования влияния водорода не только на структуру, но и на магнитные свойства для образцов гадолия из двух концентрационных интервалов, а именно  $0 \leq \text{H/Gd} \leq 1.8$  и  $1.8 \leq \text{H/Gd} \leq 2.3$  и построена схема с указанием кристаллической структуры, состава и магнитной структуры образцов GdH<sub>x</sub> в зависимости от содержания водорода (рисунок 1.1.3).

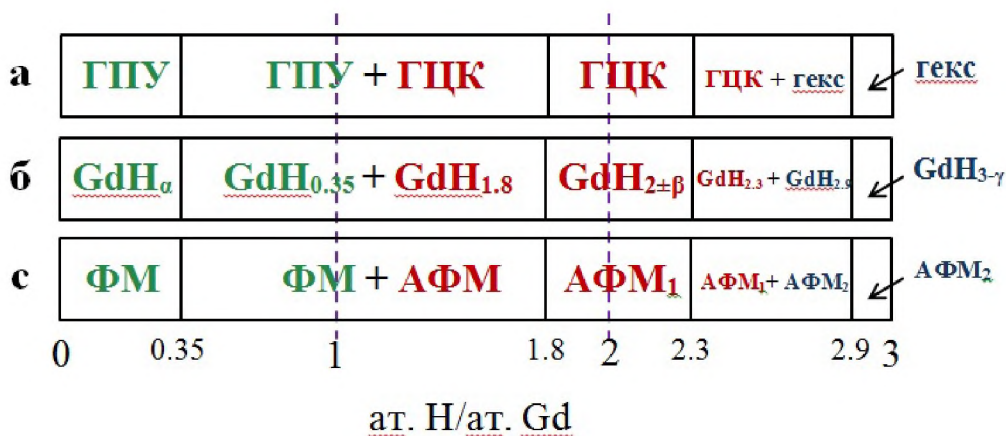


Рисунок 1.1.3. Кристаллическая структура (а), состав (б), магнитное состояние (в) как функции от соотношения Н/Gd.

ФМ – ферромагнитное состояние, АФМ<sub>1</sub> и АФМ<sub>2</sub> – антиферромагнитные состояния для ди- и тригибрида, соответственно [21].

Как видно из рис. 1.1.3 б, однофазными являются образцы с содержанием водорода Gd -  $GdH_{0.35}$ ,  $GdH_{1.8}$  -  $GdH_{2.3}$  и  $GdH_{2.9}$  -  $GdH_{3.0}$ . В двухфазной области, например, образец с  $H/Gd = 1$  представляет собой смесь фаз со следующим соотношением их содержания:  $GdH_{0.35} : GdH_{1.8} = 55:45$ . Поскольку намагниченность ферромагнитной фазы намного превышает намагниченность антиферромагнитной фазы, то присутствие даже небольшого количества ФМ фазы в образце будет легко регистрироваться при исследовании магнитных свойств образцов гадолиния.

## 1.2 Кристаллическая структура соединений $RFe_{11}Ti$ , $R_2Fe_{17}$ , $R_2Fe_{14}V$ , размещение в них атомов легких элементов внедрения.

### $RFe_{11}TiH_x$

Соединения типа  $RFe_{11}Ti$  кристаллизуются с объемно-центрированной тетрагональной кристаллической решеткой типа  $ThMn_{12}$  с пространственной группой симметрии  $I4/mmm$ . На одну ячейку приходится две формульные единицы. Атомы железа и титана занимают три общих 8-кратных положения 8f, 8i и 8j, в то время как атомы редкоземельного металла занимают положения 2a:  $[[000]]$  и  $[[1/2\ 1/2\ 1/2]]$ .

$$\begin{aligned}
 2a: & \quad \left[ \left[ 0 \ 0 \ 0 \right] \right] \quad \left[ \left[ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right] \right] \\
 8f: & \quad \left[ \left[ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \right] \right] \quad +I4/mmm \\
 8i: & \quad \left[ \left[ x_1 \ 0 \ 0 \right] \right] \quad +I4/mmm \\
 8j: & \quad \left[ \left[ x_2 \ \frac{1}{2} \ 0 \right] \right] \quad +I4/mmm
 \end{aligned}$$

Три указанных позиции атомов железа оказываются не вполне равноправными из-за преимущественного расположения атомов титана позиций 8i (валентная конфигурация титана отличается от конфигурации железа). Отмеченные особенности допускают, однако, при описании структуры рассматривать соединения типа  $RFe_{11}Ti$ , как состоящие из подрешетки редкоземельного иона и трех подрешеток, образованных атомами железа. Поэтому данные соединения являются вполне удобными модельными объектами. В работе [22] приведены данные о межатомных расстояниях, а также о числе ближайших соседей для соединения  $YFe_{11}Ti$ , которые представлены в таблице 1.2.1.

Таблица 1.2.1. Расстояние между атомами железа - переходного металла (в Å) и число ближайших соседей (N) для позиций 8i, 8j и 8f.

	8i	N	8j	N	8f	N
8f	2.6644	4	2.4681	4	2.3818	2
8j	2.6359	2	2.7112	2		
	2.6610	2				
8i	2.3900	1				

Отметим, что четверть 8i позиций занята атомами Ti, атомы Fe в этих узлах имеют 11.75 атомов Fe своими ближайшими соседями, а в позициях 8f и 8j – по 9 атомов.

При гидрировании соединений  $RFe_{11}Ti$  их кристаллическая структура не изменяется, объем элементарной ячейки увеличивается. Атомы водорода занимают октаэдрические поры, располагаясь вдоль оси *c* и занимая позиции 2b (см. Рис. 1.2.1).

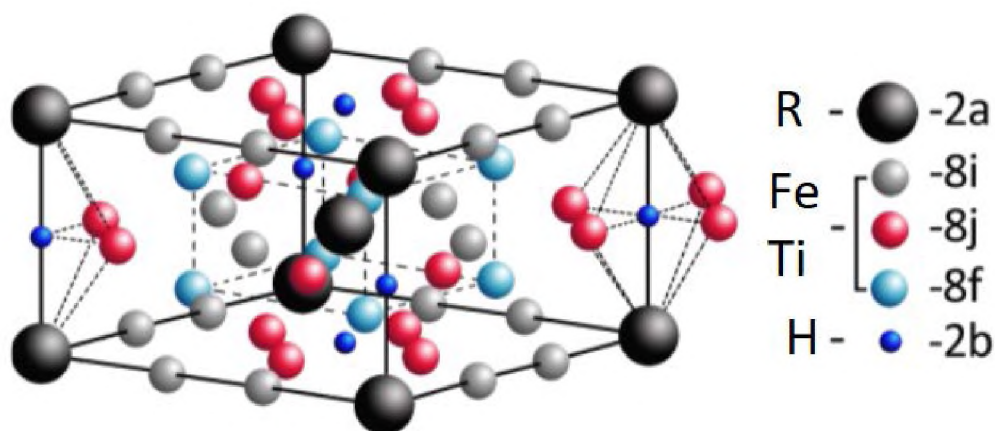


Рисунок 1.2.1. Кристаллическая структура соединений  $RFe_{11}TiH_x$  [23].

### $R_2Fe_{17}H_x$

Редкоземельные соединения с железом стехиометрического состава  $R_2Fe_{17}$  с тяжелыми редкоземельными металлами образуют кристаллическую структуру, описываемую гексагональным типом решетки (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ) по типу соединения  $Th_2Ni_{17}$  (с легкими РЗМ тип структуры будет  $Th_2Zn_{17}$ ). В таблице 1.2.2 даны положения атомов в идеальной структуре  $Th_2Ni_{17}$ . Видно, что редкоземельные атомы занимают две кристаллографические неэквивалентные позиции 2b и 2d, в то время как атомы железа располагаются в четырех позициях 6g, 12j, 12k, 4f.

Таблица 1.2.2. Положение атомов в идеальной структуре  $Th_2Ni_{17}$ .

Атом	Позиция	Координаты
<b><math>Th_2Ni_{17}</math></b>		
<b><math>R_1</math></b>	2b	$\pm(0,0,1/4)$
<b><math>R_2</math></b>	2d	$\pm(1/3,2/3,3/4)$
<b><math>Fe_1</math></b>	6g	$\pm(1/2,0,0;0,1/2,0;1/2,1/2,0;1,2,0;0,1/2,1/2;1/2,1/2,1/2)$
<b><math>Fe_2</math></b>	12j	$\pm(x,y,1/4;y',x-y,1/4;y-x,x',1/4;y',x',1/4;x,x-y,1/4;y-x,y,1/4)$ $x=1/3$ , $y=0.968$
<b><math>Fe_3</math></b>	12k	$\pm(x,2x,z;2x',x',z;x,x',z;x',2x',1/2+z;2x,x,1/2+z';x',x,1/2+z)$ $x=1/6$ $z=0.984$
<b><math>Fe_4</math></b>	4f	$\pm(1/3,2/3,z;2/3,1/3,1/2+z)$ $z = 0.109$



Соединения  $R_2Fe_{17}$  могут поглощать до 5-5.5 атомов водорода на формульную единицу [24, 25], сохраняя кристаллический тип структуры  $Th_2Ni_{17}$ . Для определения положений атомов водорода в структуре  $Th_2Ni_{17}$  обычно выполняются нейтронографические исследования. Известно, что исследования с помощью нейтронов 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. Установлено, что в том случае, когда концентрация атомов легких элементов не превышает 3 ат./форм. ед., то, согласно нейтронографическим данным происходит заполнение октаэдрических пор. При этом атомы водорода располагаются в базисной плоскости перпендикулярно оси  $c$ . Реализуется ситуация, противоположная той, которая наблюдается в соединениях  $RFe_{11}Ti$  [26]. Если концентрация водорода начинает превышать 3 ат./форм. ед., то наряду с октаэдрическими порами идет заполнение тетраэдрических. На рис. 1.2.2 представлена гексагональная кристаллическая структура соединений  $R_2Fe_{17}$  типа  $Th_2Ni_{17}$  с заполненными октаэдрическими позициями 6h.

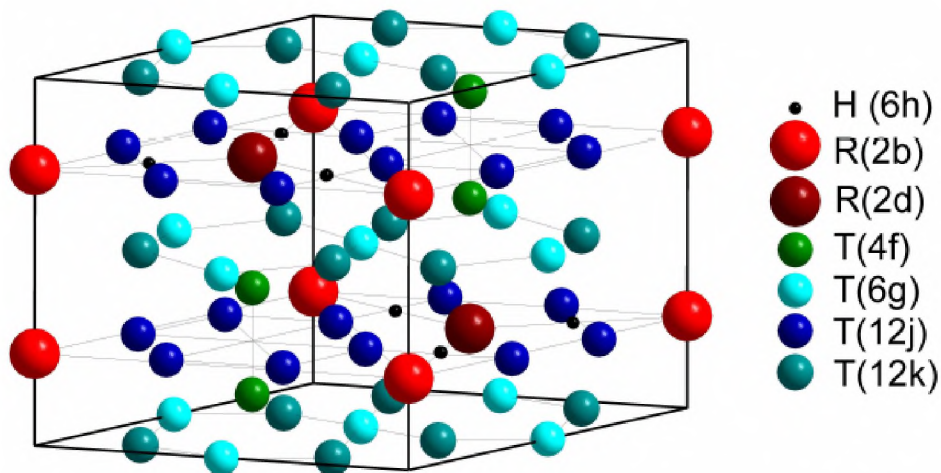


Рисунок 1.2.2. Гексагональная кристаллическая структура соединений  $R_2Fe_{17}$  типа  $Th_2Ni_{17}$  и расположение в ней атомов водорода.

Октаэдрические и тетраэдрические позиции различаются по количеству ближайших соседей или, иными словами, по пространственной фигуре, вершинами которой они являются (см. рис. 1.2.3).

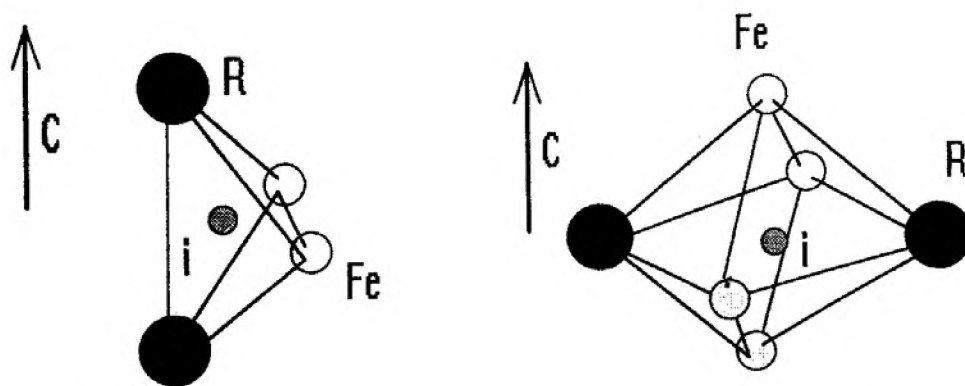


Рисунок 1.2.3. Атом внедрения (водород) в тетраэдрическом (левый рисунок) и октаэдрическом (правый рисунок) междуузлиях соединения  $R_2Fe_{17}$ . Стрелкой показано кристаллографическое направление (ось  $c$ ).

Октаэдрическое междуузлие образуется двумя атомами R, лежащими в одной плоскости, а также двумя атомами железа, лежащими в смежных областях. Тетраэдрическое междуузлие образуется двумя атомами R из разных плоскостей и двумя Fe из промежуточной плоскости. На одну формульную единицу приходится 3 октаэдрических позиции и 6 тетраэдрических. В случае водорода сначала заполняются все октаэдрические позиции потом тетраэдрические. Расчеты показывают, что критическим является расстояние между атомами водорода, данное 2.1 Å. Это позволяет водороду заполнять только одну треть тетраэдрических позиций. Теоретическое предельное содержание водорода равно 5 ат./форм. ед. На практике можно получить составы с 5.5 ат./форм. ед. благодаря отклонениям от идеальной структуры (существованию разупорядоченной структуры). Заполнение тетраэдрических и октаэдрических позиций по-разному влияет на параметры решетки. Заполнение октаэдрических пор, при котором водород располагается в плоскостях содержащих редкоземельные атомы приводит к расширению в базисной плоскости, т.е. увеличению параметров  $a$  и  $b$  с сохранением параметра  $c$ . Заполнение тетраэдрических позиций сопровождается сильным ростом параметра  $c$ . Непосредственная близость водорода к редкоземельным ионам приводит к тому, что атомы водорода могут заметным образом модифицировать кристаллическое поле, в котором находится редкоземельный ион и, следовательно, влиять на магнитокристаллическую анизотропию полученных гидридов. Более того, при гидрировании происходит увеличение объема элементарной ячейки и межатомных расстояний, что может приводить к существенному изменению обменных взаимодействий.

### $R_2Fe_{14}BH_x$

Соединения  $R_2Fe_{14}B$  имеют тетрагональную кристаллическую структуру, типа  $Nd_2Fe_{14}B$ , которая описывается пространственной группой  $P4_2/mnm$  [27]. В элементарной ячейке  $Nd_2Fe_{14}B$  содержится 68 атомов (см. рисунок 1.2.4).

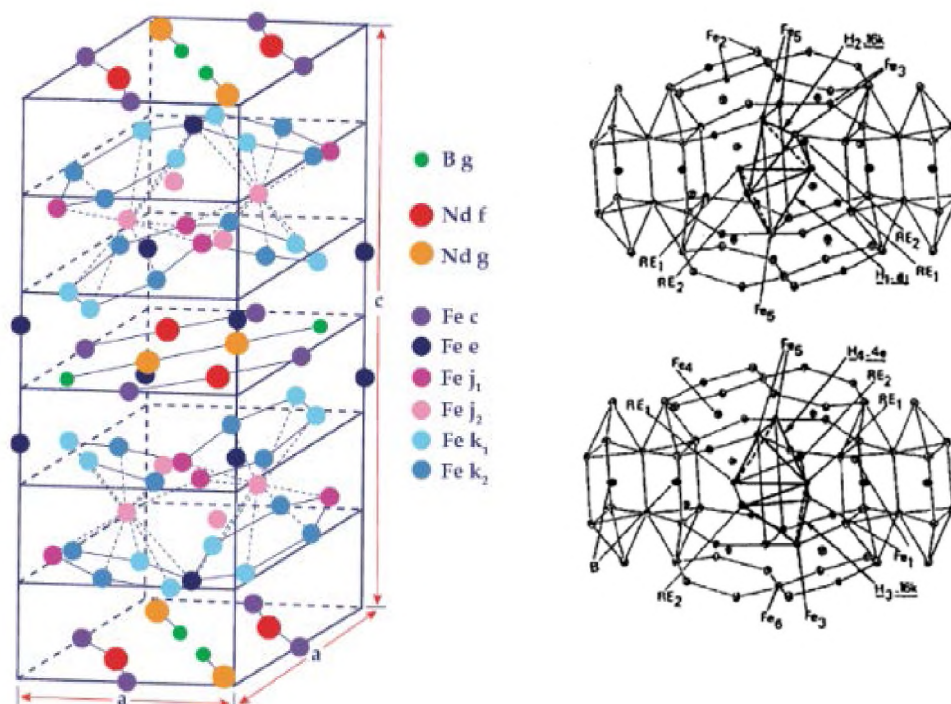


Рисунок 1.2.4. Слева – тетрагональная элементарная ячейка соединения  $Nd_2Fe_{14}B$ .

Показаны кристаллографически неэквивалентные положения атомов Nd, Fe и B (соотношение параметров решетки  $a$  и  $c$  изменено для наглядности [28]).

Справа – расположение атомов внедрения в структуре типа  $Nd_2Fe_{14}B$ .

Атомы неодима находятся в двух различных кристаллографических положениях (4f, 4g), атомы железа – в шести (4e, 4c, 8j<sub>1</sub>, 8j<sub>2</sub>, 16k<sub>1</sub>, 16k<sub>2</sub>), бора – в одном (4f). При этом атомы неодима группируются в пары в кристаллографических направлениях  $\langle 110 \rangle$ . Атомы железа образуют объемноцентрированные гексагональные призмы. Атомы бора находятся в центрах тригональных призм, образованных атомами Fe в позициях 16k и 4e. Из рисунка 1.2.4 следует, что каждая элементарная ячейка  $Nd_2Fe_{14}B$  состоит из восьми слоев атомов, чередованием которых и строится решетка вдоль  $c$ -оси.

Наличие в решетке кристаллографически неэквивалентных позиций редкоземельных атомов и атомов железа приводит к тому, что межатомные расстояния в парах Fe-Fe, Nd-Nd, Nd-Fe отличаются существенным образом (см. Таблица 1.2.3)

Таблица 1.2.3. Межатомные расстояния Fe-Fe, Nd-Fe и Nd-Nd в структуре Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B [27]

Соседство/межатомное расстояние, Å			Соседство/межатомное расстояние, Å			Соседство/межатомное расстояние, Å		
Nd <sub>1</sub> (4f)	1Nd <sub>1</sub>	3.552	Nd <sub>2</sub> (4g)	2Nd <sub>1</sub>	3.795	Fe <sub>1</sub> (4e)	2Nd <sub>2</sub>	3.192
	2Nd <sub>2</sub>	3.795		2Fe <sub>1</sub>	3.192		1Fe <sub>1</sub>	2.826
	2Fe <sub>2</sub>	3.382		2Fe <sub>2</sub>	3.118		2Fe <sub>3</sub>	2.491
	4Fe <sub>3</sub>	3.306		2Fe <sub>3</sub>	3.296		2Fe <sub>4</sub>	2.754
	2Fe <sub>4</sub>	3.143		2Fe <sub>4</sub>	3.049		4Fe <sub>5</sub>	2.496
	4Fe <sub>5</sub>	3.066		4Fe <sub>5</sub>	3.060		2B	2.095
	4Fe <sub>6</sub>	3.279		4Fe <sub>6</sub>	3.069			
	1B	2.894		2B	2.254			
Fe <sub>2</sub> (4c)	2Nd <sub>1</sub>	3.382	Fe <sub>3</sub> (8j)	2Nd <sub>1</sub>	3.306	Fe <sub>4</sub> (8j)	1Nd <sub>1</sub>	3.143
	2Nd <sub>2</sub>	3.118		1Nd <sub>2</sub>	3.296		1Nd <sub>2</sub>	3.049
	4Fe <sub>5</sub>	2.573		1Fe <sub>1</sub>	2.491		1Fe <sub>1</sub>	2.754
	4Fe <sub>6</sub>	2.492		1Fe <sub>3</sub>	2.433		2Fe <sub>3</sub>	2.633
				2Fe <sub>4</sub>	2.633		1Fe <sub>3</sub>	2.784
				1Fe <sub>4</sub>	2.784		2Fe <sub>5</sub>	2.748
				2Fe <sub>5</sub>	2.587		2Fe <sub>5</sub>	2.734
				2Fe <sub>6</sub>	2.396		2Fe <sub>6</sub>	2.640
				2Fe <sub>6</sub>	2.662			
Fe <sub>5</sub> (16k)	1Nd <sub>1</sub>	3.066	Fe <sub>6</sub> (16k)	1Nd <sub>1</sub>	3.279	B(4f)	1Nd <sub>1</sub>	2.894
	1Nd <sub>2</sub>	3.060		1Nd <sub>2</sub>	3.069		2Nd <sub>2</sub>	3.254
	1Fe <sub>1</sub>	2.496		1Fe <sub>2</sub>	2.492		2Fe <sub>1</sub>	2.095
	1Fe <sub>2</sub>	2.573		1Fe <sub>3</sub>	2.396		4Fe <sub>5</sub>	2.096
	1Fe <sub>3</sub>	2.587		1Fe <sub>4</sub>	2.662			
	1Fe <sub>4</sub>	2.734		1Fe <sub>4</sub>	2.640			
	1Fe <sub>4</sub>	2.748		1Fe <sub>5</sub>	2.527			
	1Fe <sub>4</sub>	2.734		1Fe <sub>5</sub>	2.462			
	1Fe <sub>5</sub>	2.592		1Fe <sub>5</sub>	2.536			
	1Fe <sub>6</sub>	2.527		1Fe <sub>6</sub>	2.542			
	1Fe <sub>6</sub>	2.462		2Fe <sub>6</sub>	2.549			
	1Fe <sub>6</sub>	2.536						
	1B	2.096						

При гидрировании соединения R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B межатомные расстояния могут изменяться значительным образом. Атомы водорода располагаются в порах, где их концентрация не может превышать один атом на пору. В структуре типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B имеет 4 типа

тетраэдрических пор (в зависимости от сорта атомов их образующих), а именно (3R, Fe), (2R, 2Fe), (2R, 2Fe) и (2R, Fe) с центром в позициях 8j, 16k(1), 16k(2) и 4e, соответственно. При гидрировании атомы водорода прежде всего занимают позиции с наибольшим числом редкоземельных атомов в ближайшем окружении [29], поскольку сродство водорода с редкоземельным металлом существенно выше, чем сродство с железом. Максимальное количество внедренных в кристаллическую решетку атомов водорода может достигать 5.5 ат. Н/форм. ед., что и подтверждается экспериментально [30]. Причиной, ограничивающей концентрацию водорода, как уже отмечалось выше, является отрицательное электростатическое взаимодействие водорода в решетке, в результате которого они не могут находиться на расстоянии, меньше критического (2.1 Å). Гидрирование не меняет тип кристаллической решетки, а лишь приводит к ее анизотропному расширению. Например, изменение параметров решетки  $a$  и  $c$  гидридов  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_x$  ( $x = 0; 0.4; 1; 1.5; 2.5; 3$ ), полученные при  $T = 300$  К, в зависимости от концентрации водорода  $x$  можно аппроксимировать линейными уравнениями [31]:

$$a = 0.8736(4) + 0.0022(1) \times x \text{ (нм)},$$

$$c = 1.1954(4) + 0.0043(1) \times x \text{ (нм)}.$$

Объем элементарной ячейки  $V$  возрастает линейно. В то же самое время концентрационные зависимости  $c/a$  демонстрируют достаточно сложное поведение с ярко выраженным минимумом при  $x = 1$ , что связано с магнитным фазовым переходом, который в системе  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_x$  наблюдается в области температур, близких к комнатной.

### 1.3 Магнитокалорический эффект

При магнитных и структурных фазовых переходах в магнетиках может наблюдаться большой по величине магнитокалорический эффект. Это наглядно проиллюстрировано на рисунке 1.3.1.

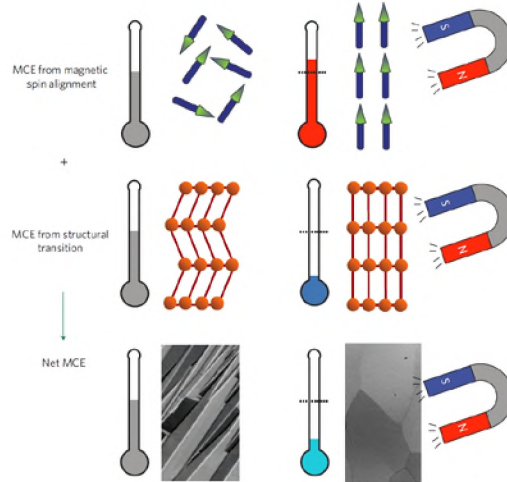


Рисунок 1.3.1. МКЭ при магнитном и структурном фазовом переходах [32].

Магнитокалорический эффект заключается в обратимом изменении температуры магнетика, находящегося в адиабатических условиях, при воздействии на него внешнего магнитного поля. Для количественной оценки эффекта, существует несколько величин. Основной является адиабатическое изменение температуры  $\Delta T_{ad}$ , показывающее изменение температуры материала при адиабатическом намагничивании (или размагничивании). Еще одной важной характеристикой является величина изменения магнитной части энтропии твердого тела ( $\Delta S_M$ ).

Согласно термодинамике, суммарная энтропия магнетика при постоянном давлении может быть представлена как

$$S(T, H)_P = (S_{el}(T, H) + S_{ph}(T, H) + S_M(T, H))_P, \quad (1.1)$$

где  $S_{el}$ ,  $S_{ph}$ ,  $S_M$  – электронная, фононная и магнитная части энтропии соответственно.

Магнитная часть энтропии зависит от магнитного поля, тогда как электронные и фононная части энтропии от величины поля практически не зависят. Полный дифференциал энтропии как функции от температуры и поля может быть записан в следующем виде:

$$dS(T, H)_P = \left( \frac{\partial S(T, H)}{\partial T} \right)_{H, P} dT + \left( \frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_{T, P} dH. \quad (1.2)$$

Термодинамические свойства системы полностью определяются свободной энергией Гиббса или свободной энтальпией системы. Рассмотрим систему, состоящую из магнетика, помещенного в магнитное поле  $H$  при температуре  $T$  при давлении  $P$ . Свободная энергия Гиббса ( $G$ ) системы задается выражением:

$$G = U - TS + PV - MH, \quad (1.3)$$

где  $U$  - внутренняя энергия системы,  $S$  - энтропия системы,  $M$  - намагниченность. Полный дифференциал свободной энергией Гиббса имеет вид:

$$dG = -SdT + VdP - MdH. \quad (1.4)$$

Объем ( $V$ ), намагниченность ( $M$ ), и энтропия ( $S$ ) материала могут быть получены как первые производные свободной энергии Гиббса:

$$V(T, H, P) = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, H}, \quad M(T, H, P) = \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, P}, \quad S(T, H, P) = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, P}. \quad (1.5)$$

Вторая производная свободной энергии Гиббса дает теплоемкость материала:

$$C_p(T, H) = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{H, P}. \quad (1.6)$$

Общая формула для теплоемкости при постоянном давлении имеет вид:

$$C_p(T, H) = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H, P}. \quad (1.7)$$

Изменение магнитной части энтропии связано с намагниченностью, магнитным полем и температурой (соотношение Максвелла):

$$\left( \frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_{T, P} dH = \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_{H, P} dT. \quad (1.8)$$

Уравнение (1.8) может быть проинтегрировано и тогда выражение для расчета  $\Delta S_M$  принимает следующий вид (при изменения внешнего магнитного поля от  $H_1$  до  $H_2$ ):

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1.9)$$

Интегрируя выражение (1.7), можно получить такое выражение:

$$S = S_0 + \int_0^T \left( \frac{C_p(T, H)}{T} \right) dT. \quad (1.10)$$

Значение  $S_0$ , как правило, принимается равным нулю, поскольку оно не зависит от магнитного поля. Следовательно, если известны значения теплоемкости в двух различных магнитных полях, можно вычислить изменение энтропии при некоторой температуре  $T$  путем вычитания соответствующих интегралов:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_0^T \left( \frac{C_p(T, H_2) - C_p(T, H_1)}{T} \right) dT. \quad (1.11)$$

Полезно также сравнивать изменение температуры с изменением энтропии в исследуемых магнетиках. В случае адиабатического процесса ( $dS = 0$ ), с помощью

соотношений (1.2), (1.7) и (1.8) можно получить следующее выражение:

$$dT(T, H) = - \left( \frac{T}{C_p(T, H)} \right)_H \times \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1.12)$$

Тогда, уравнение для адиабатического изменения температуры, индуцированного внешним магнитным полем будет иметь вид:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_2} dT(T, H) = - \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{T}{C_p(T, H)} \right)_H \times \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1.13)$$

Уравнение (1.13) можно переписать следующим образом:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \frac{T}{(C_p)_{H,T}} \Delta S_M(T)_{\Delta H}. \quad (1.14)$$

Измерение величины МКЭ может быть проведено прямым и косвенными методами. К прямому методу, в результате которых измеряется непосредственно величина  $\Delta T_{ad}$ , относят измерение начальной и конечной температуры образца при приложении внешнего магнитного поля. К косвенным методам относят измерение полевых зависимостей намагниченности при постоянной температуре и последующий расчет величины  $\Delta S_M$  по уравнению (1.9); измерение температурных зависимостей теплоемкости в магнитном поле и последующий расчет величины  $\Delta S_M$  по уравнению (1.11) и другие.

В области температур магнитных фазовых переходов величина намагниченности может изменяться достаточно резко и, как следствие, в данном температурном интервале может наблюдаться большой по величине МКЭ [33].

#### 1.4 Магнитные и магнитокалорические свойства гадолия в области магнитных фазовых переходов

Основные магнитные свойства Gd в моно- и поликристаллических состояниях, в настоящий момент хорошо изучены в ряде предыдущих работ [34-36]. По сравнению с другими редкоземельными металлами гадолий имеет самую высокую точку Кюри (см. рисунок 1.4.1), которая равна 293 К [37], и является ферромагнетиком.



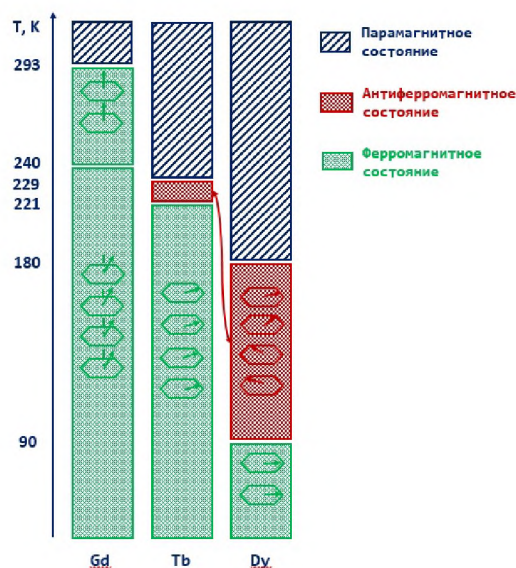


Рисунок 1.4.1. Магнитная структура Gd и для сравнения Tb и Dy и температуры их магнитных фазовых переходов.

В гадолинии ферромагнитное упорядочение с ориентацией магнитного момента вдоль оси  $c$  существует при понижении температуры от  $T_C$  до 240 К. Затем в Gd происходит спин-переориентационный переход при  $T_{SR}=240$  [37 - 39], сопровождающийся постепенным отклонением от оси  $c$  магнитного момента на угол до 70 градусов при 170 К. С дальнейшим понижением температуры до 4.2 К угол отклонения магнитного момента уменьшается примерно до 30 градусов [40].

Гидрирование и связанное с ним увеличение объема элементарной ячейки, которое представлено в данной работе, можно в первом приближении рассматривать, как действие «отрицательного» гидростатического давления. Ранее влияние гидростатического давления на магнитные свойства и кристаллические структуры гадолиния и других РЗМ было исследовано многими учеными. Установлено, что кристаллическая структура гадолиния в условиях высокого давления и комнатной температуры претерпевает несколько структурных переходов: ГПУ  $\rightarrow$  структура типа Sm  $\rightarrow$  гексагональная структура с удвоенной осью (ДвГПУ)  $\rightarrow$  гранецентрированная кубическая (ГЦК) (рисунок 1.4.2а) [41, 42]. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 1.4.2б. Видно, что давление оказывает сильное влияние на температуру Кюри гадолиния.

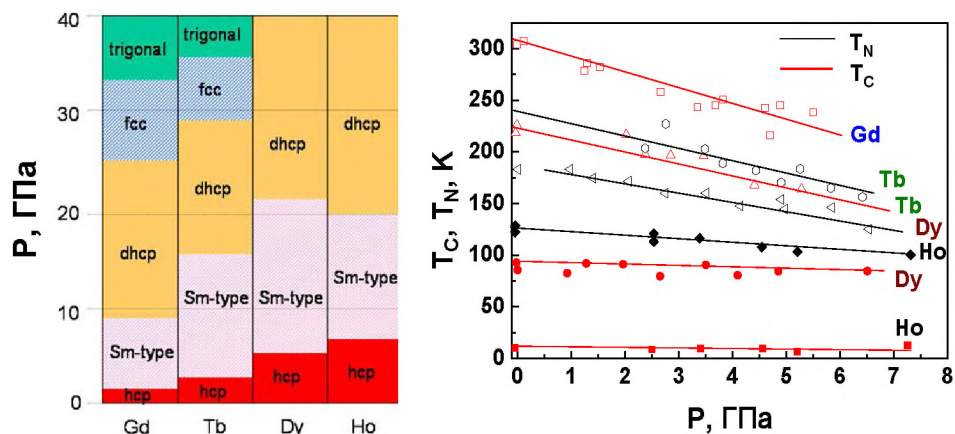


Рисунок 1.4.2. Структурные фазовые переходы в Gd, Tb, Dy и Ho под действием давления [41] (а), Зависимость температуры Кюри и Нееля в Gd, Tb, Dy и Ho от действием давления [42] (б).

Гадолиний имеет низкие значения МКА по сравнению с другими РЗМ, в связи с тем, что у него орбитальное квантовое число  $L=0$ . Константа МКА  $K_I$  при температуре  $T = 4.2$  К имеет значение, равное  $6 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup> [43]. Как отмечалось выше, исследование магнитокалорического эффекта в области магнитных фазовых переходов позволяет установить особенности поведения магнетика и найти наиболее перспективные материалы для использования в магнитных рефрижераторах. Среди таких материалов гадолиний занимает особое место, поскольку используется в современных прототипах рефрижераторов. Температурные и полевые зависимости МКЭ гадолиния были получены для образцов в поли- и монокристаллическом состоянии как в слабых, так и сильных магнитных полях до 10 Тл [39,43 - 47] (см. рисунок 1.4.3).

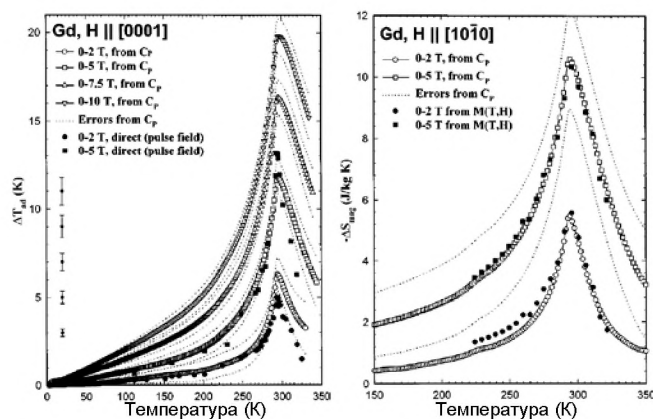


Рисунок 1.4.3 Температурная зависимость адиабатического изменения температуры поликристаллического Gd [39].

Максимальная величина адиабатического изменения температуры при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл в поликристаллических образцах Gd составляет  $\Delta T_{ad} = 5.8$  К. В ряде работ было показано, что структурное состояние Gd играет важную роль при определении его свойств [48-52]. Так, например, исследования магнитных и электрических свойств нанокристаллического Gd показали, что измельчение зерна приводит к уменьшению температуры Кюри, увеличению остаточного сопротивления и значительному уменьшению МКЭ.

## 1.5 Магнитные свойства интерметаллических соединений $RFe_{11}Ti$ , $R_2Fe_{17}$ , $R_2Fe_{14}V$ и их гидридов

### 1.5.1 $RFe_{11}Ti$ и его гидриды

Как и кристаллическую структуру, магнитную структуру соединения  $RFe_{11}Ti$  также можно рассматривать как двухподрешеточную, состоящую из подрешетки редкоземельного металла и подрешетки железа (атомы Fe занимают три неэквивалентных положения). Чтобы разделить вклады от подрешеток проводится изучение магнитных свойств соединений  $RFe_{11}Ti$  с немагнитными редкими землями, такими как Y, Lu, основные магнитные характеристики которых (в том числе и с атомами внедрения) помещены в таблицу 1.5.1.1.

Таблица 1.5.1.1. Температура Кюри  $T_C$ , намагниченность насыщения  $\sigma_s$ , магнитный момент в расчете на формульную единицу  $\mu_s$  и средний магнитный момент  $\mu_{Fe}$  при  $T = 4.2$  К в соединениях  $RFe_{11}Ti$  ( $R = Y, Lu$ ) их гидридах, дейтеридах и нитридах

Состав	$T_C$ (К)	$\sigma_s$ (Г·см <sup>3</sup> /г)	$\mu_s$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{Fe}$ ( $\mu_B$ )
$YFe_{11}Ti$	540	144	19.4	1.76
$YFe_{11}TiH$	598	150	20.2	1.81
$YFe_{11}TiD$	598	150	20.2	1.81
$YFe_{11}TiN$	712	162	21.8	1.98
$LuFe_{11}Ti$	486	130	19.5	1.77
$LuFe_{11}TiH$	520	142	21.3	1.93
$LuFe_{11}TiD$	520	142	21.3	1.93
$LuFe_{11}TiN$	702	158	23.8	2.17

Как видно из таблицы 1.5.1.1, величина среднего магнитного момента ионов железа  $\mu_{Fe}$  в фазах 1:12 меньше, чем в металлическом железе ( $\mu_{Fe} \approx 2.2 \mu_B$ ). Значения этих величин теоретически обоснованы в работах [53-55], исходя из представлений о зонном характере намагниченности  $3d$  - ионов. Расчетные значения  $\mu_{Fe}$  с достаточно хорошей точностью совпадают с экспериментальными значениями. Проведенные расчеты позволили также вычислить значения локальных магнитных моментов для трех позиций ( $8i$ ,  $8j$ ,  $8f$ ) ионов Fe [56-58]. Каждая позиций имеет разное локальное окружение, координационное число и разные межатомные расстояния между ближайшими соседями.

Гидрирование соединения  $YFe_{11}Ti$  приводит к возрастанию среднего значения магнитного момента на атомах Fe от значения  $1.7 \mu_B$  до значения  $1.81 \mu_B$ . Температура Кюри также возрастает от  $540 \text{ K}$  до  $598 \text{ K}$ . При азотировании эти эффекты более сильные. Увеличение магнитного момента и температуры Кюри при введении водорода и азота связано с объемным расширением, которое сопровождается сужением  $3d$  - зоны и изменением величины обменных интегралов при увеличении расстояния между атомами железа [56-61]. В качестве доказательства проводились измерение намагниченности монокристаллов  $YFe_{11}Ti$  и  $LuFe_{11}Ti$  под действием гидростатического давления до  $1.2 \text{ ГПа}$  в интервале температур от  $5 \text{ K}$  до  $350 \text{ K}$ , используя SQUID – магнетометр. Было найдено, что намагниченность  $M_s$  монокристалла  $LuFe_{11}Ti$  уменьшается под действием давления со скоростью  $d \ln M / dp$  равной  $-0.026 \text{ ГПа}^{-1}$  и  $-0.041 \text{ ГПа}^{-1}$  при  $5 \text{ K}$  и  $300 \text{ K}$  соответственно.

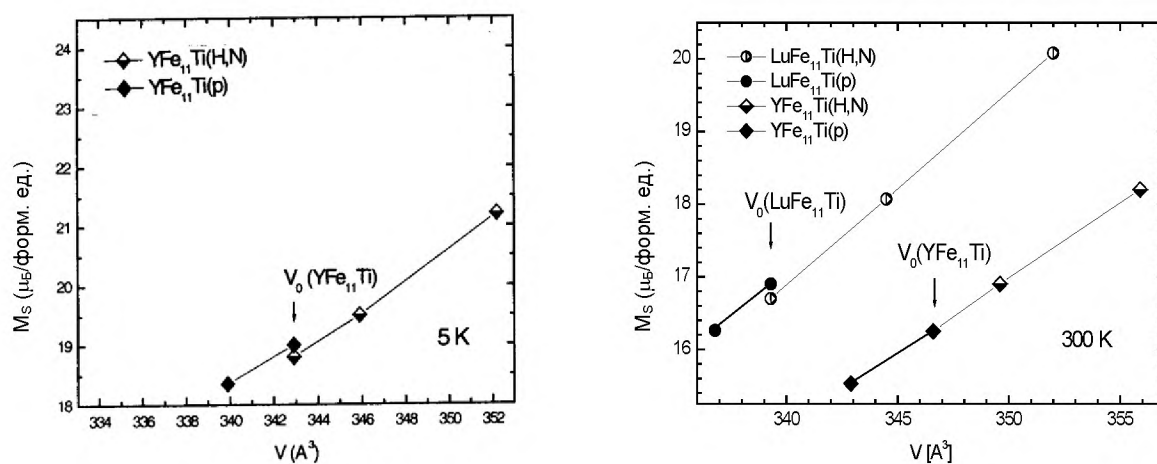


Рисунок 1.5.1.1. Зависимость намагниченности  $M_s$  от объема элементарной ячейки для соединений  $YFe_{11}Ti$  и  $LuFe_{11}Ti$  (p – при гидростатическом давлении), их гидридов и нитридов при  $T = 5$  и  $300 \text{ K}$ .

Значения  $d \ln M / dp$  хорошо согласуется со значениями, полученными для других соединений  $RFe_{11}Ti$  ( $R = Dy, Ho$  – магнитные РЗМ) [62]. Давления индуцирует уменьшение магнитного момента подрешетки Fe адекватное его увеличению при возрастании объема элементарной ячейки в результате гидрирования и азотирования (см. рисунок 1.5.1.1). Оба эффекта по абсолютной величине приблизительно одинаковые, но имеют противоположные знаки. В гидрированных редкоземельных интерметаллидах на основе Fe увеличение магнитного момента  $\mu_{Fe}$  связывают с тем, что водород в соединениях с Fe создает электронные состояния с низкой энергией, на которые переходят электроны из  $3d$ – зоны [59], что сопровождается понижением уровня Ферми, увеличением расщепления  $3d$ – зоны и приводит к росту магнитного момента  $\mu_{Fe}$ .

На рисунке 1.5.1.2 показаны температуры Кюри соединений  $RFe_{11}Ti$  и их гидридов  $RFe_{11}TiH_1$ . Видно, что обе зависимости имеет характерный максимум для  $R = Gd$  и что температуры Кюри гидридов превышают на 50 градусов  $T_C$  для исходных соединений.

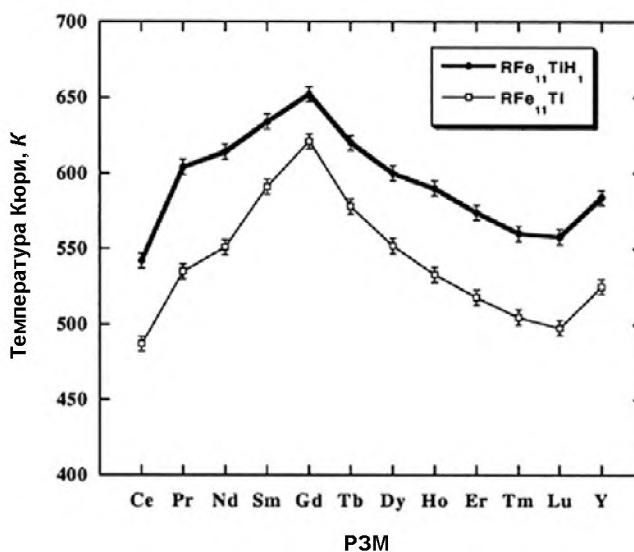


Рисунок. 1.5.1.2. Температуры Кюри соединений  $RFe_{11}Ti$ , и  $RFe_{11}TiH_1$ .

В таблицах 1.5.1.2 и 1.5.1.3 показаны основные магнитные характеристики соединений  $RFe_{11}Ti$  и их гидридов  $RFe_{11}TiH_1$ , полученные при  $T=4.2$  К и 300 К. В таблице 1.5.1.2 так же приведены теоретические значения  $gJ$  для свободного редкоземельного иона, знаки коэффициента Стивенса  $\alpha$ .

Таблица 1.5.1.2. Магнитные моменты  $\mu_s$  в расчете на формульную единицу соединений  $RFe_{11}Ti$ , значения полей магнитной анизотропии  $H_a$  при  $T = 4.2$  К и 300 К, и магнитный момент  $\mu_R R^{3+}$  редкоземельного иона (приводится знак коэффициента Стивенса  $\alpha_J$  и теоретические значения  $g_J$  для свободного РЗ иона).

Состав	$\mu_s$ ( $\mu_B$ /форм. ед.)	T = 4.2 К			$\mu_s$ ( $\mu_B$ /форм. ед.)	T = 300 К	$\alpha_J$
		$H_a$ (Тл)	$\mu_R$ ( $\mu_B$ )	$g_J$			
NdFe <sub>11</sub> Ti	22.1	Конус ОЛН	2.7	3.3	18.0	0.7	-
SmFe <sub>11</sub> Ti	20.1	21.2	0.6	0.7	18.5	10.2	+
GdFe <sub>11</sub> Ti	12.5	6.0	-6.9	7	11.7	4.2	0
TbFe <sub>11</sub> Ti	11.1	Легкая плоскость	-8.3	9	12.3	Легкая плоскость	-
DyFe <sub>11</sub> Ti	10.0	Легкая плоскость	-9.4	10	12.0	2.3	-
HoFe <sub>11</sub> Ti	10.1	Легкая ось	-9.3	10	14.0	3.0	-
ErFe <sub>11</sub> Ti	11.3	Конус ОЛН	-8.1	9	14.4	2.8	+

Таблица 1.5.1.3. Магнитные моменты  $\mu_s$  в расчете на формульную единицу соединений  $RFe_{11}TiH_1$  при  $T = 4.2$  К и магнитные моменты  $\mu_R R^{3+}$  редкоземельных ионов.

Состав	$T = 4.2$ К		$g_J$
	$\mu_s$ ( $\mu_B$ /форм. ед.)	$\mu_R$ ( $\mu_B$ )	
GdFe <sub>11</sub> TiH <sub>1</sub>	13.3	7.0	7
TbFe <sub>11</sub> TiH <sub>1</sub>	11.6	8.7	9
DyFe <sub>11</sub> TiH <sub>1</sub>	10.9	9.4	10
HoFe <sub>11</sub> TiH <sub>1</sub>	10.6	9.7	10
ErFe <sub>11</sub> TiH <sub>1</sub>	11.8	8.5	9

Из таблиц 1.5.1.2 и 1.5.1.3 видно, что экспериментально полученные значения магнитного момента редкоземельной подрешетки  $\mu_R$  близки к их теоретическим значениям  $g_J$ , характерным для свободного редкоземельного иона  $R^{3+}$ .

Исследования показали, что в результате гидрирования одноосная анизотропия подрешетки железа слегка усиливается. Однако наиболее значительные изменения магнитокристаллической анизотропии наблюдаются в соединениях  $RFe_{11}Ti$  при введении

водорода или азота в кристаллическую решетку соединений  $RFe_{11}Ti$  [63]. На рисунке 1.5.1.3 представлена магнитная фазовая диаграмма для соединений  $RFe_{11}Ti$ , их гидридов и нитридов [64-66]. Видно, что соединения  $RFe_{11}Ti$ , у которых ион редкой земли имеет отрицательный фактор Стивенса  $\alpha_J < 0$  (Tb или Dy), демонстрируют спонтанные спин-переориентационные фазовые переходы. Эти переходы обусловлены компенсацией вкладов в магнитную анизотропию от подрешетки железа и подрешетки редкой земли. Соединение  $TbFe_{11}Ti$  демонстрирует СПП типа плоскость осей легкого намагничивания – ось легкого намагничивания (ОЛН) при температуре  $T = 325$  К. В то время как соединение  $DyFe_{11}Ti$  имеет два СПП: переход ОЛН – конус ОЛН при  $T = 250$  К и переход конус ОЛН – плоскость ОЛН при  $T = 122$  К. Гидрирование подавляет область одноосных состояний в монокристаллах  $TbFe_{11}TiH_1$  и  $DyFe_{11}TiH_1$ , уменьшает ее в соединении  $HoFe_{11}Ti$ , в то время как в монокристалле  $ErFe_{11}TiH$  ( $\alpha_J > 0$  для иона Er) область одноосных состояний, наоборот, увеличивается. Установлено, что атомы внедрения азота оказывают прямо противоположное по сравнению с атомами водорода влияние на магнитную анизотропию соединения  $SmFe_{11}TiN$ ,  $TbFe_{11}Ti$  и  $DyFe_{11}Ti$ .

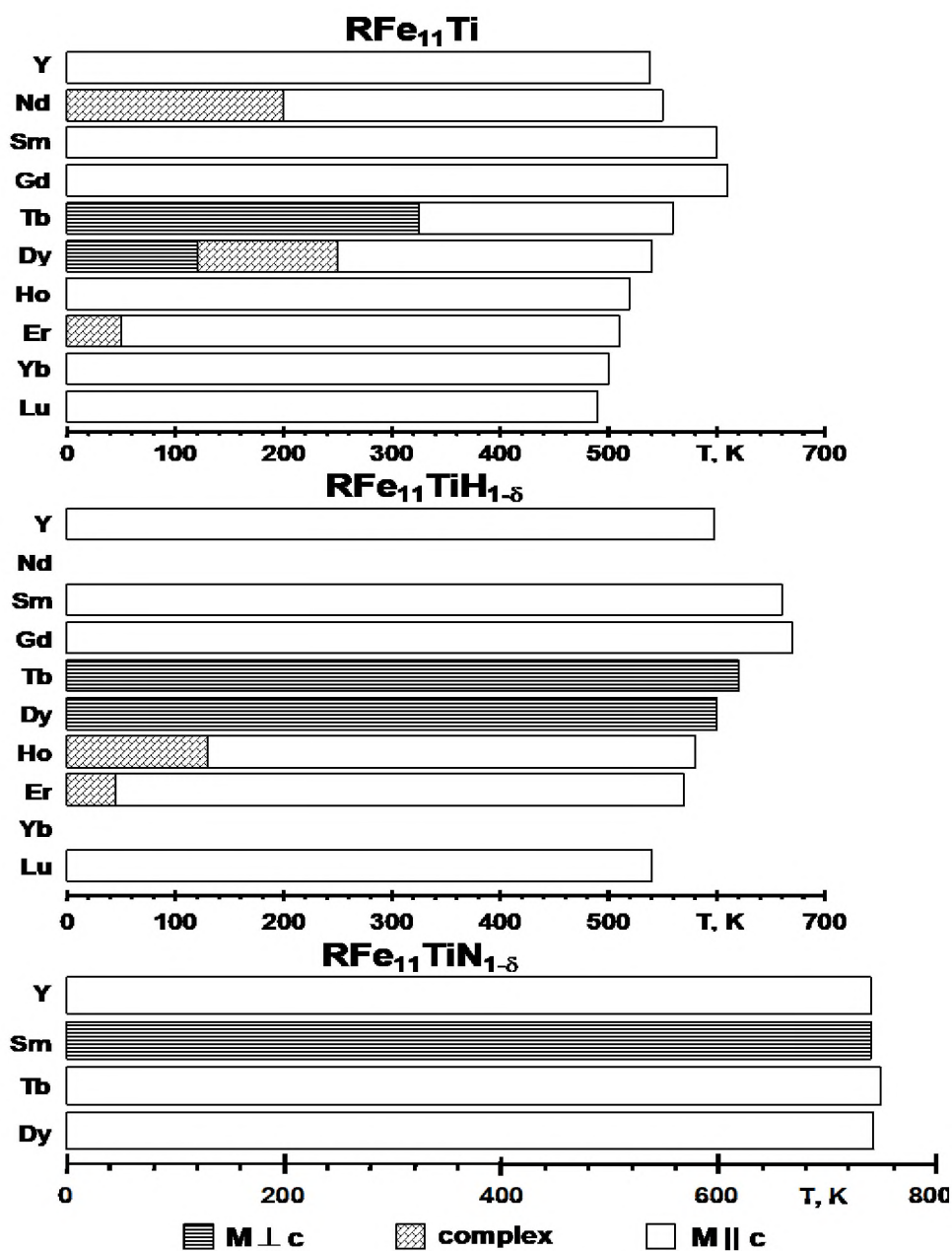


Рисунок 1.5.1.3. Магнитные фазовые диаграммы соединений RFe<sub>11</sub>Ti, RFe<sub>11</sub>TiH<sub>1</sub> и RFe<sub>11</sub>TiN<sub>1</sub>.

Таким образом, даже один атом H или N, внедренный в кристаллическую решетку типа ThMn<sub>12</sub> способен изменить основные характеристики материала.

### 1.5.2 R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> и их гидриды

Соединения R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> как и соединения RFe<sub>11</sub>Ti можно рассматривать как двухподрешеточные магнетики. Свойства подрешетки железа изучают, используя соединения с Y и Lu (см. таблицу 1.5.2.1).



Таблица 1.5.2.1. Температура Кюри  $T_c$ , намагниченность насыщения  $\sigma_s$ , магнитный момент в расчете на формульную единицу  $\mu_0$  и средний магнитный момент  $\mu_{Fe}$  при  $T = 4.2$  К в соединениях  $R_2Fe_{17}$  ( $R = Y, Lu$ ), их гидридах и нитридах

Состав	$T_c$ (К)	$\sigma_s$ (Г·см <sup>3</sup> /Г)	$\mu_0$ (μБ)	$\mu_{Fe}$ (μБ)
$Y_2Fe_{17}$	341	169.4	34.2	2.01
$Y_2Fe_{17}H_3$	490	169.4	34.2	2.01
$Y_2Fe_{17}H_5$	510	170	34.5	2.03
$Y_2Fe_{17}N_{2.8}$	740	184.5	38.4	2.26
$Lu_2Fe_{17}$	267	145.4	33.8	1.99
$Lu_2Fe_{17}H_3$	372	145.7	34.0	2.00
$Lu_2Fe_{17}N_{2.5}$	678	175.5	38.8	2.28

При гидрировании соединений  $R_2Fe_{17}$  вплоть до максимальных концентраций водорода среднее значение магнитного момента на атомах Fe остается практически неизменным, хотя температура Кюри возрастает достаточно сильно: приблизительно на 50 К в расчете на каждый внедренный атом водорода. При азотировании увеличение температуры Кюри сопровождается увеличением среднего магнитного момента  $\mu_{Fe}$  на атомах Fe.

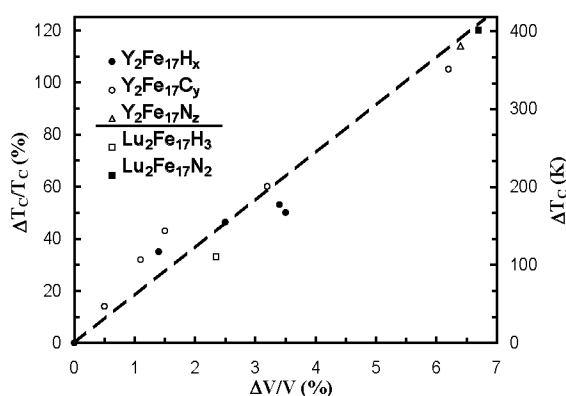


Рисунок 1.5.2.1. Относительное изменение температуры Кюри  $\Delta T_c/T_c$  как функция от относительного изменения объема элементарной ячейки для соединения  $Y_2Fe_{17}$ , его гидридов, карбидов и нитридов [67, 68]. Пунктирная линия построена из зависимости температуры Кюри от давления  $d(T_c)/dp = 47$  К/ГПа, полученной в работе [69].

Увеличение температуры Кюри при гидрировании и азотировании в соединениях  $R_2Fe_{17}$  объясняется возрастанием обменных взаимодействий как результат увеличения расстояний между атомами железа. Это подтверждается результатами исследований, проведенными проф. С.А. Никитиным с соавторами, изучающих влияние гидростатического давления на температуру Кюри  $T_C$  соединения  $Y_2Fe_{17}$  [69]. Основные магнитные характеристики соединений  $R_2Fe_{17}$ ,  $R_2Fe_{17}H_x$  и  $R_2Fe_{17}N_y$  приведены в таблице 1.5.2.2.

Таблица 1.5.2.2. Магнитные характеристики соединений  $R_2Fe_{17}$ ,  $R_2Fe_{17}H_x$  и  $R_2Fe_{17}N_y$

Соединение	$\sigma_s(\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г})$	$\sigma_s(\mu\text{Б}/\text{форм.ед.})$	Тип МКА $T < T_C$
	$T = 4.2 \text{ К}$	$T = 4.2 \text{ К}$	
$Gd_2Fe_{17}$	101.2	22.9	легкая плоскость
$Gd_2Fe_{17}H_3$	99.6	22.6	легкая плоскость
$Tb_2Fe_{17}$	81.1	18.4	легкая плоскость
$Tb_2Fe_{17}H_{2.5}$	77.6	17.5	конус ОЛН
$Tb_2Fe_{17}N_{2.8}$	101.5	23.8	легкая плоскость
$Dy_2Fe_{17}$	74.0	16.9	легкая плоскость
$Dy_2Fe_{17}H_3$	74.7	17.1	конус ОЛН
$Dy_2Fe_{17}N_{2.8}$	97.1	22.9	легкая плоскость
$Ho_2Fe_{17}$	76	17.4	легкая плоскость
$Ho_2Fe_{17}H_3$	75.5	17.3	легкая плоскость
$Ho_2Fe_{17}N_{2.1}$	103.5	24.5	легкая плоскость
$Er_2Fe_{17}$	77.8	17.9	легкая плоскость
$Er_2Fe_{17}H_3$	77.7	17.9	легкая плоскость
$Er_2Fe_{17}N_{2.5}$	89.6	21.3	конус ОЛН

Из таблицы 1.5.2.2 видно, что при гидрировании намагниченность насыщения слабо изменяется. Суммируя все экспериментальные результаты о магнитной анизотропии и СПП, в работе [70] были построены магнитные фазовые диаграммы (см. рисунок 1.5.2.2) для  $R_2Fe_{17}$  и их гидридов  $R_2Fe_{17}H_3$ .

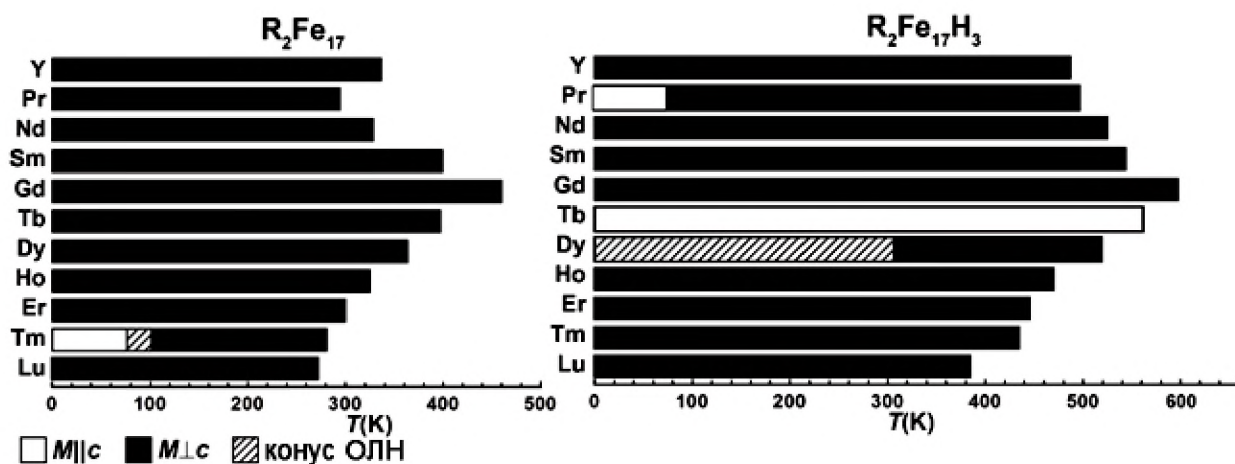


Рисунок 1.5.2.2. Магнитные фазовые диаграммы соединений  $R_2Fe_{17}$  и  $R_2Fe_{17}H_3$ .

Видно, что при гидрировании соединений  $R_2Fe_{17}$  происходят следующие изменения: введение водорода в кристаллическую решетку соединений  $Pr_2Fe_{17}$ ,  $Tb_2Fe_{17}$  и  $Dy_2Fe_{17}$  индуцируют состояния, при которых магнитный момент соединений выходит из базисной плоскости и либо образует с гексагональной осью  $c$  некоторый угол (для соединения с Dy), либо возникает одноосная магнитная анизотропия с ОЛН  $\parallel c$ . При этом в гидриде  $Pr_2Fe_{17}H_3$  только в области низких температур, в то время как в гидриде  $Tb_2Fe_{17}H_3$  во всей области температур магнитного упорядочения.

### 1.5.3 $R_2Fe_{14}V$ и их гидриды

Среди соединений типа R-Fe, класс  $R_2Fe_{14}V$  является крайне важным, благодаря высоким магнитным характеристикам. Отметим, что для синтеза постоянных магнитов весьма важны максимальные значения намагниченности, температуры Кюри и поля магнитной анизотропии. С этой точки зрения наиболее подходящими для получения постоянных магнитов являются соединения с легкими РЗМ:  $Nd_2Fe_{14}V$ ,  $Pr_2Fe_{14}V$ .

Соединения  $R_2Fe_{14}V$  образуются для всех РЗМ, что позволяет систематически проанализировать характер изменения их магнитных свойств в зависимости от сорта РЗМ. В таблице 1.5.3.1 приведены основные магнитные характеристики соединений  $R_2Fe_{14}V$  [71].

Таблица 1.5.3.1. Намагниченность насыщения ( $M_s$ ), поле анизотропии ( $H_a$ ) и температура Кюри ( $T_c$ ) соединений  $R_2Fe_{14}B$  [71].

Соединение	4 К			295 К			$T_c$ К
	$M_s$ μБ/ф.е.	$4\pi M_s$ Тл	$H_a$ МА/м	$M_s$ μБ/ф.е.	$4\pi M_s$ Тл	$H_a$ МА/м	
$La_2Fe_{14}B$	30.6	1.48	0.95	28.4	1.38	1.59	530
$Ce_2Fe_{14}B$	29.4	1.47	2.11	23.9	1.17	2.07	424
$Pr_2Fe_{14}B$	37.6	1.84	15.91	31.9	1.56	5.96	565
$Nd_2Fe_{14}B$	37.7	1.85	13.53	32.5	1.60	5.81	585
$Sm_2Fe_{14}B$	33.3	1.67	15.91	30.2	1.52	11.94	616
$Gd_2Fe_{14}B$	17.9	0.92	1.51	17.5	0.89	1.91	661
$Tb_2Fe_{14}B$	13.2	0.66	23.87	14.0	0.70	17.51	620
$Dy_2Fe_{14}B$	11.3	0.57	13.53	14.0	0.71	11.94	598
$Ho_2Fe_{14}B$	11.2	0.57	7.96	15.9	0.81	5.97	573
$Er_2Fe_{14}B$	12.9	0.66	20.70	17.7	0.90	0.63	554
$Tm_2Fe_{14}B$	18.1	0.92	13.53	22.6	1.15	0.63	541
$Yb_2Fe_{14}B$	~23	~1.2	-	~23	~1.2	-	524
$Lu_2Fe_{14}B$	28.2	1.47	1.59	22.5	1.17	2.07	535
$Y_2Fe_{14}B$	31.4	1.59	1.43	27.8	1.41	2.07	565
$Th_2Fe_{14}B$	28.4	1.22	1.59	24.7	1.41	2.07	481

Тип магнитной анизотропии в соединениях  $R_2Fe_{14}B$  может меняться при изменении температуры (см. таблица 1.5.3.2). Во всей области магнитного упорядочения (температуры Кюри приведены в таблице 1.5.3.1) только соединения  $Pr_2Fe_{14}B$ ,  $Gd_2Fe_{14}B$ ,  $Tb_2Fe_{14}B$  и  $Dy_2Fe_{14}B$  являются магнитно-одноосными, в то время как намагниченность соединения  $Sm_2Fe_{14}B$  лежит в базисной плоскости. Соединения с Nd, Ho, Er, Tm и Yb демонстрируют изменение типа анизотропии при температуре спиновой переориентации  $T_{сп}$ . В соединениях  $Er_2Fe_{14}B$ ,  $Tm_2Fe_{14}B$  и  $Yb_2Fe_{14}B$  направлениями легкого намагничивания при температуре ниже  $T_{сп}$  являются оси [100] в базисной плоскости и направления [001] при более высокой температуре, выше  $T_{сп}$ . Соединения  $Nd_2Fe_{14}B$  и  $Ho_2Fe_{14}B$  демонстрируют более сложное поведение. Являясь выше температуры  $T_{сп}$  магнитно-одноосными, эти соединения ниже  $T_{сп}$  являются многоосными. Причем направления легкого намагничивания лежат в плоскостях (110) на поверхности конуса, угол раствора которого  $\theta$  постепенно растет при понижении температуры и достигает, к примеру, для соединения  $Nd_2Fe_{14}B$  значения  $\sim 30^\circ$  при  $T = 4.2$  К [72-78].

Таблица 1.5.3.2. Направления легкого намагничивания соединений  $R_2Fe_{14}B$ ,  $T_{СПП}$  - температура, при которой происходит изменение типа анизотропии [71].

Соединение	$T_{СПП}$ , К	Оси легкого намагничивания ( $T < T_{СПП} \rightarrow T > T_{СПП}$ )
$La_2Fe_{14}B$	-	$\langle 001 \rangle$
$Ce_2Fe_{14}B$	-	$\langle 001 \rangle$
$Pr_2Fe_{14}B$	-	$\langle 001 \rangle$
$Nd_2Fe_{14}B$	135	Конус $\rightarrow \langle 001 \rangle$
$Sm_2Fe_{14}B$	-	$\langle 100 \rangle$
$Gd_2Fe_{14}B$	-	$\langle 001 \rangle$
$Tb_2Fe_{14}B$	-	$\langle 001 \rangle$
$Dy_2Fe_{14}B$	-	$\langle 001 \rangle$
$Ho_2Fe_{14}B$	58	Конус $\rightarrow \langle 001 \rangle$
$Er_2Fe_{14}B$	325	$\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 001 \rangle$
$Tm_2Fe_{14}B$	313	$\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 001 \rangle$
$Yb_2Fe_{14}B$	115	$\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 001 \rangle$
$Lu_2Fe_{14}B$	-	$\langle 001 \rangle$
$Y_2Fe_{14}B$	-	$\langle 001 \rangle$
$Th_2Fe_{14}B$	-	$\langle 001 \rangle$

Магнитная структура и магнитная анизотропия соединений  $R_2Fe_{14}B$  достаточно хорошо описываются в модели, объединяющей эффекты расщепления кристаллическим полем электронных уровней редкоземельных ионов и R - Fe обменное взаимодействие. Такие расчеты выполнены рядом авторов [79-83].

Для оптимизации свойств соединений  $R_2Fe_{14}B$  используются разнообразные замещения как в редкоземельной подрешетке, так и в подрешетке железа. Например, синтезируются многокомпонентные соединения типа  $R_{2-x}R'_x(Fe,M)_{14}B(C)$  ( $R = Pr, Nd$ ;  $R' = Tb, Dy$ ;  $M = Co, Al$ ) [84-86]. В результате гидрирования исходных соединений получают соединения  $R_2Fe_{14}BH_x$  [87,88]. Это позволяет расширить спектр исследуемых соединений не только с целью проверки фундаментальных представлений теории магнетизма, но и получить новые материалы с заданными свойствами.

В таблицах 1.5.3.3 и 1.5.3.4 представлены основные структурные и магнитные параметры соединений  $R_2Fe_{14}B$  и их гидридов с немагнитными и магнитными РЗМ соответственно [89].

Таблица 1.5.3.3. Структурные и магнитные параметры соединений  $R_2Fe_{14}B$  и их гидридов.

Соединение	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$\mu_S$ ( $\mu_B/f.u.$ )	$T_C$ (K)	$dT_C/dp$ (K/GPa)
$Ce_2Fe_{14}B$	8.75	12.09	29.4	422 464	$-46 \div -83$
$Lu_2Fe_{14}B$	8.712	11.883	28.5	534	
$Lu_2Fe_{14}B$	8.710	11.876		543	
$Lu_2Fe_{14}H_{2.3}$	8.764	11.958	$\sim 30$	582	
$Y_2Fe_{14}B$	8.757	12.026	29.9	571 564	$-34 \div -72$
$Y_2Fe_{14}BH_{3.6}$	8.849	12.148	$\sim 32$	639	
$Y_2Fe_{14}BH_{3.4}$	8.7857	12.142	31.6	614	
$Y_2Fe_{14}BH_{3.37}$	8.8377	12.141	32.3	629	
$Y_2Fe_{14}BN_x$	8.798	12.075	—	628	
$La_2Fe_{14}B$	8.822	12.333	30.8	542	
$Th_2Fe_{14}B$	8.805	12.187	27.0	487	

Таблица 1.5.3.4. Температура Кюри, намагниченность насыщения, поле магнитной анизотропии соединений  $R_2Fe_{14}B$  и их гидридов.

Соединение	$T_C$ (K)	$M_S$						$M_{Fe}$ ( $\mu_B/fu$ )	$M_R$ ( $\mu_B/R$ )	$T_{SR}$ (K)	$H_A$ (kOe)		DOM	
		RT		LN		4.2 K					RT	LN	295 K	77 K
		(emu/g)	( $\mu_B/fu$ )	(emu/g)	( $\mu_B/fu$ )	(emu/g)	( $\mu_B/fu$ )							
$Gd_2Fe_{14}B$	655	87	17.2	90	17.8	92	18.2	2.2	6.3	—	27	21	axis	axis
$Gd_2Fe_{14}BH_{4.4}$	698	101	20.1	99	19.7	112	22.3	2.5	—	355	—	—	plane	plane
$Tb_2Fe_{14}B$	618	73	14.5	70	13.9	63	12.5	2.2	9.2	—	215	320	axis	axis
$Tb_2Fe_{14}BH_{4.4}$	657	88	17.6	74	14.8	68	13.6	2.3	—	—	140	285	axis	axis
$Dy_2Fe_{14}B$	587	72	14.4	63	12.6	57	11.4	2.2	9.7	—	165	145	axis	axis
$Dy_2Fe_{14}BH_{4.6}$	638	90	18.1	72	14.6	68	13.7	2.4	—	45	56	65	axis	axis
$Ho_2Fe_{14}B$	568	84	16.9	65	13.1	58	11.7	2.2	9.6	65	81	72	axis	—
$Ho_2Fe_{14}BH_{5.4}$	615	107	21.6	77	15.6	70	14.1	2.3	—	—	42	—	axis	axis
$Er_2Fe_{14}B$	548	100	20.2	35	7.1	68	13.7	2.2	8.5	318	—	—	plane	plane
$Er_2Fe_{14}BH_{3.7}$	588	107	21.7	55	11.1	82	16.6	2.4	—	352	—	—	Plane	plane

На рисунке 1.5.3.1 представлена магнитная фазовая диаграмма для соединений  $R_2Fe_{14}B$  и их гидридов  $R_2Fe_{14}BH_{2.5}$  [90]. Видно, что влияние водорода на магнитную структуру очень сильно зависит от сорта редкоземельного иона. Так, спин-переориентационные переходы в гидридах наблюдаются для соединений с Nd, Gd, Dy, Ho, Er. Водород индуцирует переход в соединениях с Gd и Dy, в  $Nd_2Fe_{14}B$  и его гидриде температура перехода практически не меняется, в то время как в соединениях с Ho и Er температура перехода возрастает.

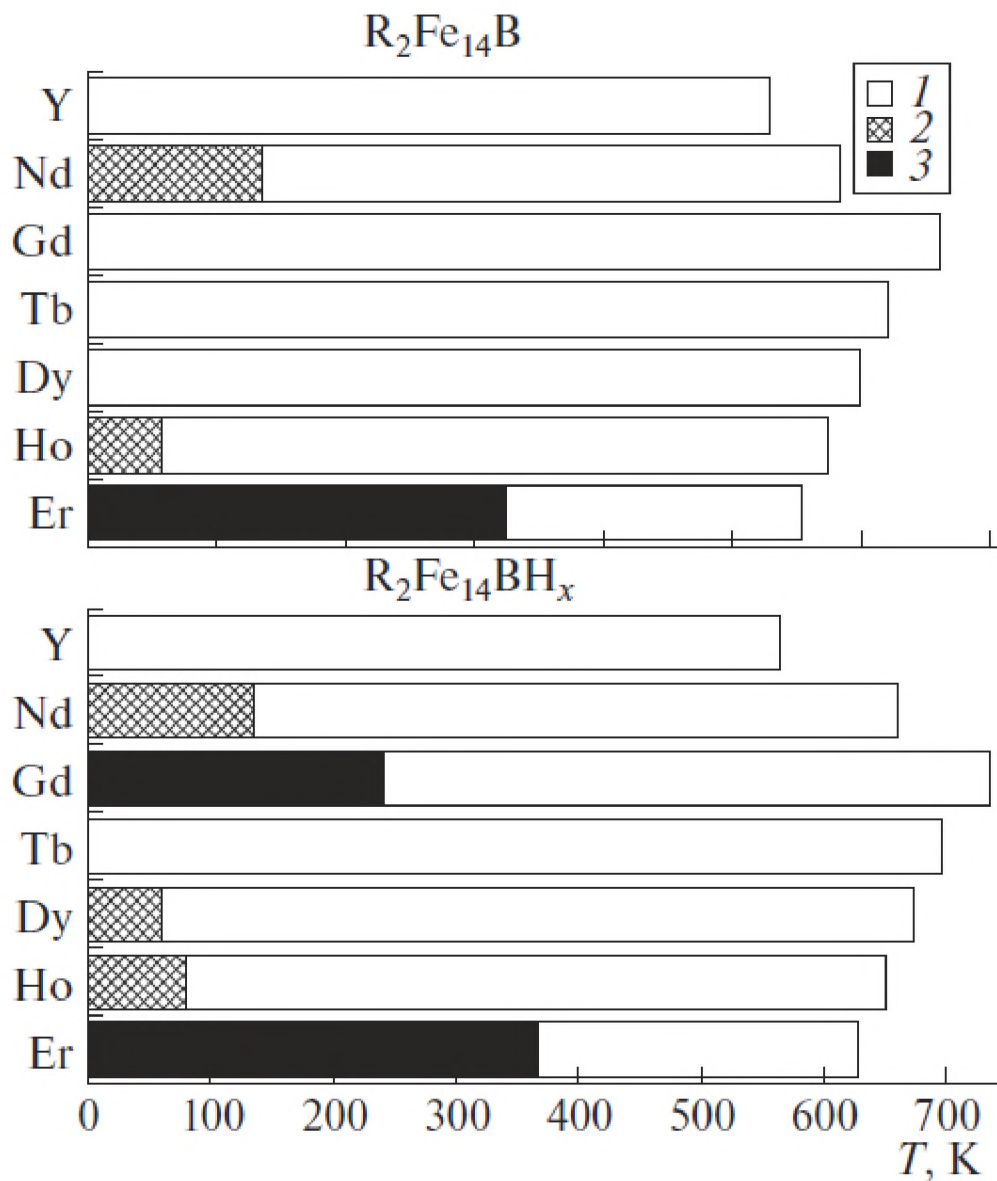


Рисунок 1.5.3.1. Магнитная фазовая диаграмма соединений  $R_2Fe_{14}B$  и их гидридов  $R_2Fe_{14}BH_{2.5}$ .

Еще одну фазовую диаграмму можно наблюдать с помощью рисунка 1.5.3.2, на котором концентрация водорода варьируется в широком диапазоне от 0 до 5 атомов водорода на формульную единицу не только для соединений  $R_2Fe_{14}B$ , но и углеродсодержащих соединений  $R_2Fe_{14}C$  [91].

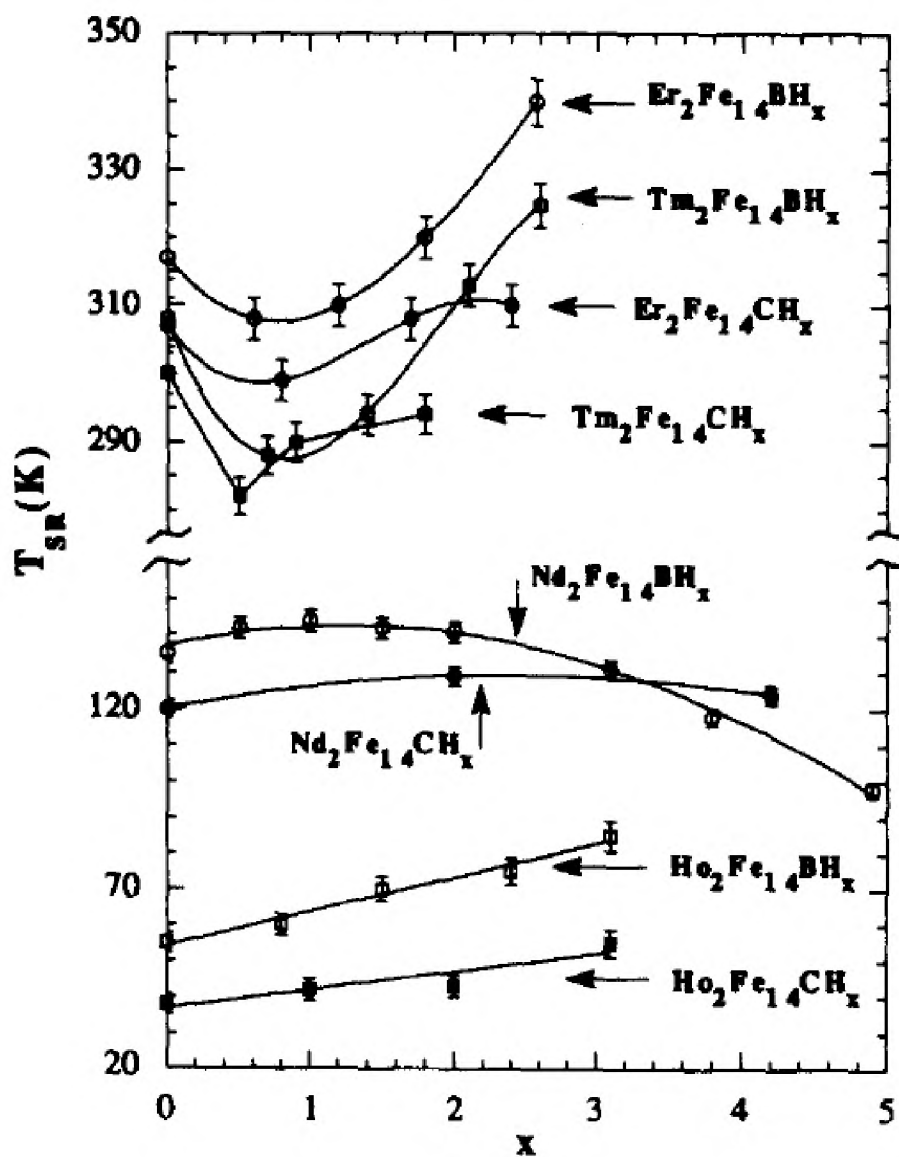


Рисунок 1.5.3.2. Температуры спин-переориентационных фазовых переходов в зависимости от содержания водорода в  $R_2Fe_{14}BH_x$  и  $R_2Fe_{14}CH_x$ .

Из рисунка видно, что температура СПП зависит от содержания водорода сложным образом. Наблюдается как ее уменьшение, так и возрастание с увеличением концентрации водорода. Данная картина не является полной, а следовательно, такие исследования должны быть продолжены.



### 1.5.4 Обменные взаимодействия в соединениях R-Fe.

Температуры магнитного упорядочения соединений типа R-Fe определяются тремя типами обменных взаимодействий: между редкоземельными ионами ( $4f-4f$  – взаимодействия), между редкоземельными и переходными  $3d$ -ионами ( $3d-4f$  - взаимодействия), и между переходными ионами ( $3d-3d$  - взаимодействия). Обычно различают несколько механизмов обмена, основными из которых являются прямые и косвенные обменные взаимодействия.

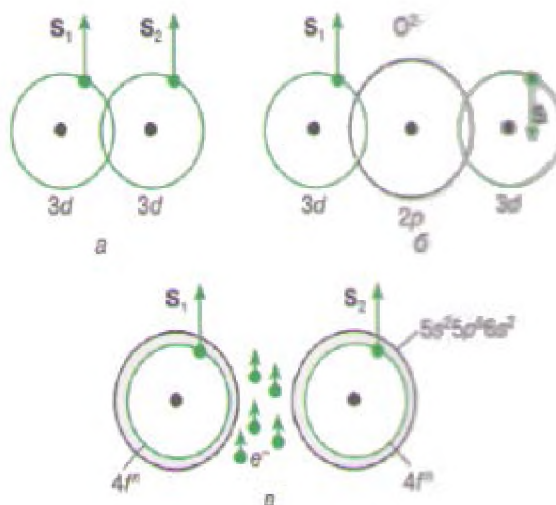


Рисунок 1.5.4.1. Типы обменного взаимодействия: а – прямое, б – косвенное через атомы кислорода, в – косвенный через электроны проводимости.

Отличительной особенностью атомов РЗМ является незаполненность глубоко лежащей внутренней  $4f$ -электронной оболочки, и её сильное экранирование внешними  $5d$ - и  $6s$ - электронными слоями. Этот факт позволяет сохранять  $4f$ -электронной оболочке индивидуальность, присущую свободному атому, даже в интерметаллических соединениях. Поэтому магнитные моменты ионов  $R^{3+}$  могут рассматриваться как локализованные на соответствующих узлах кристаллической решетки и взаимодействие между атомами редкоземельных элементов в интерметаллидах РЗМ осуществляется путем косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости (по механизму РККИ).

В атомах переходных  $3d$ -металлов ответственная за их магнетизм  $3d$ -электронная оболочка наряду с  $4s$ -электронами составляет внешний электронный слой. Поэтому возникает существенное различие в поведении R атомов и атомов переходных

$3d$ -металлов в конденсированном состоянии. В результате сильного влияния электростатического поля окружающих ионов наблюдается «замораживание» орбитального момента  $3d$ -оболочки и магнетизм переходных  $3d$ -металлов становится целиком спиновым. Прямой обмен между двумя ионами переходных  $3d$ -металлов является следствием перекрытия электронных облаков атомов. Согласно принципу Паули между электронами, имеющими одинаково направленные спины, возникает отталкивание (вызывающее уменьшение перекрывания) и, наоборот, притяжение – в случае противоположно направленных спинов. На основе фенологического подхода к описанию зависимости обменного интеграла ( $J$ ) от межатомных расстояний (кривая Бете-Слеттера), известно [92], что знак  $J$  для переходных металлов зависит от отношения межатомного расстояния  $r_{ab}$  к радиусу заполненной  $d$ -оболочки. В случае  $J > 0$  минимум обменной энергии обеспечивается за счет параллельной ориентации спинов, если же  $J < 0$ , то за счет антипараллельной. Данная ситуация имеет место в парах Fe-Fe, в зависимости от расстояния между атомами могут реализовываться оба случая. Как результат температура Кюри соединений типа R-Fe обычно невысокие. В то время как, температура Кюри чистого железа  $T_c = 1050$  К, в соединениях  $RFe_{11}Ti$   $T_c$  попадает в интервал 500-600 К, в соединениях  $R_2Fe_{17}$  – в интервал 300-400 К, а в соединениях  $R_2Fe_{14}B$  420-660 К.

Внешние  $3d$ -электроны переходного металла участвуют в образовании металлической связи, формируя совместно с  $4s$ -электронами зону проводимости. Следовательно, их магнетизм обретает черты коллективизированного или зонного [93]. Обменное взаимодействие системы  $3d$ -атомов, обычно, является самым сильным, промежуточное значение имеют  $3d-4f$  – взаимодействия, а слабыми являются взаимодействия системы редкоземельных ионов  $4f-4f$  [94].

При температурах ниже  $T_c$  в R - Fe интерметаллидах обычно упорядочены обе магнитные подсистемы. В соединениях редкоземельных металлов с  $3d$ -переходными металлами магнитные моменты редкоземельных ионов связываются с моментами  $3d$ -ионов ферромагнитно, если редкоземельный ион относиться к легким металлам, и ферримагнитно, если относиться к тяжелым.

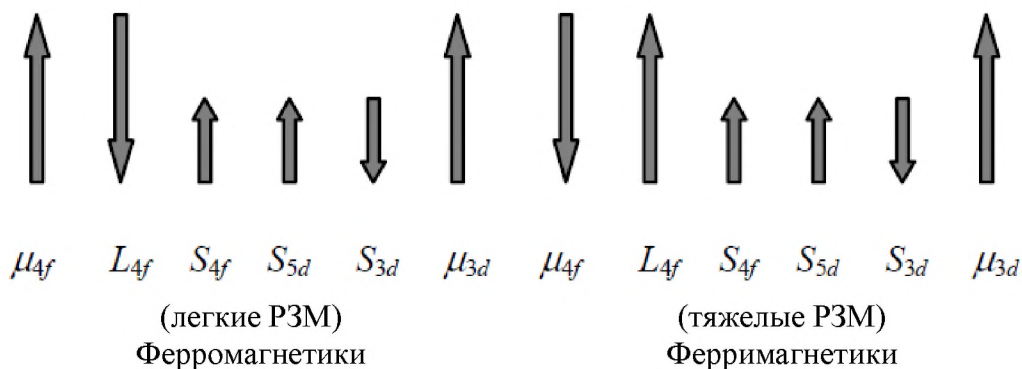


Рисунок 1.5.4.2. Схема, иллюстрирующая связь между  $4f$  и  $3d$  моментами.

Важную информацию на микроскопическом уровне о характере и величине обменных взаимодействий дает нейтронографический метод. Существуют и еще несколько методов определения средних значений обменных интегралов, а именно, из анализа температур магнитного упорядочения, из анализа температурных зависимостей результирующей намагниченности интерметаллических соединений РЗМ с  $3d$ -переходным металлом, из высокополевых зависимостей намагниченности, а также из расчетов электронной структуры, например, методом линейной комбинации жестких атомных орбиталей [93].

В данной работе для гидридов способ определения обменного взаимодействия по температуре Кюри эффективным не является. Поскольку при повышении температуры подвижность атомов внедрения значительно возрастает, и они могут покидать решетку, поэтому будет использован метод определения межподрешеточного обмена из полевых зависимостей намагниченности, полученных в сильных магнитных полях, в области низких температур, что позволяет гарантировать неизменность состава исследуемых образцов.

### 1.5.5 Магнитокристаллическая анизотропия в соединениях R-Fe

Магнитная анизотропия может быть обусловлена целым рядом причин [95]. В данном параграфе обсуждается, главным образом, магнитокристаллическая анизотропия – это анизотропия магнитных свойств, исследованных вдоль разных кристаллографических направлений в монокристаллах редкоземельных интерметаллических соединений [96,97].

МКА ферро- и ферримагнетиков обусловлена зависимостью свободной энергии от направления вектора спонтанной намагниченности по отношению к кристаллографическим осям. Конкретное выражение для энергии магнитной анизотропии  $E_a$  будет зависеть от типа симметрии данного кристалла. Для одноосного кристалла энергия магнитной анизотропии может быть представлена в виде ряда по четным степеням  $\sin \theta$ . Например, в случае гексагональных кристаллических структур  $E_a$  имеет вид [98]:

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K'_3 \sin^6 \theta \cos 6\varphi, \quad (1.15)$$

а в случае тетрагонального кристалла:

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + (K_2 + K'_2 \cos 4\varphi) \cdot \sin^4 \theta + (K_3 + K'_3 \cos 4\varphi) \cdot \sin^6 \theta, \quad (1.16)$$

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.  $K'_2$  и  $K'_3$  – константы анизотропии в базисной плоскости.

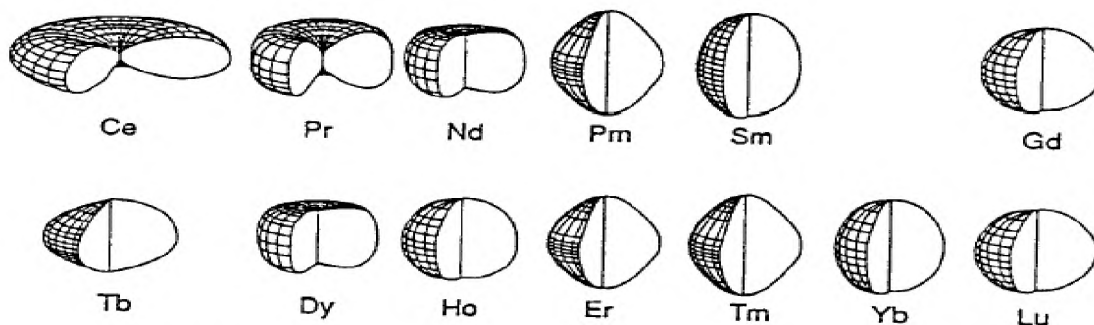


Рисунок 1.5.5.1. Угловое распределение  $4f$ -электронов у трехвалентных R ионов.

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, а также от 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  $Y_n^m$ :

$$V(r) = \sum_n \sum_{m=-n}^n A_{nm} r^n Y_n^m(\theta, \varphi) = \sum_{n, |m| < n} V_n^m, \quad (1.17)$$

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

Определение констант МКА и параметров кристаллического поля является одной из основных задач физики твердого тела и физики магнитных явлений. Метод их определения, который использован в данной работе, будет подробно описан при обработке высокополевых измерений намагниченности  $M(H)$  монокристаллических образцов (см. Главу 4).

### 1.5.6 Индуцированные внешним магнитным полем спин-переориентационные переходы в редкоземельных магнетиках с тяжелыми редкоземельными металлами

Создание сильных (до 100 Тл) и сверхсильных (свыше 100 Тл) магнитных полей является технически сложной задачей, решением которой в настоящее время занимаются ученые разных стран. При использовании квазистатических магнитных полей максимальные значения напряженности, доступные исследователям для проведения экспериментов, составляют, как правило, 15 - 20 Тл. Квазистатические магнитные поля предпочтительней, чем импульсные, при исследовании свойств магнитных материалов, так как протекание процессов намагничивания и перемагничивания в них происходит не мгновенно, а требует определенного времени. Тем не менее, исследования материалов в импульсных магнитных полях, превышающих 15 – 20 Тл могут дать намного больше информации о магнитной структуре, об основных магнитных взаимодействиях и процессах полного намагничивания магнетика. Максимальные значения напряженности импульсного магнитного поля, доступного ученым для проведения исследований на настоящий момент составляет около 130 - 150 Тл. Такие эксперименты являются технически сложными и уникальными. Относительно доступными и стабильными в настоящее время являются эксперименты в полях до 60 Тл, реализованные в нескольких ведущих лабораториях в мире в Германии, Франции, Японии, США и России [99, 100].

Одно из направлений исследований в сильных магнитных полях – это изучение свойств редкоземельных интерметаллидов с тяжелыми РЗМ. Как уже отмечалось выше, они являются ферримагнетиками – магнитные моменты подрешетки РЗМ и, к примеру, подрешетки железа в них антипараллельны. Приложение 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. Рисунок 1.5.6.1).

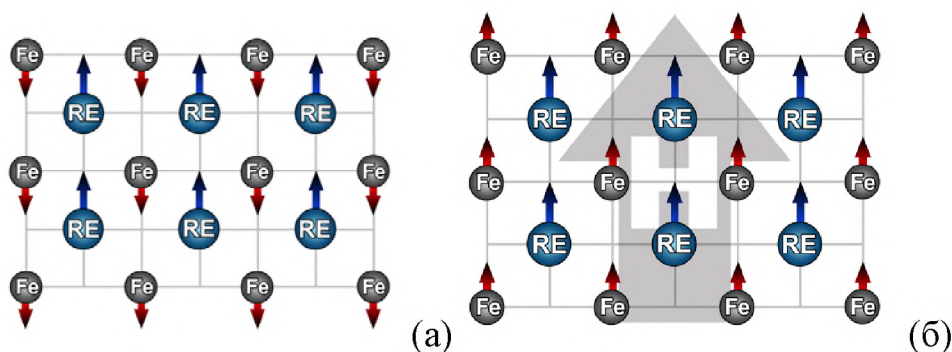


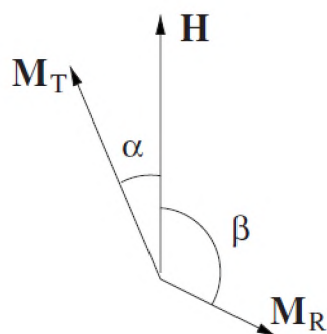
Рисунок 1.5.6.1. Магнитная структура ферримагнетика без приложения внешнего поля (а) и в сильном магнитном поле, индуцирующем ферромагнитное состояние (б).

Полную энергию магнетика  $\Phi$ , помещенного во внешнее магнитное поле, можно представить следующим образом:

$$\Phi(M_T, M_R, H) = \lambda M_T M_R - \mu_0 H (M_T + M_R) + E_a^T + E_a^R, \quad (1.18)$$

здесь  $M_T$  – магнитный момент подрешетки железа,  $M_R$  – магнитный момент подрешетки РЗМ,  $H$  – внешнее магнитное поле,  $\lambda$  – обменный параметр,  $E_a^T$  и  $E_a^R$  – магнитокристаллическая анизотропия железной и редкоземельной подрешеток. Для гексагонального магнетика с анизотропией типа «плоскость ОЛН» выражение для полной энергии  $\Phi$  приобретает вид:

$$\Phi(\alpha, \beta) = \lambda M_T M_R \cos(\alpha + \beta) - \mu_0 H M_T \cos \alpha - \mu_0 H M_R \cos \beta - |K_{4R}| \cos 6\beta \quad (1.19)$$



Здесь  $\alpha$  - угол между направлением приложенного внешнего магнитного поля и намагниченностью подрешетки железа,  $\beta$  - угол между направлением приложенного внешнего магнитного поля и намагниченностью подрешетки редкоземельного иона. Следующие параметры могут быть введены:

$$h = \frac{\mu_0 H}{\lambda M_T}, \quad \varphi = \frac{\Phi}{\lambda M_T^2}, \quad k = \frac{|K_{4R}|}{\lambda M_T^2}, \quad m = \frac{M_R}{M_T}. \quad (1.20)$$

В зависимости от соотношения параметров (1.20) кривая намагничивания во внешнем магнитном поле будет иметь разный вид. На рисунке 1.5.6.2 представлены два предельных случая  $k = 0$  (межподрешеточная обменная энергия значительно больше энергии магнитокристаллической анизотропии) и  $k = \infty$  (энергия анизотропии значительно превышает энергию межподрешеточного обменного взаимодействия) для случая, когда соотношение намагниченностей редкоземельной ( $M_R$ ) подрешетки и подрешетки железа ( $M_{Fe}$ ) одинаковое ( $m = 0.49$ ). Как видно из рисунка, вращение магнитных моментов может происходить скачком или плавно в зависимости от соотношения вкладов, составляющих полную энергию магнетика  $\Phi$ . Установлено, что вид кривой намагничивания  $\sigma(h)$  в сильных магнитных полях определяется, прежде всего, соотношением между вкладами от межподрешеточного обменного взаимодействия и энергии магнитокристаллической анизотропии [101].

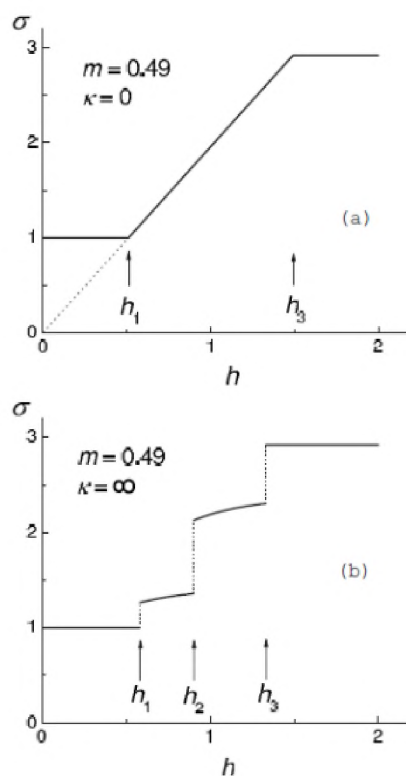


Рисунок 1.5.6.2. Вид кривых намагничивания для двух предельных случаев:  $k = 0$  (a);  $k = \infty$  (b) при  $m=0.49$ .

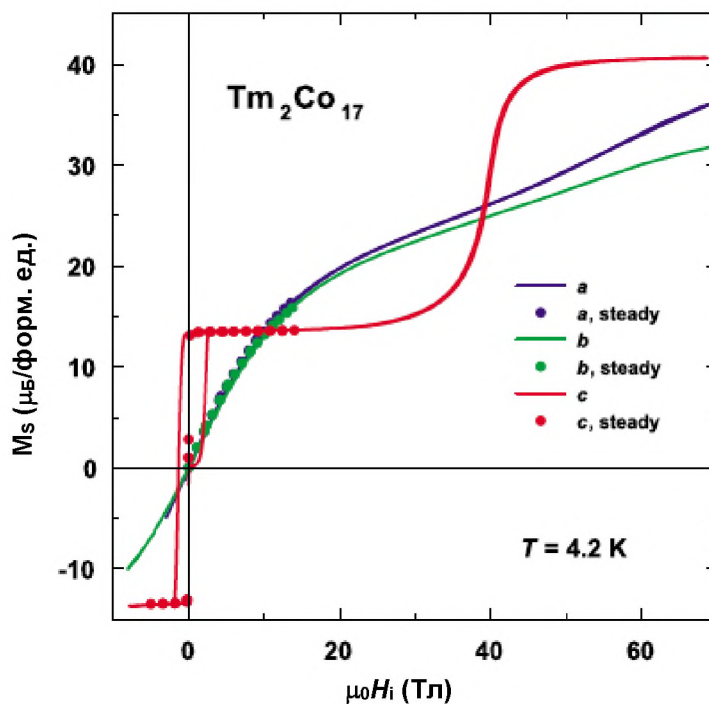


Рисунок 1.5.6.3. Кривые намагничивания  $\text{Tm}_2\text{Co}_{17}$  вдоль различных кристаллографических осей при температуре  $T = 4.2 \text{ K}$  [102].



Рисунок 1.5.6.3 демонстрирует экспериментальные кривые намагничивания монокристалла  $Tm_2Co_{17}$  вдоль различных кристаллографических осей при температуре  $T = 4.2$  К. Видно, что полей до 50 Тл достаточно для достижения индуцированного ферромагнитного состояния только вдоль оси  $c$ , при том, что ось  $c$  является осью легкого намагничивания, в то время как полей до 70 Тл не хватает для выхода на насыщение вдоль других направлений,  $a$  и  $b$  (см. рисунок 1.5.6.3). Следует отметить, что для получения полной информации о внутренних параметрах редкоземельных интерметаллидов (параметрах кристаллического поля, констант магнитокристаллической анизотропии и обменных параметрах) важно проводить измерения на монокристаллических образцах, предварительно ориентированных относительно кристаллографических осей.

## 1.6 Выводы по главе 1

Проведенный анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что до настоящего времени не проводилось систематического исследования влияния водорода на структуру, магнитные и магнитокалорические свойства функциональных материалов, какими являются редкоземельные металлы (в частности гадолиний) и их сплавы с высоким содержанием железа с использованием монокристаллических образцов и применением сильных магнитных полей для получения полной информации о магнитокристаллической анизотропии и магнитных фазовых переходах (особенно индуцированных внешним магнитным полем), а также о влиянии гидрирования на обменные взаимодействия между подрешетками редкой земли и железа.

## Глава 2. Образцы и методики исследования

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

### 2.1. Объекты исследования

Одним из основных объектов исследования в данной работе являлся редкоземельный металл гадолиния, полученный в различном структурном состоянии (от моно- до нанокристаллического). Важным фактором, влияющим на свойства Gd, является его чистота, поскольку наличие различных примесей может существенно изменять структурные и магнитные характеристики. В работе исследовались твердые растворы  $\alpha$ -GdH<sub>x</sub> с контролируемым содержанием водорода. Концентрация водорода подбиралась таким образом, чтобы образцы оставались однофазными.

Наряду с гадолинием, в работе также исследовались монокристаллические образцы соединений TmFe<sub>11</sub>Ti, Tm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B и (R,Nd)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (R – Pr, Ho, Er и Tm) и их гидриды TmFe<sub>11</sub>TiH<sub>x</sub>, Tm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>H<sub>x</sub>, R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>BH<sub>x</sub> и (R,Nd)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>BH<sub>x</sub> с содержанием водорода, которое варьировалось в широких пределах  $0 \leq x \leq 5.5$ .

Исходные монокристаллические образцы Gd и (Nd,R)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B были получены профессором А.В. Андреевым в Карловом университете г. Прага Чешской республики. Исходные монокристаллы TmFe<sub>11</sub>Ti, Tm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> были получены сотрудниками ИМЕТ РАН О.Д. Чистяковым и И.А. Пелевиным. Образцы гадолиния в нанокристаллическом состоянии были получены в результате проведения процедуры очистки гадолиния от посторонних примесей методом вакуумной дистилляции сотрудниками ИМЕТ РАН О.Д. Чистяковым и Н.Б. Кольчугиной.

### 2.2 Модифицированный метод Чохральского

Метод выращивания кристаллов с поверхности расплава путем их вытягивания из него был назван методом Чохральского, в честь разработавшего данный метод польского химика Яна Чохральского.

Внешний вид установки для выращивания кристаллов модифицированным методом Чохральского, которая находится в Карловом университете, г. Прага,

представлен на рис. 2.2.1. Установка состоит из камеры, которую можно заполнить инертным газом, предварительно откачав воздух, различных датчиков и системы управления процессом. Внутри камеры находится водоохлаждаемый медный под (рис. 2.2.2). Между электродами и прекурсором, который находится на медном поде в газовой среде возникает разряд. Величину тока для каждого электрода можно регулировать отдельно, но, как правило, ток устанавливается одинаковый, чтобы разогрев материала был равномерным.



Рисунок 2.2.1. Внешний вид установки для выращивания кристаллов модифицированным методом Чохральского.

Равномерность нагрева расплава также обеспечивается еще и тем, что медный под может вращаться с регулируемой угловой скоростью. Прекурсор помещается на медный под, далее атмосфера камеры вакуумируется до давлений порядка 0.1 мПа. После этого камера несколько раз промывается аргоном. После последней промывки аргоном и откачки его, камера снова наполняется аргоном с чистотой 6N, который необходим для возникновения дугового разряда. После того, как прекурсор будет расплавлен и процесс стабилизируется, в расплав будет опущен затравочный монокристалл, который закреплен, как правило, на вольфрамовом стержне. Если один или несколько компонентов прекурсора есть только в

виде порошка, то его предварительно плавят в системе с дуговой плавкой в атмосфере аргона (рис. 2.2.3).



Рисунок 2.2.2. Установка для роста кристаллов модифицированным методом Чохральского, вид камеры изнутри. Водохлаждаемый под и три электрода.



Рисунок 2.2.3. Система дуговой плавки в атмосфере аргона.

Процесс вытягивания кристалла из расплава довольно длительный и трудоемкий требующий постоянного контроля за процессом и понимания физики происходящего. На рисунке 2.2.4. (слева) представлена фотография камеры установки для роста кристаллов во время процесса вытягивания кристалла. В конечном итоге выращенный кристалл представляет собой стержень (рис. 2.2.4. справа).

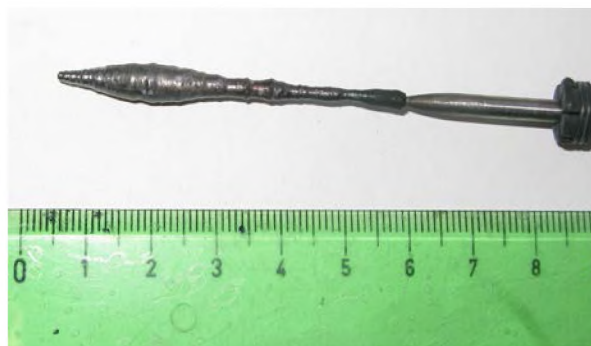
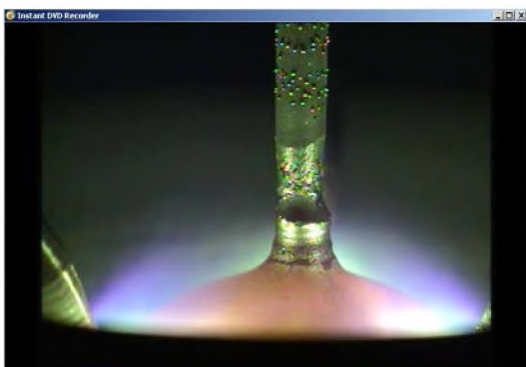


Рисунок 2.2.4. Слева процесс вытягивания кристалла из расплава модифицированным методом Чохральского. Справа - Внешний вид кристалла на затравочном кристалле, прикрепленном к вольфрамовому стержню.

Говорить о том, что полученный образец является монокристаллом еще рано. Необходим рентгеноструктурный анализ, который позволит оценить качество монокристалла и степень разориентировки отдельных зерен.

### 2.3 Рентгеноструктурный анализ

Качество монокристаллов, а также их ориентирование проводилось с помощью рентгеновского метода Лауэ на Laue diffractometer PhotonicScience (рис. 2.3.1). Прибор использует геометрию обратного рассеяния с центральным отверстием, что позволяет пропускать яркий коллимированный пучок на образец. Высокая чувствительность прибора позволяет собирать и обрабатывать данные в режиме реального времени непосредственно на подключенный к системе компьютер, который управляет 6-осевым моторизованным гониостатом. Благодаря тщательному режиму калибровки Photonic Science и высокоточному дизайну, диаграммы Лауэ известных структур могут быть ориентированы с точностью  $0.05^\circ$ . В методе Лауэ узкий немонахроматический пучок рентгеновских лучей направляется на неподвижно закрепленный образец. Рентгенограмма кристалла, полученная таким образом, называется лауэграммой, которая представляет собой систему пятен – дифракционных максимумов (называемых еще рефлексами), по расположению которых можно судить о внутренней структуре и ориентировке кристалла (рис. 2.3.2). На рисунке 2.3.2 представлена Лауэграмма выращенного образца  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , которая подтверждает тот факт что получен монокристалл.



Рисунок 2.3.1. Внешний вид Laue diffractometer PhotonicScience.

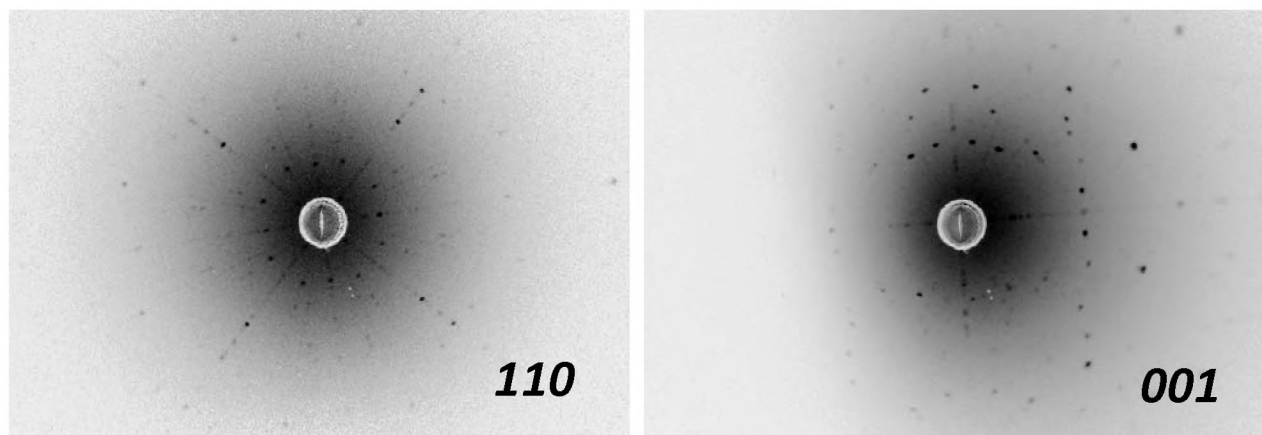


Рисунок 2.3.2. Лауэграммы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, подтверждающие его монокристаллическое состояние.

После того, как было подтверждено, что полученный образец является монокристаллом, были определены направления кристаллографических осей, из образца вырезаются и полируются образцы для исследования их свойств (рис. 2.3.3).

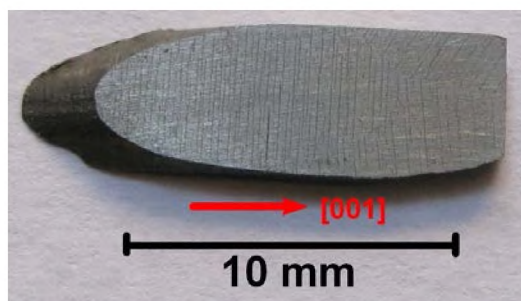


Рисунок 2.3.3. Внешний вид монокристалла гадолиния.

Исследование рентгеноструктурного фазового анализа образцов проводилось с помощью рентгеновского дифрактометра «Bruker D8 Advance» (рис. 2.3.4.), геометрия Брегга - Брентано при комнатной температуре. Для этого часть образца перетиралась в мелкодисперсный порошок.



Рисунок 2.3.4. Внешний вид дифрактометра «Bruker D8 Advance»

Измерения проводились при длине волны  $\lambda$  (излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ ) = 1.54056 Å. Дифракционные картины были уточнены средствами анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения (рис. 2.3.5).

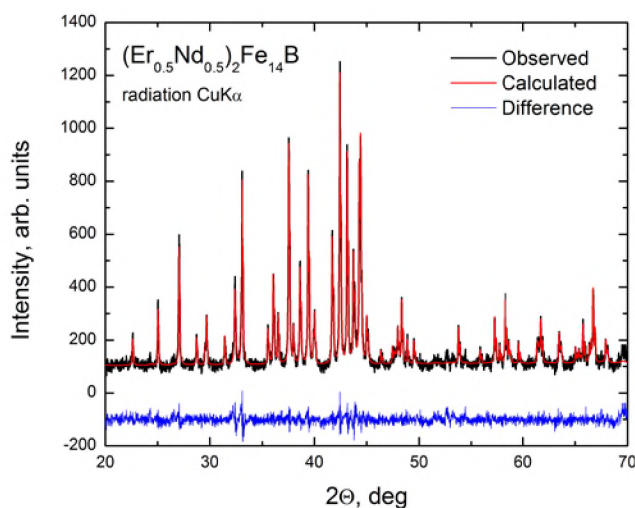


Рисунок 2.3.5. Рентгеновский спектр соединения  $(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

На рисунке 2.3.5. представлена рентгенограмма образца  $(Er_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}B$ . Черной линией обозначены экспериментальные, красной сплошной линией расчетные дифрактограммы. Внизу рисунка показана разница между экспериментальным и расчетным спектрами.

## 2.4 Исследование поверхности методами атомно-силовой микроскопии

В основе работы атомно-силовой микроскопии лежит силовое взаимодействие между острой иглой кантилевера и поверхностью образца. АСМ изображение рельефа поверхности представляет собой зарегистрированную силу взаимодействия кончика иглы и поверхности образца. Контактный режим сканирования предусматривает непосредственный контакт острия кантилевера с образцом, при полу-контактном или прерывисто-контактном режимах игла совершает колебания над поверхностью образца.

Топология поверхности вышеуказанных объектов исследовалась методом АСМ с использованием сканирующего зондового микроскопа SMENA-A, (платформа «Solver», ЗАО «НТ-МДТ», Россия) как в полу-контактной, так и в контактной модах при комнатной температуре. Внешний вид измерительной головки атомно-силового микроскопа представлен на рисунке 2.4.1.

Сканирование поверхности осуществлялось стандартными кремниевыми кантилеверами HA\_NC ETALON (ЗАО «НТ-МДТ», Россия) с длиной от 80 до 110 мкм с резонансными частотами от 140 кГц до 235 кГц, радиусом закругления острия 10 нм и константами жесткости 3.5 – 12 Н/м.



Рисунок 2.4.1. Внешний вид измерительной головки атомно-силового микроскопа.



Обработка полученных АСМ изображений проводилась средствами программного комплекса визуализации и анализа Image Analysis 2.1.2, встроенным в программный пакет Nova RC1 (1.0.26.1440). Image Analysis позволяют воспроизводить трехмерную структуру поверхности на основе АСМ изображений исследуемых образцов с высоким разрешением. Трехмерные пространственные морфологические исследования позволили выявить пространственную анизотропию структуры

## 2.5 Гидрирование образцов

Гидрирование вносит дополнительные изменения в материалы путем увеличения элементарной ячейки, а также за счет внесения дополнительного электрона, что приводит к изменению взаимодействия внутри такой системы, а это бывает крайне полезно для более глубокого понимания природы взаимодействия внутри системы. Установка по гидрированию, которая находится в Карловом университете г. Прага представлена на рисунке 2.5.1. Для гидрирования были отобраны как разрезанные монокристаллы, так и поликристаллические кусочки того же расплава (гидриды которых использовались в последствии для рентгеноструктурного анализа), либо поликристаллические кусочки, если монокристалл вырастить не удалось.

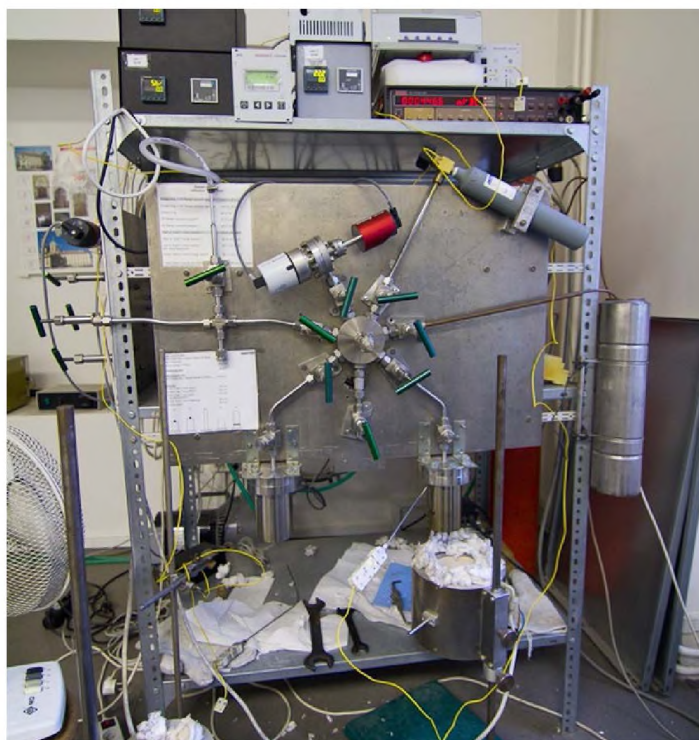


Рисунок 2.5.1. Внешний вид установки для гидрирования образцов.

На рисунке 2.5.2. приведена схема оборудования для гидрирования, где 1 – реактор, активная камера, в которой непосредственно происходит реакция взаимодействия образца с газом; 2 и 11 – печи (печь 2 необходима для нагревания образца, если это необходимо, печь 11 нужна для высвобождения чистого водорода или дейтерия из соединения  $\text{LaNi}_5$ ); 3 и 10 – вакуумметры; 4 – реактор с  $\text{LaNi}_5$ , который содержит  $\text{H}_2$  или  $\text{D}_2$ ; 5, 8 и 9 – вентили; 6 – вакуумные насосы: система связанных турбомолекулярного насоса и мембранного насоса предварительной откачки; 7 – система контроля температуры, которая позволяет регулировать шаг по температуре и поддерживать температуру на необходимом уровне на протяжении всего эксперимента.

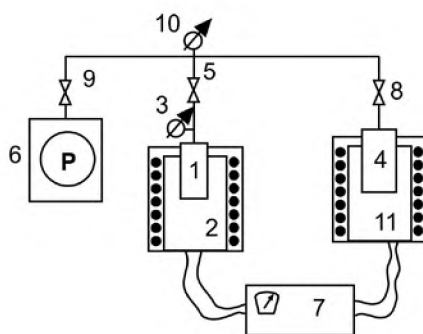


Рисунок 2.5.2. Схема установки по гидрированию. Здесь: 1 – реактор; 2, 11 – печи; 3, 10 – вакуумметры; 4 –  $\text{LaNi}_5$  с водородом  $\text{H}_2$  или  $\text{D}_2$ ; 5, 8, 9 – вентили; 6 – вакуумные насосы; 7 – система контроля температуры.

Синтез гидридов проводился путем прямого поглощения водорода образцом. Для наших соединений была разработана методика гидрирования, которая позволяла получить гидриды в монокристаллическом состоянии без разрушения самого монокристалла. Образец помещался в реактор, после чего проходила процедура термической активации поверхности образца для удаления поверхностных загрязнений. Образцы нагревались до температуры 623 К со скоростью 2 К/мин. и удерживались при этой температуре до достижения давления в реакторе 0.1 мПа. После этого температура снижалась до 573 К со скоростью 0.1 К/мин. и образец удерживался в динамическом вакууме при этой температуре около 24 часов. Далее образец подвергали воздействию водорода путем нагнетания его в активную камеру до давления порядка 8 – 10 МПа. В таком состоянии система выдерживалась около 72 часов после чего температура в системе снижалась до комнатной со скоростью 0.1 К/мин. При достижении системой комнатной температуры в

ней снижалось и давление, после чего можно было извлечь готовый гидрид из системы для его аттестации и анализа.

Количество поглощенного водорода регистрировалось по перепаду давления, однако при относительно высоких давлениях определить стехиометрию гидрида с приемлемой точностью из-за теплового дрейфа манометра высокого давления невозможно. Для количественного определения поглощенного водорода образцы гидридов десорбировали в вакууме в замкнутом объеме при нагревании до температуры  $T = 1073$  К. По количеству выделяемого водорода определяли состав гидридов. Погрешность содержания водорода, определяемая объемным методом, зависит от количества разложенного образца и обычно не превышает  $\pm 0.1$  ат.Н/форм.ед. На рисунке 2.5.3. представлен пример дегидрирования. Для процедуры десорбции образцы массой около 100 мг загружали в реактор закрытого объема. Выполняемая десорбция обычно имеет три стадии. Сначала образец нагревался линейно со скоростью нагрева 2 К/мин (первый этап), затем температура оставалась постоянной на некоторое время (второй этап), затем печь выключалась. Третий этап – этап снижения температуры. На первой стадии давление увеличивается, потому что водород выделяется из соединения. По количеству высвобожденного водорода можно определить стехиометрию гидрида. Охлаждение всей системы, необходимое для достижения равномерной температуры, используемой в качестве входных данных для уравнений, может в некоторых случаях привести к небольшому повторному поглощению водорода. Поэтому в некоторых случаях цикл десорбции повторяется, после откачки всего выпущенного водорода.

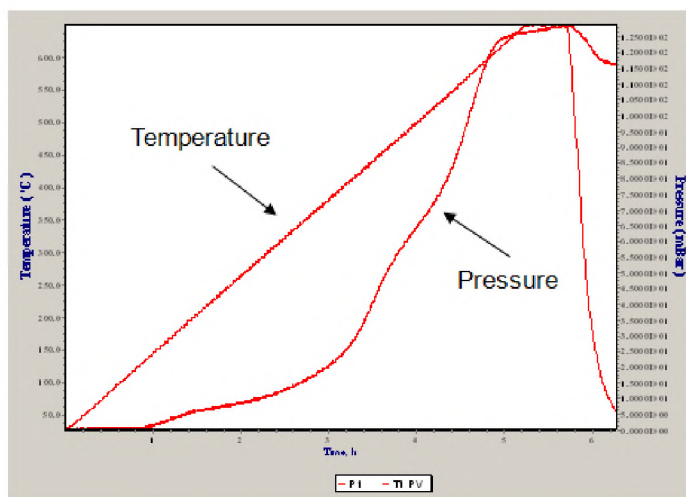


Рисунок 2.5.3. Пример кривой десорбции гидрида в замкнутом объеме.

## 2.6 Измерение магнитных свойств

Полевые и температурные зависимости намагниченности были измерены в Объединенной лаборатории магнитных исследований Карлова университета и Института физики с использованием коммерческих магнитометров Physical Property Measurement System (PPMS) и Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) от Quantum Design (рис. 2.6.1.).

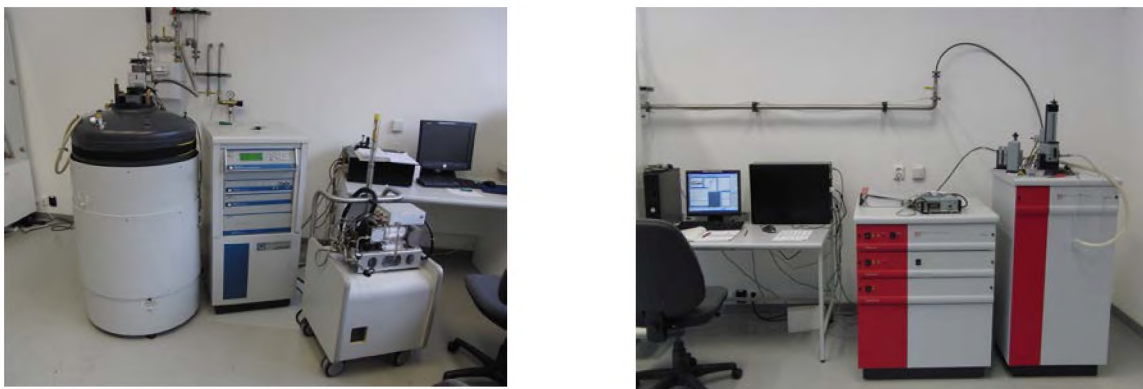


Рисунок 2.6.1. Справа – PPMS. Слева – SQUID.

Измерение намагниченности выполняется методом извлечения образца, то есть путем перемещения образца через катушки детектирования, индуцирующего напряжение в наборе катушек детектирования, и абсолютное значение магнитного момента рассчитывали путем подгонки сигнала к стандартной калиброванной кривой. Измерительная система состояла из привода, катушек обнаружения, термометра и стандартного электрического интерфейса; образец был установлен на тонком стержне, соединенном с серводвигателем. Контроль измерений проводился с помощью программного обеспечения MultiVu для Windows. Измерения проводились на ориентированных монокристаллах (масса образца регулировалась в соответствии с абсолютным измеренным сигналом) на специальных держателях, которые позволяли проводить измерения вдоль главных осей в магнитных полях до 14 Тл при 4.2 - 400 К (или до 1000 К на высокотемпературном вибрационном магнитометре). Высокоанизотропные образцы были тщательно зафиксированы, чтобы избежать возможного вращения в магнитных полях.

Измерений в высоких импульсных магнитных полях до 60 Тл проводилась на специальном оборудовании в лаборатории сильных магнитных полей (г. Дрезден, Германия) (рис. 2.6.2.). Магнитное поле генерируется в соленоиде электрическим разрядом, накопленным конденсаторах, общей емкостью 1.44 МДж.



Рисунок 2.6.2. Слева - Магнетометр с образцом. Справа - Общий вид на зал с конденсаторами.

Время нарастания магнитного поля в зоне образца составляет 7 мс, общее время импульса – около 25 мс. Намагниченность измерялась путем интегрирования напряжения, создаваемого в скомпенсированной системе катушек, окружающих образец. Держатели образца позволяют проводить измерения вдоль главных осей монокристаллов.

Для измерения намагниченности поликристаллических образцов, как в малых, так и в сильных импульсных магнитных полях, образцы перетирались в порошок. Измерения проводились как на свободных образцах, когда случайная ориентация частиц предотвращает влияние текстуры, так и на порошках, ориентированных в магнитном поле и зафиксированных в быстро застывающей матрице.

## 2.7 Измерение магнитокалорического эффекта

Измерение магнитокалорического эффекта было проведено на установке MMS производства ООО «ПМТиК» ([www.amtc.org](http://www.amtc.org)) (рис. 2.7.1.) прямым методом, что подразумевает измерение адиабатического изменения температуры  $\Delta T$ , вызванного изменением магнитного поля. Установка позволяет делать измерения как в автоматическом, так и в ручном режимах, при этом абсолютная величина магнитного поля



Рисунок 2.7.1. Слева – Установка для измерения МКЭ. Справа – Измерительная вставка  
изменяется в пределах от 0.037 до 1.8 Тл при установленной скорости изменения поля от 0.25 до 4.7 Тл/с и в интервале температур от 80 до 360 К.

В установке используются образцы в виде двух пластин размером 4x4x8 мм, которые монтируются на измерительную вставку. Точность определения изменения температуры составляет 0.05 К.

### **Глава 3. Влияние гидрирования на магнитные, магнитокалорические и магнестрикционные свойства монокристалла гадолиния**

Редкоземельные металлы, их сплавы и соединения широко используются во многих областях современного производства, а именно в атомной энергетике и металлургии, нефтеперерабатывающей, стекольной, керамической и оптической промышленности, электронике и медицине. Среди всего ряда РЗМ особое внимание исследователи уделяют гадолинию. Он является функциональным магнитным материалом – рабочим телом магнитного рефрижератора с температурой Кюри вблизи комнатной ( $T_c = 293$  К). В рефрижераторах гадолиний работает в водородсодержащих средах. Именно поэтому исследование влияния гидрирования на магнитные свойства гадолиния крайне важно. Цель данной работы - изучить аномалии магнитокалорического эффекта и магнестрикции в монокристалле Gd до и после гидрирования вблизи двух магнитных фазовых переходов: «порядок-порядок» (в области СПП) и «порядок-беспорядок» (в области температуры Кюри), а также сравнить МКЭ в гидрированных образцах Gd с моно- и нанокристаллической структурой [A2, A9].

#### **3.1 Магнитокалорический эффект в монокристалле гадолиния и его твердом растворе $\alpha$ -GdH<sub>0.15</sub>**

Получение монокристалла гадолиния, его аттестация с помощью метода Лауэ, а также процедура гидрирования подробно описаны в Главе 2. В данном разделе приведены результаты исследования магнитокалорических свойств монокристалла гадолиния и его твердого раствора GdH<sub>0.15</sub>. Прежде всего важно было установить, как гидрирование влияет на магнитокалорический эффект в монокристалле Gd, поскольку именно это свойство гадолиния нашло столь широкое применение на практике. На рис. 3.1.1 показана зависимость магнитокалорического эффекта от температуры в области магнитных фазовых переходов в монокристалле GdH<sub>0.15</sub> при изменении внешнего магнитного поля на величину  $\mu_0\Delta H = 0.5; 0.8; 1.2; 1.8$  Т и для сравнения - в монокристалле Gd при  $\mu_0\Delta H = 1.8$  Тл. Магнитное поле было приложено вдоль оси с (рис. 3.1.1 а) и вдоль оси b (рис. 3.1.1 б). Обнаружено, что в области температуры Кюри МКЭ гидрированный гадолиний демонстрирует анизотропное поведение даже в максимально доступном нам магнитном поле 1.8 Тл ( $\Delta T_{ad} = 5$  К при приложении поля вдоль оси в и

$\Delta T_{ad} = 4.2$  K – вдоль оси  $c$ ), в то время как исходный Gd в данном поле демонстрирует практически изотропный характер ( $\Delta T_{ad} = 4.8 - 4.9$  K), что хорошо согласуется с известными литературными данными [39].

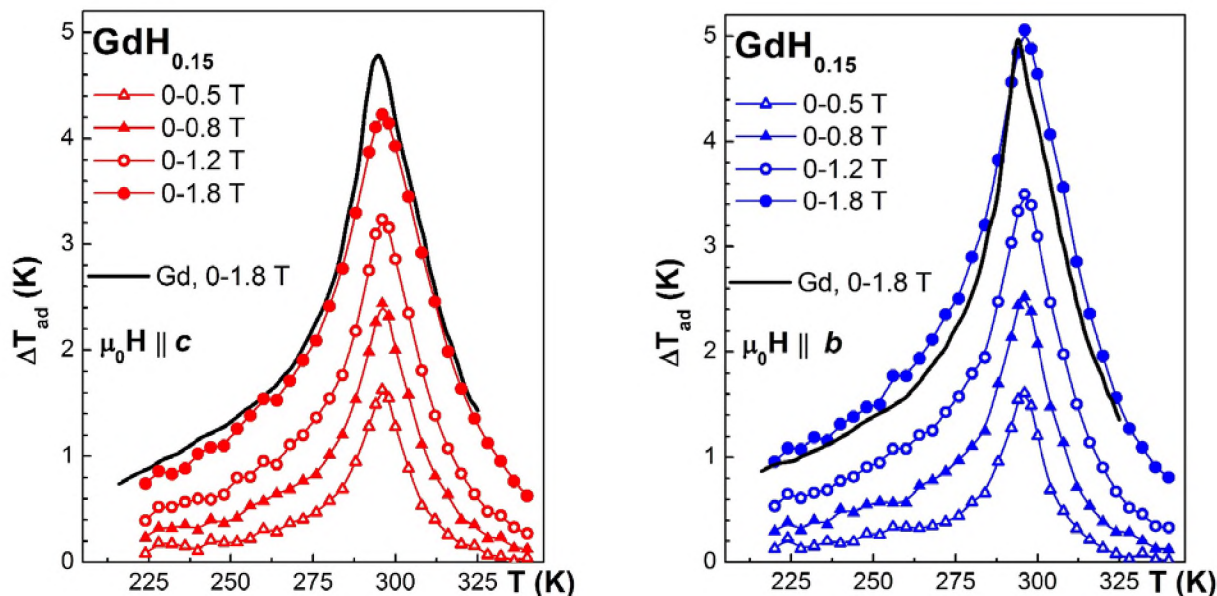


Рис. 3.1.1. Магнитокалорический эффект в монокристалле  $GdH_{0.15}$  при  $\mu_0 H = 0.5; 0.8; 1.2; 1.8$  T и в монокристалле Gd при  $\mu_0 H = 1.8$  T.

Наблюдаемое нами явление может быть объяснено несколькими причинами. Главная причина – это индуцированная водородом сильная локальная анизотропия. Водород, располагаясь в междоузлиях, меняет локальное окружение РЗ иона. Как известно, в РЗМ такое расположение водорода может быть хаотическим, но может быть и упорядоченным. Атомы водорода способны создавать упорядоченную структуру, при которой происходит выстраивание атомов водорода в цепочки вдоль оси  $c$ . Такое упорядочение, к примеру, было подтверждено с помощью нейтронографических исследований в монокристалле  $\alpha-LuD_x$  [19]. Однако данные об упорядочении водорода в Gd отсутствуют. Локальная анизотропия, возникающая при внедрении водорода в кристаллическую решетку, по-видимому, и приводит к тому, что наблюдается анизотропия МКЭ в достаточно сильных полях (до 1.8 Тл).



### 3.2 Магнитокалорический эффект в нанокристаллическом гадолинии и его твердых растворах $\alpha\text{-GdH}_x$ ( $0 < x \leq 1$ ).

Нанокристаллический гадолиний был получен в результате очистки от посторонних примесей (метод дистилляции). На рисунке 3.2.1 показан АСМ снимок, а также профиль кристалла гадолиния. Видно, что размер зерна составляет 100 нм. Образцы были прогидрированы с разным содержанием водорода  $x = 0.1; 0.15; 0.2; 0.4; 1$ .

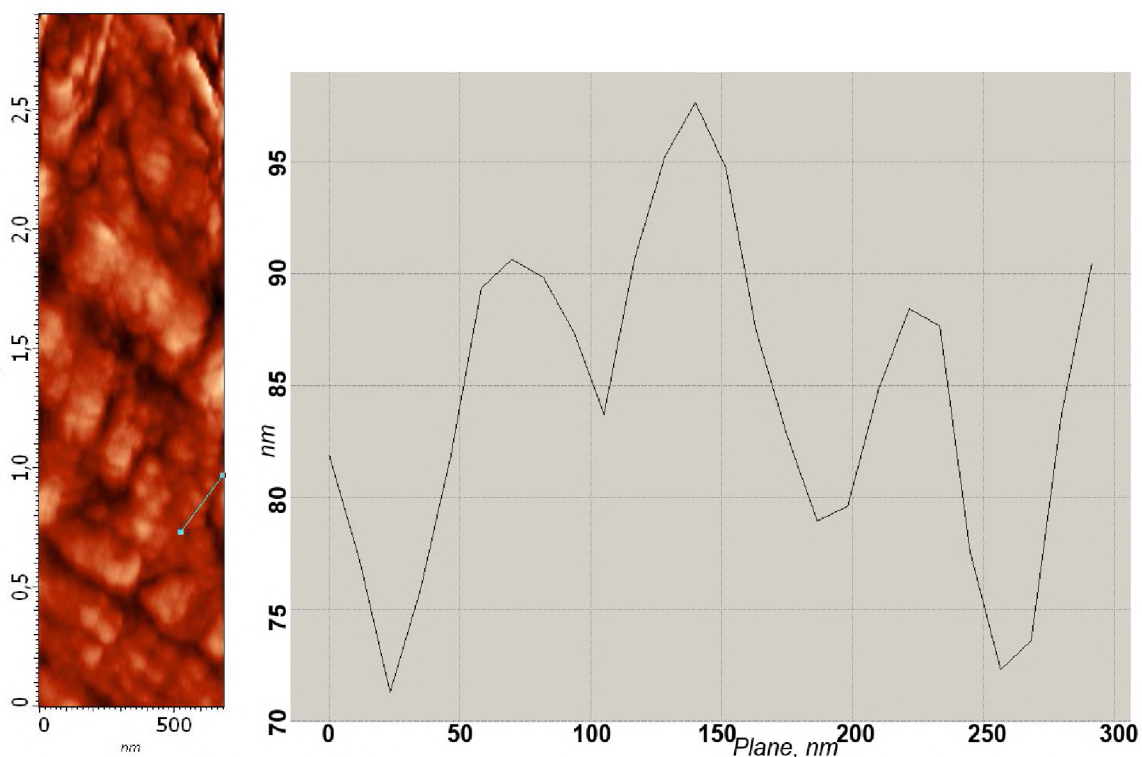


Рисунок 3.2.1. Слева – АСМ снимок нанокристаллического Gd (скан 3 x 5 мм).  
Справа – профиль нанокристаллического Gd.

Рентгенографические исследования показали, что только образцы с содержанием водорода  $0 < x \leq 0.2$  были однофазными. Образцы с  $x = 0.4$  и 1 содержали вторую фазу – дигидрид гадолиния  $\beta\text{-GdH}_2$ .

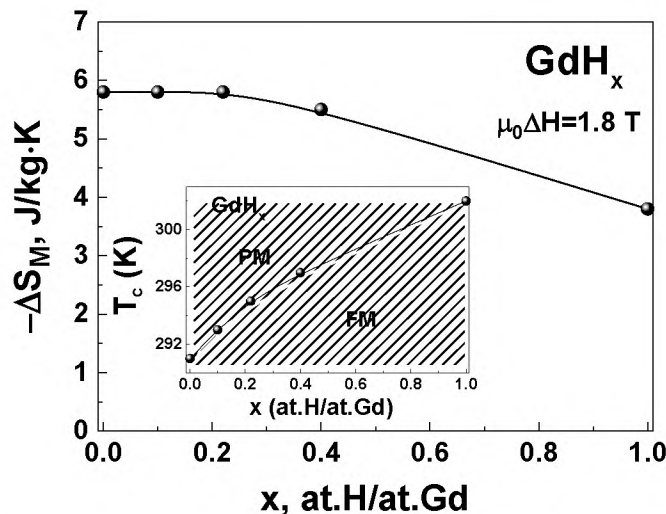


Рисунок 3.2.2. Изменение магнитной энтропии ( $-\Delta S_M$ ) в гидрированном Gd (при  $\mu_0\Delta H = 1.8$  Тл) как функция концентрации водорода в образце ( $x$ ). Вставка к рисунку: Концентрационная зависимость температуры Кюри  $T_C$  в Gd после гидрирования.

Рис. 3.2.2 показывает зависимость МКЭ (при изменении внешнего магнитного поля от 0 до 1.8 Тл), а также температуры Кюри от содержания водорода в образцах. Было установлено, что в однофазных образцах  $\alpha$ -GdH<sub>0.1</sub>,  $\alpha$ -GdH<sub>0.2</sub> МКЭ сохраняет свои высокие значения, сравнимые с величиной МКЭ, которые демонстрировал монокристалл Gd. Присутствие второй фазы в образцах GdH<sub>0.4</sub> и GdH<sub>1.0</sub> (которое подтверждается данными рентгеноструктурного фазового анализа) приводит к снижению значений МКЭ. Напомним, что вторая фаза – это дигидрид GdH<sub>2</sub> демонстрирует антиферромагнитный порядок (см. Главу 1).

Иная тенденция наблюдается для температуры Кюри: с увеличением содержания водорода в образцах температура Кюри возрастает (см. вставку к рисунку 3.2.2). Для того, чтобы исследовать физические механизмы, ответственные за повышение температуры Кюри, индуцированные водородом в Gd, проводились расчеты из первых принципов [103]. Два из наиболее сильных взаимодействий в парах Gd-Gd характеризуются величинами обменных интегралов  $J_1$  («межплоскостной») и  $J_2$  («внутри-плоскостной»). Локализованный характер магнитных моментов и слабая магнитная анизотропия делают Gd гайзенберговской системой, которая описывается в простейшем случае взаимодействием двух локализованных магнитных моментов. Установлено, что разница в величине  $T_C$  чистого Gd и  $\alpha$ -GdH<sub>0.2</sub> составляет 4.5 К. Такой рост температуры Кюри хорошо согласуется с экспериментально полученными данными. Повышение температуры

Кюри при наводороживании является электронным эффектом, связанным с расширением кристаллической решетки Gd. Напомним, что под действием гидростатического давления, температура Кюри гадолия, наоборот, уменьшается.

В данной работе также проводилось исследование гидрирования на МКЭ образцов гадолия со сложной структурой «композитного типа» с нанокристаллической матрицей и монокристаллическими нитями в ней [A2]. Образцы были также получены в процессе очистки гадолия от посторонних примесей. В области твердых растворов водорода (при увеличении концентрации водорода от 0 до 0.15-0.20 H/Gd) образцы демонстрировали увеличение температуры Кюри. Поведение МКЭ зависело не только от содержания водорода ( $x$ ), но и от направления приложенного внешнего магнитного поля: МКЭ уменьшался с увеличением  $x$ , когда поле прикладывалось вдоль монокристаллических нитей (вдоль оси  $c$ ) и наоборот увеличивался, когда поле прикладывалось перпендикулярно им. Таким образом, наблюдается ярко выраженное анизотропное поведение МКЭ (в том числе и в максимально доступном нам магнитном поле 1.8 Тл), который полностью коррелирует с данными, полученными для монокристаллических образцов.

### 3.3 Магнотриксционный эффект в монокристалле гадолия и его твердом растворе $\alpha$ -GdH<sub>0.15</sub>.

В работе было также исследовано влияние гидрирования на магнотриксцию монокристалла Gd. Феноменологическое описание явления магнотриксции, достаточно сложное, однако для соединений с одной ярковыраженной осью (каким и является монокристалл гадолия) существует соотношение, полученное Кларком:

$$\lambda = \lambda_1^{\alpha,0}(\beta_x^2 + \beta_y^2) + \lambda_2^{\alpha,0} \beta_z^2 + \lambda_1^{\alpha,2} (\beta_x^2 + \beta_y^2)(\alpha_z^2 - 1/3) + \lambda_2^{\alpha,2} \beta_z^2 (\alpha_z^2 - 1/3) + \lambda^{\gamma,2} \{1/2((\beta_x^2 - \beta_y^2) (\alpha_x^2 - \alpha_y^2) + 2\beta_x \beta_y \alpha_x \alpha_y)\} + \lambda^{\varepsilon,2} (\beta_x \alpha_x + \beta_y \alpha_y) \beta_z \alpha_z, \quad (3.1)$$

где  $\beta_i$  и  $\alpha_i$  - косинусы углов между направлением измерения магнотриксции и направлением вектора намагниченности относительно осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  (причем  $z \parallel c$ ). Два первых члена не зависят от направления вектора  $M_s$  и описывают изменение размеров кристалла только при изменении  $M_s$  по модулю. В этом случае  $\lambda_1^{\alpha,0}$  определяет магнотриксцию в базисной плоскости кристалла, а  $\lambda_2^{\alpha,0}$  - в направлении оси  $c$ . Остальные члены в выражении (3.1) характеризуют анизотропную магнотриксцию ( $\lambda_1^{\alpha,2}$ ,  $\lambda_2^{\alpha,2}$ ,  $\lambda^{\gamma,2}$ ,  $\lambda^{\varepsilon,2}$ ), связанную с изменением ориентации вектора  $M_s$ .

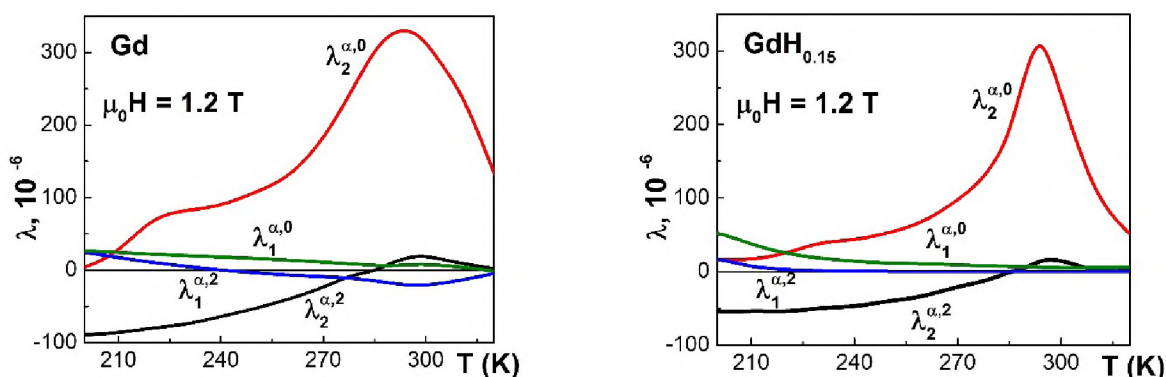


Рисунок 3.3.1. Температурная зависимость магнитоэстроиционных констант для монокристалла Gd (слева) и GdH<sub>0.15</sub> (справа).

В результате измерений магнитоэстроиции был получен набор изотерм  $\lambda_{ij}(H)$ , измеренных вдоль оси  $c$  или вдоль оси  $b$  монокристалла гадолиния (на это указывает первый индекс -  $i$ ) для случая, когда внешнее магнитное поле было приложено вдоль оси  $c$  или вдоль оси  $b$  (см. второй индекс -  $j$ ). На основе этих измерений нами были построены температурные зависимости  $\lambda_{cc}(T)$ ,  $\lambda_{cb}(T)$ ,  $\lambda_{bc}(T)$ ,  $\lambda_{bb}(T)$ .

Магнитоэстроиционные константы  $\lambda_1^{\alpha,0}$ ,  $\lambda_2^{\alpha,0}$ ,  $\lambda_1^{\alpha,2}$ ,  $\lambda_2^{\alpha,2}$  связаны с полученными из эксперимента  $\lambda_{cc}$ ,  $\lambda_{cb}$ ,  $\lambda_{bc}$ ,  $\lambda_{bb}$  следующими соотношениями.

$$\begin{aligned}\lambda_1^{\alpha,0} &= (2\lambda_{bb} + \lambda_{cb})/3, \\ \lambda_2^{\alpha,0} &= (2\lambda_{bc} + \lambda_{cc})/3, \\ \lambda_1^{\alpha,2} &= \lambda_{cb} - \lambda_{bb}, \\ \lambda_2^{\alpha,2} &= \lambda_{cc} - \lambda_{bc}\end{aligned}$$

На рисунке 3.3.1. показаны температурные зависимости магнитоэстроиционных констант  $\lambda_1^{\alpha,0}(T)$ ,  $\lambda_2^{\alpha,0}(T)$ ,  $\lambda_1^{\alpha,2}(T)$ ,  $\lambda_2^{\alpha,2}(T)$  для монокристалла Gd до и после гидрирования в магнитном поле 1.2 Т в интервале температур, охватывающем область обоих магнитных переходов. Следует отметить, что данные для исходного образца согласуются с известными литературными данными [104, 105].

Сравнивая кривые на рис. 3.3.1. можно выделить следующие особенности их поведения. Константа  $\lambda_2^{\alpha,0}$ , как уже отмечалось выше, определяющая магнитоэстроицию в направлении оси  $c$ , демонстрирует большие положительные значения как для исходного, так и для гидрированного образца в области магнитных фазовых переходов, достигая максимума при температуре Кюри. Для исходного Gd  $(\lambda_2^{\alpha,0})_{\max} = 330 \cdot 10^{-6}$ , в то время как

для гидрированного образца  $\text{GdH}_{0.15}$   $(\lambda_2^{\alpha,0})_{\text{max}}$  чуть меньше и равна  $310 \cdot 10^{-6}$ . Гидрирование значительно образом уменьшает интервал температур, в котором наблюдаются высокие значения константы. Так, к примеру, интервал температур, в котором  $\lambda_2^{\alpha,0} > 200 \cdot 10^{-6}$  у  $\text{GdH}_{0.15}$  в 2 раза меньше, чем у образца гадолиния без водорода. В результате такого быстрого уменьшения магнитострикционного эффекта с изменением температуры в водородсодержащем образце, величина скачка  $\lambda_2^{\alpha,0}$  в области СПП меньше в 4 раза, по сравнению с исходным Gd. Сам переход сдвигается в сторону комнатной температуры на 10 градусов. Константы  $\lambda_1^{\alpha,0}$  и  $\lambda_1^{\alpha,2}$  в наводороженном образце  $\text{GdH}_{0.15}$  также положительные и быстро спадают до 0 при приближении к  $T_c$ . Исходный образец, при этом демонстрирует смену знака константы  $\lambda_1^{\alpha,2}$  в области СПП с плюса на минус и широкий размытый пик в области температуры Кюри. Таким образом, нами установлено, что гидрирование может оказывать влияние не только на величину, так и на знак констант магнитострикции даже при небольших концентрациях водорода в образцах, что может также являться косвенным доказательством наличия сильной локальной магнитной анизотропии, индуцированной атомами водорода.

### 3.4 Результаты и выводы по главе 3.

- 1) В работе исследовались моно- и нанокристаллические образцы гадолиния, а также образцы со структурой композитного типа. В результате проведенных экспериментов установлено, что на величину МКЭ в гадолинии оказывает влияние как структурное состояние, так и наличие атомов водорода в междоузлиях его кристаллической решетки.
- 2) В максимально доступном магнитном поле 1.8 Тл в исходном монокристалле гадолиния МКЭ является практически изотропным ( $\Delta T_{ad} = 4.8 - 4.9$  К), в то время как в гидрированных образцах эффект становится анизотропным. Наблюдается его небольшое увеличение  $\Delta T_{ad} = 5$  К при приложении поля вдоль оси  $b$  и уменьшение  $\Delta T_{ad} = 4.2$  К при приложении поля вдоль оси  $c$ .
- 3) С увеличением содержания водорода в гадолинии температура Кюри возрастает (эффект «отрицательного» давления), что вполне коррелирует с наблюдаемым в литературе убыванием  $T_c$  под действием гидростатического давления, подтверждая тем самым, что объемный эффект является основным механизмом, влияющим на поведение температуры Кюри в Gd.

4) Гидрирование оказывает значительное влияние и на магнитострикцию монокристалла Gd. Область температур, в которых наблюдаются высокие значения магнитострикции (превышающие  $200 \cdot 10^{-6}$ ) у  $\alpha$ -GdH<sub>0.15</sub> в два раза меньше, чем у образца гадолиния без водорода.

5) Оба эффекта и магнитокалорический и магнитострикционной можно объяснить, если принять во внимание тот факт, что водород, располагаясь в междоузлиях, меняет локальное окружение РЗ иона, индуцируя достаточно сильную локальную анизотропию.

## Глава 4. Влияние гидрирования на магнитные свойства соединений $TmFe_{11}Ti$ и $Tm_2Fe_{17}$

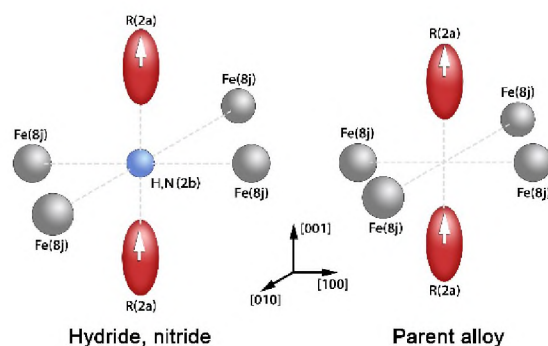
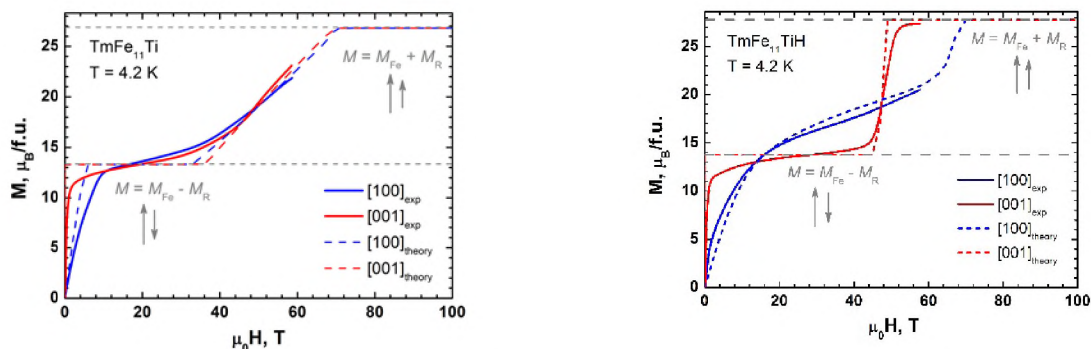
Редкоземельные соединения типа 1:12 и 2:17 с высоким содержанием железа в последние несколько десятилетий привлекают внимание ученых как с фундаментальной, так и практической точек зрения (в частности, как материалы для высокоэнергетических и ресурсосберегающих постоянных магнитов). В данной главе приведены экспериментальные и теоретические результаты исследования высокополевых зависимостей намагниченности ферромагнетиков  $TmFe_{11}TiH_x$  ( $x = 0; 0.9; 1; 1.1$ ) и  $Tm_2Fe_{17}H_x$  ( $x = 5.5$ ) с самым высоким содержанием водорода [A4, A6]. Если ферромагнетики достаточно быстро выходят на насыщение во внешнем магнитном поле, то ферромагнетики в процессе намагничивания могут проходить через несколько спин-переориентационных переходов и после этого достигать индуцированного внешним магнитным полем ферромагнитного состояния. Подобные эксперименты лучше всего выполнять для соединений с тулием, поскольку Tm – это тяжелый РЗМ с фактором Ланде близким к 1, а значит самое маленькое внешнее поле может быть использовано для достижения им ферромагнитного состояния. По этой же причине, внешнее магнитное поле должно быть приложено, прежде всего, вдоль оси легкого намагничивания монокристаллического образца. Достоверная и надежная информация о межподрешеточном обменном взаимодействии, а также о параметрах кристаллического поля, их изменении при гидрировании может быть получена в том случае.

### 4.1 Высокополевые исследования монокристалла $TmFe_{11}Ti$ и его гидридов.

В работе были получены три гидрида с содержанием водорода 0.9, 1 и 1.1 атомов водорода на формульную единицу. Максимальное количество водорода, которое удалось ввести в кристаллическую решетку  $TmMn_{12}$  – 1.1 атом водорода на формульную единицу. При таком содержании водорода идет заполнение октоэдрических позиций 2b. В таблицу 1 помещены параметры элементарной ячейки, объем элементарной ячейки, отношение  $c/a$ , изменение объема элементарной ячейки при гидрировании. Видно, что отношение  $c/a$  практически не меняется, объем элементарной ячейки возрастает. При внедрении максимального количества водорода 1.1 атома водорода на формульную единицу, изменение объема составляет 1%

Таблица 4.1.1. Параметры элементарной ячейки соединений  $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_x$  ( $0 \leq x \leq 1.1$ )

Соединение	$a$ , нм	$c$ , нм	$c/a$	$V$ , нм <sup>3</sup>	$\Delta V/V$ , %
$\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$	0.846	0.478	0.565	0.342	0
$\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_{0.9}$	0.850	0.478	0.562	0.345	0.8
$\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_1$	0.850	0.478	0.562	0.345	0.9
$\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_{1.1}$	0.851	0.478	0.562	0.346	1

Рис. 4.1.1. Схематическое расположение атомов легких элементов внедрения (водорода и азота) в структуре  $\text{ThMn}_{12}$ .Рисунок 4.1.2. Экспериментальная (сплошная линия) и теоретическая (пунктирная линия) полевой зависимости намагниченности для монокристаллов  $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$  (слева) и его гидроксида  $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_1$  (справа) вдоль направлений  $[001]$  и  $[100]$  при 4.2 К.

На рис. 4.1.2 приведены экспериментальные и теоретические кривые намагничивания монокристаллов  $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$  и  $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_1$  (кривые  $M(H)$  для других гидридов отличаются незначительно). Видно, что в полях до 60 Тл гидрид демонстрирует явление индуцированного внешним магнитным полем ферромагнитного состояния только вдоль направления  $[001]$ . Вдоль другого кристаллографического направления насыщение



кривых  $M(H)$  в полях до 60 Тл не наступает. Исходный образец  $TmFe_{11}Ti$  также не демонстрирует ферромагнитного состояния в полях до 60 Тл. Теоретические расчеты были выполнены с помощью теории одноионной анизотропии по механизму кристаллического поля и теории молекулярного поля. Уравнение для полной свободной энергии магнетика, помещенного во внешнее магнитное поле имеет следующий вид.

$$F(\theta, \varphi) = -Nk_B T \log Z - M_{Fe}(T) (H_x \sin \theta \cos \varphi + H_y \sin \theta \sin \varphi + H_z \cos \theta) + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^4 \theta \cos^4 \varphi \quad (4.1)$$

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

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

Гамильтониан для редкоземельного иона имеет вид [27, 106]:

$$H = H_{CF} + g_J \mu_B J (\mathbf{H}_{ex} + \mathbf{H}) \quad (4.2)$$

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

$$H_{CF} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_0^6 C_0^6 + B_4^4 (C_{-4}^4 + C_4^4) + B_4^6 (C_{-4}^6 + C_4^6), \quad (4.3)$$

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

Поведение намагниченности образца во внешнем магнитном поле может быть описано с помощью следующего уравнения:

$$M_\alpha = - \frac{\partial F}{\partial H_\alpha}, \quad \alpha = x, y, z \quad (4.4)$$

Получение высокополевых экспериментальных данных для гидрида  $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_1$  и исходного соединения  $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$  позволило провести уточняющие теоретические расчеты параметров кристаллического поля и параметра обменного поля. Для таких расчетов, за основу были взяты параметры из литературы, полученные при измерениях в меньших магнитных полях (15 – 20 Тл). Используя их, строились теоретические кривые намагничивания  $M(H)$  и сравнивались с нашими экспериментальными кривыми. Далее, путем варьирования параметров теоретические кривые «подгонялись» к экспериментальным. Таким образом, были получены новые уточненные наборы параметров кристаллического поля и обменного поля для исследуемых соединений, которые приведены в таблице 4.1.2.

Таблица 4.1.2. Параметры кристаллического ( $\text{см}^{-1}$ ) и обменного поля (Тл) для монокристаллов  $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$  и  $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_1$

Состав	$B_0^2$	$B_0^4$	$B_0^6$	$B_4^4$	$B_4^6$	$H_{ex}$
$\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$	-17.1	-2.21	43.92	-23.98	0	50.8
$\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_1$	-50.2	-40.02	43.92	-23.98	0	47.5

Тип анизотропии при гидрировании сохраняется. Обнаружено, что гидрирование оказывает наибольшее влияние на параметры кристаллического поля  $B_0^2$  и  $B_0^4$ , а также на обменный параметр. Обменный параметр уменьшается на 6.5 %, что и позволяет наблюдать явление индуцированного ферромагнетизма в более слабых магнитных полях, чем в исходных образцах.

Используя данные таблицы 2 были построены теоретические кривые  $M(H)$  в максимальных полях до 100 Тл, которые позволили наблюдать ферромагнитное состояние для исходного состава  $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$  во внешних магнитных полях  $\mu_0 H > 70$  Тл, а также в гидриде  $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_1$  вдоль направления  $[100]$  в тех же самых полях.

Представленный метод расчета позволит в дальнейшем вычислять параметры кристаллического поля для различных редкоземельных ионов, помещенных в эквивалентные кристаллографические позиции, для соединений типа  $R(\text{Fe},\text{T})_{12}$ , - где  $T = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ta}, \text{Cr}$ . Более того, этот метод позволит предсказывать магнитные свойства соединений при замещении дорогостоящих редкоземельных ионов ионами других элементов (например, цирконием) или более дешевыми редкоземельными ионами

(например, церием). Именно цирконий широко используется в настоящее время для получения магнитов, как свободных от РЗМ, так и с низким их содержанием. Напомним, что наряду с этим направлением исследований широкое развитие получает направление, связанное с производством высокоэнергетических магнитов на основе соединений типа  $\text{Nd}(\text{Fe},\text{T})_{12}$  с элементами внедрения, такими как азот [107]. Достаточно высокие магнитные характеристики демонстрирует, к примеру, соединение  $\text{NdFe}_{10.5}\text{V}_{1.5}\text{N}$ . Это дает надежду, что в скором времени будут получены высокоэнергетические постоянные магниты с низким содержанием РЗМ.

Еще один важный вопрос, который касается стабильности гидридов  $\text{RFe}_{11}\text{TiH}$  был исследован в данной работе. Монокристаллы  $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_x$  ( $0.9 \leq x \leq 1.1$ ) хранились при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение одного года. Затем были проведены повторные рентгенографические исследования (см. рисунок 4.1.3.) и исследования перехода из ферри- в ферромагнитное состояние в широком интервале температур 4.2 – 80 К (см. рис. 4.1.4).

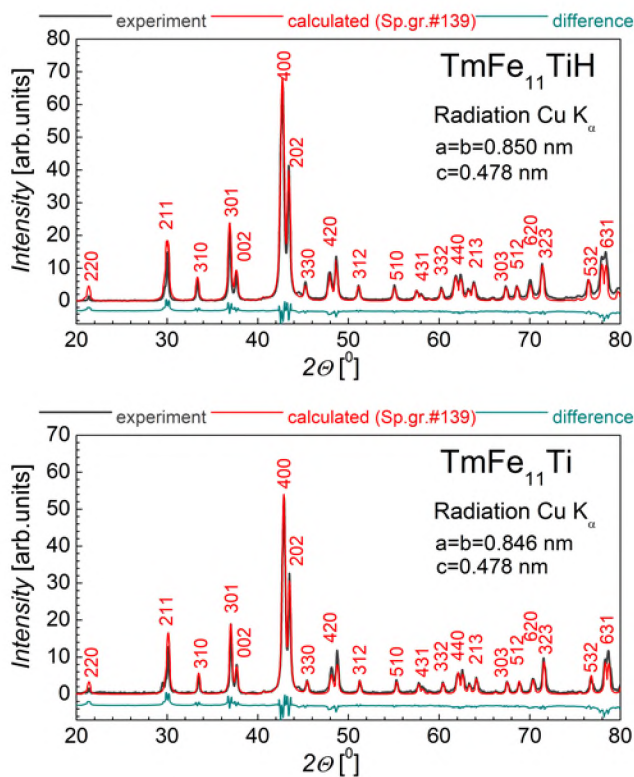


Рисунок 4.1.3. Рентгенограммы гидрида  $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_1$  после 1 года хранения образцов при комнатной температуре и атмосферном давлении и для сравнения рентгенограмма исходного  $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$ .

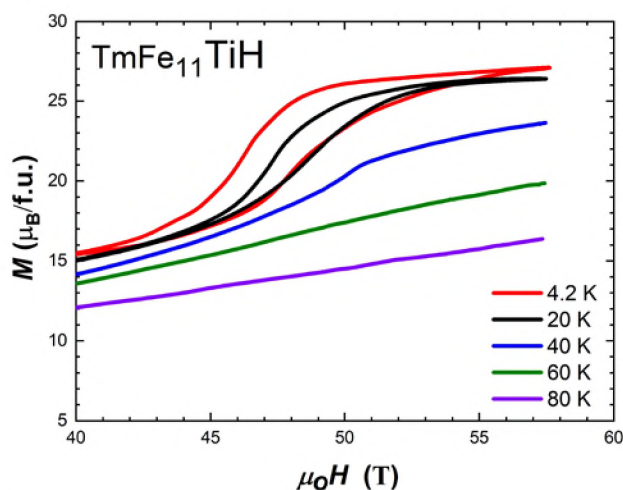


Рисунок 4.1.4. Экспериментальные кривые  $M(H)$ , измеренные вдоль направления  $[001]$  при разных температурах спустя 1 год после синтеза гидрида  $TmFe_{11}TiH_1$

Было установлено, что монокристаллы  $TmFe_{11}TiH_x$  является вполне стабильными. Видно, что при  $T = 4.2$  и  $20$  K переход, индуцированный полем, обладает основными чертами перехода первого рода: 1) намагничённость, как функция поля  $M(H)$  изменяется скачком, 2) имеется полевой гистерезис. При повышении температуры гистерезис исчезает, кривая  $M(H)$  меняется плавно.

## 4.2 Высокополевые исследования монокристалла $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$ с максимальным содержанием водорода.

Гидриды  $Tm_2Fe_{17}$  с различным содержанием водорода ( $x = 1, 2, 3, 4$  и  $5$ ) были подробно изучены в работах [A4, 108, 109]. В данной работе был получен и исследован монокристалл  $Tm_2Fe_{17}H_x$  с максимально возможной концентрацией водорода  $x = 5.5$  ат. H/ форм. ед. а также уделено особое внимание стабильности его магнитных свойств. Известно [109], что до трех атомов водорода на формульную единицу заполняются октаэдрические позиции и параметр  $c$  практически не изменяется в интервале концентраций водорода от 0 до 3 ат. H/форм. ед., а при  $x > 3$  идет заполнение тетраэдрических позиций и параметр начинает возрастать. Для гидрида  $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$  параметры решетки  $a = 8.541(3)$  Å and  $c = 8.382(3)$  Å. Относительное изменение объема элементарной ячейки при гидрировании составляет  $\Delta V/V$  около  $\sim 4.5\%$ .

На рисунке 4.2.1 представлена магнитная фазовая диаграмма системы  $Tm_2Fe_{17}H_x$ .

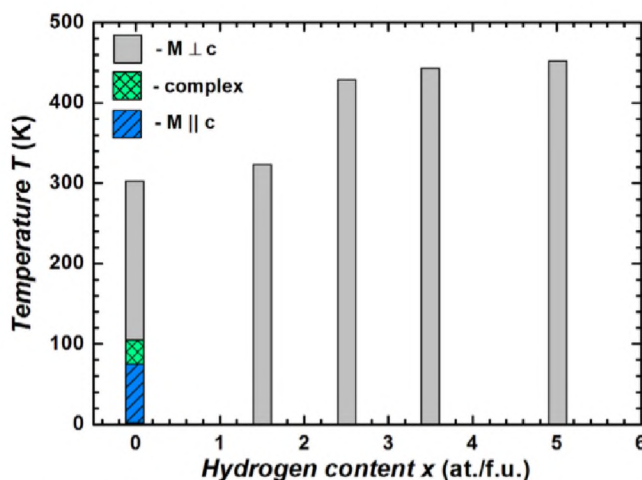


Рисунок 4.2.1. Магнитная фазовая диаграмма для системы  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$  [109].

Видно, что при низких температурах соединение  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  обладает анизотропией типа легкая ось. Потом в интервале температур 75-100 К наблюдается анизотропия типа легкий конус, выше 100 К соединение имеет анизотропию типа легкая плоскость. В гидридах с различным содержанием водорода анизотропия имеет тип – легкая плоскость во всей области температур магнитного упорядочения.

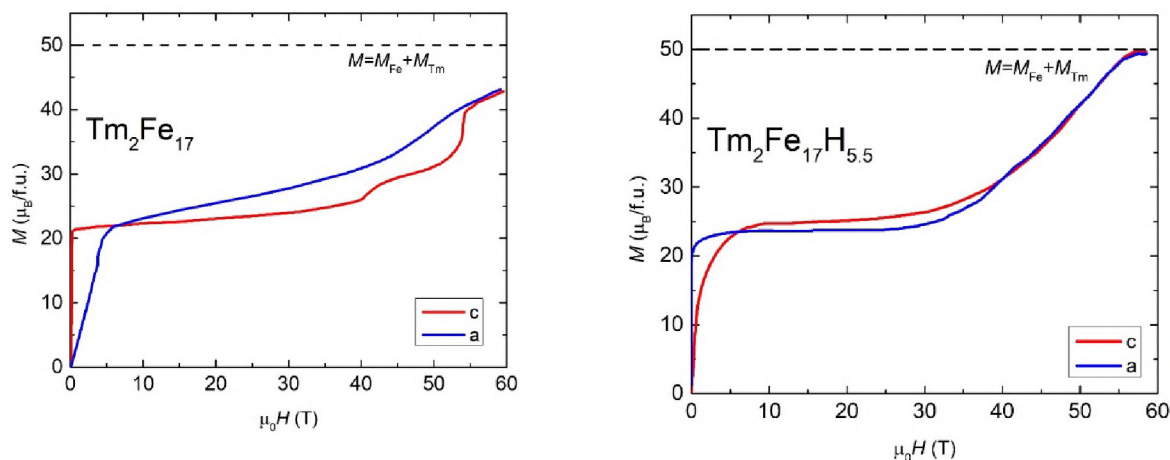


Рисунок 4.2.2. Полевая зависимость намагниченности для монокристаллов  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  (слева) и  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.5}$  (справа) вдоль направлений  $c$  и  $a$  при  $T = 4.2$  К.

Установлено (см. рис. 4.2.2), что для гидрида  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.5}$  в полях до 60 Тл при  $T = 4.2$  К удалось наблюдать процесс полного намагничивания как вдоль легкого, так и вдоль трудного направлений, в то время как для исходного соединения  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  недостаточно полей до 60-80 Тл. Тип магнитной анизотропии в исходном соединении

одноосный при низких температурах. В гидриде  $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$  тип магнитной анизотропии меняется с одноосного на легкоплоскостной.

Теоретическая обработка кривых  $M(H)$  для исходного образца была выполнена в работе [110]. Были определены параметры кристаллического поля.

$$B_{20} = -5.9 \times 10^{-2} \text{ К}, B_{40} = -7.8 \times 10^{-3} \text{ К}, B_{60} = 9.3 \times 10^{-5} \text{ К},$$

$$\text{или } A_{20} = -8.6 \text{ К}\alpha_0^{-2}, A_{40} = -41 \text{ К}\alpha_0^{-4}, A_{60} = -3.8 \text{ К}\alpha_0^{-6}$$

В гидриде  $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$  происходит смена знака и увеличения первого параметра кристаллического поля  $A_{20}$ :  $A_{20} = -8.6 \text{ К}\alpha_0^{-2}$  при  $x = 0$  и  $A_{20} = +105 \text{ К}\alpha_0^{-2}$  при  $x = 5.5$ . Данное поведение хорошо согласуется с известными литературными данными для нескольких систем [1], а именно:  $Sm_2Fe_{17}H_x$  и  $Tb_2Fe_{17}H_x$ .

Молекулярное поле, действующее на РЗ ионы со стороны подрешеток железа было определено по методу ортогональной точки [111]. Оно составило  $\mu_0 H_m = 53 \text{ Тл}$  для исходного монокристалла  $Tm_2Fe_{17}$  и  $\mu_0 H_m = 45 \text{ Тл}$  для гидрида  $Tm_2Fe_{14}H_{5.5}$ . Таким образом наблюдается ослабление межподрешеточных обменных взаимодействий на 15 % при введении максимального количества водорода в соединения  $Tm_2Fe_{17}$ .

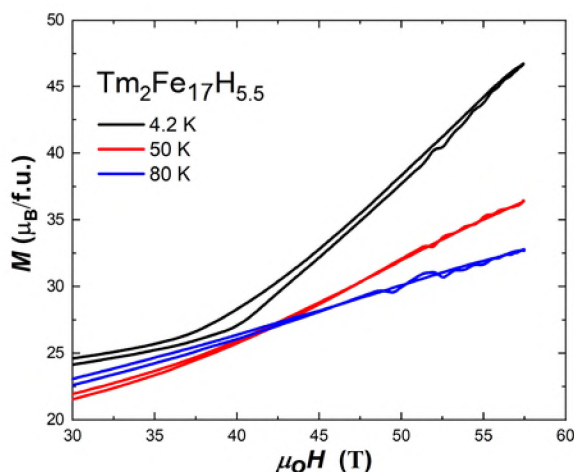


Рисунок 4.2.3. Экспериментальные кривые  $M(H)$ , измеренные вдоль направления [100] при разных температурах спустя 1 год после синтеза гидрида  $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$ .

Также, как и монокристалл  $TmFe_{11}TiH_x$ , образец  $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$  при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение одного года. По прошествии данного времени были выполнены повторные структурные и магнитные исследования. В данном случае было установлено, что гидрид  $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$  не является стабильным. Количество

поглощенного водорода снижается до трех атомов на формульную единицу. Наблюдать повторно переход из ферри- в ферромагнитное состояние не удалось (см. рис. 4.2.3). Параметры элементарной ячейки и поведение полевых зависимостей намагниченности  $M(H)$  совпадало с поведением образцов  $Tm_2Fe_{17}H_3$  [110]. В этом случае водород заполняет только октаэдрические позиции в структуре  $Th_2Ni_{17}$ . Таким образом, можно сделать вывод о том, что в соединении  $Tm_2Fe_{17}$ , в случае заполнения наряду с октаэдрическими позициями тетраэдрических позиций гидрид не является стабильным во времени.

### 4.3 Результаты и выводы по главе 4.

- 1) Для монокристаллов  $TmFe_{11}Ti$  и  $Tm_2Fe_{17}$  исследовано влияние гидрирования (главным образом, до максимальных концентраций водорода) на процессы полного намагничивания, при приложении внешнего магнитного поля вдоль различных кристаллографических направлений.
- 2) Детально исследовано явление перехода из ферри- в ферромагнитное состояние для гидридов  $TmFe_{11}TiH_x$  ( $x = 0; 0.9; 1; 1.1$ ) и  $Tm_2Fe_{17}H_x$  ( $x = 5.5$ ) как при разных температурах, так и спустя один год после получения образцов и хранения их при комнатной температуре и атмосферном давлении.
- 3) Гидриды  $TmFe_{11}TiH_x$  ( $x = 0; 0.9; 1; 1.1$ ) демонстрируют переход из ферри- в ферромагнитное состояние первого рода и полностью воспроизводят свои свойства после 1 года хранения. Гидрид  $Tm_2Fe_{17}H_x$  ( $x = 5.5$ ), наоборот, демонстрирует переход второго рода, свойства которого не воспроизводятся после 1 года хранения. Установлено, что содержание водорода в образце снижается до  $\sim 3$  ат.Н/форм.ед. Таким образом, водород со временем покидает октаэдрические позиции и остается только в октаэдрических позициях.
- 4) Для монокристалла  $TmFe_{11}Ti$  уточнены параметры кристаллического поля и обменный параметр. Для гидридов  $TmFe_{11}TiH_1$  и  $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$  эти параметры определены впервые.
- 5) Параметр  $B_{20}$ , ответственный за тип магнитной анизотропии, возрастает по абсолютной величине как в гидриде  $TmFe_{11}TiH_1$  так и в  $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$ . Однако знак параметра сохраняется только в гидриде  $TmFe_{11}TiH_1$  и меняется на противоположный в гидриде  $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$ , отражая смену типа магнитной анизотропии с одноосной (в области низких температур) на легкоплоскостной.
- 6) В обоих гидридах  $TmFe_{11}TiH_1$  и  $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$  происходит ослабление межподрешеточных обменных взаимодействий, вследствие объемного эффекта –

увеличения объема элементарной ячейки и, как следствие, увеличение расстояний между магнитоактивными ионами. В гидриде  $TmFe_{11}TiH_1$  наблюдается уменьшение обменного поля, действующего на ионы тулия со стороны подрешетки железа на 6.5 %, а в гидриде  $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$  - это уменьшение достигает 15 %.



## Глава 5. Влияние гидрирования на магнитные и магнитокалорические свойства соединений типа $(R,R')_2Fe_{14}B$ ( $R = Nd, Pr, Ho, Er$ и $Tm$ )

На основе указанных выше соединений типа  $(R,R')_2Fe_{14}B$  получают современные высокоэнергетические постоянные магниты, поэтому исследование данных соединений и их гидридов с применением современных усовершенствованных методик является крайне актуальным. В данной главе (в продолжение Главы 4) будет уделено особое внимание соединению  $Tm_2Fe_{14}B$  и его гидриду  $Tm_2Fe_{14}BH_x$  с максимальным содержанием водорода  $x=5.5$  ат. Н/форм. ед. Для сравнения на рисунке 5.1 показано высокополеное поведение намагниченности  $Tm_2Fe_{14}B$  по данным работы [112], исходного соединения  $Tm_2Fe_{17}$  по данным работы [110] и гидрида  $TmFe_{11}TiH_1$  по результатам данной работы [A6].

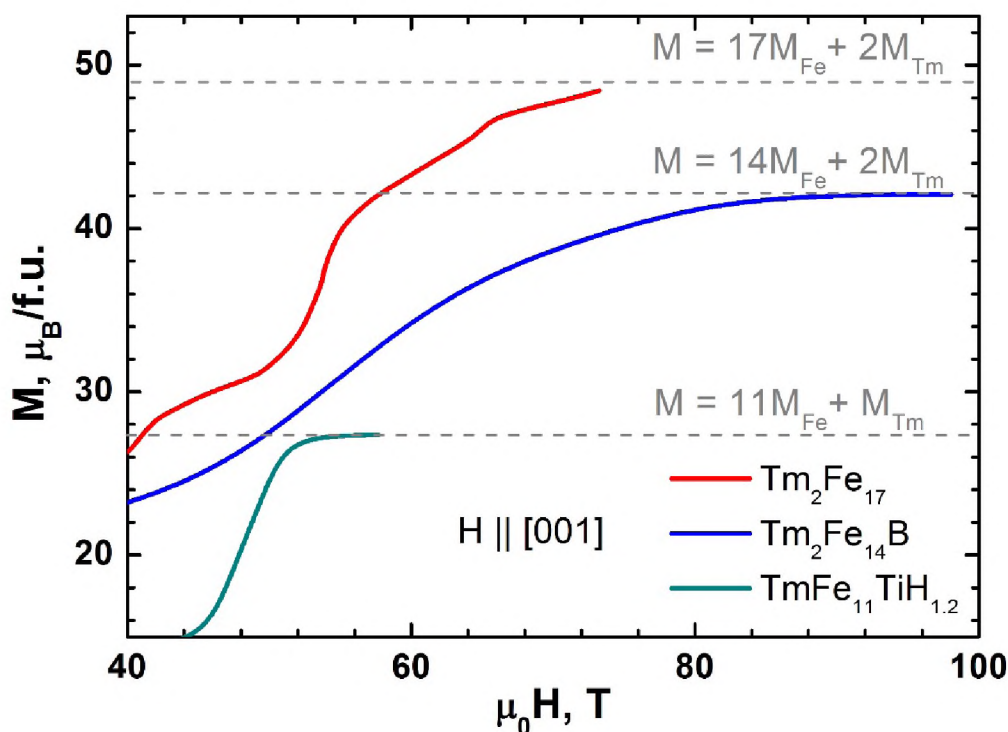


Рисунок 5.1. Полевые зависимости намагниченности для соединений с тулием:  $Tm_2Fe_{17}$ ,  $Tm_2Fe_{14}B$  и  $TmFe_{11}TiH_1$ ,

Видно, что составы выходят на полное насыщение в разных полях. Для достижения ферромагнитного состояния в соединении  $Tm_2Fe_{14}B$  требуются поля, превышающие 90 Тл.

В данной главе будет проведено исследование влияния атомов внедрения (водорода) и атомов замещения на магнитные и магнитотепловые свойства типа  $R_2Fe_{14}B$  [A1, A5, A7, A8, A10, A11, A12].

### 5.1 Высокополевые исследования $Tm_2Fe_{14}B$ , $(Tm_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}B$ , $Er_2Fe_{14}B$ , $(Er_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}B$ и их гидридов

Как показали рентгеноструктурные исследования, все полученные исходные образцы  $(Tm_{1-x}Nd_x)_2Fe_{14}B$  and  $(Er_{1-x}Nd_x)_2Fe_{14}B$  ( $x = 0$  and  $0.5$ ) и их гидриды  $Tm_2Fe_{14}BH_{5.5}$ ,  $(Tm_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_4$ ,  $(Tm_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_{5.5}$ ,  $Er_2Fe_{14}BH_{3.5}$ ,  $(Er_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_{4.5}$ ,  $(Er_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_{5.5}$  были однофазными. На рис. 5.1.1, для примера, приведена рентгенограмма исходного сплава  $(Tm_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}B$ . Параметры решетки, объем элементарной ячейки, а также осевое соотношение  $c/a$  представлены в таблице 5.1.1. В таблице также даны параметры решетки для гидридов с различным содержанием водорода. Видно, что оба параметра  $a$  и  $c$  увеличиваются вследствие процедуры гидрирования при сохранении осевого соотношения  $c/a$ . Объем элементарной ячейки  $\Delta V/V$  возрастает приблизительно на 3% и более процентов при гидрировании до максимальной концентрации водорода 5.5 ат.Н/форм.ед.

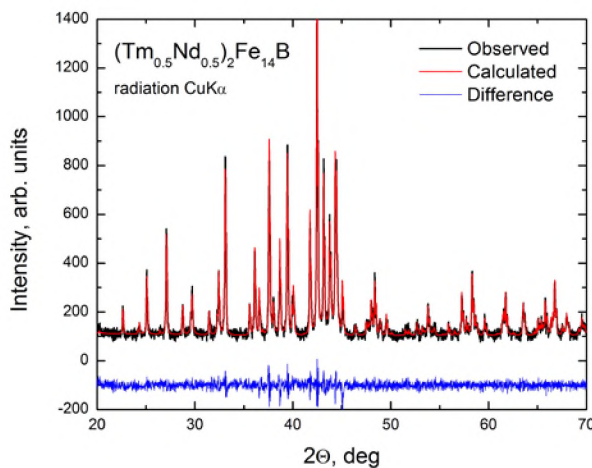


Рисунок 5.1.1. Рентгеновский спектр соединения  $(Tm_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}B$ .

Таблица 5.1.1. Структурные параметры соединений  $(R_{1-x}Nd_x)_2Fe_{14}B-H$  ( $R = Tm$  и  $Er$ ).

Соединение	$a$ , нм	$c$ , нм	$c/a$	$V$ , нм <sup>3</sup>	$\Delta V/V$ , %
$Tm_2Fe_{14}B$	0.8730	1.1931	1.3667	0.909	-
$Tm_2Fe_{14}BH_{5.5}$	0.8835	1.2085	1.3679	0.943	3.7
$Er_2Fe_{14}B$	0.8736	1.1954	1.3684	0.912	-
$Er_2Fe_{14}BH_{3.5}$	0.8803	1.2094	1.3738	0.937	2.7
$(Tm_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}B$	0.8764	1.2055	1.3755	0.926	-
$(Tm_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_4$	0.8851	1.2167	1.3746	0.953	2.9
$(Tm_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_{5.5}$	0.8885	1.2209	1.3741	0.964	4.1
$(Er_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}B$	0.8771	1.2061	1.3751	0.928	-
$(Er_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_{4.5}$	0.8861	1.2187	1.3754	0.957	3.1
$(Er_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_{5.5}$	0.8881	1.2215	1.3754	0.963	3.8

Рисунок 5.1.2 демонстрирует кривые намагничивания соединений  $Tm_2Fe_{14}B$  и  $Er_2Fe_{14}B$  (монокристалл, поле приложено вдоль направления  $[100]$ ). Известно [112], что намагниченность  $Tm_2Fe_{14}B$  (Рисунок 5.1) достигает полного насыщения в полях около 90 Тл, поэтому в наших измерениях полного насыщения не наблюдалось. Намагниченность в ферромагнитном состоянии  $M_{ferr} = 17.4$   $\mu_B$ /форм.ед. Учитывая, что намагниченность соединения  $Y_2Fe_{14}B$ ,  $M_s = 31.4$   $\mu_B$ /форм.ед. [71], магнитный момент подрешетки  $Tm$  оказывается близок к магнитному моменту трехвалентного иона  $Tm^{3+} \sim 7$   $\mu_B$ /форм.ед. Также мы видим скачок намагниченности в поле  $\sim 45$  Тл и дальше, наблюдается плавный рост намагниченности. Такой рост наблюдается вплоть до полей 60 Тл, доступных нам в данном эксперименте.

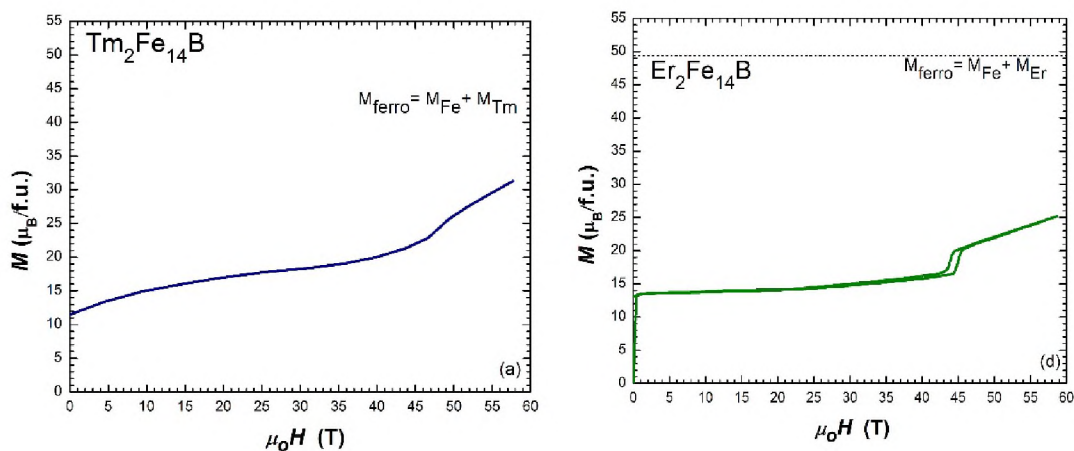


Рисунок 5.1.2. Полевые зависимости намагничивания соединений  $Tm_2Fe_{14}B$  (а) (порошок) и  $Er_2Fe_{14}B$  (б) (монокристалл, поле приложено вдоль направления [100]).

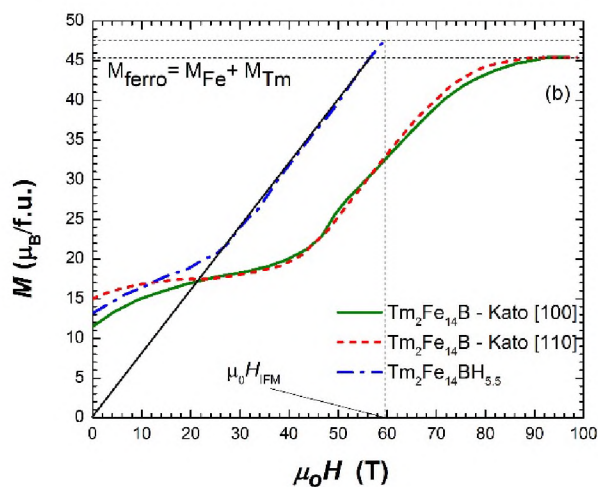


Рисунок 5.1.3. Полевые зависимости намагничивания соединений  $Tm_2Fe_{14}B$  (а) и его гидроксида  $Tm_2Fe_{14}BH_{5.5}$ .

На рисунке 5.1.3. представлены кривые намагничивания гидроксида  $Tm_2Fe_{14}BH_{5.5}$ , полученного в данной работе в порошковом состоянии, а также для сравнения  $M(H)$  для монокристалла  $Tm_2Fe_{14}B$ , измеренных вдоль [110] и [100], взятых из работы Като [112]. Видно, что гидрирование оказывает колоссальное влияние на переход из ферри- в ферромагнитное состояние, сдвигая его по полю в сторону более слабых магнитных полей, который в гидриде наблюдается в полях чуть выше 60 Тл. Используя метод ортогональной точки, можно определить молекулярное поле, действующее на ионы тулия со стороны подрешетки железа. Оно составило  $\mu_0 H_m \approx 60$  Тл для исходного монокристалла  $Tm_2Fe_{14}B$  и  $\mu_0 H_m \approx 40$  Тл для гидроксида  $Tm_2Fe_{14}BH_{5.5}$ . Таким образом, наблюдается

ослабление межподрешеточных обменных взаимодействий на  $\sim 33\%$  при введении максимального количества водорода в соединения  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

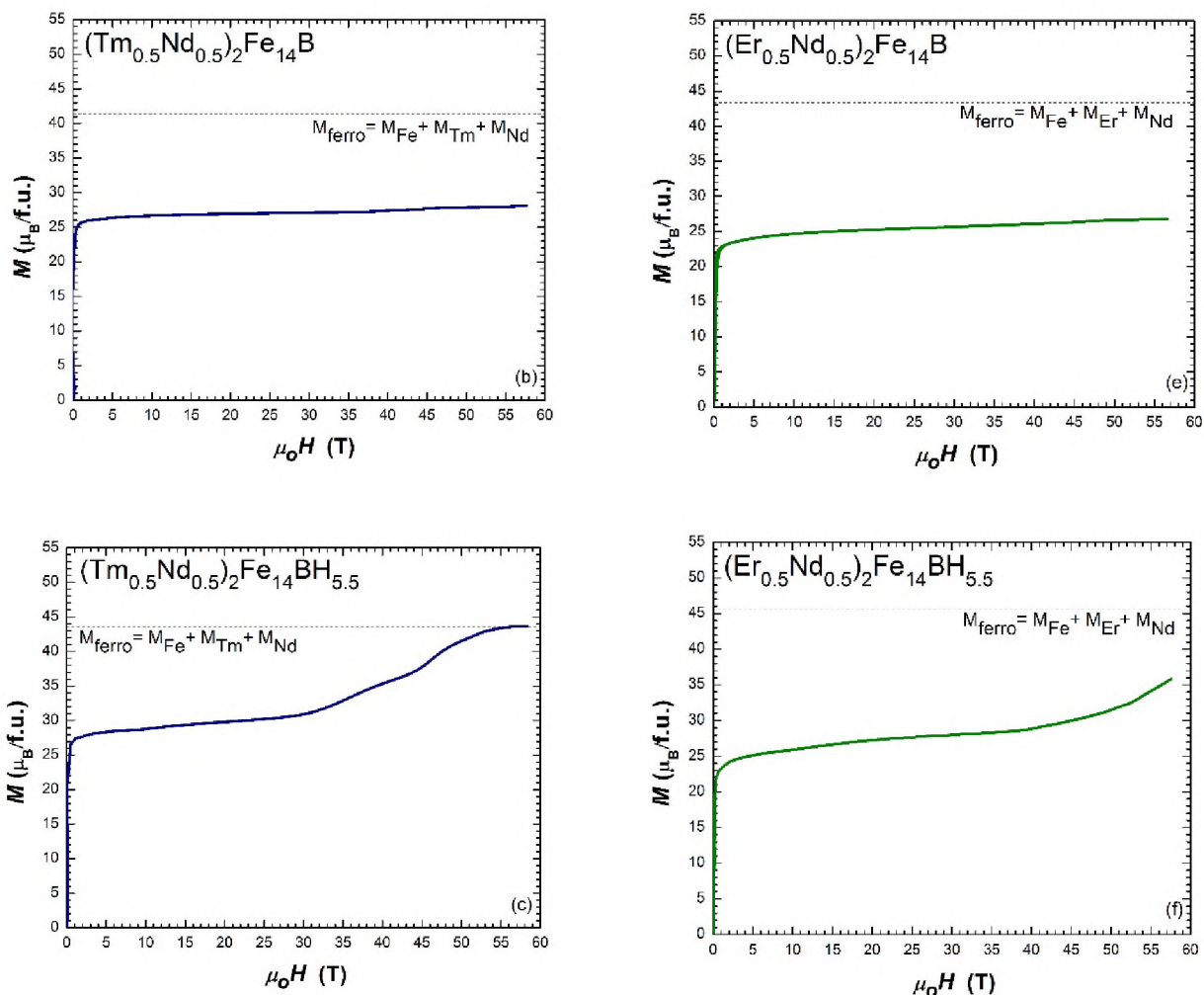


Рисунок 5.1.4. Полевые зависимости намагничивания соединений  $(\text{Tm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $(\text{Tm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5.5}$ ,  $(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5.5}$ .

После замены половины атомов Tm на Nd, наблюдается возрастание намагниченности насыщения в ферромагнитном состоянии до значения 27.4  $\mu_B/\text{форм.ед.}$  Стоит отметить, что это значение практически не изменяется в магнитных полях вплоть до 60 Т. Гидрирование образца  $(\text{Tm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})\text{Fe}_{14}\text{B}$  до состава  $(\text{Tm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5.5}$  позволят нам достичь важного результата. Мы наблюдаем процесс полного намагничивания и явление индуцированного внешним магнитным полем ферромагнитного состояния, для достижения которого достаточно поля  $\mu_0 H_{\text{IFM}} = 55$  Тл (IFM – индуцированное внешним магнитным полем ферромагнитное состояние). Величина первого критического поля, в котором начинается рост намагниченности  $\mu_0 H_{\text{cr}} = 31$  Тл. Необходимо отметить, что

переход к ферромагнитному состоянию для данного материала является двухступенчатым, что может быть связано с двумя неэквивалентными положениями редкоземельный ионов в структуре типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [71].

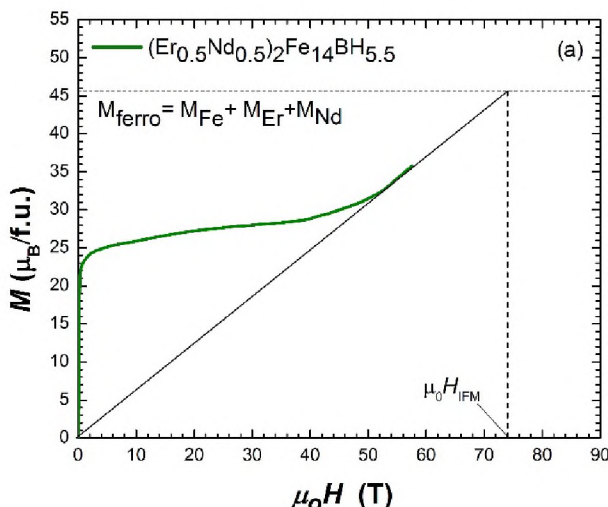


Рисунок 5.1.5. Полевая зависимость намагниченности  $M(H)$  для  $(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5.5}$ , измеренная при  $T = 4.2$  К и ее экстраполяция к ферромагнитному состоянию ( $M_{\text{ferro}} = M_{\text{Fe}} + M_{\text{Er}} + M_{\text{Nd}}$ ).

Аналогичное поведение наблюдается и для соединений  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [A1],  $(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})\text{Fe}_{14}\text{B}$  and  $(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5.5}$  (см. рисунки 5.1.2 и 5.1.4). Намагниченность соединения  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  в ферримагнитном состоянии достигает  $13.4$   $\mu\text{B}/\text{форм.ед.}$ , тогда как согласно теоретическим оценкам ферромагнитное состояние будет реализовываться с намагниченностью –  $49.4$   $\mu\text{B}/\text{форм.ед.}$  При измерении в полях до  $60$  Т мы видим только один ярко выраженный скачок намагниченности типа FOMP (first order magnetization process) в поле  $\sim 44$  Тл. Значение намагниченности в этом поле - около  $25$   $\mu\text{B}/\text{форм.ед.}$ , что почти в половину меньше, чем ожидается в ферромагнитном состоянии. После замены половины атомов Er на Nd, намагниченность насыщения в ферримагнитном состоянии становится равной  $25.4$   $\mu\text{B}/\text{форм.ед.}$  Как и в случае замены атомов Tm на Nd это значение практически не изменяется в магнитных полях вплоть до  $60$  Тл. Однако после гидрирования такого образца наблюдается резкий рост намагниченности в полях выше  $40$  Тл. В отличие от гидрида  $(\text{Tm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5.5}$ , в котором наблюдалось ферромагнитное состояние в поле  $55$  Тл, в гидриде  $(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5.5}$  оно не наблюдается в полях вплоть до  $60$  Тл. Однако величину внешнего магнитного поля, необходимого для полного насыщения можно определить в данном случае с помощью

дополнительного построения, используя метод подробно описанный в работе [113] для порошковых однодоменных образцов (см. рисунок 5.1.5). Для определения значения  $\mu_0 H_{IFM}$ , мы экстраполировали наши экспериментальные данные  $M(H)$  к значению намагниченности  $M_{ferro} = M_{Fe} + M_{Er} + M_{Nd}$ . Для наблюдения ферромагнитного состояния необходимы поля, превышающие  $\mu_0 H_{IFM} = 74$  Тл.

## 5.2 Высокополевые исследования $Ho_2Fe_{14}B$ , $Ho_1Nd_1Fe_{14}B$ и их гидридов

Системы с тяжелые РЗМ крайне интересны не только с фундаментальной, но и с практической точек зрения. Так, например,  $(Nd_{0.55}Ho_{0.45})_2(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{14}B$  – это сплав с практически нулевым температурным коэффициентом намагниченности в интервале температур 250 – 400 К [114].

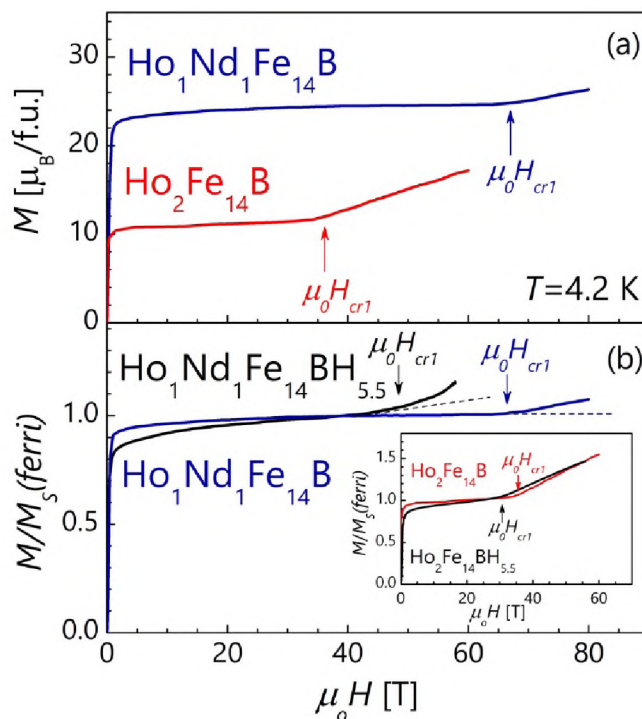


Рисунок 5.2.1. Полевые зависимости намагниченности соединений  $Ho_2Fe_{14}B$ ,  $Ho_2Fe_{14}BH_{5.5}$ ,  $Ho_1Nd_1Fe_{14}B$  and  $Ho_1Nd_1Fe_{14}BH_{5.5}$ , измеренные на порошковых образцах при  $T = 4.2$  К.

Из рис. 5.2.1. видно, что в соединении  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  намагниченность уже в слабых магнитных полях выходит на насыщение ( $M_S = 11.3 \text{ } \mu\text{B}/\text{форм.ед.}$ ). В полях 35 Тл начинается плавный рост намагниченности (первое критическое поле перехода  $\mu_0 H_{cr1}$ ), связанный с разворотом магнитных моментов подрешеток Ho и Fe. К сожалению, в полях до 60 Тл, процессы разворота магнитных моментов не заканчиваются, и следовательно, требуются более сильные поля для наблюдения ферромагнитного состояния. Тем не менее, знание величины  $H_{cr1}$  позволяет произвести оценки параметра межподрешеточного обменного взаимодействия  $\lambda$ , используя следующее выражение

$$H_{cr1} = \lambda(M_{Fe} - 2 \cdot M_{Ho}),$$

здесь  $M_{Fe}$  и  $M_{Ho}$  – намагниченность подрешетки железа и подрешетки гольмия. Учитывая, что  $H_{cr1} = 35 \text{ Тл}$ , величина  $\lambda$  будет равна  $3.07 \text{ Тл}/\mu\text{B}$ . Замена половины атомов Ho на атомы Nd приводит к тому, что намагниченность насыщения значительно возрастает и достигает значений  $24.5 \text{ } \mu\text{B}/\text{форм. ед.}$ . Величина критического поля перехода также возрастает и достигает значений 70 Тл (происходит удвоение значения  $H_{cr1}$ ). Для оценки параметра  $\lambda$  было использовано выражение:

$$H_{cr1} = \lambda(M_{Fe} - M_{Ho} \cdot \xi),$$

где  $\xi = 1/(1 + \lambda_{Nd} \cdot \chi_{Nd})$ . Здесь  $\lambda_{Nd}$  and  $\chi_{Nd}$  – намагниченность и восприимчивость подрешетки Nd соответственно. Для состава  $\text{Ho}_1\text{Nd}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$  было зафиксировано небольшое увеличение параметра  $\lambda$  на 3 % ( $3.17 \text{ Тл}/\mu\text{B}$ ). На практике добавление тяжелых РЗМ, таких как Ho и Dy, в технологическом цикле получения постоянных магнитов на основе  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  – процедура нередкая. Наше исследование показывает, что межподрешеточный обмен в псевдотройных составах  $(\text{Nd},\text{Ho})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  практически не изменяется.

Нами было изучено влияние гидрирования на величину первого критического поля перехода для системы  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  (см. вставку к рисунок 5.2.1). Видно, что при увеличении концентрации водорода от 0 до 5.5 ат.Н/форм.ед. критическое поле перехода следует линейному закону и уменьшается от 35 до 30 Тл. По нашим оценкам при  $x = 5.5 \text{ ат.Н}/\text{форм.ед.}$   $\lambda = 2.2 \text{ Тл}/\mu\text{B}$  и следовательно, ее уменьшение составило  $\sim 30 \%$ .



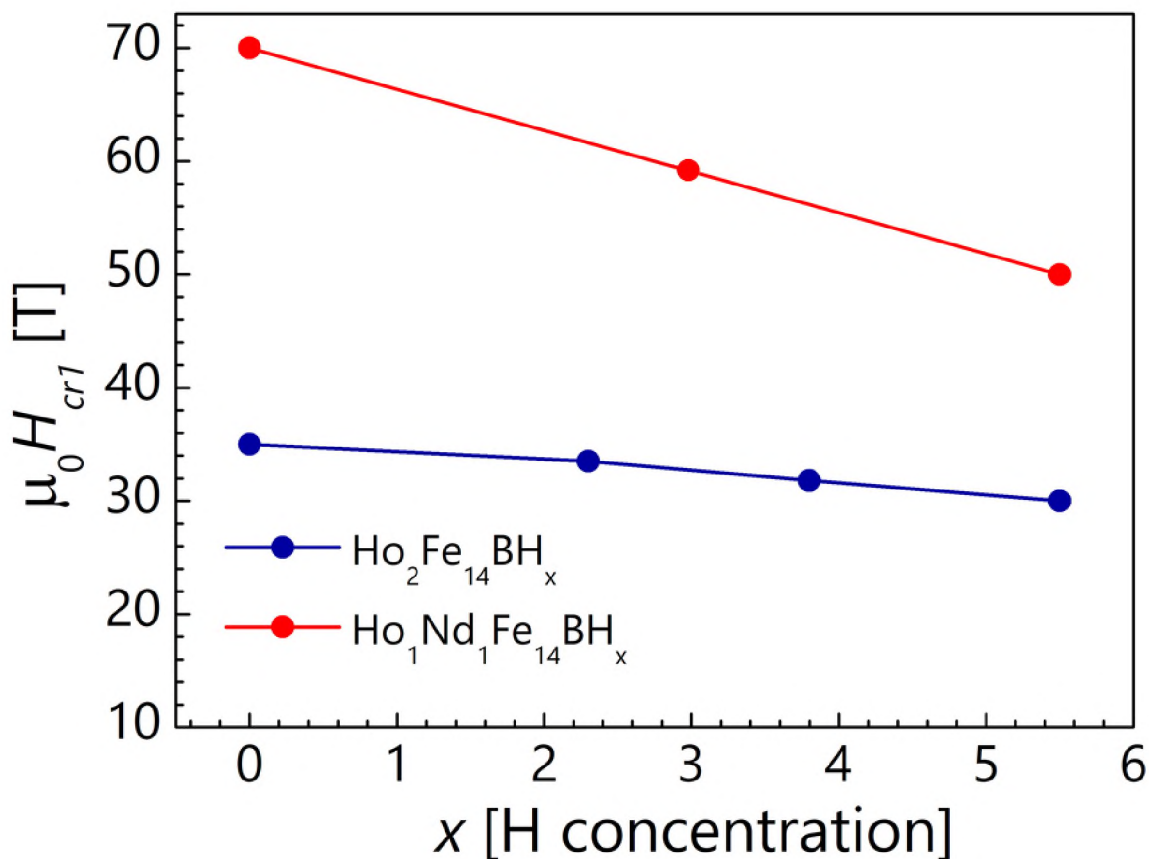


Рисунок 5.2.2. Концентрационная зависимость первого критического поля для двух систем  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  и  $\text{Ho}_1\text{Nd}_1\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ .

Величина критического поля перехода в соединении  $\text{Ho}_1\text{Nd}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$  уменьшается от значения 70 Тл до значения 50 Тл при введении 5.5 ат.Н/форм. ед. в кристаллическую решетку данного соединения. Оценка параметра  $\lambda$  в этом случае дает значение 2.06 Тл/мб, что соответствует 35-ти % его уменьшению по сравнению с исходным соединением. Таким образом, установлено, что в соединении типа  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}$  и  $\text{Tm}$ ) замещение половины атомов тяжелых РЗМ атомами легкого РЗМ неодима не приводит к изменению межподрешеточных обменных взаимодействий. В тоже самое время гидрирование соединений  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и замещенных составов типа  $(\text{R}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  до максимальных концентраций водорода 5.5 ат.Н/форм. ед. приводит к 30 – 35 % уменьшению обменной константы. Следовательно, гидрирование является действенным механизмом влияния на величину межподрешеточного обменного взаимодействия R-Fe как в случае соединений  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , так и в случае замещенных составов типа  $(\text{R},\text{Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [A11, A12].

### 5.3 Магнитные и магнитокалорические свойства соединений $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и их гидридов

В последние годы повышенный интерес вызывает поиск и изучение материалов, пригодных для использования в качестве постоянных магнитов в области низких температур, благодаря интенсивному развитию и получению новых сверхпроводящих материалов с высокими температурами перехода (выше температуры кипения жидкого азота). За основу таких материалов для постоянных магнитов по-прежнему берут широко известный состав  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , в котором путем различных замещений как в редкоземельной подрешетке, так и в подрешетке железа, добиваются необходимых свойств. Так, частичное замещения атомов Nd атомами Pr позволяет варьировать температуру спин-переориентационного перехода в достаточно широких пределах 0 - 135 К [A10].

В данном разделе мы проведем сравнительное исследование магнитных и магнитотепловых свойств, главным образом, для двух систем  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$ -H и  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -H [A5].

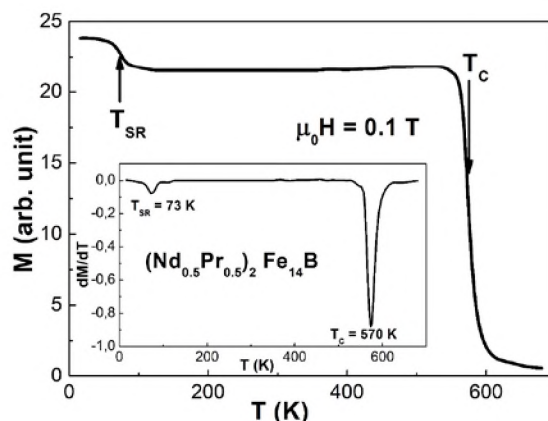


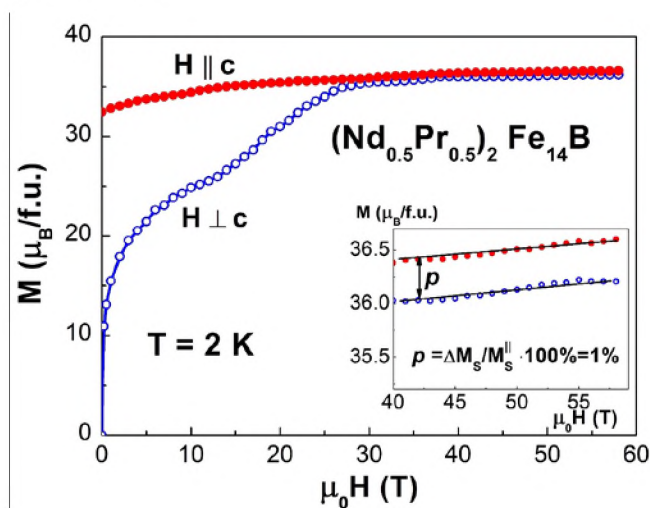
Рисунок 5.3.1. Температурная зависимость намагниченности, измеренная в поле 0.1 Тл для монокристалла  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$ . На вставке: производная намагниченности по температуре  $dM/dT$ .

На рисунке 5.3.1. дана температурная зависимость намагниченности, измеренная в слабом магнитном поле (0.1 Тл) для монокристалла  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Видно, что температура Кюри  $T_C = 570$  К. Соединение также демонстрирует спин-переориентационный переход с понижением температуры при  $T_{\text{СПП}} = 73$  К (для  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$   $T_{\text{СПП}} = 135$  К). Как и в соединении  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , это переход типа «легкая ось» - «легкий конус» Таким образом, замена половины атомов Nd на атомы Pr позволяет снизить температуру СПП более, чем на 60 К и, следовательно, расширить область применения такого материала.

На Рисунке 5.3.2 показана полевая зависимость намагниченности для соединения  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$ , измеренная при  $T = 2 \text{ K}$  вдоль разных кристаллографических направлений в полях до 60 Тл. Видно, что соединение действительно обладает анизотропией типа «легкий конус», а также демонстрирует индуцированный внешним магнитным полем переход в случае, когда внешнее магнитное поле приложено перпендикулярно оси  $c$ . Намагниченность насыщения равна 36.5  $\mu_B/\text{форм.ед.}$ . На вставке к рисунку продемонстрирована анизотропия намагниченности насыщения в данном соединении. Анизотропия намагниченности насыщения характеризуется величиной

$$p = (M^{\parallel s} - M^{\perp s}) / M^{\parallel s} \cdot 100 \% = (\Delta M_s) / M^{\parallel s} \cdot 100 \% , \quad (5.1)$$

где  $M^{\parallel s}$  – намагниченность насыщения в направлении оси легкого намагничивания,  $M^{\perp s}$  – намагниченность насыщения в направлении оси трудного намагничивания. Нами установлено, что в отличие от соединения  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  в соединении  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$  анизотропия намагниченности насыщения  $p$  хотя и наблюдается, но не превышает погрешности измерения намагниченности в использованном нами методе измерения. Значение  $p$  для исследованного состава составило всего 1%, что в 2.5 раза меньше по сравнению с аналогичным значением для соединения  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Столь малое значение  $p$  не оказывает значительного влияния при расчете констант магнитокристаллической анизотропии и может не учитываться.



Рисунке 5.3.2. Полевая зависимость намагниченности для монокристалла  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$ , измеренная при  $T = 2 \text{ K}$  вдоль различных кристаллографических направлений.

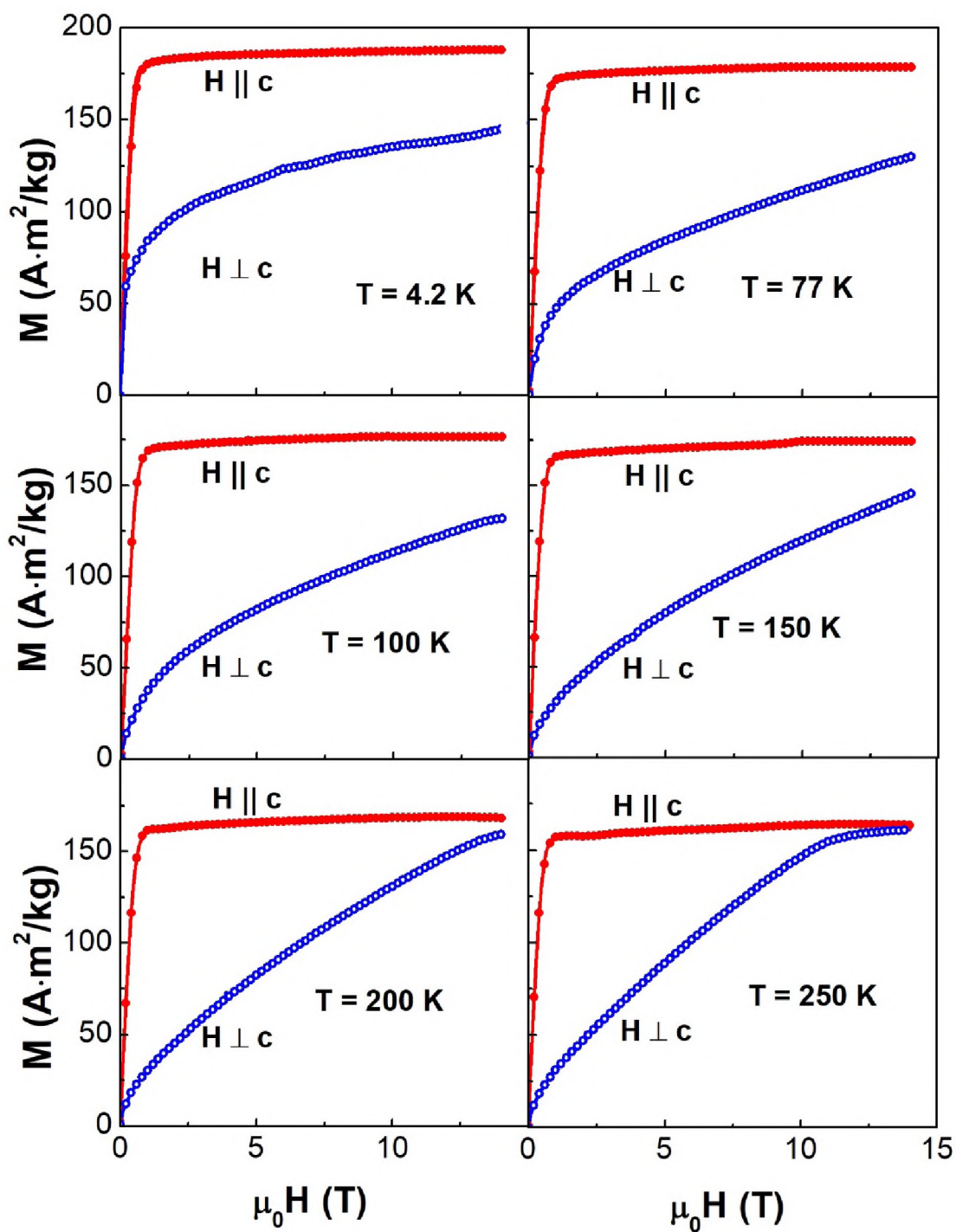


Рисунок 5.3.3. Полевые зависимости намагниченности для монокристалла  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$ , измеренные при разных температурах вдоль оси  $c$  ( $[001]$ ) и перпендикулярно ей (кривые показаны без учета размагничивающего фактора).

На Рисунке 5.3.3 представлена полевая зависимость намагниченности для соединения  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$ , измеренная при температурах 4.2, 77, 100, 150, 200, 250 K вдоль оси  $c$  ( $[001]$ ) и перпендикулярно ей. Видно, что с повышением температуры вид кривой, измеренной

перпендикулярно оси  $c$ , сильно трансформируется, благодаря тому, что соединение становится одноосным.

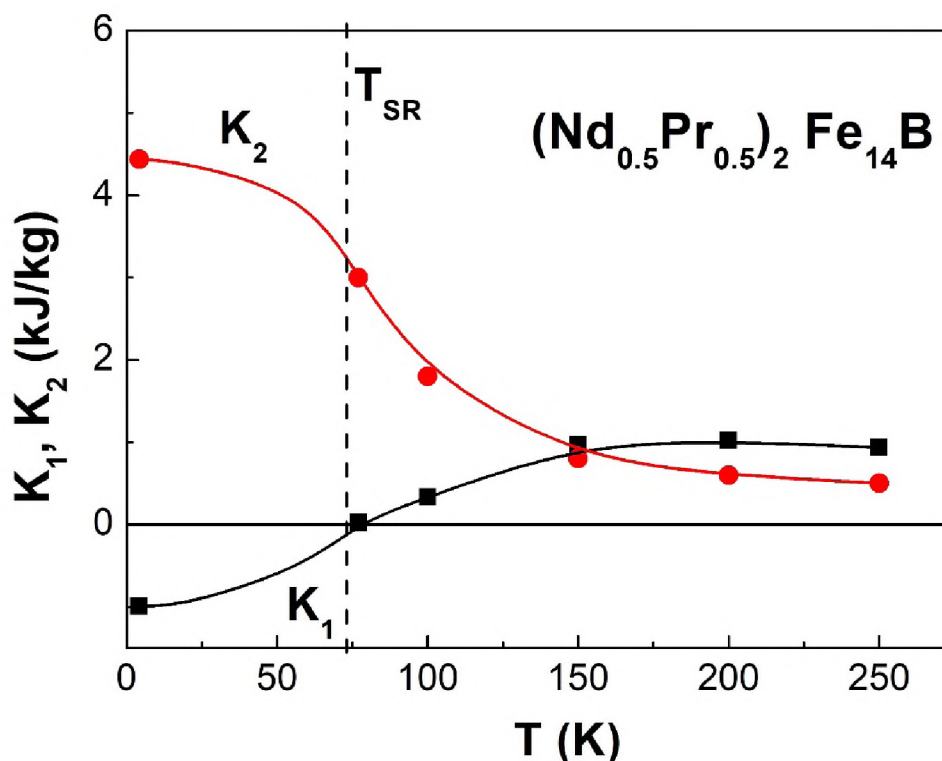


Рисунок 5.3.4. Температурная зависимость констант магнитной анизотропии  $K_1$  и  $K_2$  для монокристалла  $Nd_1Pr_1Fe_{14}B$ .

На Рисунке 5.3.4 показана температурная зависимость констант МКА  $K_1$  и  $K_2$  для  $Nd_1Pr_1Fe_{14}B$ , полученная при обработке экспериментальных кривых намагниченности по методу Сексмита. В соединении  $Nd_1Pr_1Fe_{14}B$  константа МКА  $K_1$  при  $T = 75$  К меняет знак с минуса на плюс при увеличении температуры. Смена знака первой константы МКА свидетельствует о происходящем в данной области температур спиновой переориентации. Это же подтверждают результаты проведенного термомагнитного анализа (см. Рисунок 5.3.1). Набор изотерм  $M(H)$  был получен с шагом 2 К около температуры СПП в статических магнитных полях до 14 Тл. Изменение магнитной энтропии  $-\Delta S_M$  для  $Nd_1Pr_1Fe_{14}B$  было вычислено с помощью уравнения Максвелла (см. Рисунок 5.3.5).

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_0^{H^{\max}} (\partial M(H, T) / \partial T)_H dH, \quad (5.2)$$

Максимальное значение  $|\Delta S_M|$  было найдено равным 2.45 Дж/кг·К ( $\Delta\mu_0H = 14$  Тл). Также была получена универсальная кривая, используя следующие известные в литературе формулы [115]:

$$\Delta S'(T, H_{\max}) = \Delta S_M(T, H_{\max}) / \Delta S_M^{pk}(H_{\max});$$

$$\theta = \begin{cases} -(T - T_{pk}) / (T_{r1} - T_{pk}), & T \leq T_{pk} \\ (T - T_{pk}) / (T_{r2} - T_{pk}), & T > T_{pk} \end{cases} \quad (5.3)$$

здесь  $T_{r1}$  и  $T_{r2}$  - температуры опорных точек, которые соответствуют  $1/2 \Delta S_M^{pk}$  [A7].

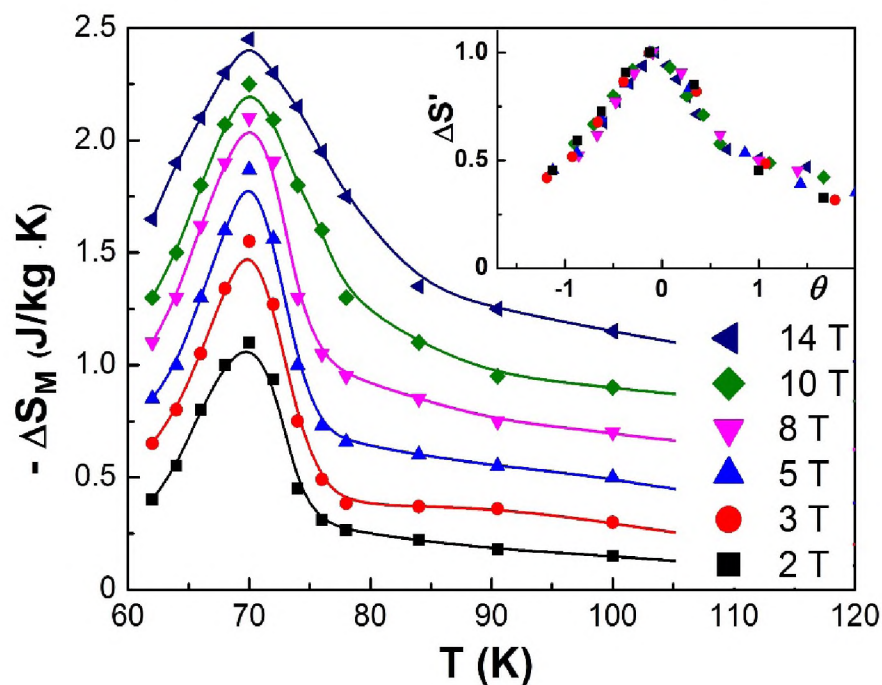


Рисунок 5.3.5. Температурная зависимость МКЭ для монокристалла  $Nd_1Pr_1Fe_{14}B$ , полученная в различных магнитных полях. На вставке: Универсальная кривая  $\Delta S_M$  в окрестности температуры СПП.

Далее в работе были получены и исследованы структурные, магнитные и магнитокалорические свойства гидридов с различным содержанием водорода  $Nd_1Pr_1Fe_{14}BH_x$  ( $x = 2.7, 4.3$ ) и, для сравнения,  $Nd_2Fe_{14}BH_x$  ( $x = 1.5, 2.5$ ) [A5] и  $Nd_2Fe_{14}BH_3$  с прямого и косвенного методов [A3].

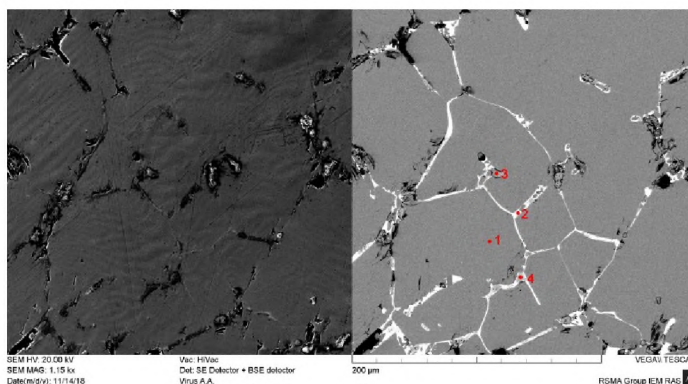


Рисунок 5.3.6. СЭМ-снимок поверхности  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$

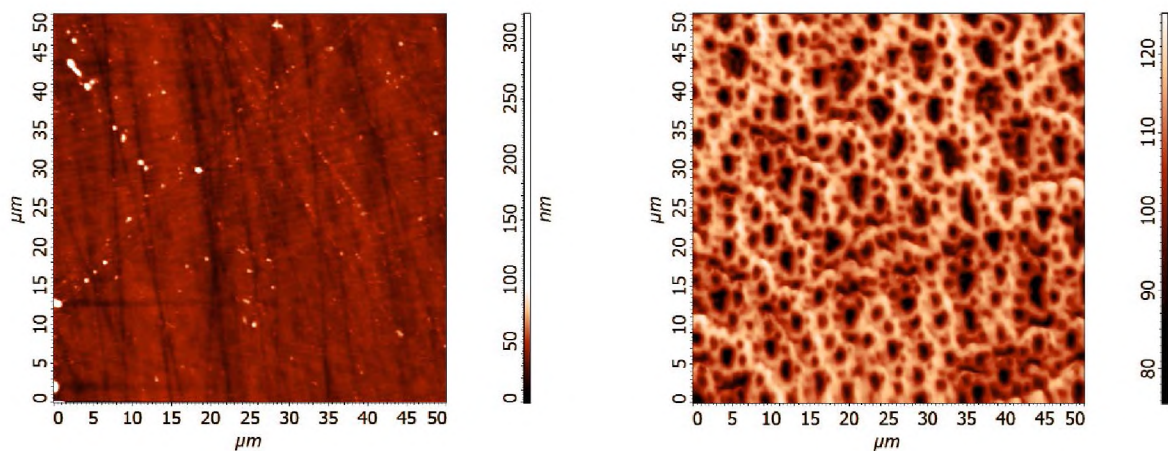


Рисунок 5.3.7. АСМ (слева) и МСМ (справа) снимки поверхности  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$

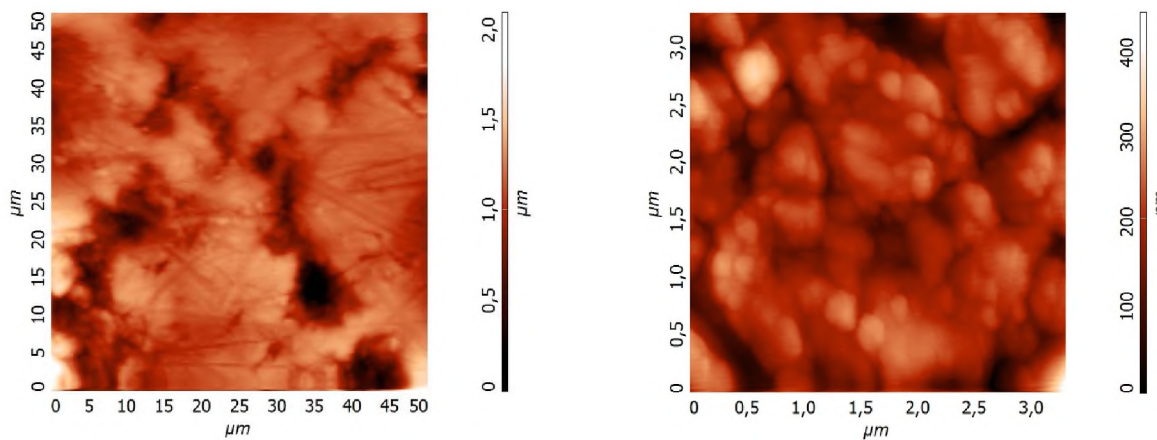


Рисунок 5.3.8. АСМ снимки поверхности гидрида  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{BH}_{2.7}$

Гидриды  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  ( $x = 2.7; 4.3$ ) сохраняют структуру типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Параметры решетки исходного соединения  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$   $a = 0.8816(1)$  нм и  $c = 1.2233(3)$  нм [A7].

Оба параметра возрастают после гидрирования. Увеличение объема элементарной ячейки составляет  $\sim 2.5$  и  $\sim 4$  % для  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  с  $x = 2.7$  и  $4.3$  соответственно.

На рисунках 5.3.6 – 5.3.8 представлены снимки монокристалла  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$  и его гидроксида  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{BH}_{2.7}$ , полученные с помощью различных методов исследования, а именно СЭМ, АСМ и МСМ. Анализ всех полученных снимков (включая снимки доменной структуры) показывает, что поверхность исходного образца  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$  достаточно однородная и гладкая, в то время как поверхность гидрированного образца сильно разрушена под действием водорода. После процедуры гидрирования образец становится очень хрупким. С помощью АСМ на его поверхности удается идентифицировать структурные элементы на наноуровне в виде отдельных зерен и их конгломератов, размер которых варьируется от 100 до 500 нм. Установлено, что гидрирование приводит к увеличению намагниченности насыщения исходного образца  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$  (см. рисунок 5.3.9).

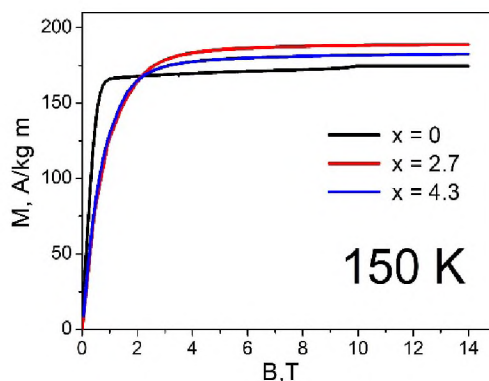


Рисунок 5.3.9. Полевые зависимости намагниченности  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ , где  $x = 0, 2.7, 4.3$ , измеренные при  $T = 150$  К.

Проведенный термомангнитный анализ показал, что температура Кюри также увеличивается в результате гидрирования  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$ , в то время как температура СПП, наоборот, уменьшается (см. рисунок 5.3.10).



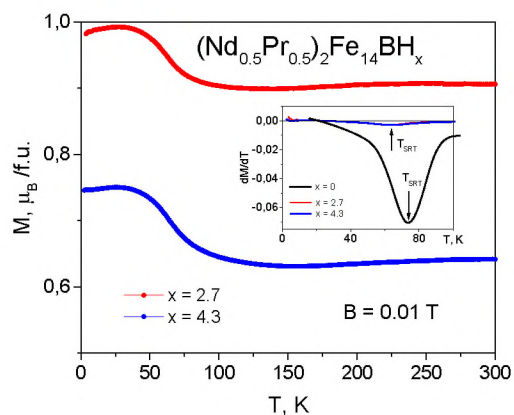


Рисунок 5.3.10. Термомагнитный анализ гидридов  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  ( $x = 2.7, 4.3$ ).

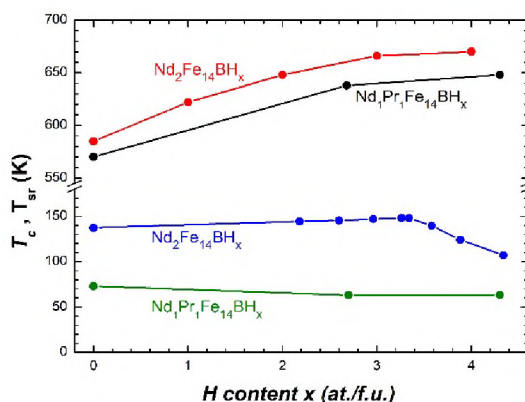


Рисунок 5.3.11. Магнитные фазовые диаграммы для систем  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  и  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ .

Используя экспериментальные данные, полученные в данной работе, а также известные литературные данные [91, 116], были построены магнитные фазовые диаграммы для двух систем  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  и  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ , которые представлены на рисунке 5.3.11. Видно, что влияние атомов внедрения (водорода) на температуру Кюри для этих систем практически одинаковое, в то время как влияние на температуру СПП для систем  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  и  $(\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  отличается существенным образом. Если в системе  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  с увеличением содержания водорода температура СПП сначала слегка возрастает (падение начинается только при  $x > 3.2$  ат. Н/форм. ед.), то в системе  $(\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ , она уменьшается уже при значении  $x = 2.7$  ат. Н/форм.ед. и сохраняется практически неизменной при более высокой концентрации водорода ( $x = 4.2$  ат. Н/форм.ед.).

В данной работе также проведены измерения МКЭ в области магнитных фазовых переходов как прямым, так и косвенным методами, подробно описанными в работах [45, 117-121].

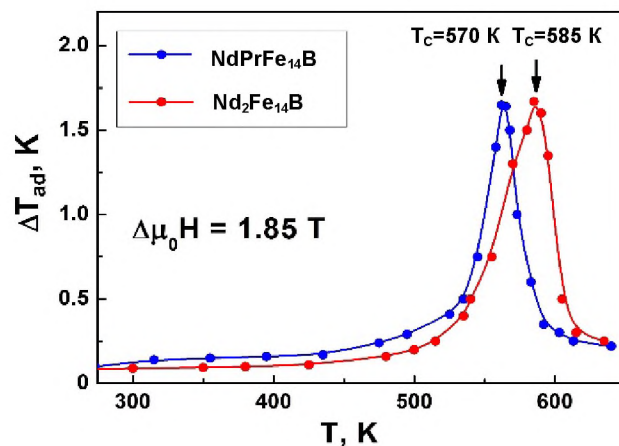


Рисунок 5.3.12. МКЭ в монокристаллах  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$  в области температуры Кюри.

На рисунке 5.3.12. показан МКЭ в монокристаллах  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$  и  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  в области температуры Кюри, измеренный прямым методом. Установлено, что в области температуры Кюри величина МКЭ максимальная и не зависит от состава:  $\Delta T_{\text{ад}} \approx 1.7$  К при изменении внешнего магнитного поля  $\Delta\mu_0 H = 1.85$  Тл как для  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , так и  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Обнаружено также, что в области СПП [122] внедрение атомов водорода в кристаллическую решетку соединений  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$  приводит к уменьшению магнитокалорического эффекта (см. рис. 5.3.12) благодаря, главным образом, увеличению объема элементарной ячейки и расстояний между магнитоактивными ионами.

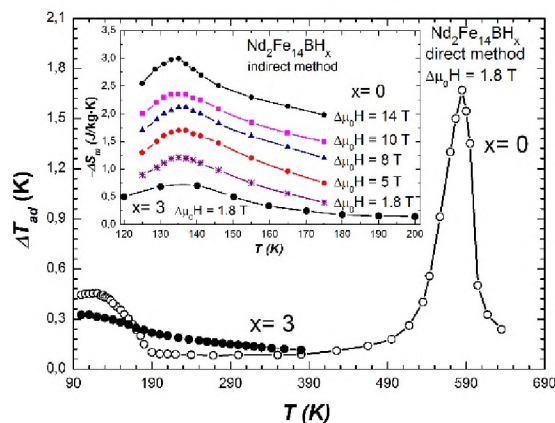


Рисунок 5.3.13. Магнитокалорический эффект в области магнитных фазовых переходов для монокристаллов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  ( $x = 0$  и  $3$ ), полученный прямым и косвенным методами.

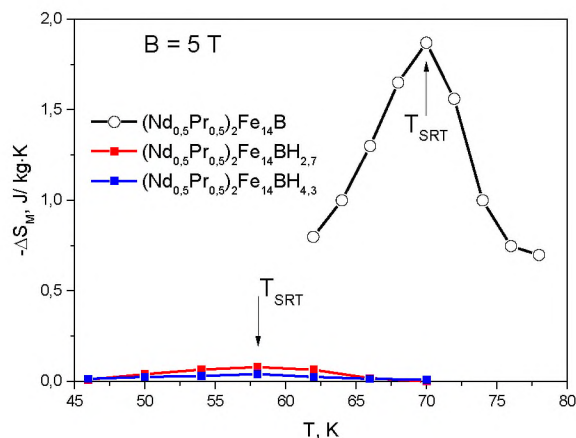


Рисунок 5.3.14. Магнитокалорический эффект в области спин-переориентационного перехода для  $Nd_1Pr_1Fe_{14}BH_x$  ( $x = 0, 2.7$  и  $4.2$ ), полученный косвенным методом.

В случае гидридов  $Nd_1Pr_1Fe_{14}BH_x$  ( $x = 2.7$  и  $4.2$ ) уменьшение МКЭ более значительное, чем для гидроксида  $Nd_2Fe_{14}BH_3$  из-за изменения структурного состояния образцов (уменьшения размера зерен до  $100 - 500$  нм). Действительно, в случае  $Nd_1Pr_1Fe_{14}BH_{2.7}$  и  $Nd_1Pr_1Fe_{14}BH_{4.2}$  гидрирование привело к разрушению монокристаллической структуры исходного образца  $Nd_1Pr_1Fe_{14}B$  (см. рисунок 5.3.8) и, как следствие, к исчезновению магнитокалорического эффекта в области спин-переориентационного фазового перехода.

#### 5.4 Результаты и выводы по главе 5.

1) Гидрирование оказывает значительное влияние на процессы намагничивания всех исследованных соединений типа  $R_2Fe_{14}B$  ( $R = Ho, Er$  и  $Tm$ ), а также составов, в которых половина атомов тяжелых РЗМ заменена на атомы Nd.

2) Для порошковых образцов  $Tm_2Fe_{14}BH_{5.5}$  и  $(Tm_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_{5.5}$  с максимальным содержанием водорода при измерении намагниченности  $M(H)$  в импульсных магнитных полях до  $60$  Тл удалось наблюдать процессы полного намагничивания и явление индуцированного внешним магнитным полем ферромагнитного состояния.

3) Установлено, что в соединении типа  $R_2Fe_{14}B$  ( $R = Ho, Er$  и  $Tm$ ) замещение половины атомов тяжелых РЗМ атомами легкого РЗМ неодима не приводит к изменению межподрешеточных обменных взаимодействий. В тоже самое время гидрирование соединений  $R_2Fe_{14}B$  и замещенных составов типа  $(R_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}B$  до максимальных

концентраций водорода 5.5 ат.Н/форм.ед. приводит к 30–35-ти % уменьшению обменного параметра.

4) Для монокристаллов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$  и их гидридов проведены комплексные исследования магнитных и магнитотепловых свойств. Обнаружено, что гидрирование приводит к увеличению температуры Кюри и уменьшению температуры спин-переориентационного перехода. Построены магнитные фазовые диаграммы.

5) В ходе прямых и косвенных измерений магнитотепловых свойств  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$  и их гидридов, установлено, что исходные составы при температуре Кюри демонстрируют одинаковый по величине МКЭ:  $\Delta T_{\text{ад}} \approx 1.7$  К при изменении внешнего магнитного поля  $\Delta \mu_0 H = 1.85$  Т. В области температуры СПП исходные составы демонстрируют максимумы МКЭ, которые превосходят по абсолютной величине значения МКЭ в гидридах. Уменьшение МКЭ гидрированных образцов связано с увеличением параметров элементарной ячейки, ее объема и межатомных расстояний.

5) В случае гидридов  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}_x\text{H}_x$  уменьшение МКЭ более значительное, чем для  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_x\text{H}_x$  из-за изменения структурного состояния образцов - значительного уменьшения размера зерен. Гидрирование привело к разрушению монокристаллической структуры исходного образца  $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

## Основные результаты и выводы

В диссертационной работе впервые проведено комплексное исследование магнитных и магнитотепловых свойств легированных водородом образцов гадолиния и многокомпонентных редкоземельных интерметаллидов с высоким содержанием железа в широком диапазоне температур от 4.2 до 800 К с применением магнитных полей до 60 - 80 Тл.

1. В монокристалле гадолиния, подвергнутого наводороживанию до состава твердого раствора  $\alpha\text{-GdH}_{0.15}$  при сохранении целостности образца, обнаружено изменение локальной анизотропии при заполнении атомами водорода пустот в гексагональной решетке, что обуславливает появление анизотропии магнитокалорического эффекта и оказывает значительное влияние на магнитострикционные константы, приводя к изменению не только их величины, но и знака.

2. Для монокристаллов  $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_1$  и  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.5}$  с максимальным содержанием водорода при измерении намагниченности в импульсных магнитных полях до 60 Тл удалось наблюдать явление индуцированного внешним магнитным полем ферромагнитного состояния. Используя теорию одноионной анизотропии по механизму кристаллического поля и теорию молекулярного поля, были уточнены параметры кристаллического поля и обменный параметр. Установлено, что в обоих случаях процессы гидрирования приводят к ослаблению межподрешеточных обменных взаимодействий вследствие увеличения расстояний между магнитоактивными ионами. Параметр кристаллического поля  $B_0^2$  увеличивается по абсолютной величине, а в случае гидрида  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.5}$  изменяет знак, что приводит к смене типа магнитной анизотропии в области низких температур с одноосной на плоскость осей легкого намагничивания.

3. Установлено, что при гидрировании монокристалла  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  до максимально высоких концентраций водорода ( $x = 5.5$  ат.Н/форм.ед.), когда наряду с октаэдрическими позициями водород заполняет тетраэдрические пустоты, которые он может покидать с течением времени (один год хранения при комнатной температуре и нормальном давлении), состояние гидрида  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.5}$  не является стабильным. Данная нестабильность приводит к изменению структурных и магнитных характеристик гидрида  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.5}$ , в отличие от гидрида  $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_1$ , который при тех же условиях

хранения показал полностью воспроизводящиеся магнитные свойства при сравнении с первоначальным состоянием после процедуры гидрирования.

4. Для порошковых образцов  $Tm_2Fe_{14}BH_{5.5}$  и  $(Tm_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_{5.5}$  с максимальным содержанием водорода при измерении намагниченности в импульсных магнитных полях до 60 Тл удалось наблюдать процессы полного намагничивания и явление индуцированного внешним магнитным полем ферромагнитного состояния.

5. Установлено, что в соединениях типа  $R_2Fe_{14}B$  ( $R = Ho, Er$  и  $Tm$ ) замещение половины атомов тяжелых РЗМ атомами легкого РЗМ (неодима) не приводит к изменению междоузельных обменных взаимодействий. В тоже самое время, гидрирование соединений  $R_2Fe_{14}B$  и замещенных составов типа  $(R_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}B$  до максимальных концентраций водорода 5.5 ат.Н/форм. ед. приводит к 30 – 35 % уменьшению обменного параметра.

6. Для монокристаллов  $Nd_2Fe_{14}B$ ,  $Nd_1Pr_1Fe_{14}B$  и их гидридов проведены комплексные исследования структуры, магнитных и магнитотепловых свойств. Обнаружено, что гидрирование приводит к увеличению температуры Кюри и уменьшению температуры спин-переориентационного перехода. Построены магнитные фазовые диаграммы. В ходе прямых и косвенных измерений магнитотепловых свойств  $Nd_2Fe_{14}B$  и  $Nd_1Pr_1Fe_{14}B$  и их гидридов, установлено, что исходные составы при температуре Кюри демонстрируют одинаковый по величине МКЭ:  $\Delta T_{ад} \approx 1.7$  К при изменении внешнего магнитного поля  $\Delta \mu_0 H = 1.85$  Тл. В области температуры СПП исходные составы демонстрируют максимумы МКЭ, которые превосходят по абсолютной величине значения МКЭ в гидридах. Уменьшение МКЭ гидрированных образцов связано с увеличением параметров элементарной ячейки, ее объема и межатомных расстояний.

7. В случае гидридов  $Nd_1Pr_1Fe_{14}BH_x$  уменьшение МКЭ более значительное, чем для гидридов  $Nd_2Fe_{14}BH_x$  из-за изменения структурного состояния образцов, уменьшения размера зерен до 100-500 нм. В  $Nd_1Pr_1Fe_{14}BH_{2.7}$  и  $Nd_1Pr_1Fe_{14}BH_{4.2}$  гидрирование приводит к разрушению монокристаллической структуры исходного образца  $Nd_1Pr_1Fe_{14}B$  и, как следствие, к уменьшению магнитокалорического эффекта в области магнитных фазовых переходов.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ  
в изданиях, рекомендованных ВАК:

- [A1] 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., Об основных закономерностях изменения магнитных характеристик соединения  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  при водородной обработке // Физика и химия обработки материалов, 2013, № 2, стр. 76-86.
- [A2] Burkhanov G.S., Kolchugina N.B., Tereshina E.A., Tereshina I.S., Politova G.A., Chzhan V.B., Badurski D., Chistyakov O.D., **Paukov M.**, Drulis H. and Havela L., Magnetocaloric properties of distilled gadolinium: Effects of structural inhomogeneity and hydrogen impurity // Appl. Phys. Lett., 2014, 104, 242402.
- [A3] Tereshina I.S., Chzhan V.B., Tereshina E.A., Khmelevskiy S., Burkhanov G.S., Ilyushin A.S., **Paukov M.A.**, Havela L., Karpenkov A.Yu, Cwik J., Koshkid'ko Yu S., Miller M., Nenkov K., Schultz L, Magnetostructural phase transitions and magnetocaloric effect in Tb-Dy-Ho-Co-Al alloys with a Laves phase structure. // Journal of Applied Physics, 2016, Vol. 120, p. 01390(1-10).
- [A4] Бурханов Г.С., Терёшина И.С., **Пауков М.А.**, Пелевин И.А., Никитин С.А., Бездушный Р., Дамианова Р., Терешина Е.А., Друлис Г., Магнитные фазовые диаграммы системы  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{-H}$  // Доклады академии наук, 2016, Т. 469, № 3, С. 315–318. (Англ. вер.) Burkhanov G.S., Tereshina I.S., **Paukov M.A.**, Pelevin I.A., Nikitin S.A., Bezdushnyi R., Damianova R., Tereshina E.A., Drulis H., Magnetic phase diagrams of the  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{-H}$  system. // Doklady Physical Chemistry, 2016, Vol. 469, p. 102-105.
- [A5] Бурханов Г.С., Терёшина И.С., Политова Г.А., Пелевин И.А., Кошкидько Ю.С., **Пауков М.А.**, Друлис Г., Магнитокалорический эффект в интерметаллических соединениях  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , допированных водородом. // Доклады Академии Наук, 2017, том 472, № 2, с. 268-271. (Англ. вер.) Burkhanov G.S., Tereshina I.S., Politova G.A., Pelevin I.A., Koshkidko Yu.S., **Paukov M.A.**, Drulis H., The magnetocaloric effect in hydrogen-doped  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  and  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  intermetallic compounds. // Doklady Physics, 2017, Vol. 62, p. 10-13.
- [A6] Tereshina I.S., Kostyuchenko N.V., Tereshina-Chitrova E.A., Skourski Y., Doerr M., Pelevin I.A., Zvezdin A.K., **Paukov M.**, Havela L., Drulis H.,  $\text{ThMn}_{12}$ -type phases for

- magnets with low rare-earth content: Crystal-field analysis of the full magnetization process // Scientific reports, 2018, v. 8, p. 3595.
- [A7] Politova G.A., Tereshina I.S., Gorbunov D.I., **Paukov M.A.**, Andreev A.V., Grechishkin R.M., Rogacki K., Magnetic and magnetocaloric properties of single crystal  $(\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  // Journal of Alloys and Compounds, 2018, Vol. 751, p. 283-288.
- [A8] Политова Г.А., Терёшина И.С., Каминская Т.П., **Пауков М.А.**, Добаткин С.В., Исследование методом атомно-силовой микроскопии морфологии поверхности сплавов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , полученных с помощью разных технологий. // Металлы, 2018, номер 5, стр. 1-8. (Англ. вер.) Politova G.A., Tereshina I.S., Kaminskaya T.P., **Paukov M.A.**, Dobatkin S.V., Atomic-Force Microscopic Study of the Surface Morphology of the  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Alloys Prepared by Various Techniques. // Russian Metallurgy (Metally), 2018, Vol. 2018, Issue 9, pp 859–866.
- [A9] Терешина И.С., Политова Г.А., Четырбоцкий В.А., Терешина-Хитрова Е.А., **Пауков М.А.**, Андреев А.В. Влияние гидрирования на магнитоstriction и магнитокалорический эффект в монокристалле гадолиния // Физика твердого тела, 2019, выпуск 2, стр. 230. (Англ. вер.) Tereshina I.S., Politova G.A., Chetyrbotskii V.A., Tereshina-Chitrova E.A., **Paukov M.A.**, Andreev A.V., Effect of Hydrogenation on Magnetostriction and Magnetocaloric Effect in Gadolinium Single Crystal // Physics of the Solid State, 2019, Vol. 61, Issue 2, pp 90–93.
- [A10] Politova G.A., Tereshina I.S., Kaminskaya T.P., Viryus A.A., **Paukov M.A.**, Lukin and A V Andreev A.A., Substituted  $(\text{Nd},\text{Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloys: structural features and magnetic properties // Journal of Physics: Conference Series, 2019, v. 1236, p. 012016-012016 (6).
- [A11] Tereshina I.S., Ivanov L.A., Tereshina-Chitrova E.A., Gorbunov D.I., **Paukov M.A.**, Havela L., Drulis H., Granovsky S.A., Doerr M., Gaviko V.S., Andreev A.V., Tailoring the ferrimagnetic-to-ferromagnetic transition field by interstitial and substitutional atoms in the R–Fe compounds // Intermetallics, 2019, v. 112, p. 106546.
- [A12] Tereshina I.S., Pyatakov A.P., Tereshina-Chitrova E.A., Gorbunov D.I., Skourski Yu., Law J.M., **Paukov M.A.**, Havela L., Doerr M., Zvezdin A.K., Andreev A.V., Probing the exchange coupling in the complex modified Ho-Fe-B compounds by high-field magnetization measurements // AIP Advances, 2018, v. 8, p. 125223.
- [A13] Ovchenkova I.A., Tereshina I.S., Bogdanov A.E., Tereshina-Chitrova E.A., **Paukov M.A.**, Gorbunov D.I., Nikitin S.A., The tremendous influence of hydrogenation on magnetism of  $\text{NdMnGe}$  // Intermetallics, 2019, v. 115, p. 106619.



## Благодарности

В заключении я хотел бы выразить огромную искреннюю признательность научному руководителю д.ф.-м.н. Терёшиной Ирине Семёновне за предложенную тему, руководство диссертационной работой, многочисленные дискуссии, очень внимательное отношение и неоценимую помощь на всех этапах выполнения работы.

Хочу выразить благодарность сотрудникам Лаборатории Новых Магнитных Материалов Балтийского Федерального университета им. И. Канта и отдельную благодарность руководителю лаборатории Родионовой Валерии Викторовне, а также Барабан Ирине Анатольевне.

Очень признателен сотрудникам лаборатории ИМЕТ РАН.

Отдельно хотелось бы отметить неоценимый вклад в работу Политовой Галины Александровны, Чжан Викторией Борисовны и Пелевина Ивана Алексеевича.

Хочу также поблагодарить сотрудников МГУ и отдельно отметить вклад Каминской Татьяны Петровны.

Хочу выразить благодарность сотрудникам Карлова университета и лаборатории низких температур г. Праги и отдельно поблагодарить Андреева Александра Владимировича за выращенные монокристаллы и Терёшину-Хитрову Евгению Александровну за неоценимую помощь при измерениях и написании статей.

Отдельно поблагодарить профессоров Ladislav Havela г. Прага, Чехия, и Henryk Drulis г. Вроцлав, Польша, за помощь при гидрировании образцов.

Хочу поблагодарить сотрудников Лаборатории сильных магнитных полей г. Дрезден, Германия, за помощь в проведении высокополевых измерений и отдельно Горбунова Дениса Игоревича.

Огромное спасибо всем-всем соавторам за обсуждение экспериментальных данных и написание статей.

И самая большая благодарность моей маме, Зацаринной Нине Ивановне.

## Список цитируемой литературы

- [1] Wiesinger G., Hilscher G. Chapter Five Magnetism of Hydrides // *Handb. Magn. Mater.*, 2007, Т. 17, С. 293–456.
- [2] Pourarian F. Review on the influence of hydrogen on the magnetism of alloys based on rare earth-transition metal systems // *Phys. B Condens. Matter.*, 2002, Т. 321, № 1–4, С. 18–28.
- [3] Уманский Я.С., Скаков Ю.А. Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов: Учебник для вузов. // М.: Атомиздат, 1978, с. 352.
- [4] Batlaeva T.A., Kuznetsova P.I. THORIUM-BASE AND URANIUM-BASE ALLOYS. STRUCTURE OF ALLOYS OF THORIUM WITH GADOLINIUM, DYSPROSIUM, AND SCANDIUM // *Physical Chemistry of Alloys and Refractory Compounds of Thorium and Uranium*, translated from *Fiziko-Khimiya Splavov i Tugoplavkikh Soedinenii s Toriem i Uranom*, 1972, p. 1-5.
- [5] Burov I.V., Terekhova V.F., Savitskii E.M. ALLOYS OF GADOLINIUM WITH TERBIUM AND ERBIUM // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, translated from *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 1964, v. 9, p. 1100-1101.
- [6] Norman M., Harris I.R., Raynor G.V. THE LATTICE SPACINGS OF THORIUM-RICH SOLID SOLUTIONS WITH PRASEODYMIUM, SAMARIUM, GADOLINIUM AND ERBIUM // *Journal of the Less-Common Metals*, 1966, v. 11, p. 395-402.
- [7] Beaudry B.J., Daane A.H. THE Sc-Gd SYSTEM // *Journal of the Less-Common Metals*, 1964, v. 6, p. 322-325.
- [8] Spedding F.H., Valletta R.M., Daane A.H. Some Rare-Earth Alloy Systems. I. La-Gd, La-Y, Gd-Y // *ASM (American Society for Metals) Transactions Quarterly*, 1962, v. 55, p. 483-491.
- [9] Bruzzone G., Fornasini M.L., Merlo F., THE GADOLINIUM-CADMIUM SYSTEM // *Journal of the Less-Common Metals*, 1971, v. 25, p. 295-301.
- [10] Wakabayashi I., Kobayashi H., Nagasaki H., Minomura S. The Effect of Pressure on the Lattice Parameters. Part I. PbS and PbTe. Part II. Gd, NiO, and  $\alpha$ -MnS // *Journal of the Physical Society of Japan*, 1968, v. 25, p. 227-233.
- [11] Tissot L., Blaise A. Magnetic and Crystallographic Properties of Pr-Gd Alloys // *Journal of Applied Physics*, 1970, v. 41, p. 1180-1182.

- [12] Sweger D.M., Segnan R., Rhyne J.J. Temperature dependence of hyperfine interactions in Dy-Gd alloys // *Physical Review B: Solid State*, 1974, v. 9, p. 3864-3870.
- [13] Novy V.F., Vickery R.C., Kleber E.V., Gadolinium-Nickel System // *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, 1961, v. 221, p. 585-588.
- [14] Wang R., Formation of Metastable Low Temperature Allotropic Solid Solutions in Rare Earth-Zirconium Systems // *Metallurgical Transactions*, 1972, v. 3, p. 1213-1221.
- [15] Vajda P., Andre G., Commensurate and incommensurate magnetic structures in rare-earth hydrides // *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, Vol. 326, P. 151 –156.
- [16] Диаграммы состояния двойных металлических систем. // Под редакцией академика РАН Лякишева Н.П.. Москва – Машиностроение, 1997, том 2, стр. 371, 687.
- [17] Mueller William M., in *Metal Hydrides* ed. by William M. Mueller, James P. Blackledge, George G. Libowitz. Chapter 9 – The Rare-Earth Hydrides. // *ACADEMIC PRESS* New York and London, 1968, Pages 384–440.
- [18] Vajda P., in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, // edited by K. A. Gschneidner, Jr., and Le. Roy Eyring (North-Holland, Amsterdam; 1995), Vol. 20, p. 207-291.
- [19] Blaschko O., Krexner G., Pleschiutchnig J., Ernst G., Daou J.N. and Vajda P., Hydrogen ordering in  $\alpha$ -LuD<sub>x</sub> investigated by diffuse neutron scattering // *Phys. Rev. B*, 1989, Vol. 39, p. 5605.
- [20] Sturdy G.E. and Mulford R.N.R, The Gadolinium-Hydrogen System // *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, v. 78, P. 1083–1087.
- [21] Yayama H., Tomokiyo A., Magnetic property of gadolinium hydrides. // *Advances in Cryogenic Engineering (Materials)*, edited by F. R. Fickett and R. P. Reed (Plenum Press, New York, 1992), Vol. 38, p. 293-298.
- [22] Li Z.W., Zhou X.Z., Morrish A.H. Mössbauer studies of YTi(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>11</sub> (M = Co, and Ni), // *J. Appl.Phys.*, 1991, v. 69, № 8, p. 5602-5604.
- [23] Burzo E., Chelkowski A., Kirchmayr H.R., In *Magnetic properties of metals*, ed. H.P.J.Wijn, Landolt-Börnstein, Springer, Berlin, New Series, 1990, v. 19d2, 469 p.
- [24] Isnard O., Miraglia S., Soubeyroux J.L., Fruchart D., Stergiou A., Neutron diffraction study of the structural and magnetic properties of the R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>H<sub>x</sub>(D<sub>x</sub>) ternary compounds (R = Ce, Nd and Ho). // *J. Less-Common Met.*, 1990, V. 162, P. 273-280.

- [25] 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., Neutron diffraction study of ternary nitrides of the type  $R_2Fe_{17}N_x$ , // *J. Appl. Phys.* – 1991. – V. 70. – № 10. – P. 6018-6020.
- [26] Miraglia S., Soubeyroux J.L., Kolbeck C., Isnard O., Fruchart D., Guillot M., Structural and magnetic properties of ternary nitrides  $R_2Fe_{17}N_x$  ( $R = Nd, Sm$  // *J. Less-Common Met.*, 1991, V. 171, P. 51-61.
- [27] Herbst J.F., Croat J.J., Yelon W.B. Structural and magnetic properties of  $Nd_2Fe_{14}B$ . // *J. Appl. Phys.*, 1985, V.57, P. 4086-4090.
- [28] Slater, J.C. Note on Hartree's Method. // *Phys. Rev.*, 1930, V. 35, P. 509.
- [29] Obbade S., Miraglia S., Wolfers P., Soubeyroux J.L., Fruchart D., Lera F., Rillo C., Malaman B., le Caer, Structural and magnetic study of  $Ho_2Fe_{14}BH_x$  ( $x=0-3.1$ ). // *J. Less-Common Met.*, 1991, v. 171, p. 71.
- [30] Dalmas de Reotier P., Fruchart D., Pontonnier L., Vaillant F., Wolfers P., Yaouanc A., Coey J.M.D., Fruchart R., L'heritier PH., Structural and magnetic properties of  $RE_2Fe_{14}BH(D)_x$ ;  $RE = Y, Ce, Er$ . // *J. Less-Common Met.*, 1987, v. 129, p. 133.
- [31] Tereshina E.A., Tereshina I.S., Kuz'min M.D., Skourski Y., Doerr M., Chistyakov O.D., Telegina I.V. and Drulis H., Variation of the intersublattice exchange coupling due to hydrogen absorption in  $Er_2Fe_{14}B$ : a high-field magnetization study, // *J. Appl.Phys.*, 2012, v. 111, 093923.
- [32] Liu J., Gottschall T., Skokov K.P., Moore J.D., Gutfleisch O., Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions, // *Nature Materials*, 2012, v. 11, p. 620-626.
- [33] Белов К.П., Левитин Р.З., Никитин С.А., Ферро- и антиферромагнетизм редкоземельных металлов // *Успехи физических наук.*, 1964, Т. 82, С. 449-498.
- [34] Coey J.M.D., Callagher K., Skumryev V., Alternating current susceptibility of a gadolinium crystal // *J. Appl. Phys.*, 2000, Vol. 87, P. 7028-7030.
- [35] Jensen J., Mackintosh A.R., Rare earth magnetism: structure and excitations // Oxford: Clarendon Press, 1991, 403 p.
- [36] Thoburn W. C., Legvold S., and Spedding F. H., Magnetic properties of terbium metal // *Phys. Rev.*, 1958, Vol. 112, P. 56-58.
- [37] Вонсовский С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро-, и ферримагнетиков. // М.: Наука, 1971
- [38] Cable J.M., Wollan E.O. Neutron diffraction study of the magnetic behavior of gadolinium. *Phys. Rev.*, 1968, V. 165, N 2, P. 733-734.

- [39] Dan'kov S.Yu., Tishin A.M., Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K.A., Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium // *Phys. Rev. B*, 1998, Vol. 57, P. 3478-3490.
- [40] Nigh H.E., Legvold S., and Spedding F., Magnetization and electrical resistivity of gadolinium single crystals, *Physical Review*, 1963, vol. 132, no.3, p. 1092-1097.
- [41] Grosshans W.A., Holzapfel W.B., Atomic volumes of rare-earth metals under pressures to 40 GPa and above *Phys. Rev. B*, 1992, V. 45, P. 5171-5178.
- [42] Mito Masaki, Matsumoto Kazuya, Komorida Yuki, Deguchi Hiroyuki, Takagi Seishi, Tajiri Takayuki, Iwamoto Tomoharu, Kawae Tatsuya, Tokita Masahiko, Kazuyoshi Takeda, Volume shrinkage dependence of ferromagnetic moment in lanthanide ferromagnets gadolinium, terbium, dysprosium, and holmium // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, V. 70, P. 1290–1296.
- [43] Никитин С.А., Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов // М.: МГУ, 1989. с.247.
- [44] Chernyshov A.S., Tsokol A.O., Tishin A.M., Gschneidner K.A. Jr. and Pecharsky V.K., Magnetic and magnetocaloric properties and the magnetic phase diagram of single-crystal dysprosium // *Phys. Rev. B.*, 2005, v. 71, 184410 (1-17).
- [45] Tishin A.M. and Spichkin Y.I., *The magnetocaloric Effect and its Applications* // 1<sup>st</sup> ed. Institute of Physics, New York, 2003. P. 285.
- [46] Zverev V.I., Tishin A.M., Chernyshov A.S., Mudryk Ya., Gschneidner Jr. K.A. and Pecharsky V.K., Magnetic and magnetothermal properties and the magnetic phase diagram of high purity single crystalline terbium along the easy magnetization direction // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2014, v. 26, p. 066001 (7pp).
- [47] Gschneidner Jr. K.A., and Pecharsky V.K., The influence of magnetic field on the thermal properties of solids, // *Mater. Sci. Engin. A*, 2000, v. 287, P. 301-310.
- [48] Dobrich F., Kohlbrecher J., Sharp M., Eckerlebe H., Birringer R., and Michels A., Neutron scattering study of the magnetic microstructure of nanocrystalline gadolinium // *Phys. Rev. B*, 2012, v. 85, p. 094411.
- [49] Zeng Hong, Wu Ying, Zhang Jiuxing, Kuang Chunjiang, Yue Ming, Zhou Shaoxiong, Grain size-dependent electrical resistivity of bulk nanocrystalline Gd metals // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, 2013, v. 23, p. 18-22.
- [50] Michels D., Krill C.E., and Birringer R., Grain-size-dependent Curie transition in nanocrystalline Gd: the influence of interface stress // *J. Magn. Magn. Mater.*, 2002, v. 250, p. 203-211.

- [51] Mathew S.P., Kaul S.N., Nigam A.K., Probst A.-C., and Birringer R., Magnetic irreversibility, spin-wave excitations and magnetocaloric effect in nanocrystalline Gadolinium // *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2010, v. 200, p. 072047.
- [52] Taskaev S.V., Kuz'min M.D., Skokov K.P., D.Yu. Karpenkov, Pellenen A.P., Buchelnikov V.D., and Gutfleisch O., Giant induced anisotropy ruins the magnetocaloric effect in gadolinium // *J. Magn. Magn. Mater.*, 2013, v. 331, p. 33-36.
- [53] Qi Q., Skomski R., Coey J.M.D., Strong ferromagnet: Curie temperature and density of states, // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1994, v. 6, p. 3245-3252.
- [54] Sakuma A., Self-consistent band calculation for YFe<sub>11</sub>Ti and YFe<sub>11</sub>TiN, // *J. Phys. Soc. Jap.*, 1992, v. 61, № 11, p. 4119-4124.
- [55] Jaswal S.S., Yelon W.E., Hadjipanayis G.C., Wang Y.Z., Sellmyer D.J., Electronic and magnetic structure of the rare-earth compounds: R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> // *Phys. Rev.Lett.*, 1994, v. 67, № 5, p. 644-647.
- [56] Qi Q., Li Y.P., Coey J.M.D., Gas-phase interstitially modified intermetallics R(Fe<sub>11</sub>Ti)Z<sub>1-X</sub>: II. 3d magnetizatuin of the compounds Y(Fe<sub>11</sub>Ti)Z<sub>1-X</sub> (Z = N,C) // *J. Phys. Condens. Matter*, 1992, v. 4, p. 8209-8220.
- [57] Yang J., Mao W., Yang Y., Ge S., Chen D., Ab initio calculation of interstitial-atom effects in YFe<sub>10</sub>Mo<sub>2</sub>X (X = E, H, B, C, N, O, F) // *Phys.Rev. B*, 1997, v. 56, № 24, p. 15647-15653.
- [58] Кондорский Е.И., Зонная теория магнетизма // Москва: Изд-во МГУ, 1976, с.134.
- [59] Андреев А.В., Дерягин А.В., Кудреватых Н.В., Мушников Н.В., Реймер В.А., Терентьев С.В., Магнетизм соединений Y<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B и их гидридов // *Журнал exper. и теор. физики*, 1986, т. 90, № 3, с. 1024-1029.
- [60] Yang J., Dong S., Mao W., Xuan P., Yang Y., Structural and magnetic properties of H and N modified Y(Fe,M)<sub>12</sub> compounds (M = Ti, V, Mo, Cr, W) // *Physica B*, 1995, v. 205, p. 341-345.
- [61] Hu J., Mei L., Luan K., Li H., Wang Z., Effects of volume expansion and electron correlation in some R(Fe,M)<sub>12</sub> compounds (M = Nb, Ti, V) and their nitrides // *J. Alloys Comp.*, 1998, v. 264, p. 54-58.
- [62] Kamarad J., Garca-Landa B., Mikulina O., Arnold Z., Ibarra M.R., Algarabel P.A., Pressure effect on magnetic properties of R(FeM)<sub>12</sub> single crystals (R=rare earth, M=Ti,Mo) // *J. Magn. Magn. Mater.*, 2001, v. 226-230, p. 1446-1448.

- [63] Никитин С.А., Иванова Т.И., Терешина И.С., Влияние подрешетки редкоземельного металла на магнитную анизотропию монокристаллов  $RFe_{11}Ti$  ( $R = Y, Sm, Tb$ ) // Неорганические материалы, 1998, т. 34, № 5, с. 1-5.
- [64] Tereshina I.S.,  $RFe_{11}Ti$  materials: Intrinsic magnetic properties, in "Non-linear Electromagnetic Systems" // eds. P. Di Barba and A. Savini, IOS Press, 2000, v. 18 p. 39-42.
- [65] Никитин С.А., Терешина И.С., Вебецкий В.Н., Саламова А.А., Влияние элементов внедрения: водорода и азота на магнитные свойства соединений  $RFe_{11}Ti$  // Известия РАН, сер. Металлы, 2001, № 1, стр. 86-89.
- [66] Nikitin S.A., Tereshina I.S., Verbetsky V.N., Salamova A.A., Transformations of magnetic phase diagram as a result of insertion of hydrogen and nitrogen atoms in crystalline lattice of  $RFe_{11}Ti$  compounds // J. Alloys and Compounds, 2001, v. 316, p. 46-50.
- [67] Fujii H., Sun H., Interstitially modified intermetallics of rare earth - 3d elements, in Handbook of Magnetic Materials // ed. Buschow K.H.J., 1995, v. 9, ch. 3, ser. Ferromagnetic materials, p. 304-404.
- [68] Coey J.M.D., Hong Sun, Hurley D.P.F., Intrinsic magnetic properties of new rare-earth iron intermetallic series // J.Magn.Magn.Mater., 1991, v. 101 p. 310-316.
- [69] Nikitin S.A., Tishin A.M., Kuz'min M.D., Spichkin Yu.I., A pressure-induced magnetic phase transition in  $Y_2Fe_{17}$  intermetallic compounds // Phys. Lett. A, 1991, v. 153, p. 155 - 161.
- [70] Tereshina I.S., Nikitin S.A., Verbetsky V.N., Salamova A.A., Transformations of magnetic phase diagram as a result of insertion of hydrogen and nitrogen atoms in crystalline lattice of  $R_2Fe_{17}$  compounds // J. Alloys and Compounds, 2002, v. 336, p. 36-40.
- [71] Herbst J.F.  $R_2Fe_{14}B$  materials: Intrinsic properties and technological aspects // Rev. of Modern Phys., 1991, V. 63, P. 819-898.
- [72] Givord D., Li H.S., Perrier de la Bathie R. Magnetic properties of  $Y_2Fe_{14}B$  and  $Nd_2Fe_{14}B$  single crystals. // Solid State Commun., 1984, V. 51, P. 857.
- [73] Sagawa M., Fujimura S., Yamamoto H., Matsuura Y. Magnetic properties of rare-earth-iron-boron permanent magnet materials. // J. Appl. Phys, 1985, V. 57, P. 4094-4096.
- [74] Андреев А.В., Барташевич М.И., Дерягин А.В., Задворкин С.М., Тарасов Е.Н., Терентьев С.В. Кристаллическая структура и магнитные свойства  $Nd_2Fe_{14}B$ . // Докл. АН СССР, 1985, Т. 283, С. 1369-1371.

- [75] Никитин С.А., Иванова Т.И., Пастушенков Ю.Г., Золотухин О.А. Магнитная анизотропия, магнитный гистерезис и доменная структура моно-кристалла  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . // Физика магнитных материалов, Тверь, 1990, С. 56-67.
- [76] Tokuhara K., Otsu Y., Ono F., Yamada O., Sagawa M., Matsuura Y. Magnetization and torque measurements on  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  single crystals. // J. Appl. Phys., 1986, V. 59, P. 873.
- [77] Durst K.-D., Kronmüller Determination of intrinsic magnetic material parameters of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  from magnetic measurements of sintered  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  magnets. // J. Magn. Magn. Mater., 1986, V. 59, P. 86-94.
- [78] Coey J.M.D. Intrinsic magnetic properties of compounds with the  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  structure // J. Less-Common Met., 1986, V. 126, P. 21-34.
- [79] Кудреватых Н.В., Спонтанная намагниченность, магнитокристаллическая анизотропия и анизотропная магнитострикция редкоземельных соединений на основе железа и кобальта. // Дисс. докт. физ.-мат. Наук, Екатеринбург, 1994, с. 321
- [80] Cadogan J.M., Coey J.M.D., Crystal fields in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  // Phys. Rev. B, 1984, V. 30, P. 7326-3727.
- [81] Cadogan J.M., Relative strengths of second-order crystal-field interactions in  $\text{R}_2\text{M}_{14}\text{B}$  ( $\text{R} = \text{Nd, Pr}$ ;  $\text{M} = \text{Fe, Co}$ ) // J. Less-Common Met., 1988, V. 144, P. L15.
- [82] Pique C., Burriel R., Bartolome J. Spin-reorientation phase transitions in  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\text{R} = \text{Y, Nd, Ho, Er, Tm}$ ) investigated by heat capacity measurements. // J. Magn. Magn. Mater., 1996, V. 154, P. 71-82.
- [83] Kuzmin M.D., Linear theory of magnetocrystalline anisotropy and magnetostriction in exchange-dominated 3d-4f intermetallics. // Phys. Rev. B, 1992, v. 46, P. 8219-8226.
- [84] Leonowicz M., Heisz S., Hilscher G. The effect of Al addition on the magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets. // J. de Physique, 1988, V. 49, C 8-609-610.
- [85] Grieb B., Henig E., Martinek G., Stadelmaier H., Petzow G., Phase relations and magnetic properties of new phases in the Fe-Nd-Al and Fe-Nd-C systems and their influence on magnets. // IEEE Trans. Magn., 1990, V. 26, P. 1367-1369.
- [86] Zhou S., Johansson P., Savage S.J., Cui L. Effect of Ga, Si and Nb additions on the phases and magnetic properties of melt-spun Nd-Fe-B alloys. // IEEE Trans. Magn., 1990, V. 26, P. 1739-1741.
- [87] Friedt J.M., Vasquez A., Sanchez J.P., Hertier P.L., Fruchart R. Magnetism and crystal field properties of the  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  alloys ( $\text{R} = \text{Y, Ce, Dy, Er}$ ) from Mössbauer spectroscopy. // J. Phys.: F: Met. Phys., 1986, V. 16, P. 651-667.



- [88] Burkhanov G.S., Tereshina I.S., Kolchugina N.B., Chistyakov O.D., Tereshina E.A., Drulis H., Palewski T., Magnetic parameters of  $R_2Fe_{14}B$ -H systems based on high-purity rare-earth metals // in Proceeding of "Moscow International Symposium on Magnetism (MISM)", 2005, стр. 228-231.
- [89] Pourarian F., Review on the influence of hydrogen on the magnetism of alloys based on rare earth-transition metal systems // *Phys. B Condens. Matter.*, 2002, v. 321, p. 18-28.
- [90] Терешина Е.А., Терешина И.С., Влияние гидрирования на магнитные и магнитоупругие свойства соединений  $R_2Fe_{14}B$  ( $R = Nd, Gd, Er$  и  $Lu$ ) // *Физика твердого тела*, 2006, т. 48, вып. 3, стр. 479-484.
- [91] Kuz'min M.D., Garcia L.M., Plaza I., Bartolome J., Fruchart D., Buschow K.H.J., Spin reorientation transitions in  $R_2Fe_{14}ZH_x$  ( $Z = B, C$ ) compounds // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1995, v. 146, p. 77-83.
- [92] John C. Slater: Cohesion in Monovalent // *Metals. Phys. Rev.*, 1930, V. 35, P. 509–529.
- [93] Li J.P., de Boer F.R., de Chatel P.F., Coehoorn R., Bushow K.H.J., On the 4f-3d exchange interaction in intermetallic compounds // *J. Magn.Magn.Mater.*, 1994, v. 132, p. 159-179.
- [94] Неель Л., Антиферромагнетизм // М: ИЛ, 1956, с. 487.
- [95] Тикадзуми С., Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения // Пер. с англ., Москва: "МИР", 1987, с. 420
- [96] Franse J.J.M., de Vries G., The magnetocrystalline anisotropy energy of nickel // *Physica*, 1968, v. 39, p. 477-498.
- [97] Darby M.I., Isaac E.D., Magnetocrystalline anisotropy of ferro- and ferrimagnetics // *IEEE Trans. Magn.*, 1974, v. MAG-10, p 259-304
- [98] Doring W., The direction dependence of crystal energy // *Ann. Physic*, 1958, Series 7, v. 1, p. 102-105.
- [99] Zherlitsyn S., Wustmann B., Herrmannsdörfer T., Wosnitza J. Status of the pulsed-magnet-development program at the Dresden high magnetic field laboratory. // *IEEE Trans. Appl. Supercond*, 2012, V. 22, P. 4300603.
- [100] Skourski Y., Kuz'min M.D., Skokov K.P., Andreev A.V., Wosnitza J. High-field magnetization of  $Ho_2Fe_{17}$ . // *Phys. Rev. B.*, 2011, V. 83, P. 214420.
- [101] Skourski Y., Skokov K.P., Müller K.-H., High-field magnetization measurements on  $Er_2Fe_{17}$  single crystals. // *Phys. Rev. B.*, 2007, V. 75, P. 184439.

- [102] Andreev A.V., Kuz'min M.D., Narumi Y., Skourski Y., Kudrevatykh N.V., Kindo K., de Boer F.R., and Wosnitza J., High-field magnetization study of a  $Tm_2Co_{17}$  single crystal // *Phys. Rev. B*, 2010, v. 81, p. 134429.
- [103] Tereshina E.A., Khmelevskiy S., Politova G., Kaminskaya T., Drulis H., Tereshina I.S., Magnetic ordering temperature of nanocrystalline Gd: enhancement of magnetic interactions via hydrogenation-induced “negative” pressure // *Nature Scientific Report*, 2016, v. 6, p. 22553.
- [104] Bozorth R.M., Wakiama T., Magnetostriction and Anomalous Thermal Expansion of Single Crystals of Gadolinium // *J. Phys. Soc. Jpn*, 1963, v. 18, p. 97-106.
- [105] Белов К.П., Белянчикова М.А., Левитин Р.З., Никитин С.А., Редкоземельные ферро и антиферромагнетики // *Наука, М.*, 1965, с. 319.
- [106] Kostyuchenko N.V., Zvezdin A.K., Tereshina E.A., Skourski Y., Doerr M., Drulis H., Pelevin I.A., Tereshina I.S., High-field magnetic behavior and forced-ferromagnetic state in an  $ErFe_{11}TiH$  single crystal // *Phys. Rev. B*, 2015, v. 92, p. 104423(5).
- [107] Fujii H. and Sun H. // in *Handbook of Magnetic Materials*, edited by K. H. J Buschow (Elsevier, Amsterdam, 1995), v. 9, p. 304.
- [108] Пелевин И.А. Влияние элементов внедрения на структуру и магнитные свойства редкоземельных соединений с высоким содержанием железа // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, 2017, С. 131.
- [109] Tereshina E.A., Skourski Kuzmin Y., Doerr M., Iwasieczko W., Wosnitza J., Tereshina I.S., Forced-ferromagnetic state in a  $Tm_2Fe_{17}H_5$  single crystal // *J. Phys. Condens. Matter.*, 2017, T. 29, № 24, C. 24LT01
- [110] 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., and Kindo K. High magnetic field study of the  $Tm_2Fe_{17}$  and  $Tm_2Fe_{17}D_{3.2}$  compounds // *Phys. Rev. B.*, 2013, T. 88, № 17, C. 174406.
- [111] Skourski Y., Bartolomé J., Kuz'min M.D., Skokov K.P., Bonilla M., Gutfleisch O., Wosnitza J., High-Field Transitions in  $ErFe_{11}Ti$  and  $HoFe_{11}Ti$  Single Crystals // *J. Low Temp. Phys.*, 2013, v. 170 (5-6), p. 307–312.
- [112] Kato H., Lim D. W., Yamada M., Nakagawa Y., Katori H. A., and Goto T. Field-induced phase transitions in ferrimagnetic  $R_2Fe_{14}B$  in ultra-high magnetic fields // *Phys. B Condens. Matter.*, 1995, T. 211, № 1–4, C. 105–107.

- [113] Liu J.P., F.R. de Boer, P.F. de Châtel, Coehoorn R., Buschow K.H.J. On the 4f-3d exchange interaction in intermetallic compounds // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1994, T. 132, № 1–3, C. 159–179.
- [114] Tereshina I.S., Pelevin I.A., Tereshina E.A., Burkhanov G.S., Rogacki K., Miller M., Kudrevatykh N.V., Markin P.E., Volegov A.S., Grechishkin R.M., Dobatkin S.V., Schultz L. Magnetic hysteresis properties of nanocrystalline (Nd,Ho)-(Fe,Co)-B alloy after melt spinning, severe plastic deformation and subsequent heat treatment // *J. Alloys Compd.*, 2016, T. 681, C. 555–560.
- [115] Franco V., Conde A., Pecharsky V.K. and Gschneidner K.A., Field dependence of the magnetocaloric effect in Gd and  $(\text{Er}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{Al}_2$ : Does a universal curve exist? // *EPL*, 2007, v. 79, p. 47009.
- [116] Bezdushnyi R., Damianova R., Tereshina I.S., Pankratov N.Yu, Nikitin S.A., Hydrogen Absorption and its Effect on Magnetic Properties of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, Vol. 453, P.226-230.
- [117] Pecharsky V.K., Gschneidner K.A., Magnetocaloric effect from indirect measurements: magnetization and heat capacity // *J. Appl. Phys.*, 1999, v. 86, p. 565-575.
- [118] Tishin A.M.. Magnetocaloric effect in strong magnetic fields // *Cryogenics.*, 1990, Vol. 30 (2), P. 127-136.
- [119] Kuz'min M.D. and Tishin A.M., Magnetocaloric effect. Part 1: An introduction to various aspects of theory and practice // *Cryogenics.*, 1992, Vol. 32, P. 545-558.
- [120] Gschneidner Jr. and Pecharsky V.K., The influence of magnetic field on the thermal properties of solids // *Mater. Sci.Eng.A.*, 2000, Vol. 287, P. 301-310.
- [121] Кошкидько Ю.С. Анизотропия магнитокалорического эффекта монокристаллов соединений 3d- и 4f-металлов в области магнитных фазовых переходов // Дис. канд. физ.-мат. наук. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011, с. 162
- [122] . Kim B., Kim M.J., Han-min Jin, Kim T.K., Spin reorientation and magnetocrystalline anisotropy of  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, T. 191, № 1–2, C. 133–136.