

На правах рукописи



Пауков Михаил Алексеевич

МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ГИДРИРОВАННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Специальность 01.04.11 Физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Калининград 2019

Работа выполнена в лаборатории новых магнитных материалов Института физико-математических наук и информационных технологий ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта»

Научный руководитель доктор физико-математических наук
Терёшина Ирина Семёновна

Официальные оппоненты: **Ховайло Владимир Васильевич**,
доктор физико-математических наук, доцент,
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
профессор кафедры функциональных наносистем
и высокотемпературных материалов

Алиев Ахмед Магомедович,
кандидат физико-математических наук, ФГБУН
«Дагестанский федеральный исследовательский
центр Российской академии наук», заведующий
лабораторией физики низких температур и
магнетизма

Ведущая организация Общество с ограниченной ответственностью
«Перспективные магнитные технологии и
консультации»

Защита состоится «27» декабря 2019 г. в 12:30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.263.09 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35. ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская, 16/31 и на сайте в сети Интернета: <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.263.09

Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Известно, что водород достаточно легко проникает в кристаллическую решетку 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 магнострикцию 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 структура добавка). На основе данных соединений получают современные высокоэнергетические постоянные магниты ($Nd_2Fe_{14}B$ и $Sm_2Fe_{17}N_3$), которые успешно эксплуатируются в различных областях промышленности. Соединения типа $R(Fe,T)_{12}$ 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 $R(Fe,T)_{12}$ поглощают только один атом водорода на формульную единицу (ат.Н/форм.ед.), в то время как максимальное количество водорода в соединениях

R_2Fe_{17} и $R_2Fe_{14}B$ 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 подрешетками 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 тяжелые 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 $\alpha-GdH_x$, интерметаллические соединения $TmFe_{11}Ti$, Tm_2Fe_{17} и $(R,Nd)_2Fe_{14}B$ ($R - Pr, Ho, Er$ и Tm) и их гидриды $TmFe_{11}TiH_x$, $Tm_2Fe_{17}H_x$ и $(R,Nd)_2Fe_{14}BH_x$, где $0 \leq x \leq 5.5$.

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

1. Разработка режимов получения твердых растворов водорода Gd и гидридов $TmFe_{11}Ti$, Tm_2Fe_{17} и $(Nd,R)_2Fe_{14}B$ 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 поглощенного водорода, а также контроль стабильности свойств полученных гидридов.

Научная и практическая значимость выполненной работы.

Установлены закономерности комбинированного влияния атомов внедрения (водорода) на величину магнитокалорического эффекта и магнитострикцию монокристаллического Gd в области магнитных фазовых переходов. Знание полученных закономерностей особенно важно при эксплуатации гадолиния в водородсодержащих средах в качестве рабочих тел магнитных рефрижераторов.

Проведена проверка возможности описания полевых зависимостей намагниченности, измеренных в полях до 60 - 80 Тл, существующими теоретическими моделями. Уточнены значения параметров кристаллического и обменного полей, которые могут быть полезны при прогнозировании свойств 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 подрешетками 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 (~ 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 α -GdH_{0.15}.

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 решетку, 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 $Nd_2Fe_{14}B$ и $Nd_1Pr_1Fe_{14}B$ в широкой области температур, включающей температуры магнитных фазовых переходов.

Достоверность результатов.

Результаты, представленные в диссертационной работе, получены на основе экспериментов, проведенных на современном научном оборудовании и с использованием апробированных расчетных 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 высоких магнитных полях до 60 - 80 Тл проводились 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 исследовался МКЭ косвенным методом.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: Prague Colloquium 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; XX International Conference on Magnetism, Barcelona, Spain, 2015; Cracow Symposium on Physics and Chemistry of Materials (CSPCM-2016), Cracow, Poland, 2016; 14-th 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; 25th 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), 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи диссертационной работы. Показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования. Представлены положения, выносимые на защиту.

Приведены сведения об апробации работы, публикациях по теме диссертации, личном вкладе автора, а также о структуре и объеме работы.

В первой главе дан обзор литературных данных о кристаллической структуре гадолиния и интерметаллидов на основе РЗМ и железа с атомами внедрения и замещения, об их магнитных свойствах, обменных взаимодействиях и магнитокристаллической анизотропии. Представлены данные об исследованиях магнитокалорического эффекта в наиболее перспективных материалах. Особое внимание уделено экспериментальным и теоретическим работам по исследованию намагниченности ферромагнетиков R-Fe в сильных магнитных полях и явлению индуцированного внешним магнитным полем ферромагнитного состояния.

Во второй главе описаны способы приготовления исходных и гидрированных образцов, их аттестация, оборудование и методики исследования структурных и магнитных свойств образцов. Объектами исследования в данной работе являлись редкоземельный металл гадолиний и его твердые растворы внедрения $\alpha\text{-GdH}_x$ ($0 < x \leq 0.2$), а также интерметаллические соединения РЗМ и железа и их гидриды. Монокристаллические образцы были получены методом Чохральского (Карлов университет г. Прага). Качество монокристаллов, а также их ориентирование проводилось с помощью рентгеновского метода Лауэ. Гидрирование образцов проводилось на специальном оборудовании (лаборатория проф. L. Navea, г. Прага, Чехия). Возможности оборудования позволяли изменять давление водорода в широком диапазоне от 10 кПа до 15 МПа и получать образцы с различным содержанием водорода на формульную единицу, включая максимальное количество водорода 5.5 ат.Н/форм.ед. для соединений R_2Fe_{17} и $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Количество абсорбированного водорода определялось волюметрическим методом (хорошо применимым при низких давлениях). Для точного определения концентрации водорода применялся метод его экстракции из образца. Подбор оптимальных параметров (давление газа, температура образца, длительность реакции и др.) позволял при гидрировании монокристаллов сохранять их в монокристаллическом состоянии, что является важным для изучения магнитной анизотропии. В том случае, когда избыточное давление водорода приводило к разрушению монокристаллического состояния, получались мелкодисперсные порошки, которые в дальнейшем были исследованы в сильных магнитных полях. Для проведения таких исследований порошки использовались либо в свободном состоянии, либо ориентированные во внешнем магнитном поле и связанные полимерной матрицей. Исследование фазового состава проводилось с помощью рентгеноструктурного анализа. Кроме этого, образцы исследовались с помощью сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.

Измерения в импульсных магнитных полях до 60 – 80 Тл проводились на специализированном оборудовании в лаборатории сильных магнитных полей (г. Дрезден, Германия). В основе измерений намагниченности был использован индукционный метод. Измерения проводились в широком интервале температур от 2 до 300 К. Измерение магнитокалорического эффекта прямым методом осуществлялось на установке MMS (производства ООО «ПМТиК»). Измерение намагниченности в статических магнитных полях проводилось на стандартном оборудовании PPMS-14 и SQUID-магнетометре (Объединенная лаборатория Карлова университета и Института физики Чешской академии наук, г. Прага, Чехия).

В третьей главе приведены результаты комплексного исследования магнитокалорических и магнестрикционных свойств монокристалла гадолиния и его твердого раствора $GdH_{0.15}$, а также образцов с нанокристаллической структурой, полученной в результате процедуры очистки металла от посторонних примесей (лаборатория проф. Г.С. Бурханова, ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия). Прежде всего важно было установить, как процессы гидрирования влияют на магнитокалорический эффект в монокристалле Gd, поскольку именно это свойство гадолиния нашло широкое применение на практике. На рис. 1 показана зависимость магнитокалорического эффекта от температуры в области магнитных фазовых переходов в монокристалле $GdH_{0.15}$ при изменении внешнего магнитного поля на величину $\mu_0\Delta H = 0.5; 0.8; 1.2; 1.8$ Тл и для сравнения - в монокристалле Gd при $\mu_0\Delta H = 1.8$ Тл. Магнитное поле было приложено вдоль оси c (рис. 1а) и вдоль оси b (рис. 1б). Обнаружено, что в области температуры Кюри водородосодержащий образец гадолиния демонстрирует анизотропное поведение МКЭ в максимально доступном нам магнитном поле 1.8 Т ($\Delta T_{ad} = 5$ К при приложении поля вдоль оси b и $\Delta T_{ad} = 4.2$ К – вдоль оси c), в то время как исходный Gd в данном поле демонстрирует изотропный характер ($\Delta T_{ad} = 4.8-4.9$ К), что хорошо согласуется с известными литературными данными [4].

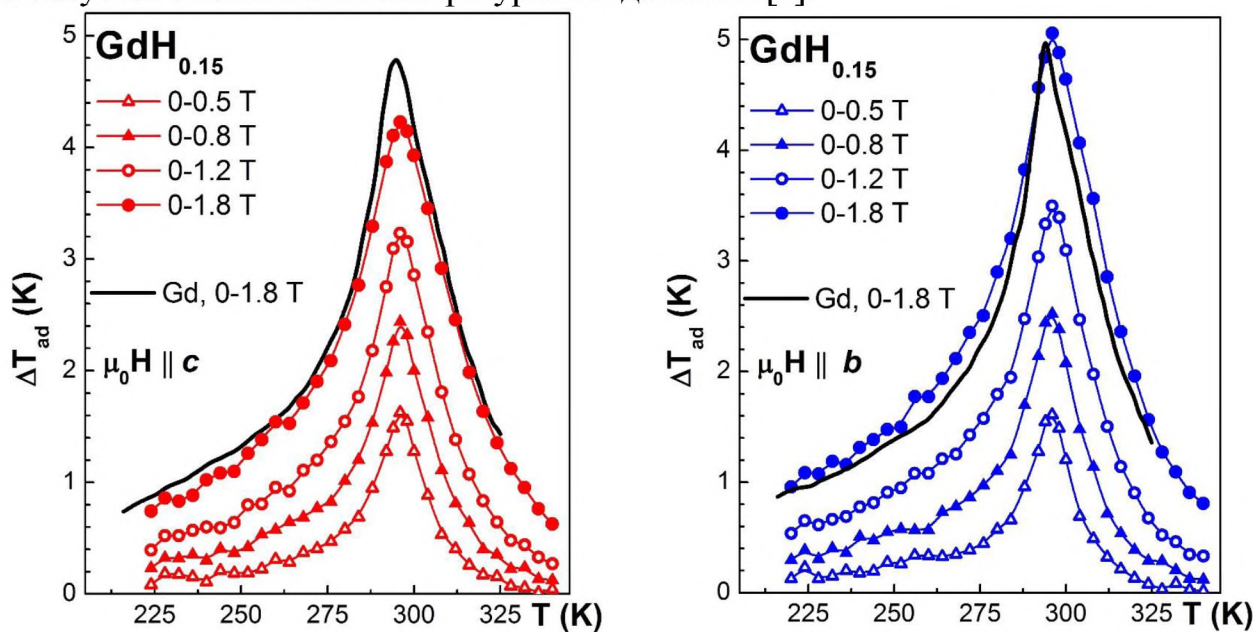


Рисунок 1. Магнитокалорический эффект в монокристалле $GdH_{0.15}$ при $\mu_0\Delta H = 0.5; 0.8; 1.2; 1.8$ Тл и в монокристалле Gd при $\mu_0\Delta H = 1.8$ Тл.

Известно, что размещение атомов водорода в кристаллической решетке многих РЗМ не является беспорядочным [4] даже при их малом содержании. Атомы водорода способны создавать упорядоченную структуру, при которой происходит выстраивание атомов водорода в цепочки вдоль оси c . Такое упорядочение было подтверждено с помощью нейтронографических исследований в монокристалле $\alpha-LuD_x$ [5]. Известно также, что в гадолинии такие цепочки не образуются. Следовательно, наблюдаемое нами явление можно объяснить, если предположить, что атомы водорода способствуют возникновению локальной магнитной анизотропии. Именно поэтому было проведено исследование другого

важного свойства, магнитострикции, которая крайне чувствительна к локальной магнитной анизотропии.

Феноменологическое описание явления магнитострикции достаточно сложное, однако для соединений с одной ярковыраженной осью (каким и является монокристалл гадолиния) существует соотношение, полученное Кларком:

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

где β_i и α_i – косинусы углов между направлением измерения магнитострикции 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 магнитострикцию в базисной плоскости кристалла, а $\lambda_2^{\alpha,0}$ – в направлении оси c . Остальные члены в выражении (1) характеризуют анизотропную магнитострикцию ($\lambda_1^{\alpha,2}$, $\lambda_2^{\alpha,2}$, $\lambda^{\gamma,2}$, $\lambda^{\varepsilon,2}$), связанную с изменением ориентации вектора M_S .

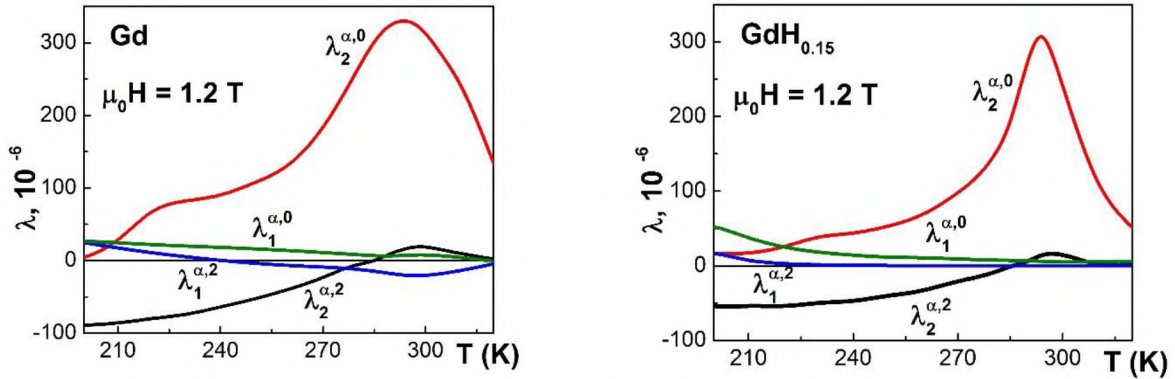


Рисунок 2. Температурная зависимость магнитострикционных констант для монокристалла Gd (слева) и GdH_{0.15} (справа).

В результате измерений магнитострикции 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 были построены температурные зависимости $\lambda_{cc}(T)$, $\lambda_{cb}(T)$, $\lambda_{bc}(T)$, $\lambda_{bb}(T)$. Магнитострикционные константы $\lambda_1^{\alpha,0}$, $\lambda_2^{\alpha,0}$, $\lambda_1^{\alpha,2}$, $\lambda_2^{\alpha,2}$ связаны с полученными из эксперимента λ_{cc} , λ_{cb} , λ_{bc} , λ_{bb} следующими соотношениями:

$$\lambda_1^{\alpha,0} = (2\lambda_{bb} + \lambda_{cc}) / 3; \lambda_2^{\alpha,0} = (2\lambda_{bc} + \lambda_{cc}) / 3; \lambda_1^{\alpha,2} = \lambda_{cb} - \lambda_{bb}; \lambda_2^{\alpha,2} = \lambda_{cc} - \lambda_{bc}, \quad (2)$$

На рисунке 2 показаны температурные зависимости магнитострикционных 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 Тл в интервале температур, охватывающем область двух магнитных переходов («порядок-порядок» и «порядок-беспорядок»). Данные для исходного образца согласуются с известными литературными данными [6].

Сравнивая кривые на рис. 2 можно выделить следующие особенности их поведения. Константа $\lambda_2^{\alpha,0}$, как уже отмечалось выше, определяющая

магнитострикцию 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 GdH_{0.15} $(\lambda_2^{\alpha,0})_{\max}$ 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 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, а сам переход сдвигается в сторону комнатной температуры на 10 градусов. Константы $\lambda_1^{\alpha,0}$ и $\lambda_1^{\alpha,2}$ в наводороженном образце GdH_{0.15} также положительные и быстро спадают до 0, сохраняя положительные значения, при приближении к T_C . Исходный образец, при этом демонстрировал смену знака константы $\lambda_1^{\alpha,2}$ в области СПП с плюса на минус и широкий размытый пик в области температуры Кюри. Таким образом, было установлено, что гидрирование (даже при небольших концентрациях водорода в образцах) оказывает влияние не только на величину, но и на знак константы магнитострикции $\lambda_1^{\alpha,2}$, что подтверждает наличие локальной магнитной анизотропии, индуцированной атомами водорода.

В работе проводилось исследование влияния гидрирования на МКЭ образцов гадолиния с нанокристаллической структурой (матрицей) и монокристаллическими нитями в ней. Образцы со сложной структурой «композитного типа» были получены в процессе очистки гадолиния 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, в то время как поведение МКЭ зависело от направления приложенного магнитного поля: МКЭ уменьшался с увеличением содержания водорода, когда поле прикладывалось вдоль монокристаллических нитей (вдоль оси c) и, наоборот, увеличивался, когда поле прикладывалось перпендикулярно им. Таким образом, в образцах со структурой «композитного типа» сохранялся ярко выраженный анизотропный эффект, как и в монокристаллическом гидрированном Gd.

В четвертой главе приведены экспериментальные и теоретические результаты исследования полевых зависимостей намагниченности соединений TmFe₁₁TiH_x ($x = 0; 0.9; 1; 1.1$) и Tm₂Fe₁₇H_x ($x = 5.5$) с высоким содержанием водорода, включая максимальное.

TmFe₁₁TiH_x ($0 \leq x \leq 1.1$) соединения имеют тетрагональную кристаллическую структуру типа ThMn₁₂, параметры которой показаны в таблице 1.

Видно, что увеличение объема элементарной ячейки $\Delta V/V$ при гидрировании может достигать 1%. Следует отметить, что водород (как и азот в соединениях типа RFe₁₁TiN) занимает позиции $2b$ в кристаллической решетке (см. рис. 3).

Таблица 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 ³	$\Delta V/V$, %
$\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$	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

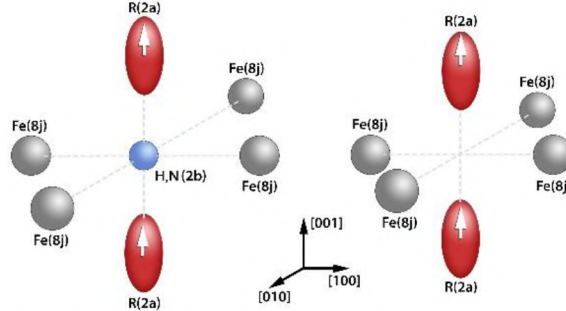


Рисунок 3. Схематическое расположение атомов водорода (и азота) в структуре ThMn_{12} .

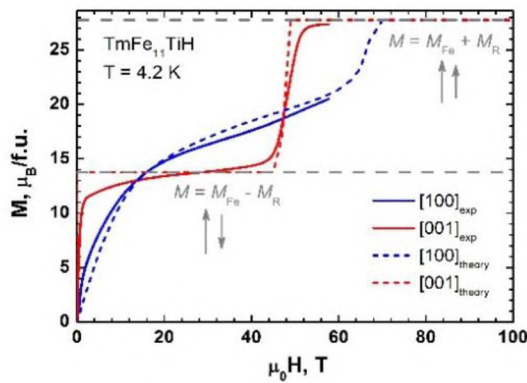


Рисунок 4. Экспериментальные (сплошные линии) и теоретические (пунктирные линии) полевые зависимости намагниченности $M(H)$ для монокристалла $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_1$, измеренные вдоль направлений $[001]$ и $[100]$ при 4.2 К.

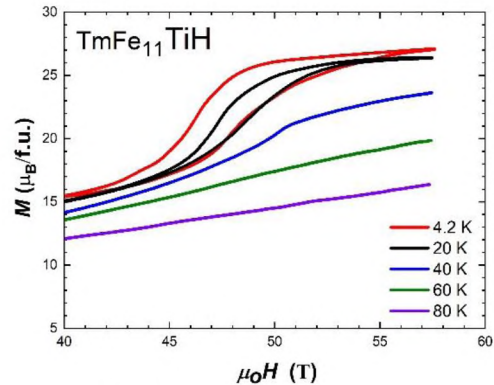


Рисунок 5. Экспериментальные кривые $M(H)$, измеренные вдоль направления $[001]$ при разных температурах спустя 1 год после синтеза гидрида $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_1$.

На рис. 4 приведены экспериментальные и теоретические кривые намагничивания монокристалла $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_1$ (кривые $M(H)$ для других составов $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_x$ с $x = 0.9$ и 1.1 ат.Н/форм.ед. отличаются незначительно). Видно, что в полях до 60 Тл образец демонстрирует явление индуцированного внешним магнитным полем ферромагнитного состояния вдоль направления $[001]$. Теоретические расчеты были выполнены с помощью теории одноионной анизотропии и теории молекулярного поля. Уравнение для полной свободной энергии магнетика, помещенного во внешнее магнитное поле, имеет следующий вид:

$$F(\theta, \varphi) = -Nk_B T \log Z - M_{Fe} (H_x \sin \theta \cos \varphi + H_y \sin \theta \sin \varphi + H_z \cos \theta) + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^4 \theta \cos^4 \varphi, \quad (3)$$

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 анизотропии, θ и φ – полярные координаты намагниченности подрешетки железа по отношению к главным кристаллографическим направлениям.

Гамильтониан для редкоземельного иона [7]:

$$H = H_{CF} + g_J \mu_B \mathbf{J}(\mathbf{H}_{ex} + \mathbf{H}), \quad (4)$$

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

$$H_{CF} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_0^6 C_0^6 + B_4^4 (C_{-4}^4 + C_4^4) + B_4^6 (C_{-4}^6 + C_4^6), \quad (5)$$

где $C_q^k = \sum_i C_q^k(i)$ – одноэлектронные неприводимые тензорные операторы, B_q^k – параметры кристаллического поля. Поведение намагниченности образца может быть получено с помощью следующего выражения:

$$M_\alpha = -\frac{\partial F}{\partial H_\alpha}, \quad \alpha = x, y, z. \quad (6)$$

В результате теоретической обработки кривых намагничивания $M(H)$ были получены следующие параметры кристаллического поля и обменные параметры.

Таблица 2. Параметры кристаллического (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

Видно, что гидрирование оказывает влияние на параметры кристаллического поля B_0^2 и B_0^4 , а также на обменное поле. Обменное поле уменьшается, что и позволяет наблюдать явление индуцированного ферромагнетизма в более слабых магнитных полях, чем в исходных образцах.

Монокристаллы $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_x$ ($x = 0.9; 1; 1.1$) хранились при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение одного года. Затем были проведены повторные исследования структуры и магнитных свойств гидридов. Был исследован переход из ферри- в ферромагнитное состояние в широком интервале температур 4.2 – 80 К (см. рис. 5). Установлено, что монокристаллы $\text{TmFe}_{11}\text{TiH}_x$ является вполне стабильными. Видно, что при $T=4.2$ и 20 К переход, индуцированный полем, обладает основными чертами перехода первого рода: 1) намагниченность, как функция поля $M(H)$, изменяется скачком, 2) имеется полевой гистерезис. При повышении температуры гистерезис исчезает, кривая $M(H)$ меняется плавно.

$\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ ($x=5.5$).

Гидриды $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ с различным содержанием водорода ($x=1, 2, 3, 4$ и 5) были подробно изучены в работах [8, 9]. В данной работе был получен и исследован монокристалл $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ с максимально возможной концентрацией водорода

$x=5.5$ ат.Н/форм.ед., а также уделено особое внимание стабильности его магнитных свойств с течением времени.

Для состава $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$ в полях до 60 Тл при $T=4.2$ К удалось наблюдать процесс полного намагничивания как вдоль легкого, так и вдоль трудного направлений (см. рис. 5), в то время как для исходного соединения Tm_2Fe_{17} поля до 80 Тл было недостаточно [10]. Тип магнитной анизотропии в исходном соединении одноосный.

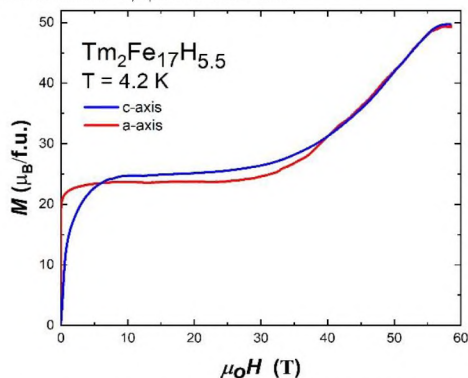


Рисунок 5. Полевая зависимость намагниченности для монокристалла $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$ вдоль c и a осей при $T = 4.2$ К.

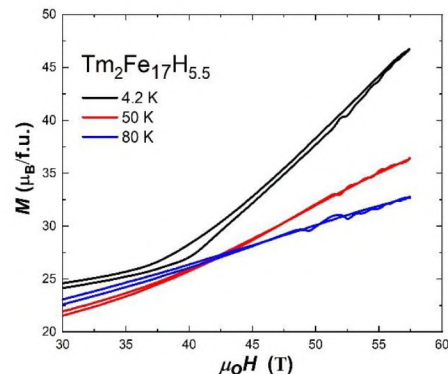


Рисунок 6. Экспериментальные кривые $M(H)$, измеренные вдоль оси a при разных температурах, спустя 1 год после синтеза гидрида $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$.

В гидриде $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$ тип магнитной анизотропии меняется с одноосного на легкоплоскостной. Теоретическая обработка кривых $M(H)$ для исходного образца $B_{20} = -5.9 \cdot 10^{-2}$ К, $B_{40} = -7.8 \cdot 10^{-3}$ К, $B_{60} = 9.3 \cdot 10^{-5}$ К, или $A_{20} = -8.6$ $K\alpha_0^{-2}$, $A_{40} = -41$ $K\alpha_0^{-4}$, $A_{60} = -3.8$ $K\alpha_0^{-6}$ [10] и гидрида показывает, что в $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$ происходит смена знака и увеличения первого параметра кристаллического поля A_{20} : $A_{20} = -8.6$ $K\alpha_0^{-2}$ при $x=0$ и $A_{20} = +105$ $K\alpha_0^{-2}$ при $x=5.5$. Молекулярное поле, действующее на РЗ ионы со стороны подрешетки железа, было определено по методу ортогональной точки [10]. Оно составило $\mu_0H_m = 53$ Тл для исходного монокристалла Tm_2Fe_{17} и $\mu_0H_m = 45$ Тл для гидрида $Tm_2Fe_{14}H_{5.5}$. Таким образом наблюдается ослабление межподрешеточных обменных взаимодействий на 15 % при введении максимального количества водорода в соединение Tm_2Fe_{17} .

Также как и монокристаллы $TmFe_{11}TiH_x$, гидрид $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$ хранился при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение одного года. По прошествии данного времени были выполнены повторные измерения. В данном случае было установлено, что гидрид $Tm_2Fe_{17}H_{5.5}$ не является стабильным. Наблюдать повторно переход из ферри- в ферромагнитное состояние не удалось (см. рис. 6). Поведение намагниченности $M(H)$ совпадало с поведением образцов $Tm_2Fe_{17}H_3$. Известно, что в этом случае водород заполняет октаэдрические позиции в структуре Th_2Ni_{17} , в то время как при более высоких концентрациях водорода наряду с октаэдрическими заполняются тетраэдрические позиции. Таким образом, можно сделать вывод о том, что со временем атомы водорода покидают тетраэдрические позиции и гидрид с максимальной концентрацией водорода не является стабильным во времени.

В пятой главе приведены результаты комплексного исследования структуры, полевых и температурных зависимостей намагниченности, а также

магнитокалорического эффекта в соединениях типа $R_2Fe_{14}BH_x$ и $(R_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_x$, где $R=Pr, Ho, Er$ и Tm ($0 \leq x \leq 5.5$).

$Tm_2Fe_{14}BH_x$, $Er_2Fe_{14}BH_x$, $(Tm_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_x$ и $(Er_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_x$

Эти соединения особо привлекательны с фундаментальной точки зрения. Соединения $Tm_2Fe_{14}B$ и $Er_2Fe_{14}B$ (см. рис. 7) демонстрируют сходное поведение $M(H)$, при котором вдоль оси легкого намагничивания в полях 45 - 47 Тл наблюдается небольшой скачок намагниченности (первое критическое поле перехода). Замена половины атомов Er и Tm на атомы Nd приводит к тому, что намагниченность насыщения и величина первого критического поля перехода возрастает, а переход смещается в сторону более высоких магнитных полей. Гидрирование этих соединений до концентрации водорода 5.5 ат.Н/форм.ед. позволяет нам наблюдать в гидриде $(Tm_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_{5.5}$ явление индуцированного внешним магнитным полем ферромагнетизма. При этом переход ферри-ферромагнетик начинается в поле 35 Тл и заканчивается в 55 Тл. (второе критическое поле). Для гидрида $(Er_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_{5.5}$ также наблюдается рост намагниченности в поле 40 Тл, который, однако, не заканчивается в полях 60 Тл. Тем не менее, кривая $M(H)$ для $(Er_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_{5.5}$ может быть использована для определения величины поля выхода на полное насыщение ($M_{ferro}=M_{Fe}+M_{Er}+M_{Nd}$) (см. рис. 8 (а)). Действительно, для порошковых однодоменных образцов $(Er_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_{5.5}$ кривую $M(H)$ можно линейно экстраполировать к нулевому полю [11], а следовательно, поле перехода к индуцированному ферромагнетизму (IFM) может составлять $\mu_0H_{IFM}=74$ Тл.

На рис. 8(b) представлены кривые намагничивания $M(H)$ для гидрида $Tm_2Fe_{14}BH_{5.5}$, а также, для сравнения, для исходного монокристаллического образца $Tm_2Fe_{14}B$ (кривые $M(H)$, измеренные вдоль кристаллографических направлений [110] и [100], взятые из работы Като [12]). Видно, что гидрирование оказывает колоссальное влияние на переход из ферри- в ферромагнитное состояние, сдвигая его в сторону более слабых магнитных полей.

Используя метод ортогональной точки можно определить молекулярное поле, действующее на ионы тулия со стороны подрешетки железа. Оно составило $\mu_0H_m \approx 60$ Тл для исходного монокристалла $Tm_2Fe_{14}B$ и $\mu_0H_m \approx 40$ Тл для гидрида $Tm_2Fe_{14}BH_{5.5}$. Таким образом, наблюдается ослабление межподрешеточных обменных взаимодействий на ~ 33 % при введении максимального количества водорода в соединения $Tm_2Fe_{14}B$.

$Ho_2Fe_{14}BH_x$ и $Ho_1Nd_1Fe_{14}BH_x$ (или $(Ho_{0.5}Nd_{0.5})_2Fe_{14}BH_x$)

Системы с тяжелыми 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 [14]. Из рис. 9 видно, что в соединении $Ho_2Fe_{14}B$ намагниченность уже в слабых магнитных полях выходит на насыщение ($M_S=11.3 \mu_B/\text{форм.ед.}$). В полях 35 Тл начинается плавный рост намагниченности (первое критическое поле перехода μ_0H_{c1}), связанный с разворотом магнитных моментов подрешеток Ho и Fe . К сожалению, в полях до 60 Тл процессы разворота магнитных моментов не заканчиваются, а следовательно, требуются более сильные поля для наблюдения ферромагнитного состояния.

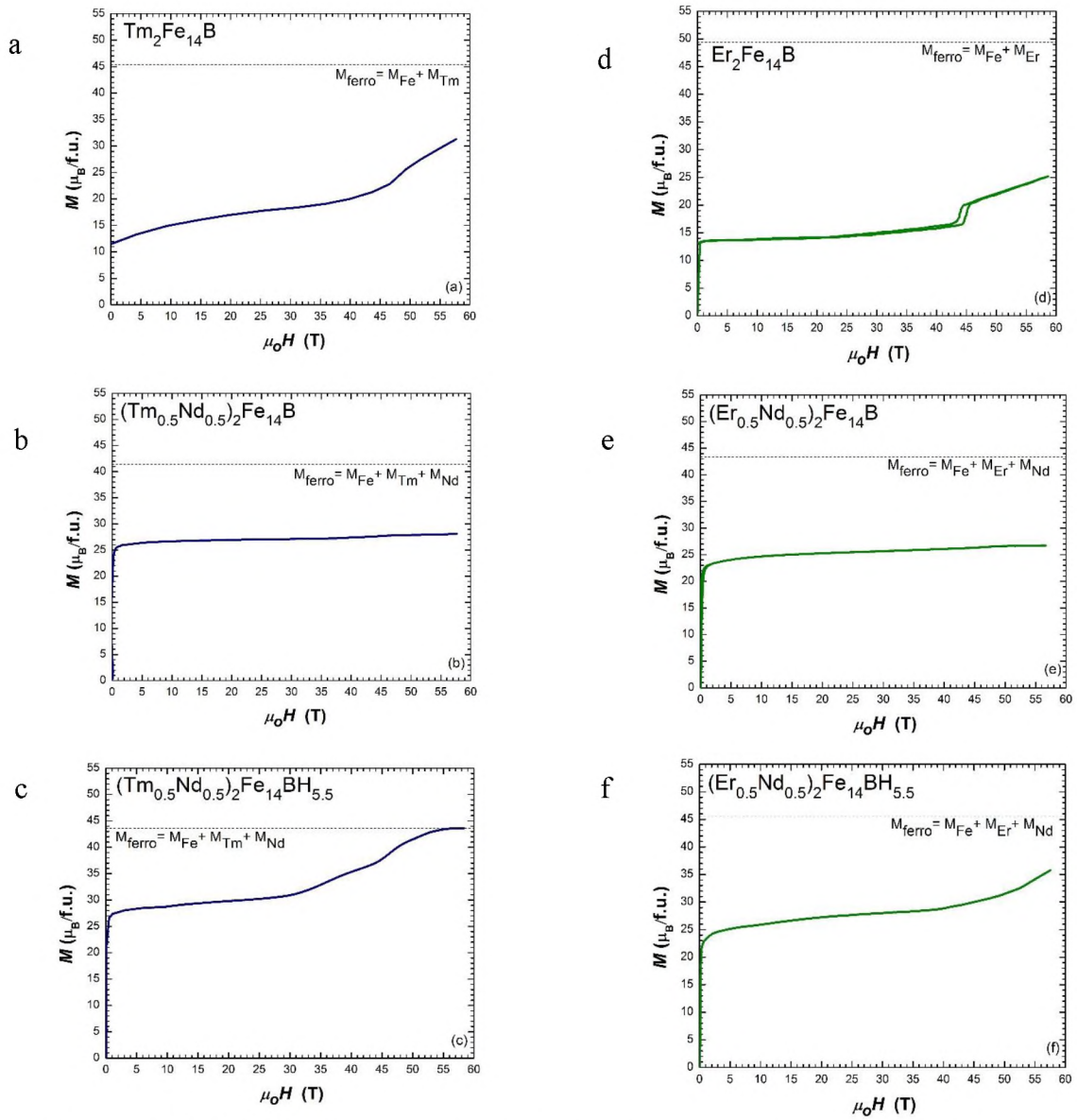


Рисунок 7. Полевые зависимости намагниченности, полученные на свободных порошковых образцах $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (a), $(\text{Tm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})\text{Fe}_{14}\text{B}$ (b), $(\text{Tm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5.5}$ (c), $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (монокристалл измеренный вдоль направления [100]) (d), $(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})\text{Fe}_{14}\text{B}$ (e), $(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5.5}$ (f) при $T=4.2$ К.

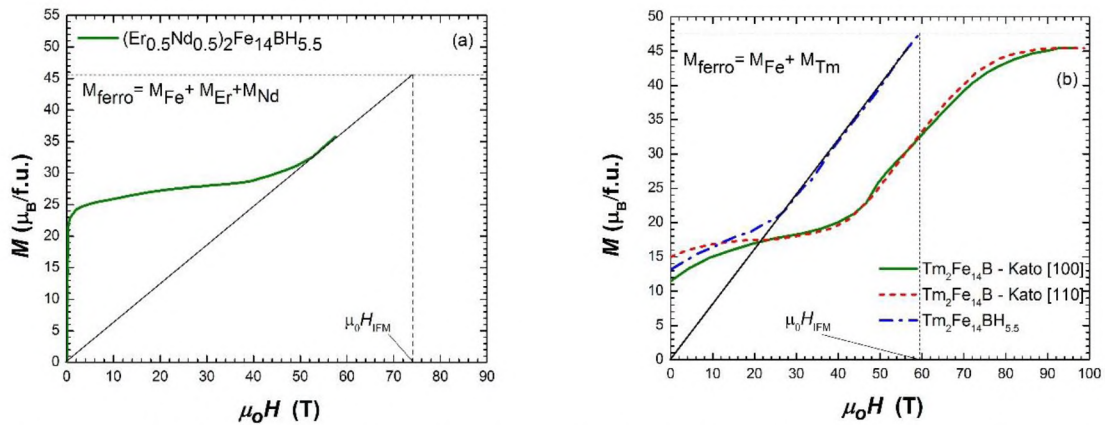


Рисунок 8. (a) Полевые зависимости намагниченности $(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5.5}$ при $T = 4.2$ К и экстраполяция до ферромагнитного состояния ($M_{\text{ferro}} = M_{\text{Fe}} + M_{\text{Er}} + M_{\text{Nd}}$). (b) Сравнение кривых намагничивания $M(H)$ гидрида $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5.5}$ с кривыми $M(H)$ для монокристалла $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [12], измеренными вдоль направлений [100] и [110].

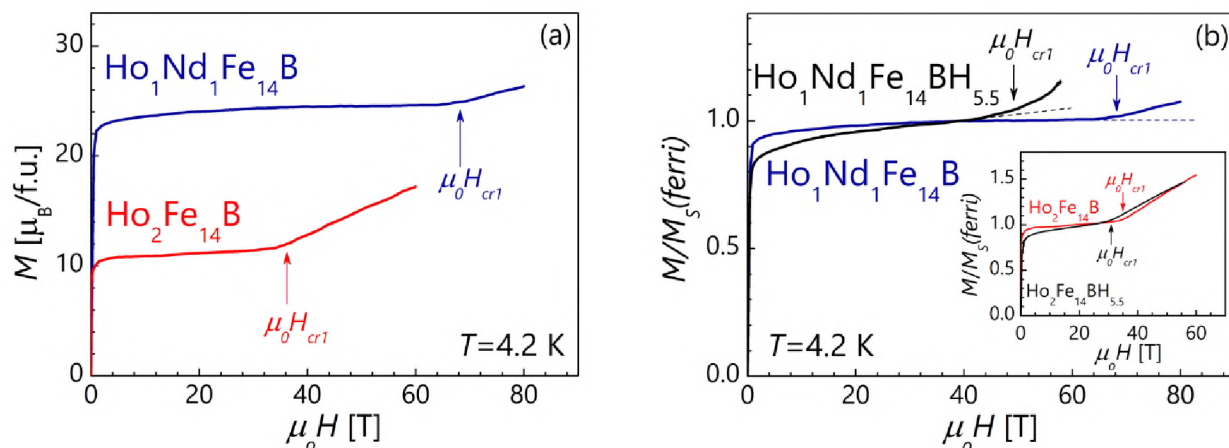


Рисунок 9. Полевые зависимости намагниченности соединений $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (a), $\text{Ho}_1\text{Nd}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$ (a), их гидридов $\text{Ho}_1\text{Nd}_1\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5.5}$ (b) и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5.5}$ (на вставке), измеренные при $T = 4.2 \text{ K}$

Знание величины H_{cr1} позволяет произвести оценки параметра междоузельного обменного взаимодействия λ , используя следующее выражение: $H_{cr1} = \lambda(M_{Fe} - 2 \cdot M_R)$. Учитывая, что $H_{cr1} = 35 \text{ Тл}$, величина λ будет равна $3.07 \text{ Тл}/\mu_B$. Замена половины атомов Ho на атомы Nd приводит к тому, что намагниченность насыщения значительно возрастает и достигает значений $24.5 \mu_B/\text{форм.ед.}$ Величина критического поля перехода также возрастает и достигает значений 70 Тл (происходит удвоение значения H_{cr1}). Для оценки параметра λ было использовано выражение: $H_{cr1} = \lambda(M_{Fe} - M_{Ho} \cdot \xi)$, где $\xi = 1/(1 + \lambda_{Nd} \cdot \chi_{Nd})$. Здесь λ_{Nd} and χ_{Nd} – намагниченность и восприимчивость подрешетки Nd соответственно. Для состава $\text{Ho}_1\text{Nd}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$ параметр $\lambda = 3.17 \text{ Тл}/\mu_B$ (изменение составляет 3 %).

В работе было изучено влияние гидрирования на величину первого критического поля перехода для системы $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ (см. рис. 10). 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. В результате, при $x = 5.5 \text{ ат.Н/форм.ед.}$ $\lambda = 2.2 \text{ Тл}/\mu_B$ и следовательно ее уменьшение составило $\sim 30 \%$.

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 λ в этом случае дает значение $2.06 \text{ Тл}/\mu_B$, что составляет 35 % его уменьшение по сравнению с исходным соединением. Таким образом, показано, что гидрирование является действенным механизмом влияния на величину междоузельного обменного взаимодействия R-Fe как в случае соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, так и в случае замещенных составов $(\text{R},\text{Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

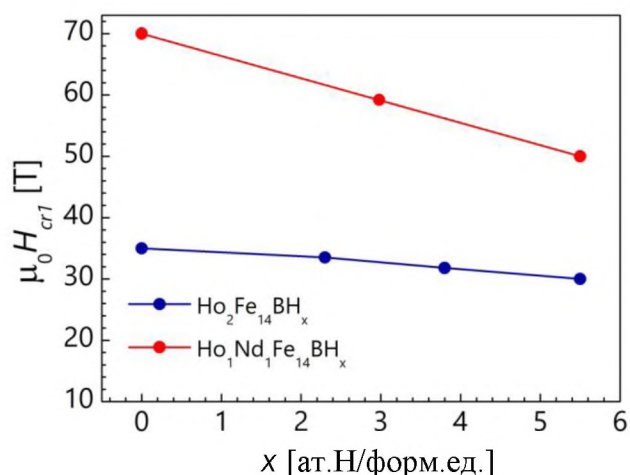


Рисунок 10. Зависимость первого критического поля от содержания водорода в системах $Ho_2Fe_{14}BH_x$ и $Ho_1Nd_1Fe_{14}BH_x$

$Nd_2Fe_{14}BH_x$ и $Nd_1Pr_1Fe_{14}BH_x$

Система $(Nd_{1-y}Pr_y)_2Fe_{14}B$ ($0 \leq y \leq 1$) крайне актуальна и востребована на сегодняшний день в связи с поиском постоянных магнитов, работающих вместе со сверхпроводящими материалами в температурном интервале 77 – 120 К. Магнитные свойства системы $(Nd_{1-y}Pr_y)_2Fe_{14}B$ подробно исследовались в работе [15]. Однако ряд вопросов не был затронут в данных исследованиях. Прежде всего, это касается магнитотепловых свойств данных соединений в области магнитных фазовых переходов типа «порядок – порядок», «порядок – беспорядок» и влияния гидрирования на магнитные свойства. Были получены и исследованы монокристаллы $Nd_2Fe_{14}B$ и $Nd_1Pr_1Fe_{14}B$ и их гидриды с различным содержанием водорода $Nd_2Fe_{14}BH_x$ ($x = 1.5, 2.5$ и 3) и $Nd_1Pr_1Fe_{14}BH_x$ ($x = 2.7, 4.3$). Проведено подробное исследование структуры монокристаллов и их гидридов методами РФА, СЭМ, АСМ и МСМ.

Гидриды $Nd_1Pr_1Fe_{14}BH_x$ ($x=2.7; 4.3$) сохраняют структуру типа $Nd_2Fe_{14}B$. Параметры решетки исходного соединения $Nd_1Pr_1Fe_{14}B$ $a = 0.8816(1)$ нм и $c = 1.2233(3)$ нм. Оба параметра возрастают после гидрирования. Увеличение объема элементарной ячейки составляет ~2.5 и ~4 % для $Nd_1Pr_1Fe_{14}BH_x$ с $x=2.7$ и 4.3 , соответственно. Анализ всех полученных снимков (рис. 11-13, включая снимки доменной структуры) показывает, что поверхность исходного образца $Nd_1Pr_1Fe_{14}B$ достаточно однородная и гладкая, в то время как поверхность гидрированного образца сильно разрушена под действием водорода. При гидрировании образец становится хрупким. С помощью АСМ удается идентифицировать структурные элементы на наноуровне в виде отдельных зерен и их конгломератов, размер которых варьируется от 100 до 500 нм.

На рис. 14 и 15 приведены данные терромагнитного анализа для соединения $Nd_1Pr_1Fe_{14}B$ с целью определения температур фазовых переходов, а также полевые зависимости намагниченности, измеренные при $T=150$ К для исходного образца и его гидридов $Nd_1Pr_1Fe_{14}BH_x$, где $x = 0, 2.7, 4.3$.

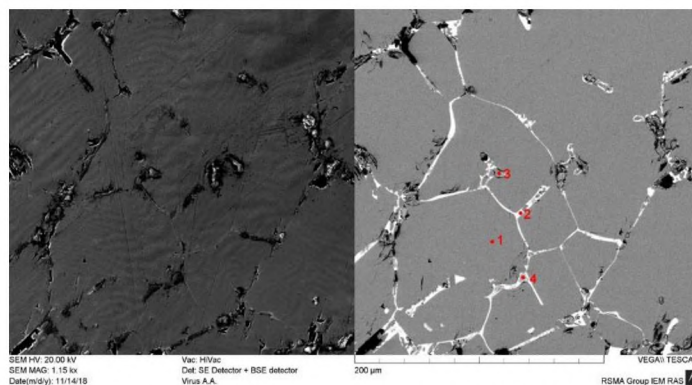


Рисунок 11. СЭМ-снимок поверхности монокристалла $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$

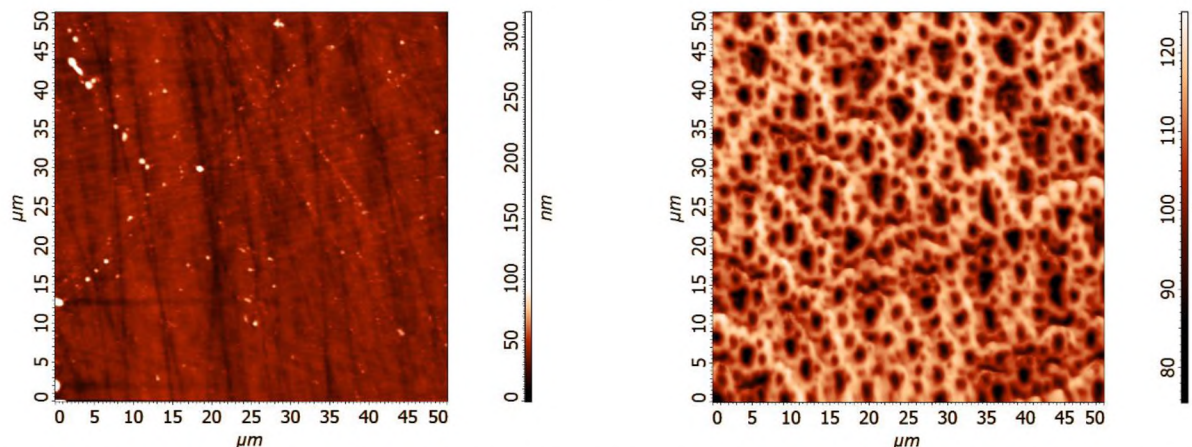


Рисунок 12. АСМ (слева) и МСМ (справа) снимки поверхности монокристалла $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$

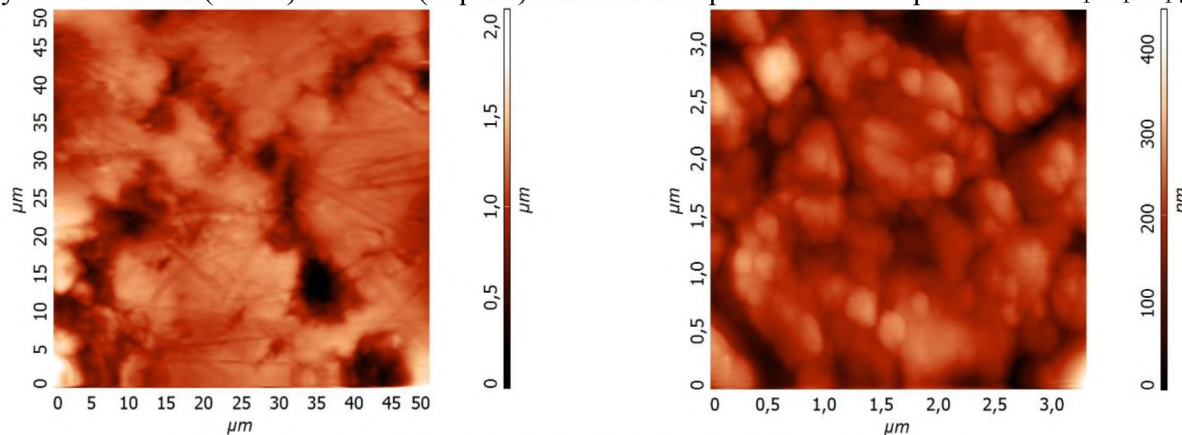


Рисунок 13. АСМ снимки поверхности гидрида $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{BH}_{2.7}$

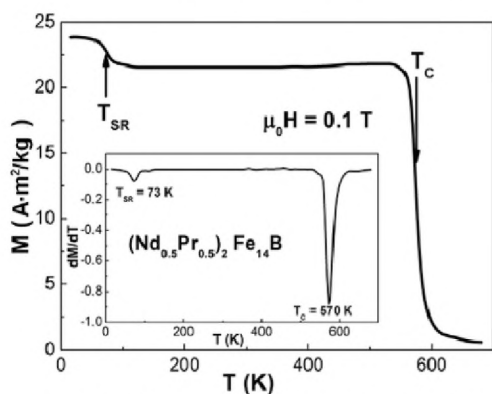


Рисунок 14. Термомангнитный анализ для монокристалла $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$. На вставке температурная зависимость dM/dT .

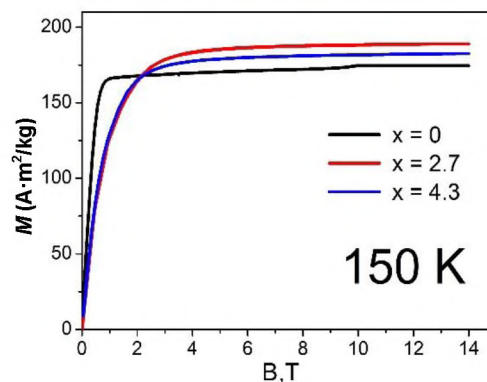


Рисунок 15. Полевые зависимости намагниченности $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$, ($x = 0, 2.7, 4.3$), измеренные при $T = 150 \text{ K}$.

Из рис. 14 видно, что в $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{V}$ переход из одноосного состояния к состоянию «легкий конус» происходит при температуре 73 К, в то время как у $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ этот переход наблюдается при 135 К. Таким образом, замещение атомов Nd атомами Pr позволяет значительно расширить область одноосных состояний. Гидрирование приводит к увеличению намагниченности насыщения исходного состава (см. рис. 15). Температура СПП при этом снижается до значения 63 К (см. рис. 16). Рисунок 16 демонстрирует магнитные фазовые диаграммы, построенные для двух систем: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ и $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$. Влияние атомов внедрения (водорода) на температуру Кюри для этих систем практически одинаковое, тогда как влияние на температуру СПП для систем $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ и $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ отличается. 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 $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{V}$ $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$, она уменьшается уже при значениях $x = 2.7$ ат.Н/форм.ед. и сохраняется неизменной при более высоких концентрациях водорода.

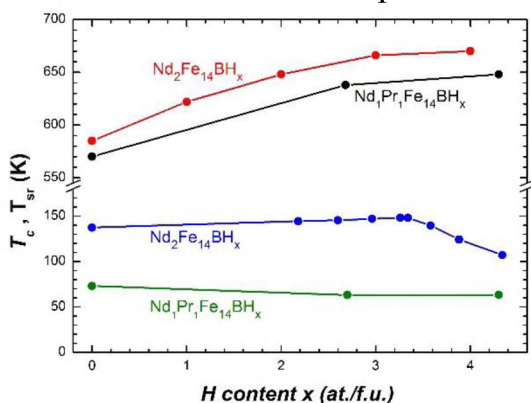


Рисунок 16. Магнитные фазовые диаграммы для систем $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ и $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$.

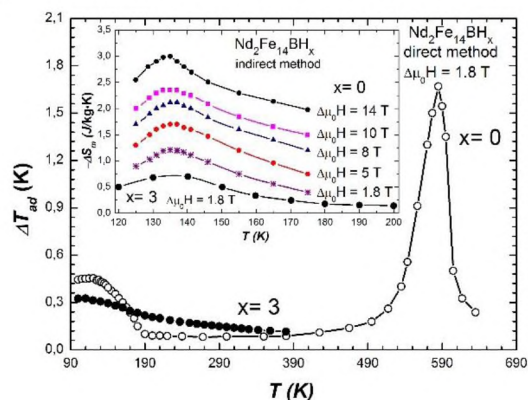


Рисунок 17. Магнитокалорический эффект в области магнитных фазовых переходов для монокристаллов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ($x = 0$ и 3).

В работе проведены измерения МКЭ как прямым методом в области двух магнитных фазовых переходов, так и косвенным методом в области спин-переориентационного фазового перехода. Для примера на рис. 17 показан магнитокалорический эффект для монокристаллов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_3$. Установлено, что в области температуры Кюри величина МКЭ максимальна и не зависит от состава: для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{V}$ $\Delta T_{\text{ад}} \approx 1.7$ К при изменении внешнего магнитного поля $\Delta \mu_0 H = 1.8$ Тл. Обнаружено также, что в области СПП внедрение атомов водорода в кристаллическую решетку соединений $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{V}$ приводит к уменьшению магнитокалорического эффекта благодаря, главным образом, увеличению расстояний между магнитоактивными ионами. В случае гидридов $\text{Nd}_1\text{Pr}_1\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ уменьшение МКЭ более значительное, чем для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ из-за изменения структурного состояния образцов (уменьшения размера зерен).

В заключении необходимо отметить, что исследования магнитных свойств, проведенные для функциональных и наиболее перспективных материалов на основе редкоземельных металлов, легированных водородом, позволили получить данные о поведении намагниченности в достаточно сильных магнитных полях (60 - 80 Тл), о спин-переориентационных фазовых переходах, индуцированных

внешним магнитным полем, о магнитокалорическом и магнитострикционном эффектах, об обменных параметрах и параметрах кристаллического поля. Знание закономерностей влияния не только атомов внедрения (водорода), но и атомов замещения на магнитные свойства материалов, дает возможность целенаправленно изменять эти свойства и получать новые материалы с заданным набором магнитных характеристик, область применения которых может быть при необходимости значительно расширена.

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 $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.5}$ меняет 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 воспроизводимые магнитные свойства в сравнении с первоначальным состоянием сразу после процедуры гидрирования.

4. Для порошковых образцов $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5.5}$ и $(\text{Tm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{5.5}$ 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 межподрешеточных обменных взаимодействий. В тоже 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 РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. 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 $Er_2Fe_{14}B$ при водородной обработке // Физика и химия обработки материалов, 2013, № 2, стр. 76-86.
2. Burkhanov G.S., Kolchugina N.B., Tereshina E.A., Tereshina I.S., Politova G.A., Chzhan V.B., Badurski D., Chistyakov O.D., **Paikov M.**, Drulis H. and Havela L., Magnetocaloric properties of distilled gadolinium: Effects of structural inhomogeneity and hydrogen impurity // Appl. Phys. Lett., 2014, 104, 242402.
3. Tereshina I.S., Chzhan V.B., Tereshina E.A., Khmelevskiy S., Burkhanov G.S., Pyushin A.S., **Paikov 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).
4. 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 $Tm_2Fe_{17}-H$ // Доклады академии наук, 2016, Т. 469 № 3, С. 315–318. (Англ. вер.) Burkhanov G.S., Tereshina I.S., **Paikov M.A.**, Pelevin I.A., Nikitin S.A., Bezdushnyi R.,

- Damianova R., Tereshina E.A., Drulis H., Magnetic phase diagrams of the $Tm_2Fe_{17}-H$ system. // *Doklady Physical Chemistry*, 2016, Vol. 469, p. 102-105.
5. 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 $Nd_2Fe_{14}B$ и $Er_2Fe_{14}B$, 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 $Nd_2Fe_{14}B$ and $Er_2Fe_{14}B$ intermetallic compounds. // *Doklady Physics*, 2017, Vol. 62, p. 10-13.
 6. 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., $ThMn_{12}$ -type phases for magnets with low rare-earth content: Crystal-field analysis of the full magnetization process // *Scientific reports*, 2018, v. 8, p. 3595.
 7. 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 $(Nd_{0.5}Pr_{0.5})_2Fe_{14}B$ // *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, Vol. 751, p. 283-288.
 8. Политова Г.А., Терёшина И.С., Каминская Т.П., **Пауков М.А.**, Добаткин С.В., Исследование методом атомно-силовой микроскопии морфологии поверхности сплавов $Nd_2Fe_{14}B$, 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 $Nd_2Fe_{14}B$ Alloys Prepared by Various Techniques. // *Russian Metallurgy (Metally)*, 2018, Vol. 2018, Issue 9, pp 859–866.
 9. Терешина И.С., Политова Г.А., Четырбоцкий В.А., Терешина-Хитрова Е.А., **Пауков М.А.**, Андреев А.В. Влияние гидрирования на магнитострикцию 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.
 10. Politova G.A., Tereshina I.S., Kaminskaya T.P., Viryus A.A., **Paukov M.A.**, Lukin A.A. and Andreev A.V., Substituted $(Nd,Pr)_2Fe_{14}B$ alloys: structural features and magnetic properties // *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, v. 1236, p. 012016-012016 (6).
 11. 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.
 12. 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.
 13. 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 $NdMnGe$ // *Intermetallics*, 2019, v. 115, p. 106619.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Wiesinger G., Hilscher G. Chapter Five Magnetism of Hydrides // *Handbook Magn. Mater.*, 2007, T. 17, C. 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, T. 321, № 1–4, C. 18–28.
- [3] Dan'kov S.Y., Tishin A.M., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium // *Phys. Rev. B*, 1998, T. 57, № 6, C. 3478–3490.

- [4] Vajda P. Chapter 137. Hydrogen in rare-earth metals, including RH_{2+x} phases // Handbook Phys. Chem. Rare Earths, 1995, T. 20, C. 207–291.
- [5] Blaschko O., Krexner G., Daou J.N., Vajda P. Experimental evidence of linear ordering of deuterium in α - LuD_x // Phys. Rev. Lett., 1985, T. 55, № 26, C. 2876–2878.
- [6] Белов К.П., Белянчикова М.А., Левитин Р.З., Никитин С.А. Редкоземельные ферро и антиферромагнетики. // Наука, М., 1965, 319 с.
- [7] 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, T. 92, № 10, C. 104423.
- [8] 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.
- [9] 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
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Ibarra M.R., Arnold Z., Algarabel P.A., Morellon L., Kamarad J. Effect of pressure on the magnetocrystalline anisotropy of $(Er_xR_{1-x})_2Fe_{14}B$ intermetallics // J. Phys. Condens. Matter., 1992, T. 4, № 48, C. 9721–9734.
- [14] 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.
- [15] Kim Y.B., Kim M.J., Han-min Jin, Kim T.K., Spin reorientation and magnetocrystalline anisotropy of $(Nd_{1-x}Pr_x)_2Fe_{14}B$ // J. Magn. Magn. Mater., 1999, T. 191, № 1–2. C. 133–136.

Подписано в печать 25.10.2019. Формат 60 x 84 $^{1/16}$.
 Усл. печ. л. 1,40. Тираж 100 экз. Заказ № 428.
 Редакционно-издательское управление
 Тверского государственного университета,
 Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер., 12, корпус Б.
 Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.